

## ÜBER DIE Si–N-BINDUNG

### XLII \*. BESTIMMUNG DER AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE HYDROLYSE VON TRIMETHYLSILYLURETHANEN DES TYP $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$ \*\*

K. HÄNIG \*\*\*, H. GROSSE-RUYKEN und K. RÜHLMANN\*

*Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstr. 13 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 30. August 1983)

#### Summary

Hydrolysis reactions of silylurethanes  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  with  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$  or  $\text{Me}$  in aqueous buffer solutions, with pH values of 2.33, 3.80, and 9.38 and at temperatures of 20, 30, and 40°C were studied.

The catalytic rate constants for the acid- and base-catalysed reactions and for the “non-catalysed” reaction  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k(\text{OH}^-)$ , and  $k_0$  were evaluated from the pseudo first-order rate constants  $k_{\text{exp}}$ , determined by UV spectroscopy.

Activation parameters were obtained by means of the Arrhenius or Eyring equation from the dependence of rate constants of the temperature.

From  $\rho$  values and activation parameters we assume for the acid and general base-catalysed reactions a  $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$  mechanism with more or less clear  $d$ -participation at the silicon atom and for the  $\text{OH}^-$ -catalysed reaction a  $\text{S}_{\text{N}}2^{**}\text{-Si}$  mechanism.

#### Zusammenfassung

Die Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$  oder  $\text{Me}$  wurde in wässrigen Pufferlösungen bei den pH-Werten 2.33, 3.80 und 9.38 und den Temperaturen 20, 30 und 40°C untersucht.

Aus den UV-spektrometrisch entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  wurden die Katalysekonstanten für die säure- und base-katalysierte sowie für die “nichtkatalysierte” Reaktion  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k(\text{OH}^-)$  und  $k_0$  ermittelt.

\* XLI. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. R. Müller zum 80. Geburtstag gewidmet.

\*\*\* Teil der Dissertation K. Hänig, Dresden 1982.

Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Grössen konnten mit Hilfe der Arrhenius- oder der Eyring-Gleichung die Aktivierungsparameter berechnet werden.

Aus den  $\rho$ -Werten und den Aktivierungsparametern wird für die säure- und die allgemein base-katalysierten Umsetzungen auf einen  $S_N2$ -Si-Mechanismus mit mehr oder weniger deutlicher  $d$ -Beteiligung am Si-Atom und für die  $\text{OH}^-$ -katalysierte Reaktion auf einen  $S_N2^{**}$ -Si-Mechanismus geschlossen.

## Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit [1] wurde über die Hydrolyse der Silylurethane  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I) mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$  oder  $\text{Me}$  berichtet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen säure- oder allgemein base-katalysiert ablaufen.

Die Katalysekonstanten  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k_0$ ,  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,  $k(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ ,  $k(\text{HPO}_4^{2-})$  und  $k(\text{OH}^-)$  und die entsprechenden  $\rho$ -Werte wurden bestimmt.

Um die in [1] enthaltenen mechanistischen Aussagen zu erhärten und zu vertiefen, sollten nun die Aktivierungsparameter für die Hydrolyse der I ermittelt werden.

## Experimentelles

### *Darstellung, Reinigung und Trocknung der Reagenzien und Lösungsmittel*

Die Silylurethane I wurden nach der in [1] angegebenen Methode synthetisiert, die Reagenzien und Lösungsmittel nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Es wurde in einer Atmosphäre von trockenem,  $\text{O}_2$ -freiem Stickstoff gearbeitet.

Das für die kinetischen Messungen benötigte Dioxan wurde so lange über Natrium destilliert, bis im Messbereich (230–245 nm) keine störenden Eigenabsorptionen mehr auftraten.

### *Herstellung der Messlösungen*

Zunächst wurden Stammlösungen hergestellt. Dabei wurden jeweils 0.1 ml I mit wasserfreiem Dioxan auf 25 ml aufgefüllt. 0.14 bis 0.16 ml Stammlösung wurden mit den wässrigen Pufferlösungen, die 25% Dioxan enthielten, auf 25 ml aufgefüllt. Die Ausgangskonzentration an I betrug dann jeweils ca.  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .

Bei den Messungen wurden die folgenden Puffer eingesetzt: 0.1 M HCl (pH 2.23), Acetatpuffer (pH 3.80) und Ammoniumpuffer (pH 9.38). Die Ionenstärke wurde mit 0.1 M KCl jeweils auf  $2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  eingestellt.

### *Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen*

Die Hydrolysegeschwindigkeit wurde anhand der Extinktion des bei der Hydrolyse entstehenden silylfreien Urethans ermittelt (UV-Absorptionsmaxima für ( $p\text{-XC}_6\text{H}_4$ ) $\text{NHCOOEt}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  244,  $\text{H}$  232 und  $\text{Me}$  238 nm). Für die Messungen wurde ein Specord UV/Vis-Spektrometer des VEB Carl-Zeiss, Jena, mit thermostatierbaren Quarzküvetten verwendet. Die Messungen erfolgten bei 20, 30 oder 40°C (vgl. dazu [1]).

Zur Auswertung wurde der Logarithmus der Differenz  $\Delta E$  zwischen der maximalen Extinktion  $E_\infty$  und der Extinktion zur Zeit  $t$ ,  $E_t$ , gegen die Zeit  $t$  aufgetragen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Kinetische Ergebnisse

Mit Hilfe der UV-spektrometrisch während der Hydrolyse der Silylurethane I gemessenen Extinktionswerte wurden zunächst die Geschwindigkeitskonstanten pseudo 1. Ordnung  $k_{\text{exp}}$  bestimmt. Sie sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Unter Vernachlässigung der Beiträge von  $k(\text{CH}_3\text{COO}^-)[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  beim pH 3.80 und von  $k(\text{NH}_3)[\text{NH}_3]$  beim pH 9.38 konnten die Katalysekonstanten  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k_0$  und  $k(\text{OH}^-)$  mit Hilfe der Beziehung (Gl. 1)

$$k_{\text{exp}} = k(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 + k(\text{OH}^-)[\text{OH}^-] \quad (1)$$

aus den  $k_{\text{exp}}$ -Werten berechnet werden (vgl. dazu [1]).

Tabelle 2 gibt die so gewonnenen Katalysekonstanten und Tabelle 3 die mit Hilfe der von Jaffé angegebenen  $\sigma$ -Werte [2] bestimmten  $\rho$ -Werte wieder (Fig. 1).

Mit Hilfe der Arrhenius- und der Eyring-Gleichung liessen sich aus den bei

TABELLE 1

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_{\text{exp}}$  DER HYDROLYSE VON  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I)

pH	$T$ (°C)	$k_{\text{exp}} \times 10^2$ (min <sup>-1</sup> )		
		X = Cl	X = H	X = Me
2.23	20	5.35	5.35	6.03
	30	11.60	12.00	13.90
a	40	21.70	26.70	28.90
	3.80	20	3.01	1.28
b	30	6.60	3.30	2.57
	40	13.10	8.15	6.30
9.38	20	19.20	8.66	6.03
	30	28.90	13.60	9.24
c	40	43.30	21.70	14.10

<sup>a</sup> 0.1 M HCl. <sup>b</sup> Acetatpuffer (0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.1$  M NaOH). <sup>c</sup> Ammoniakpuffer (0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}/0.1$  M HCl).

TABELLE 2

KATALYSEKONSTANTEN DER HYDROLYSE VON  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I)

X	$T$ (°C)	$k(\text{H}_3\text{O}^+)$ (l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_0 \times 10^2$ (min <sup>-1</sup> )	$k(\text{OH}^-) \times 10^{-3}$ (l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
Cl	20	4.05	2.95	6.77
	30	8.73	6.46	9.35
	40	15.01	12.86	12.68
H	20	7.1	1.20	3.12
	30	15.2	3.00	4.20
	40	32.4	7.60	5.86
Me	20	8.7	0.9	2.12
	30	20.0	2.3	2.65
	40	39.0	5.7	3.50

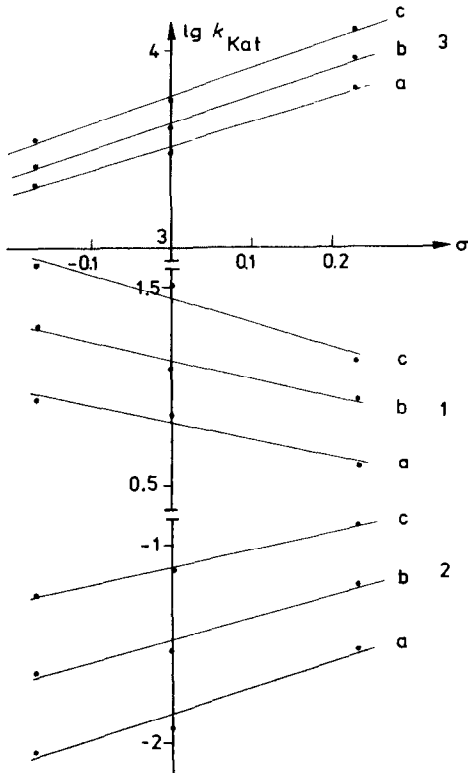


Fig. 1. Bestimmung der  $\rho$ -Werte aus den Katalysekonstanten der Hydrolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I); (1)  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ , (2)  $k_0$ , (3)  $k(\text{OH}^-)$ ; (a) bei 20°C, (b) bei 30°C, (c) bei 40°C.

verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $k_0$  und  $k(\text{OH}^-)$  die Aktivierungsparameter für die durch  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen sowie für die durch  $\text{H}_2\text{O}$  katalysierten Reaktionen berechnen. Sie sind in Tabelle 4 enthalten.

Bei den  $\Delta S^\ddagger$ -Werten muss beachtet werden, dass die der Berechnung zugrunde gelegten  $k$ -Werte aus Reaktionen mit einer pseudo-Ordnung abgeleitet wurden (vgl. [3,4]).

TABELLE 3

REAKTIONSKONSTANTEN FÜR DIE SAURE- UND BASE-KATALYSIERTE UND FÜR DIE "NICHTKATALYSIERTE" HYDROLYSE VON  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I)

$k$	$\rho$ bei		
	20°C	30°C	40°C
$k(\text{H}_3\text{O}^+)$	-0.8	-0.9	-1.0
$k_0$	+1.3	+1.1	+0.9
$k(\text{OH}^-)$	+1.3	+1.4	+1.4

### Mechanistische Deutung

Die Hydrolyse der Silylurethane I unterliegt der Säure- und der allgemeinen Base-katalyse [1].

Die Reaktionskonstante der sauer-katalysierten Hydrolyse hat bei 30°C einen Wert von  $-0.9$ . Die Aktivierungsparameter zeigen nun, dass die sauer-katalysierte Hydrolyse der Silylurethane I entropiekontrolliert verläuft, wobei man annehmen muss, dass die Aktivierungsgrößen sehr wesentlich von den Solvatationsverhältnissen beeinflusst werden. In diesem Zusammenhang kann man erwarten, dass mit zunehmender innerer Stabilisierung der positiven Ladung des Übergangszustandes der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion durch den Einfluss von X die Solvation geringer wird. Das würde die deutliche Erhöhung von  $\Delta S^\ddagger$  von  $-114 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für I, X = Cl auf  $-73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für I, X = Me erklären. Die geringere Stabilisierung des Übergangszustandes durch Solvation sollte andererseits die Aktivierungsenthalpie ansteigen lassen. Tatsächlich nimmt die Aktivierungsenthalpie gleichsinnig mit der Erhöhung der Aktivierungsentropie zu, obwohl in gleicher Richtung auch die Geschwindigkeitskonstanten grösser werden.

Von Lasocki wurde bei der Deutung ähnlicher Verhältnisse [5] eine ( $p \rightarrow d$ )- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des N-Atoms und dem Si-Atom herangezogen. Derartige bindungsverstärkende Wechselwirkungen sollten nur im Ausgangs-, nicht aber im Übergangszustand auftreten und durch elektronenanziehende Substituenten am Si- und elektronenabgebende Substituenten am N-Atom begünstigt werden.

Auch in unserem Fall könnte die Verstärkung der Si-N-Bindung im Ausgangszustand durch Erhöhung einer derartigen Wechselwirkung beim Übergang von I, X = Cl zu I, X = Me einen Beitrag zum Anstieg von  $\Delta H^\ddagger$  liefern. Diese Effekte sollten jedoch gegenüber den Einflüssen der Solvation kaum ins Gewicht fallen, da das freie Elektronenpaar des N-Atoms auch von der Ethoxycarbonylgruppe beansprucht wird, für ( $p \rightarrow d$ )- $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Si-Atom also nur bedingt zur Verfügung steht.

Die Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  für die OH<sup>-</sup>-katalysierten Hydrolysen sind gegenüber den Werten für die säurekatalysierte und auch für die "nichtkatalysierte" Hydrolyse stark erniedrigt, was für eine höhere Ordnung des Übergangszustandes

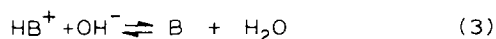
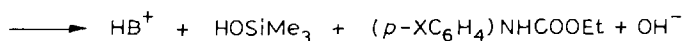
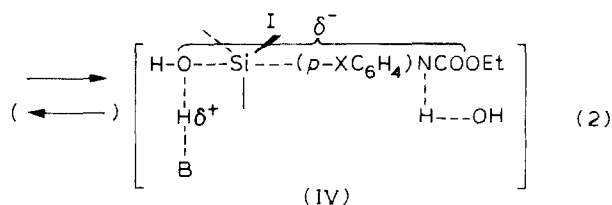
TABELLE 4

AKTIVIERUNGSPARAMETER FÜR DIE HYDROLYSE DER SILYLURETHANE  $\text{Me}_3\text{Si}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)\text{NCOOEt}$  (I)

$k$	X	$E_A$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ (30°C) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\ddagger$ (30°C) ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )	$\Delta G^\ddagger$ (30°C) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$k(\text{H}_3\text{O}^+)$	Cl	46	44	-114	79
	H	58	55	-75	78
	Me	57	55	-73	77
$k_0$	Cl	56	51	-126	91
	H	71	68	-78	93
	Me	67	65	-96	98
$k(\text{OH}^-)$	Cl	24	21	-132	61
	H	24	21	-139	63
	Me	19	16	-159	64

spricht. Die hohen Werte für  $k(\text{OH}^-)$  beruhen demnach im wesentlichen auf einer starken Senkung der Aktivierungsenthalpie. Die Aktivierungsparameter im Bereich der allgemein basekatalysierten Hydrolyse deuten demnach auf einen Übergang von  $S_N2\text{-Si}$ - zu  $S_N2^{**}\text{-Si}$ -Mechanismen [6] hin. Die Befunde stimmen mit dem in der ersten Mitteilung dieser Reihe angegebenen Mechanismus (Gl. 2) überein, wobei IV entweder ein Übergangszustand mit  $d$ -Beteiligung ("nichtkatalysierte" Hydrolyse;  $S_N2\text{-Si}$ ) oder ein Addukt sein kann, dessen Bildung geschwindigkeitsbestimmend ist (durch  $\text{OH}^-$ -katalysierte Hydrolyse;  $S_N2^{**}\text{-Si}$ ).

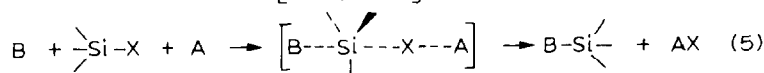
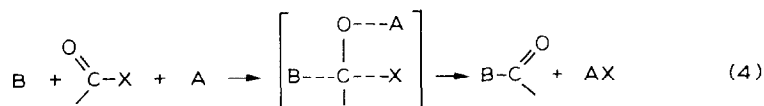
Ein Wechsel des Mechanismus im Bereich der allgemein basekatalysierten Hydrolyse könnte auch die höher als erwartet ausgefallenen  $\rho$ -Werte für  $k(\text{OH}^-)$  ([1] und Tabelle 3) erklären.



Im Vergleich zu anderen  $S_N2^{**}\text{-Si}$ -Reaktionen, für die  $\rho$ -Werte um +4 gefunden wurden [6], sind die  $\rho$ -Werte für die  $\text{OH}^-$ -katalysierte Hydrolyse der Silylurethane I jedoch sehr niedrig. Dafür könnte zum einen die gute Delokaliserbarkeit negativer Ladungen zum Ethoxycarbonylrest hin, zum anderen natürlich auch die Tatsache, dass die Substituenten am N-Atom und nicht am Reaktionszentrum, dem Si-Atom variiert werden, verantwortlich sein.

Der geringfügige Anstieg der Aktivierungsentropie beim Übergang von I, X = Me zu I, X = Cl beruht vermutlich wiederum auf einer Zunahme der inneren Stabilisierung diesmal der negativen Ladung auf Kosten der Solvation.

Die Zunahme von  $\rho$ -Werten mit der Temperatur (Tabelle 3) wurde bisher nur in Ausnahmefällen beobachtet. Von den drei in der Arbeit von Jaffé beschriebenen Beispielen [2] sind interessanterweise zwei sauer-katalysierte Esterhydrolysen. Tatsächlich bestehen ja weitgehende Analogien zwischen nucleophilen Substitutionen am Carbonyl-C und nucleophilen Substitutionen, die am Si unter  $d$ -Beteiligung verlaufen.



Dem Übergang von  $sp^2$  nach  $sp^3$  beim C- entspricht, der Übergang von  $sp^3$  nach  $sp^3d$  beim Si-Atom.

Wir vermuten, dass die Vergrößerung des negativen  $\rho$ -Wertes für die sauer-katalysierte Hydrolyse mit wachsender Temperatur auf einer Abschwächung der ladungsstabilisierenden Hydratation beruht.

### Dank

Die Autoren danken sehr herzlich Herrn Prof. Dr. K. Schwetlick für zahlreiche helfende und anregende Diskussionen und Herrn Dr. J. Schlapa für die Aufstellung von Rechenprogrammen und die Durchführung der Rechnungen.

### Literatur

- 1 H. Grosse-Ruyken, K. Hänig, S. Wagner, K. Rühlmann und J. Schlapa, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 51.
- 2 H.H. Jaffé, *Chem. Reviews*, 53 (1953) 191.
- 3 K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.
- 4 B. Bøe, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 139.
- 5 Z. Lasocki und J. Kowalski, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 45.
- 6 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill Inc., New York, 1965.