(日本化学会誌, 1976, (11), p. 1661~1664)

(ジアルキルアミノ)ジメチルアルシンおよび スチビンと炭酸エチレンの反応に 関する動力学的研究

(1976 年 4 月 30 日 受理)

顔 綱 銑 吾・柴 田 純 行・溝 口 幸 男*

(ジアルキルアミノ)アルシン (As-N) およびスチビン (Sb-N) と炭酸エチレン (EC) との反応を動力学的に検討した。反応は二次速度式にしたがい、窒素上の置換基の反応速度への影響は静電および立体因子の項を含む Taft 式で説明される。またその置換基効果は ρ^* の値からみて、P-N 化合物において一番顕著に現われ、ついで As-N, Sb-N 化合物の順となる。反応の容易さは第 V 族元素の金属性の増大にともなう大となり、金属-窒素結合におけるイオン性の増大があることを示唆している。一方、Arrhenius パラメーターはイオン性遷移状態よりむしろ四中心型遷移状態を通ることを支持している。

1 緒 言

炭酸エチレンとリン-窒素結合を有する化合物の反応は P-N に炭酸エチレンのアシル-酸素結合が切れて挿入したカルバマート構造を有した 1:1 付加体を与え¹⁾、その反応は窒素による炭酸エチレンのカルボニル基への親核攻撃が律速であることが見いだされている²⁾。さらに第 V 族元素であるヒ素およびアンチモンと窒素の結合を有する化合物も炭酸エチレンと次式にしたがって反応することが報告されている³⁾。

この反応の反応機構の検討は β -プロピオラクトンとの反応と異なり⁴⁾、反応様式がリン、ヒ素およびアンチモン化合物において同一であり、第 V 族元素間の反応性、結合の性質などの比較を行なうのにもっとも適したものと考えられる。本報ではすでに報告した P-N 化合物の場合と類似の速度論的検討を加え第 V 族元素間の性質の差異および本反応の反応機構を解明する。

2 実 験

2.1 反応試薬

(ジアルキルアミノ)ジメチルスチビン (以下 Sb-N と略記する)：既報²⁾と同じ方法を用いて合成したものをくり返し蒸留し精

製して用いた。

(ジアルキルアミノ)ジメチルアルシン (以下 As-N と略記する)：Mödritzer⁵⁾らの方法によりジメチルクロロアルシンを合成したのち、これを相当する第二級アミンのリチウム塩と反応させ(ジアルキルアミノ)ジメチルアルシンを得た。おのおのの沸点、収率、屈折率はつぎのとおりである。順に化合物の沸点 $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ 、収率 %, 屈折率 n_D^{25} を示す。

$\text{Me}_2\text{AsNEt}_2$: 81~82/100, 52.0, 1.4623

$\text{Me}_2\text{AsN}(n\text{-Bu})_2$: 55~56/0.2, 56.2, 1.4679

$\text{Me}_2\text{AsNBz}_2$: 118~119/0.1, 77.4, 1.5799

$\text{Me}_2\text{AsN}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$: 90~91/0.2, 49.0, 1.4923

炭酸エチレンと溶媒は既報²⁾と同じものを用いた。

2.2 反応速度測定法

所定量の As-N または Sb-N 化合物と炭酸エチレンを溶媒に溶かし、約 0.5 ml ずつ 8 本のアンプルにつめ、恒温槽で反応を開始する。一定時間ごとにアンプルをとり出し、ただちに残存炭酸エチレンを IR スペクトルの 1822 cm^{-1} の吸収を定量することにより反応を追跡した。

3 実験結果

アミノアルシンおよびアミノスチビンと炭酸エチレンの反応は

Table 1 Effect of initial concentration of ethylene carbonate (EC) and (dibutylamino)dimethylstibine ($\text{Me}_2\text{SbN}(n\text{-Bu})_2$) on the rate constant in chlorobenzene at 120°C

$\text{Me}_2\text{SbN}(n\text{-Bu})_2$ (mol/l)	EC (mol/l)	k (l/mol·hr)
0.02	0.02	0.206
0.02	0.01	0.178
0.015	0.02	0.238
0.02	0.015	0.211

5) K. Mödritzer, *Chem. Ber.*, 92, 2637(1959).

* 中部工業大学化学科, 487 春日井市松本町

1) 顔綱銑吾, 酒井鎮美, 石井義郎, 工化, 73, 205(1970).

2) 柴田純行, 近藤貞雄, 藤村義和, 顔綱銑吾, 日化, 1975, 1868.

3) J. Koketsu, S. Kojima, Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 38, 69(1972).

4) 柴田純行, 大橋九萬雄, 顔綱銑吾, 日化, 1976, 1093.

Table 2 Second order rate constants of the reaction between ethylene carbonate and (dialkylamino)dimethylstibines in chlorobenzene at 120°C

R	$[\text{Me}_2\text{SbNR}_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$							
	Me	Et	n-Pr	n-Bu	PhCH ₂	i-Bu	i-Pr	cyclo-C ₆ H ₁₁
σ^*	0.00	-1.000	-0.115	-0.130	+0.215	-0.125	-0.188	-0.15
E_a	0.00	-0.07	-0.36	-0.39	-0.38	-0.93	-0.47	-0.79
pK_a^a	10.64	10.98	11.00	11.25	—	10.63	10.64	—
k_2	0.264	0.134	0.180	0.206	0.158	0.164	0.160	0.116

a) pK_a of the corresponding dialkylamine⁶⁾.

Table 3 Temperature effect on the rates of the reactions of ethylene carbonate with (dialkylamino)dimethylstibine in chlorobenzene

	$[\text{Me}_2\text{SbNR}_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$			
	Me	n-Bu	PhCH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁
k_2 (l/mol·hr)				
100°C	0.156	0.134	0.096	0.060
120°C	0.264	0.206	0.158	0.116
140°C	0.536	0.346	0.294	0.200
E_a (kcal/mol)	9.38	7.23	8.53	9.21
log A	4.68	3.56	3.44	4.19

Table 4 Second order rate constants of the reaction between (dialkylamino)dimethylarsines and ethylene carbonate in chlorobenzene

R	$[\text{Me}_2\text{AsNR}_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$			
	Et	n-Bu	PhCH ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁
pK_a^a	10.98	11.25	—	—
σ^*	-0.100	-0.130	+0.215	-0.15
E_a	-0.07	-0.39	-0.38	-0.79
k_2 (l/mol·hr)				
100°C	—	0.073	0.039	0.023
120°C	—	0.140	0.088	0.036
140°C	0.50	0.406	0.214	0.107
E_a (kcal/mol)	—	13.1	13.0	11.7
log A	—	6.49	6.9	5.14

a) pK_a of the corresponding dialkylamine⁶⁾.

窒素上の置換基がエチル基、メチル基の場合ともに(1)式にしたがった生成物が得られることは、生成物のスペクトル、および加水分解を行なうことにより確認されている³⁾。その生成物のアミドカルボニルは 1680 cm^{-1} に吸収を示す。本実験において、エチル、メチル基以外のアルキル基を有するアミノアルシン、アミノステビンの反応も炭酸エチレンの 1822 cm^{-1} の吸収の減少につれて 1680 cm^{-1} のアミドの吸収の増加がみられ、いずれも反応生成物に変化のないことを示している。

反応次数は常法にしたがって各反応試薬の初濃度を変化させ、二次の積分式から計算した速度定数を比較することにより決定した。表1に(ジブチルアミノ)ジメチルステビンと炭酸エチレンの初濃度を変えて反応を行なった結果を示す。二次式を仮定して計算した速度定数は、ほぼ一定値を示している。

(ジアルキルアミノ)ジメチルステビンの窒素上のアルキル基を変化させたときに得られた二次速度定数 k_2 (l/mol·hr) を表2に

Table 5 Solvent effect on the rate of the reaction between ethylene carbonate and (dibutylamino)dimethylstibine at 120°C

$[\text{Me}_2\text{SbN}(\text{n-Bu})_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$		
Solvent	ϵ (Dielectric constant)	k_2 (l/mol·hr)
<i>o</i> -Dichlorobenzene	9.93	0.275
Chlorobenzene	5.621	0.206
Ethylbenzene	2.404	0.145
<i>p</i> -Xylene	2.269	0.095

Table 6 Solvent effect on the rate of the reaction between ethylene carbonate and (dibutylamino)dimethylarsine at 120°C

$[\text{Me}_2\text{AsN}(\text{n-Bu})_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$		
Solvent	ϵ (Dielectric constant)	k_2 (l/mol·hr)
Nitrobenzene	34.82	0.211
<i>o</i> -Dichlorobenzene	9.93	0.181
Chlorobenzene	5.621	0.140

示した。

また、表3にはアルキル基がメチル、イソプロピル、ベンジルの場合の温度効果の結果を活性化パラメーターとともに示す。

同様に(ジアルキルアミノ)アルシンの反応に関する速度定数および活性化パラメーターを表4に示す。

表5、6には(ジブチルアミノ)ステビンおよびアルシンと炭酸エチレンの反応を各種溶媒中で行なった場合の結果を示す。アミ

Fig. 1 Solvent effect on the rate of the reaction between ethylene carbonate and (dibutylamino)dimethylstibine

$[\text{Me}_2\text{SbN}(\text{n-Bu})_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$, Temp.: 120°C

1: *o*-Dichlorobenzene, 2: Chlorobenzene, 3: Ethylbenzene, 4: *p*-Xylene

ノスチビンについて速度定数の対数と誘電率の逆数との間にはほぼ良好な直線関係があり (図1), 溶媒効果の受けやすさを示す $\log k_2 = m(1/\epsilon)$ の m の値は, As-N 化合物の場合 -1.01 , Sb-N 化合物では -0.92 の値が得られた。

4 考 察

第V族元素-窒素の結合を有している化合物とカルボニル化合物の反応は, おもに窒素によるカルボニル炭素への求核攻撃として進行すると考えられるのであるが, リン, ヒ素およびアンチモンと窒素につく元素の金属性が増大したときのこれら元素の性質の差に基づく反応挙動の変化は窒素上の求核性の変化はもとより, これらの元素の酸素原子への親和性の変化とも関連すると思われる興味深い。アミノスチビンおよびアルシニはすでに報告したリン-窒素結合を有する化合物と炭酸エチレンとの反応と同じ形の生成物を与えるため, それら三結合様式の差異, 三元素の性質に関しての知見を得ることができると考えられる。

本反応において, 反応は P-N 化合物の場合と同じく As-N, Sb-N においても二次反応速度式にしたがう。窒素上の置換基を変えた場合, 反応速度は相当する第二級アミンの pK_a ⁷⁾ とは相関が見られず, 反応の遷移状態は生成系により近いと考えられるため Taft 式との相関が期待される。しかし Taft 式は図2に示したように満足に適用されるとはいえない。つまりメチル基, イソプロピル基およびシクロヘキシル基を置換基とするアミノスチビンの速度定数が他の置換基の場合より大幅にずれる現象が見られるが, 第一級アルキル基を置換基とする場合はよい相関性を示している。アミノアルシニの場合も, 検討した置換基の数は少ないけれども同様の傾向が認められる (図3)。

メチル基における上方へのずれ, およびイソプロピル, シクロヘキシル基における下方へのずれは, いずれも α -位の炭素上の水素原子の数と関連し, 窒素上の電荷密度が水素原子による超共役効果により影響を受けることによるものと考えられる。このような現象は Arnett らの酢酸メチルとアミンの反応⁷⁾ や小田らの炭酸エチレンとアミンの反応⁸⁾ においても認められており, さらにリン-窒素結合を有する化合物の無水酢酸との反応¹⁾, アミノスチビンと β -プロピオラクトンとの反応⁴⁾ においてみられることが報告されている。

アミノスチビンの反応において立体障害のほぼ等しい n -Bu と PhCH_2 を窒素上の置換基としたときの反応速度定数から求めた Taft の ρ^* , S 値はそれぞれ -0.42 , 0.28 と計算される。またアミノアルシニの実験結果に同法を適用することにより, ρ^* , S としてはそれぞれ -0.84 および 0.37 の値を得た。P-N 化合物と炭酸エチレンの反応²⁾ ではそれらの値はおおの -1.04 , 0.78 であった²⁾。第V族元素がリン, ヒ素, アンチモンと変わるにしたがって ρ^* はいずれも負の値を有するが $|\rho^*|$ は漸次小さくなる。この事実はリン, ヒ素, アンチモンの順に置換基効果が小さくなることを示し, 窒素上の電子密度の大ききの反応におよぼす影響が金属性の大きい元素になるほど小となる。

その理由として第V族元素-窒素間の結合のイオン性が金属性の大きい元素では大で, 窒素上の電子密度も大となり, このため

Fig. 2 Application of normal Taft's equation for the reactions of aminostibines

$[\text{Me}_2\text{SbNR}_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$

Solv.: Chlorobenzene, Temp.: 100°C , $\rho^* : -0.42$

Fig. 3 Application of normal Taft's equation for the reactions of aminoarsines

$[\text{Me}_2\text{AsNR}_2]_0 = [\text{EC}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$

Solv.: Chlorobenzene, Temp.: 140°C , $\rho^* : -0.84$

置換基の電子供給性の寄与が小さくなっているものと考えられる。溶媒効果の大小を示す m 値が, P-N で -1.16 , As-N -1.01 , Sb-N -0.9 と第V族元素の金属性が大となるにしたがって絶対値として小さくなる事実も, 金属-窒素結合間にあらかじめ存在する正負部分電荷が遷移状態で分極する度合が金属性の大きい元素の場合には少なくなると考えられ, そのため溶媒の ϵ の増大による反応を促進する効果が漸次小さくなるものとして説明される。金属-窒素結合のイオン性の差異が反応性に与える影響はあるにせよ, いずれの反応も置換基効果, 活性化パラメーター, 溶媒効果は窒素による炭酸エチレンのカルボニル炭素への親核攻撃が律速であることを示唆し, つぎの反応機構が成立するものと考えられる。

遷移状態としてこれまで双極型と四中心型の2種のものが考えられるとしてきたが, 本実験においても [1], [2] で示した2種の遷移状態が考えられる。

[2] で示した四中心反応機構はリン, ヒ素およびアンチモン

7) E. Mac. Arnett, J. G. Miller, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5635 (1950).

8) 田伏岩夫, 小田良平, 日化, **84**, 162 (1963).

原子ともに親酸素性があり、オクテット拡張による電子対の受容が可能であることから否定しきれない。

本実験における $|\rho^*|$, S ともに第 V 族元素-窒素結合における第 V 族元素の金属性の増大につれて小さくなる事実は金属-窒素間のイオン性の増大に起因する他に [2] の遷移状態が P, As, Sb の順に真の遷移状態に近くなることを示しているともいえる。 m 値にみられる溶媒効果の大きさも、 β -プロピオラクトンとアミノアルシンでの -2.5 , アミノステビンでの $-3.4^9)$ に比較

して小さく純イオンの遷移状態は考えにくい。また $\log A$ の値も β -プロピオラクトンとの反応ではアミノアルシンで平均 10 であり⁹⁾, アミノステビンでもほぼ同じ大きさの値⁴⁾ であるにもかかわらず、本実験での炭酸エチレンとの反応は表 3, 4 に示したようにほぼ Diels-Alder 反応のそれ¹⁰⁾ に匹敵する値であり、遷移状態にいたるエントロピー減少量が大きいことを示し、[2] の四中心型遷移状態を通ることを示唆している。このことは β -プロピオラクトンとアミノアルシン⁹⁾, アミノステビン⁴⁾ の反応の場合の P, As, Sb の順に双極型の遷移状態 [1] を通る可能性が大となる事実とまったく逆の現象であり、 β -プロピオラクトンと炭酸エチレンでの反応機構の違いが大きく現われ興味深い。

9) 額額銃吾, 柴田純行, 大橋九萬雄, 中部工業大学紀要, 印刷中。

11) N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y. (1974) p. 23.

Kinetic Study on the Reactions of (Dialkylamino)dimethylarsine and -stibine with Ethylene Carbonate

Jugo KOKETSU, Yoshiyuki SHIBATA and Yukio MIZOGUCHI

Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology; Matsumoto, Kasugai-shi 487 Japan

The kinetics of the reactions between (dialkylamino)dimethylarsines or -stibines and ethylene carbonate have been studied by measuring with IR spectra the decrease in the amount of ethylene carbonate. The reactions followed the second-order kinetics.

The reactions of the aminostibines are much faster than that of the aminoarsines with the same N -substituents. This difference can be ascribed to the difference in polarity of the metal-nitrogen bonds. In both reactions, the reaction rates increased with increase in the electron donating ability of the N -substituents. It is found that there is no linear relationship between the logarithms of the reaction rate and the pK_a values of the nitrogen compounds. The correlations with Taft's equation were fairly good, but it seems that the additional contribution of a hyperconjugation effect exists in some cases. The reactions were not much accelerated in the polar reaction media. These results suggest that the nucleophilic attack of the nitrogen atom of the metal amides on the carbonyl carbon atom of ethylene carbonate is the rate determining step, where the interaction between the metal atoms and the ester oxygen is involved.