

DIE MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER IM RING SUBSTITUIERTEN SILATRANE

P. HENCSEI, I. KOVÁCS, L. BIHÁTSI, É. B. KARSAI,*
T. MÜLLER* and P. MIKLÓS*

Institut für Anorganische Chemie,
*Institut für Allgemeine und Analytische Chemie,
Technische Universität, H-1521 Budapest

Eingegangen Okt. 7, 1987
Vorgelegt von Prof. Dr. J. NAGY

Abstract

The aim of this work was to investigate the mass-spectrometric properties of in ring substituted silatranes. We found that in trimethylsilatranes the $[M-R]^+$ ion ($m/z=216$) is the basispeak. In silatranones the CO_2 fragment leaves first and the basispeak is the $[M-CO_2]^+$ ion. In carba-silatranes we found two basic procedures depending on R. In some cases the basispeak is the $[M-R]^+$ ion, but sometimes one of the rings opens and the basispeak is the $[M-C_2H_5]^+$ ion.

Einführung

Mit der massenspektrometrischen Untersuchung der Silatrane haben sich schon mehrere beschäftigt. Von den bisher erschienen Publikationen wollen wir die zusammenfassende Arbeit von Fang Yi Wei und seinen Kollegen hervorheben, die die massenspektrometrischen Data von 24 Silatrane angibt [1]. Aus der bisherigen Untersuchungen ist festzustellen, daß der Zerfall der Silatrane in den meisten Fällen mit der Spaltung der Si-R-Bindung beginnt und das Silatranyl-Ion mit der Massenzahl $m/z=174$ ($Si(OCH_2CH_2)_3N^+$) ist der Basispeak. In diesem Fragment-Ion hört die fünffache Koordination des Siliziums auf und bindet sich mit kovalenter Bindung an das Stickstoffatom.

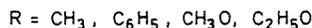
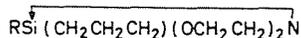
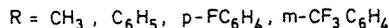
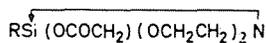
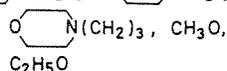
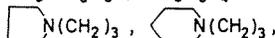
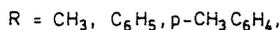
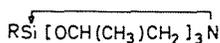
In einigen Fällen spielt sich der Zerfall bei Aufrechterhaltung der Si-R-Bindung durch Spaltung eines Ethoxy-Ringes, durch Austritt von CH_2O , CH_3O oder C_2H_3O -Gruppen, ab. Diese Fragmentation ist für diese Silatrane typisch, in denen eine starke Si-R-Bindung zu finden ist (z. B. Fluor-Silatran [2]).

Mit der massenspektrometrischen Untersuchung der im Ring substituierten Silatrane haben sich bisher wenige beschäftigt. Vom massenspektrometrischen Zerfall der im Ring mit CH_3 -, CF_3 - und C_6H_5 -Gruppen

substituierten Silatrane wird in [3–7] berichtet; daneben werden nur Untersuchungen der Silatran-Trionen [8, 9] und der Trikarba-Silatrane [10] durchgeführt. In unserer Arbeit haben wir uns mit der massenspektrometrischen Untersuchung von Trimethyl-substituierten Silatranen, Silatranonen und Karba-Silatranen beschäftigt, die Wirkung der Substituenten auf die Fragmentation untersuchend.

Versuche

Die Massenspektren folgender Verbindungen wurden bestimmt:



Von den obigen Verbindungen kommen in der Literatur nur die Daten der massenspektrometrischen Untersuchungen der Methyl-, Phenyl- und Ethoxy-trimethyl Silatrane vor [5, 7]; mit der Untersuchung der beiden anderen Verbindungs-Typen (Silatranone und Karba-Silatrane) wurde sich bisher noch nicht beschäftigt.

Die Verbindungen wurden von uns durch die in der Literatur beschriebenen Untersuchungs-Reaktion [11] hergestellt. Die massenspektrometrischen Aufnahmen der Verbindungen wurden unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

Das angewandte Gerät war ein doppelfokussierende Massenspektrometer von Typ JEOL JMS-01SG-2 (Matthausch-Herzog-Geometrie) mit Elektronenstoss-Ionenquelle. An das Gerät ist ein mit einer TEXAS 980B-Computer ausgerüstetes Datenverarbeitungssystem angeschlossen.

Die Versuchsdaten der Messungen mit niedriger Auflösung:

Ionenbeschleunigungsspannung: 10 kV

Elektronenstrom-Intensität: 200 μA

Elektronenenergie: 75 eV

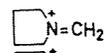
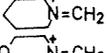
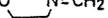
Auflösungsvermögen $M/\Delta M$ [10 %]: 1000–1500

direkte Probenzufuhr; Probentemperatur: 303–473 K

Die massenspektrometrischen Daten der Verbindungen wurden in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Diskussion

Die in Tabelle 1 vorkommenden Massenspektren der Trimethyl-substituierten Silatrane sind im allgemeinen peakarm. Das sich bei allen Verbindungen bei der Abspaltung der R-Gruppe bildende $[M-R]^+$ -Ion (m/z : 216) ist das Basis-Ion des Spektrums, vergleichbar mit der Mehrzahl der ringförmigen, nicht substituierten Silatrane. Daraus wird ersichtlich, daß die Fragmentationsprozesse durch die Methyl-Gruppen nur in geringen Masse beeinflußt wurden, der Zerfall beginnt zuerst mit der Aufspaltung der Si-R-Bindung. Das Molekülion ist allgemein mit mittlerer Intensität zu bemerken. Für die γ -Aminopropyl-Silatrane sind die bei der β -Spaltung entstehenden Fragment-Ionen typisch, die in den Spektren mit hoher Intensität erscheinen. Diese Fragment-Ionen sind folgende:

	m/z	
	84	43.3 %
	98	81.4 %
	100	16.6 %

Die Prüfung der Silatranone zeigte, daß bei allen vier untersuchten Verbindungen das $[M-CO_2]^+$ -Ion der Basispeak ist. Dementsprechend beginnt die Fragmentation mit der Aufspaltung der Si-O (C=O)-Bindung. Diese Fragmentation steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktion. In den Silatranonen wächst nämlich durch die Wirkung der Carbonylgruppe die benachbarte Si-O-Bindung, ihre Stärke wird vermindert und darum tritt hier die Aufspaltung ein. Dies wird durch die Werte der Bindungslänge des Phenyl-Silatranones bestätigt: Si-O (C=O): 170.7 pm; Si-O (CH₂): 165.0 pm (allg.) [12]. Auf den Massenspektren erscheinen weiterhin die sich bei der Spaltung der Si-R-Bindung bildenden $[M-R]^+$ -Ionen (m/z : 188) mit mittlerer Intensität.

In den Spektren der Karbasilatrane können wir zwei Haupt-Spaltungsvorgänge beobachten. Der eine ist die Entstehung des $[M-R]^+$ -Ions bei der Aufspaltung der Si-R-Bindung mit dem Ergebnis des m/z : 172 — Karbasilatranyl-Ions. Dieser Vorgang führt im Falle der Methyl- und Phenyl-Derivate zum Basispeak, dieses Fragment-Ion ist aber auch in den Spektren der beiden anderen Verbindungen mit starker Intensität zu finden. In den Spektren der Karbasilatrane ist ein neuer, bei den nicht substituierten Silatranen nicht zu findender ion-chemischer Prozess zu beobachten: das Erscheinen von $[M-C_2H_5]^+$ -Ionen. Die Fragmentation wird vermutlich durch die Aufspaltung der Si-C-Bindung eingeleitet, danach folgt in den Propyl-Gruppen die Umlagerung von jeweils einen Wasserstoffatom und schließlich erfolgt die

Tabelle I

Massenspektrometrische Angaben der Trimethyl-Silatrane

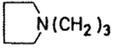
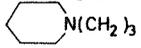
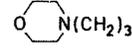
R	CH ₃		C ₆ H ₅		p-CH ₃ C ₆ H ₄		 N(CH ₂) ₃		 N(CH ₂) ₃		 N(CH ₂) ₃		CH ₃ O		C ₂ H ₅ O	
	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)	m/z	rel. int. (%)
M ⁺	231	69.1	293	16.2	307	16.3	328	14.1	342	26.6	344	6.1	247	14.8	261	17.5
[M-R] ⁺	216	100	216	100	216	100	216	100	216	100	216	100	216	100	216	100
	188	45.5	249	3.8	263	6.4	299	4.6	343	7.3	217	16.6	217	18.6	246	16.9
	187	54.8	248	4.2	262	5.3	218	6.4	218	8.7	146	72.2	204	20.0	218	19.1
	186	24.5	236	3.7	248	11.3	217	18.3	217	25.7	100	16.6	203	25.1	217	33.0
	174	32.9	234	7.0	218	5.4	85	5.2	99	9.6	88	13.1	188	31.8	204	8.9
	172	68.3	218	4.7	217	15.2	84	43.3	98	81.4	70	25.5	63	17.0	202	20.5
	145	23.4	217	15.2	136	6.9	83	8.6	97	5.9	59	12.7	58	22.3	63	6.7
	77	26.4	123	4.2	91	8.0	70	5.3	84	9.0	44	8.8	43	43.9	58	8.6
	58	27.2	18	5.1	42	5.4	42	5.1	41	8.8	41	17.4	42	51.5	42	7.9

Tabelle 2

Massenspektrometrische Angaben der Silatranone und Karba-Silatranone

	CH ₃		RSi(OCOCH ₂)(OCH ₂ CH ₂) ₂ N				m-CF ₃ C ₆ H ₄		CH ₃		RSi(CH ₂ CH ₂ CH ₂)(OCH ₂ CH ₂) ₂ N				C ₂ H ₅ O	
	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)	m/z	rel.int. (%)
M ⁺	203	15	265	41	283	37.8	333	26.5	187	3.9	249	42.8	203	53.1	217	66.2
[M→R] ⁺	188	56	188	23	188	19.3	188	42.0	172	100	172	100	172	21.0	172	69.2
[M→CO ₂] ⁺	159	100	221	100	239	100	289	100								
[M→C ₂ H ₅] ⁺									158	16.0	220	46.4	174	100	188	100
	158	41	220	56	240	20.0	290	21.1	174	3.5	248	5.8	188	19.7	202	19.0
	144	11	206	7	238	50.4	288	37.6	173	10.2	234	5.1	175	17.8	189	16.1
	132	24	194	14	212	18.9	191	22.7	145	3.7	221	8.3	161	14.2	174	22.1
	117	17	177	16	195	16.7	126	24.9	144	5.1	207	7.0	160	23.1	160	11.8
	104	16	163	20	181	23.2	46	22.2	100	5.2	206	11.2	147	7.5	94	37.3
	103	17	123	14	43	21.3	43	44.7	61	4.6	173	11.8	59	17.8	66	14.7
	100	15	77	18	18	16.0	18	42.0	45	6.9	45	6.9	45	12.0	45	14.8

Abspaltung der C_2H_5 -Gruppe. Für die Entstehung des $[M-C_2H_5]^+$ -Ions setzen wir den in Abbildung 1 angeführten Mechanismus voraus.

Das $[M-C_2H_5]^+$ -Ion ist im Spektrum jedes untersuchten Karba-Silatrans zu finden, im Falle der Methoxy- und Ethoxy-Derivate ist dieses Fragment-Ion der Basispeak. Auf Grundlage der Bindungs-Struktur ist dies damit zu erklären, daß durch den Charakter der R-Gruppe der Ringspaltungs- und Umlagerungsprozess beeinflusst wird, und daß die in axialer Lage befindliche Si-O-Bindung vermutlich stärker ist als die sich im Ring befindliche Si- CH_2 -Bindung; deshalb tritt die Aufspaltung bei letzterer Bindung ein.

Auf alle Fälle sind massenspektrometrische Untersuchungen weiterer Karba-Silatrane sowie die Beweisführung des angenommenen Mechanismus notwendig.

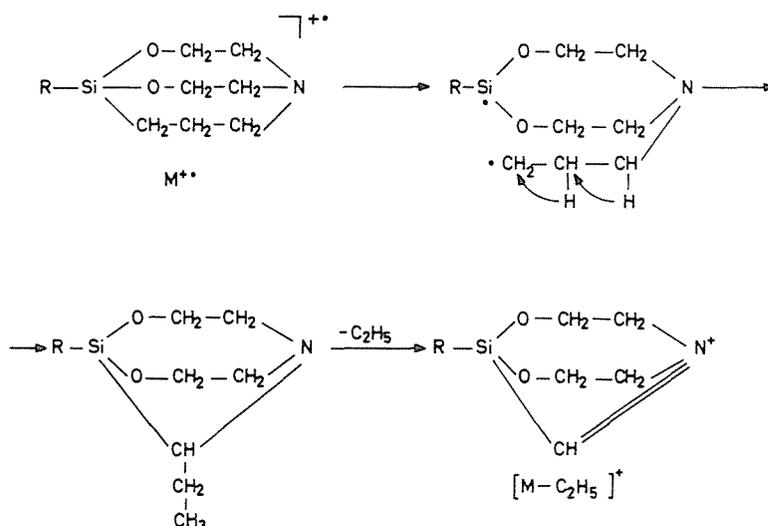


Abb. 1. Der vorausgesetzte Mechanismus der Entstehung des $[M-C_2H_5]^+$ -Ions in Karba-Silatrane

Zusammenfassung

In der Arbeit wurde eine massenspektrometrische Untersuchung von ringförmig substituierten Silatrane untersucht. Es wurde festgestellt, daß im Falle der Trimethyl-Silatrane das $[M-R]^+$ -Ion (m/z : 216) den Basispeak darstellt. Als erster Schritt bekommt in den Silatranonen das CO_2 -Fragment einer Riß und das $[M-CO_2]^+$ -Ion wird zum Basis-Ion. Bei den Karba-Silatrane sind zwei Spaltprozesse zu beobachten und abhängig von typ der R-Gruppe wird entweder das $[M-R]^+$ -Ion oder das $[M-C_2H_5]^+$ -Ion zum Basision der Spektren.

Literatur

1. FANG YI-WEI—HU SHU-WEI—WU GUAN-LI—XU MENG-SHAN: *Acta Chim. Sinica* 41, 630 (1983)
2. PÁRKÁNYI, L.—HENCSEI, P.—BIHÁTSI, L.—MÜLLER, T.: *J. Organomet. Chem.* 269, 1 (1984)
3. VORONKOV, M. G.—YEMEL'YANOV, I. S.—VITKOVSKY, V. YU.—KAPRANOVA, L. V.—DYAKOV, V. M.—BARYSHOK, V. P.: *Zhurn. Obshch. Khim.* 47, 382 (1977)
4. VORONKOV, M. G.—BARYSHOK, V. P.—TANDURA, S. N.—VITKOVSKY, V. YU.—DYAKOV, V. M.—PESTUNOVICH, V. A.: *Zhurn. Obshch. Khim.* 48, 2238 (1978)
5. MAŽEIKA, I. B.—GAUKHMAN, A. P.—YANKOVSKA, I. S.—ZELČAN, G. I.—SOLOMENNKOVA, I. I.—LUKEVICS, E.: *Zhurn. Obshch. Khim.* 48, 2722 (1978)
6. MAŽEIKA, I. B.—GAUKHMAN, A. P.—SOLOMENNKOVA, I. I.—LAPSINA, A. F.—ZELČAN, G. I.—LUKEVICS, E. YA.: *Zhurn. Obshch. Khim.* 54, 117 (1984)
7. BOCHKAREV, V. N.—CHERNISHEV, A. YE.—VITKOVSKY, V. YU.—VORONKOV, M. G.: *Zhurn. Obshch. Khim.* 55, 1354 (1985)
8. VORONKOV, M. G.—VITKOVSKY, V. YU.—TANDURA, S. N.—ALEKSEYEV, N. V.—BASENKO, S. V.—MIRSKOV, R. G.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 2696 (1982)
9. VORONKOV, M. G.—BASENKO, S. V.—MIRSKOV, R. G.—VITKOVSKY, V. YU.—TORYASHINOVA, D. D.: *Zhurn. Obshch. Khim.* 53, 944 (1983)
10. JURKCHAT, K.—MUGGE, C.—SCHMIDT, J.—TZSCHACH, A.: *J. Organomet. Chem.* 287, C1 (1985)
11. VORONKOV, M. G.—DYAKOV, V. M.: *Silatrani. Izd. Nauka, Novosibirsk*, 1978
12. PÁRKÁNYI, L.—HENCSEI, P.—CSONKA, G.—KOVÁCS, I.: *J. Organomet. Chem.* 329, 305 (1987)

dr. Pál HENCSEI dr. Ilona KOVÁCS dr. László BIHÁTSI dr. Éva B. KARSAI dr. Tibor MÜLLER Péter MIKLÓS	}	H—1521 Budapest
--	---	-----------------