

KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER REVERSIBLEN DIMERISIERUNG VON *o*-PHENYLENDIOXIDIMETHYLSILAN

HEINRICH MEYER *, JOCHEN KLEIN und ARMIN WEISS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, 8000 München 2
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 15. März 1979)

Summary

The reversible dimerisation of *o*-phenylenedioxydimethylsilane (2,2-dimethyl-1,3,2-benzodioxasilole) has been studied by ¹H NMR spectroscopy. The kinetics of this reaction can be described quantitatively by a bimolecular 10-ring formation reaction and a monomolecular backreaction. The thermodynamic and kinetic parameters are: $\Delta H^0 = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = -112 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^0 = -9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{298}^\ddagger = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_{298}^\ddagger = -129 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^\ddagger = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_a = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 3.17 \times 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Remarkable is the low activation energy of formation of the ten-membered ring, considering that two Si—O bonds have to be cleaved during the reaction. Transition states and possible structures of the ten-membered heterocycle are discussed.

Zusammenfassung

Die reversible Dimerisierung von *o*-Phenylendioxydimethylsilan (2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die experimentellen Daten lassen sich durch eine bimolekulare Bildungsreaktion und durch eine monomolekulare Zerfallsreaktion des 10-Rings beschreiben. Folgende thermodynamische und kinetische Parameter wurden ermittelt: $\Delta H^0 = -43 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = -112 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^0 = -9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{298}^\ddagger = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S_{298}^\ddagger = -129 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta G_{298}^\ddagger = 96 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_a = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 3.17 \times 10^6 \text{ l}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Auffallend ist die geringe Aktivierungsenergie der 10-Ring Bildung, wenn man berücksichtigt, dass zwei Si—O-Bindungen im Verlauf der Reaktion gespalten werden. Übergangszustände und die Konstitution des 10-Rings werden diskutiert.

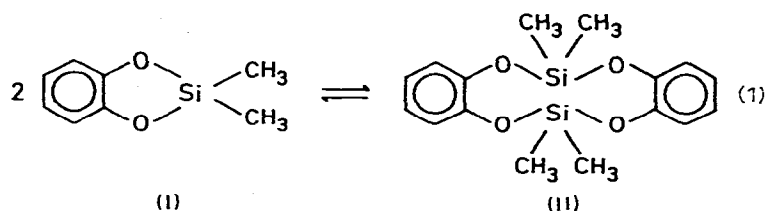
Einleitung

In einer vorangegangenen Veröffentlichung [1] konnten wir zeigen, dass *o*-Phenylendioxydimethylsilan (2,2-Dimethyl-1,3,2-benzodioxasilol) reversibel

TABELLE 1
 GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE \bar{k} IN ABHÄNGIGKEIT VON DER REAKTIONSTEMPERATUR

T_r (K)	312	313	315	319	323	325	329	333	338	345	350
$\bar{k} \times 10^4$ ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	3.0	3.4	5.0	5.2	6.6	10.4	11.3	12.1	23	28	39

nach Gl. 1 dimerisiert ($\Delta H = -43.5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Experimentelle Hinweise auf ein Dimerisierungsgleichgewicht erhielten auch Andrianov et al. [2] auf Grund von IR-Spektren. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur und selbst im festen Zustand ab. Dies zeigt die ungewöhnliche Reaktivität der Si—O-Bindung in Verbindung I im Vergleich zu den "gewöhnlichen" Organokieselsäureestern.



Wir haben daher die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch verfolgt und die kinetischen Parameter der Reaktion ermittelt.

Material und Methoden

Dimeres *o*-Phenyldioxidimethylsilan II wurde, wie bereits beschrieben [1], hergestellt. Lösungen von II in Benzol- d_6 wurden in Konzentrationen von etwa 0.125; 0.25 und 0.5 mol l^{-1} durch genaues Einwiegen hergestellt und unter Schutzgas in die NMR-Rohre eingefüllt; die gefüllten Rohre wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt und im Hochvakuum abgeschmolzen. Durch Erhitzen der Lösungen auf etwa 160°C wurde das Gleichgewicht praktisch vollständig auf die Seite der Verbindung I verschoben. Nach dem Abschrecken auf die Reaktionstemperatur wurden zur Konzentrationsbestimmung die Signalfächen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen von I (δ 0.04 ppm/TMS) und II (δ 0.30 ppm/TMS) herangezogen.

Ergebnisse

In Fig. 1 ist der zeitliche Verlauf der Reaktion bei 37.5°C dargestellt; die Kreise geben Messwerte wieder, die Kurven wurden unter der Annahme einer Reaktion 2. Ordnung für die 10-Ring Bildung ($dc(\text{II})/dt = \vec{k}[c(\text{I})]^2$) und einer Rückreaktion 1. Ordnung ($-dc(\text{II})/dt = \vec{k}c(\text{II})$) berechnet. Die Übereinstimmung mit den Messwerten ist sehr gut.

Wie eine Rechnung für das untersuchte Temperaturintervall zeigt, spielt die Rückreaktion bei Reaktionsgraden unter 20% praktisch keine Rolle, sodass aus den entsprechenden Messwerten \vec{k} nach der Beziehung $1/c(\text{I}) = 1/c_0(\text{I}) + \vec{k}t$ durch lineare Regression erhalten werden kann. Die so gewonnenen \vec{k} -Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion lässt sich nach $\vec{k} = \vec{k}/K$ erhalten. Einige K -Werte gibt Tabelle 2.

Die lineare Regression unter Verwendung einer grösseren Zahl von Wertepaaren liefert:

$$\log K = -5.86 + 2.24 \times 10^3(1/T).$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten \vec{k} und \vec{k} ergibt

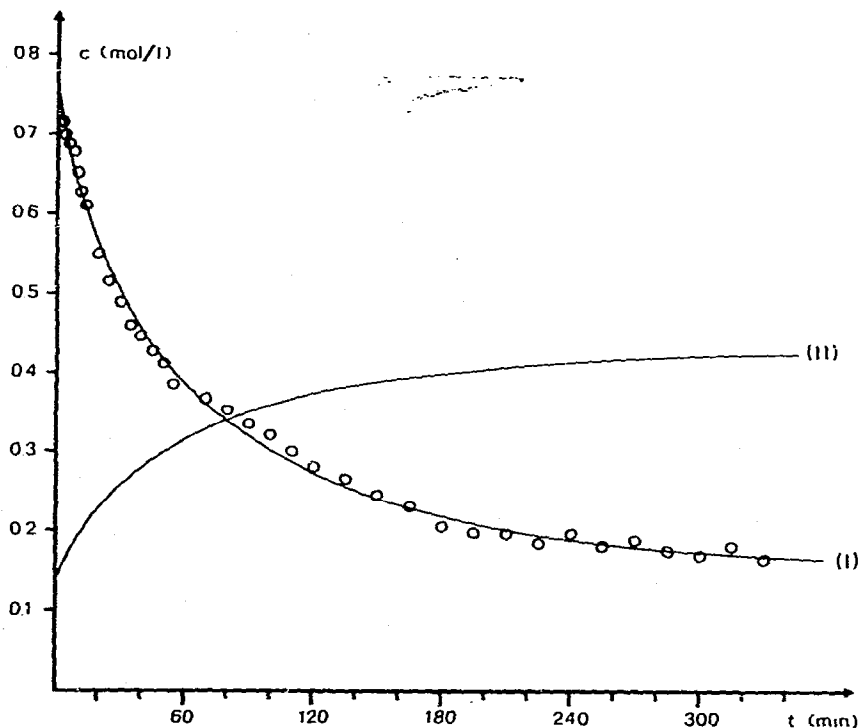


Fig. 1. Konzentrationen von I und II in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Die Kreise entsprechen messwerten, die Kurven sind unter Berücksichtigung der Rückreaktion berechnet.

sich zu:

$$\log \bar{k} = 6.50 - 3.12 \times 10^3 (1/T)$$

$$\log \bar{k} = 12.36 - 5.36 \times 10^3 (1/T)$$

Daraus errechnen sich nach der Eyring- bzw. Arrheniusgleichung die nachstehenden Parameter der Reaktion:

Thermodynamische Parameter

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= -43 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^0 &= -112 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta G_{298}^0 &= -9.6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Eyring Parameter

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\ddagger &= 57 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S_{298}^\ddagger &= -129 \text{ J mol K}^{-1} \\ \Delta G_{298}^\ddagger &= 96 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Arrhenius Parameter

$$E_a = 60 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad A = 3.17 \times 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

TABELLE 2

GLEICHGEWICHTSKONSTANTE K IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

T (K)	309	317	329	339	350	360	373	388	403
K (l mol ⁻¹)	29.5	17.4	10.0	5.25	2.75	2.09	0.96	0.93	0.59

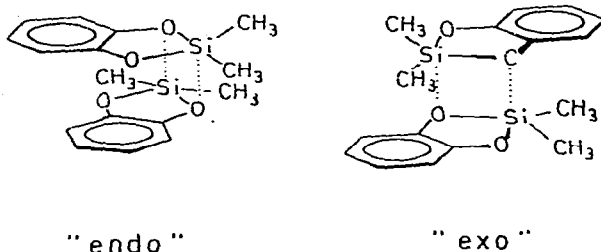


Fig. 2. Übergangszustände vom "endo"- bzw. "exo"-Typ.

Diskussion

Im Verlauf der Dimerisierungsreaktion müssen 2 Si—O-Bindungen gespalten werden. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Aktivierungsenthalpie von etwa 57 kJ mol^{-1} auffallend niedrig. Extended Hückel Rechnungen (EHT) für I und das entsprechende Kohlenstoffanaloge, das 2,2-Dimethylbenzodioxol, ergeben keinen Hinweis auf die besondere Reaktivität der Siliciumverbindung, auch dann nicht, wenn man $3d$ -Orbitale des Siliciums berücksichtigt. Bei sehr ähnlichem Eigenwertschema ist der HOMO—LUMO Abstand bei der Siliciumverbindung sogar um 17.4 kJ grösser als bei der Kohlenstoffverbindung.

Die grössere Reaktivität von I wird erst dann verständlich, wenn man Verzerrungen der tetraedrischen Koordination berücksichtigt. Übergangszustände mit fünffacher Silicium-Koordination sind denkbar [1].

Für den Übergangszustand sagen die Hammond-Postulate [3] eine grössere Ähnlichkeit mit dem 5-Ring voraus. Seine Entropie ist um $17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ geringer als die des 10-Rings. Der Übergangszustand ist also starrer als der 10-Ring. Beides ist in Übereinstimmung mit unseren früheren Vorstellungen [1]. Im Zusammenhang mit der Frage, ob die Reaktion ähnlich wie Diels—Alder Reaktionen nach einem "endo"- oder "exo"-Mechanismus abläuft [4] (Fig. 2) sprechen Grenzorbitalwechselwirkungen, wie sie sich auf Grund der EHT-Rechnungen ergeben, eher für einen "endo"-Übergangszustand.

Aus den ^{13}C -NMR Spektren lassen sich 2 Strukturvorschläge (Fig. 3) machen, die mit den chemischen Verschiebungen (CDCl_3/TMS) vereinbar sind. $\delta(\text{C-13, 14, 15, 16}) = -1.93 \text{ ppm}$; $\delta(\text{C-1, 4, 8, 11}) = 113.33 \text{ ppm}$; $\delta(\text{C-2, 3, 9, 10}) = 120.99 \text{ ppm}$; $\delta(\text{C-5, 6, 7, 12}) = 145.01 \text{ ppm}$.

Die Zuordnung der Signale wurde nach den üblichen Regeln für die chemische

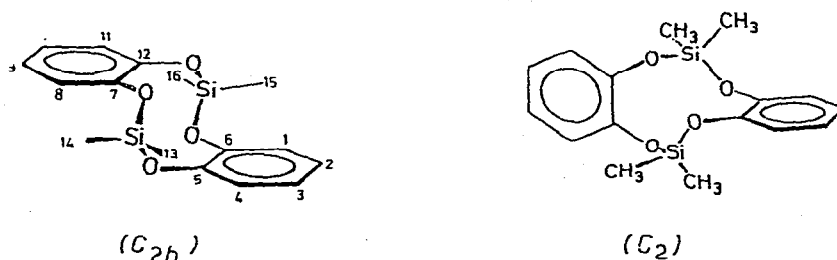


Fig. 3. Strukturvorschläge für den 10-Ring auf Grund von ^{13}C -NMR Spektren.

Verschiebung vorgenommen [5], das Signal bei δ 145.01 ppm zeigt ausserdem keine Kern-Overhauser-Verstärkung.

Eine Röntgenstrukturuntersuchung des 10-Rings ist vorgesehen.

Dank

Die ^{13}C NMR Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität München aufgenommen. Die Autoren danken Prof. G. Binsch für sein freundliches Entgegenkommen.

Literatur

- 1 H. Meyer, G. Nagorsen und A. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, **30** (1975) 488.
- 2 K.A. Andrianov, A.V. Varlamov, L.M. Khananashvili and N.P. Gashnikova, *Bull. Acad. Sci. USSR*, (1968) 622.
- 3 G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 334.
- 4 K. Alder und G. Stein, *Angew. Chem.*, **50** (1937) 510.
K. Alder, *Ann.*, 571 (1951) 157; R. Hoffmann and R.B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4388.
- 5 J.W. Emsley, J. Feeney and L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon Press, New York, 1966; E. Wenkert, D.W. Cochran, E.W. Hagaman, R.B. Lewis and F.M. Shell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 6271.