

MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER SILATRANE

Von

T. MÜLLER,* P. HENCSEI** und L. BIHÁTSI**

* Institut für Allgemeine und Analytische Chemie

** Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 4. November 1980

Vorgelegt von Prof. Dr. E. PUNGOR

Einleitung

Ein charakteristischer Typ der heterozyklischen Si-Verbindungen mit fünffacher Koordination und sp^3d Hybridisierung sind die Silatrane (2,8,9-Trioxa-5-Aza-1-Silabizyklo-[3.3.3]-Undekan, $R-\overset{\downarrow}{\text{Si}}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\overset{\uparrow}{\text{N}}$). Diese Verbindungen haben einen charakteristischen räumlichen Aufbau und eine besondere Elektronenverteilung [1]. Diese Besonderheiten bestimmen sowohl die physikalisch-chemischen, als auch die spektroskopischen Eigenschaften der Silatrane und spielen sicher eine Rolle in der biologischen Aktivität dieser Stoffgruppe.

Es sind bereits mehrere Veröffentlichungen über die massenspektroskopischen Untersuchungen an Silatranen erschienen [1–6, 8]. Ein Teil der in der Literatur angegebenen massenspektroskopischen Daten konnte bisher nicht reproduziert werden, oftmals werden nur die Untersuchungsbedingungen mitgeteilt. Um die massenspektrometrischen Eigenschaften der Silatrane studieren zu können, haben wir einige Silatran-Derivate untersucht. Dabei setzten wir voraus, daß die sp^3d -Konfiguration auf die Massenspektren eine Wirkung ausübt, und man demzufolge auf die Bindungsstärke der Si–R-Bindung schließen kann.

Experimenteller Teil

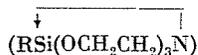
Die Messungen wurden mit einem JEOL JMS-01SG-2 Massenspektrometer/graph durchgeführt. Der Druck in der Elektronenstoßionenquelle betrug: $1-3 \cdot 10^{-4}$ Pa, die Elektronenenergie: $V_e = 75$ eV, der Elektronenemitterstrom: $I_e = 200 \mu\text{A}$, und die Ionenbeschleunigungsspannung: $V_{acc} = 10$ kV. Das Auflösungsvermögen lag bei den niederaufgelösten Messungen bei: $R \approx 1200$, bei den hochaufgelösten Messungen bei: $R \approx 8000$ (peak matching) bzw. $R \approx 10\,000$ (Photoplattendetektierung, ILFORD Q-2 Photoplaten).

Die Temperatur der Ionenquelle war auf 380—410 K festgelegt. Die Proben wurden direkt eingeführt. Die niederaufgelösten Massenspektren werteten wir mit Hilfe des on-line-Datenverarbeitungssystems aus.

Ergebnisse und Diskussion

Wir untersuchten die in Tab. I angegebenen Silatran-Derivate (Verbindungen N°: 1—6). Die Darstellung erfolgte nach dem von HENCSEI et al. [7] angegebenen Verfahren. In der Literatur sind über die von uns untersuchten Verbindungen (außer den Me- und Ph-Derivaten) keine massenspektroskopischen Daten angeführt. Bisher wurden die Verbindungen in denen die Substituenten über Sauerstoff an das Silizium gebunden sind, nicht untersucht.

Tabelle I
Grunddaten der Verbindungen 1—6



Verbindung N°	Substituent R—	M ⁺	Relative Intensität [%]	
		m/z	I _{M⁺}	I ₁₇₁
1	Me—	189	26,7	73,8
2	Ph—	251	10,0	100,0
3	EtO—	219	11,5	100,0
4	PhO—	267	18,5	100,0
5	pClC ₆ H ₄ O—	301 ^a	17,8	100,0
6	pO ₂ NC ₆ H ₄ O—	312	13,4	100,0

^a: berechnet auf ³⁵Cl

Die Fragmentierung der Silatrane verläuft in zwei Richtungen:

1. Spaltung der Si—R-Bindung.
2. Abbau des Silatranskelett unter Beibehaltung der Si—R-Bindung.

Die Intensität der Molekülpeaks liegt in den von uns untersuchten Fällen zwischen 10—26% (Tab. I und Abb. 1—6). Die Intensität des Molekülpeaks der Verbindung 1 beträgt 26%, was auf eine relativ starke C—Si-Bindung hindeutet, demgegenüber ist die Intensität des Molekülpeaks der Verbindung 2 10% was auf eine schwächere Bindung des aromatischen Kernes und des pentakoordinierten Siliziums schließen läßt. Die relativen Intensitäten der Molekülpeaks der Verbindungen 3—6 sind in einem verhältnismäßig engen Intervall (11—18%) zu finden. Dies kann damit erklärt werden, daß das Silizium zugleich mit Sauerstoff verbunden ist und die Stärke der O—Si-

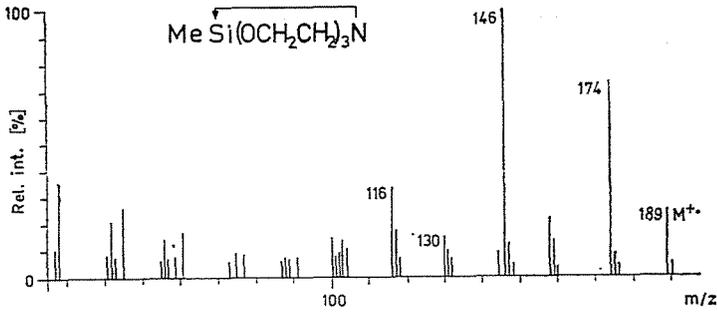


Abb. 1. Massenspektrum der Verbindung N° 1

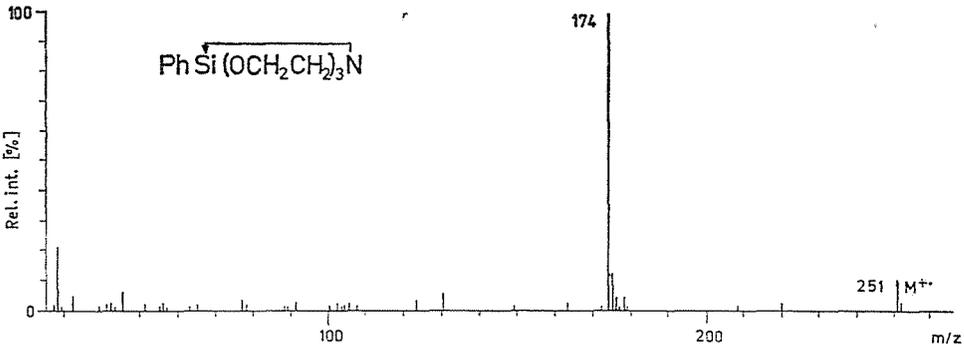


Abb. 2. Massenspektrum der Verbindung N° 2

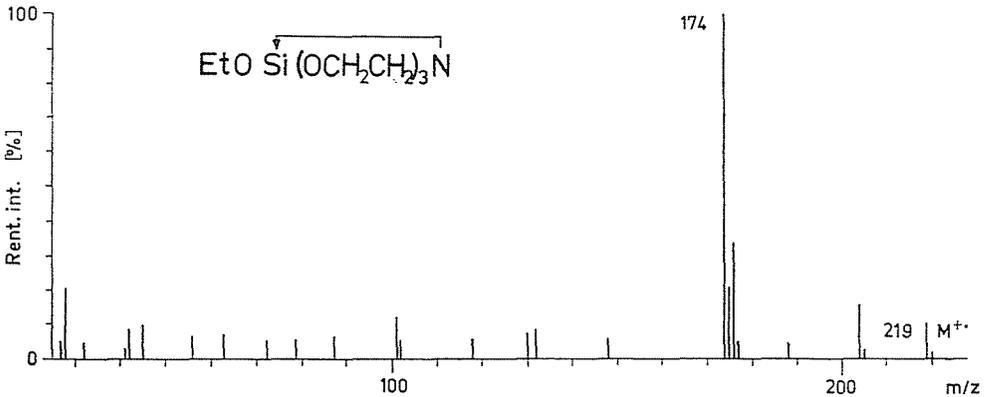


Abb. 3. Massenspektrum der Verbindung N° 3

Bindung durch Et-, Ph-, $p\text{ClC}_6\text{H}_4$ -, $p\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ -Substituenten nur geringfügig beeinflusst wird. Die untersuchten Verbindungen haben einen Basispeak von $M-R^+$, m/z : 174 («Silatranyl-Ion»). Die Me-Derivate bilden eine Ausnahme, denn ihr Basispeak liegt bei m/z : 146. Auch hier hat das «Silatranyl-Ion eine

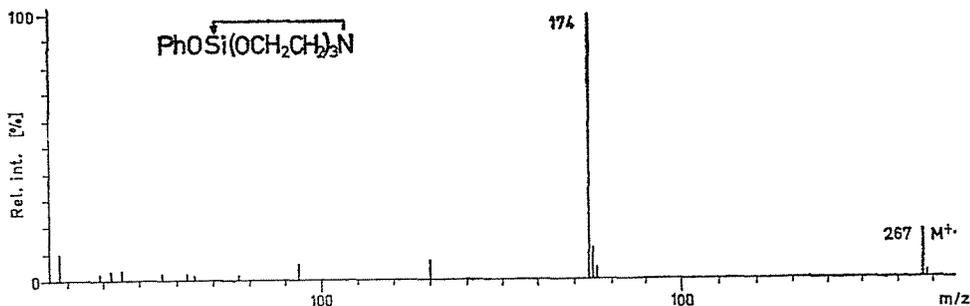


Abb. 4. Massenspektrum der Verbindung N° 4

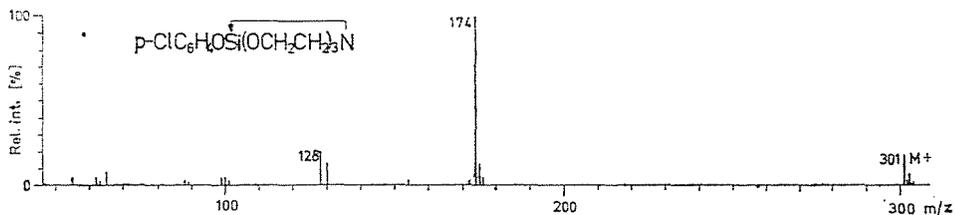


Abb. 5. Massenspektrum der Verbindung N° 5

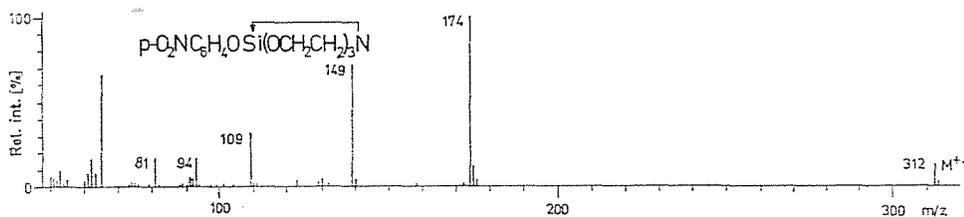
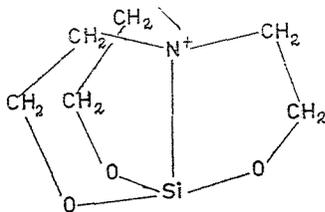


Abb. 6. Massenspektrum der Verbindung N° 6

Abb. 7. Struktur des m/z : 174 Ions

sehr hohe Intensität (73,8%). Mit der Herausbildung des m/z : 174 Ions hört die Pentakoordination des Siliziumatoms auf zu existieren (Abb. 7). Charakteristisch und auch analytisch anwendbar ist für die Silatrane des m/z : 174 Ion. Literaturangaben über andere Derivate unterstützen dies (Tab. II).

Tabelle II

Literaturübersicht der massenspektroskopisch untersuchten Silatrane



Substituent R—	M ^r ·	Basispeak		Literatur
		Ion	m/z	
H—	175	M—R ¹⁺	174 ^a	[1]
F—	193	M—C ₂ H ₃ O ¹⁺	150	[1]
Me—	189	M—R ¹⁺	174 ^a	[2, 5]
ClCH ₂ —	223 ^b	M—R ¹⁺	174 ^a	[1, 6]
Et—	203	M—R ¹⁺	174	[3]
Vi—	201	M—R ¹⁺	174	[4]
CH ₂ =CCl—	235 ^b	M—R ¹⁺	174	[4]
CH≡C—	199	M—C ₂ H ₃ O ¹⁺	156	[4]
PhC≡C—	275	M ⁺ ·	275	[4]
Ph—	251	M—R ¹⁺	174	[2, 4, 5]
C ₆ F ₅ —	341	M—R ¹⁺	174	[4]

Experimentelle Bedingungen:

Gerät	Elektronen- energie, V _e	Emissions- strom, I _e	Temperatur der Ionenquelle, T _{IQ}	Proben- einlaß- system	Literatur
—	—	—	—	—	[1]
Eigenbau ^c	—	—	303—313K	—	[2]
Perkin-Elmer Hitachi RMU-6	80 eV	—	—	direkt	[3]
MX-1303	50 eV	1,5 mA	—	direkt	[4]
AEI MS-50	70 eV	—	423K	batch	[5]

^akeine eindeutigen Angaben

^bberechnet auf ³⁵Cl

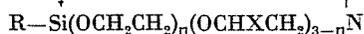
^cPhotoplattendetektierung; keine Hinweise über Intensitätsverhältnisse

Eine Abweichung kommt nur bei den Derivaten F-, HC≡C-, PhC≡C- vor sie kann mit der Verstärkung der Si—F-bzw. Si—C-Bindung erklärt werden;

Die Intensität der Molekülionen der im Silatranylgerüst —CF₃ substituierten Verbindungen ist größer als die Intensität der Molekülionen M⁺· der in der gleichen Position substituierten —Me-Verbindungen. Diese stabilere Struktur wird durch den starken +I-Effekt hervorgerufen [8]. Auf Grund der Spektren kann festgestellt werden, daß die Bindungsstärke der —OCHMe-

Tabelle III

Literaturübersicht der massenspektrometrisch untersuchten,
im Skelett substituierten Silatrane



Substituent		n	M ⁺ m/z	Basispeak		Literatur
R—	X—			Ion	m/z	
ClCH ₂ —	Me—	3	223	M—R ¹⁺	174	[6]
ClCH ₂ —	Me—	2	237	M—R ¹⁺	188	[6]
ClCH ₂ —	Me—	1	251	M—R ¹⁺	202	[6]
ClCH ₂ —	Me—	0	265	M—R ¹⁺	216	[6]
Ph	Me—	0	293	C ₃ H ₆ N ¹⁺ und?	56 und 71 ^a	[5]
Me—	CF ₃	2	257	M—R ¹⁺	242	[8]
Me—	CF ₃	1	325	M—R ¹⁺	310	[8]
Me—	CF ₃	0	393	M—OCHCF ₃ CH ¹⁺	282	[8]
ClCH ₂ —	CF ₃	2	291	M—R ¹⁺	242	[8]
ClCH ₂ —	CF ₃	0	427	M—R ¹⁺	378	[8]
MeCHCl—	CF ₃	2	305	M—R ¹⁺	242	[8]
MeCHCl—	CF ₃	1	373	M—R ¹⁺	310	[8]
Cl(CH ₂) ₄ —	CF ₃	0	469	M—R ¹⁺	378	[8]
CF ₃ (CH ₂) ₂ —	CF ₃	2	339	M—R ¹⁺	242	[8]

Experimentelle Bedingungen:

Gerät	Elektronen- energie, V _e	Emissions- strom, I _e	Temperatur der Ionenquelle, T _{iq}	Proben- einlaß	Lite- ratur
MX-1303	50 eV	1,5 mA	423K	direkt	[8]
MX-1303	50 eV	0,75 mA	423K	direkt	[6]
AEI MS-50	70 eV	—	423K	direkt	[5]

^akeine eindeutigen Angaben

^bberechnet auf ³⁵Cl

CH₂-Gruppe in den Me-substituierten Silatrane größer ist als die der OCH₂CH₂-Gruppe (Tab. III).

Es ist charakteristisch für die Spektren der von uns untersuchten, und in der Literatur veröffentlichten Verbindungen daß sie verhältnismäßig wenig intensive Peaks aufweisen. Dementsprechend entstehen durch die Fragmentierung des M—R¹⁺ = m/z: 174 Ions überwiegend Ionen geringer Intensität (Abb. 8).

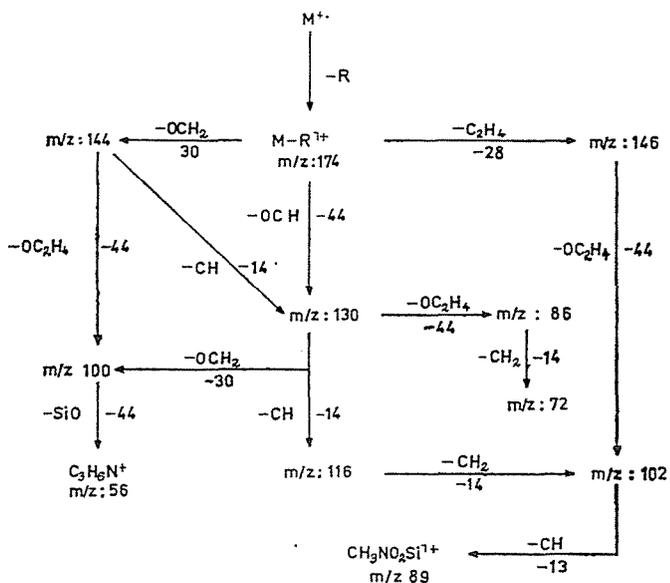


Abb. 8. Fragmentierung des Silatran-Skeletts [6]

Tabelle IV

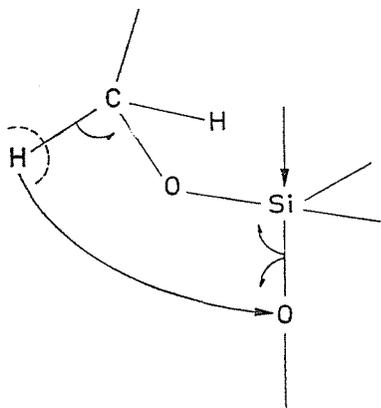
Ergebnisse der hochauflösenden Messung einiger Peaks

Verbin- dung N°	Ionenmasse		Ion
	gemessen	berechnet	
1	189,0815	189,0821	M ⁺
	174,0588	174,0586	M-R] ⁺
	158,0639	158,0637	M-CH ₃ O] ⁺
	146,0641	146,0637	M-C ₂ H ₃ O] ⁺
	130,0325	130,0324	174-C ₂ H ₄ O] ⁺
	116,0523	116,0531	146-CH ₂ O] ⁺
2	118,0864	118,0868	C ₅ H ₁₂ NO ₂] ⁺
	44,9794	44,9797	SiOH] ⁺
5	301,0567	301,0537	M ⁺
	128,0043	128,0029	ClC ₆ H ₄ OH] ⁺ (³⁵ Cl)
	129,9997	129,9999	ClC ₆ H ₄ OH] ⁺ (³⁷ Cl)
	130,0298	130,0324	Si(C ₂ H ₄ O) ₂ N] ⁺
6	312,0799	312,0778	M ⁺
	139,0253	139,0269	O ₂ NC ₆ H ₄ OH] ⁺
	109,0325	109,0290	OC ₆ H ₄ OH] ⁺

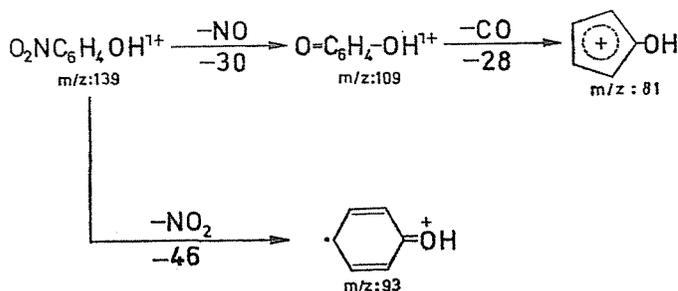
Die Fragmentierung der OCH_2 -, OC_2H_4 -, OC_2H_3 -, C_2H_4 -Gruppen ist dafür sehr charakteristisch [6].

Der andere Fragmentierungsverlauf geht von dem Silatran-Skelett aus (die Bindung bleibt also zwischen den Carbon- bzw. Sauerstoffatomen der Substituenten und des Siliziums unverändert), und die Peaks haben nur eine geringe Intensität ($<5\%$).

Ein interessanter Umlagerungsprozeß kann bei den Verbindungen 5 und 6 beobachtet werden. Intensive Peaks werden in den Spektren dieser Verbindungen bei den Massenzahlen m/z : 139, $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}^{1+}$ (71%, N° 6); m/z : 128 (130), $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}^{1+}$ (10%, N° 5) gefunden (vgl. auch Massendaten der hochauflösenden Messungen in Tab. IV). Die Bildung der hier erwähnten Ionen ist nur möglich, wenn sich ein Wasserstoffatom einer CH_2 -Gruppe des Silatran-Skeletts umlagert; s. Schema:



Dieselbe Wasserstoffumlagerung kann bei den Verbindungen 3 und 4 beobachtet werden: m/z : 46, EtOH^{1+} bzw. m/z : 94 PhOH^{1+} , jedoch ist die Intensität der gegebenen Peaks geringer, sie beträgt $<1\%$ bzw. 7% . Im Spektrum der Verbindung 6 ist die weitere Fragmentierung des m/z : 139 Ions zu finden, sie verläuft wie die gewöhnliche Fragmentierung aromatischer Nitroverbindungen:



In allen Spektren konnten auch doppelgeladene Ionen nachgewiesen werden. Während die M^{2+} -Peaks eine Intensität von höchstens 0,5% erreichten, wiesen die anderen doppelgeladenen Ionen eine Intensität von einigen Prozenten auf. So hat bei der Verbindung N° 1 der Peak 129^{2+} eine Intensität von $\sim 4\%$. Im Spektrum dieser Verbindung sind außerdem noch die Ionen 173^{2+} , 159^{2+} , 145^{2+} , 115^{2+} zu finden. Dies bedeutet im Falle des 173^{2+} Ions, daß sich ein Wasserstoffatom aus dem Silatran-Skelett auf eine Me-Gruppe umlagert, erst danach folgt die Spaltung der Si—C-Bindung. Hierbei entsteht ein CH_3 -Fragment und das doppelgeladene Ion, 173^{2+} . Wenn man den guten sphärischen Aufbau des Silatran-Skelett in Betracht zieht (Abb. 9) sollte dieses Ion verhältnismäßig stabil sein.

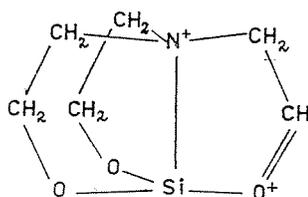


Abb. 9. Struktur des 173^{2+} -Ions

*

Herrn Dr. H. KROSCWITZ sind wir für Diskussion und Überprüfung des Manuskriptes zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

6 Silatranderivate wurden massenspektroskopisch untersucht. Der Basispeak ist, ausgenommen das Me-Derivat, m/z : 174, das »Silatranyl«-Ion. Daraus folgt, daß die Si—R-Bindung relativ schwach ist. Bei den Derivaten $pClC_6H_4O-$ und $pO_2NC_6H_4O-$ wurden intensive, bei den anderen schwächere, durch die Umlagerung des Wasserstoffes entstandene ROH^{1+} -Ionen detektiert. In allen Spektren waren auch doppelgeladenen Ionen zu beobachten.

Literatur

1. WORONKOW, M. G.—DYAKOW, W. M.: Silatran. Izd. Nauka, Nowosibirsk (1978), p. 87.
2. MÜLLER, R.—FREY, H. J.: Z. anorg. allg. Chem. **368**, 113 (1969).
3. ZELDIN, M.—OCHS, J.: J. Organometal. Chem. **86**, 369 (1975).
4. WORONKOW, M. G.—VITKOVSKII, V. YU.—BARYSHOK, V. P.: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **1979**, 626.
5. MAZHEIKA, I. B.—GAUHMANN, A. P.—YANKOVSKA, I. S.—ZELCANS, G. I.—SOLOMENNKOVA, I. I.—LUKEVIC, E.: Zh. Obsch. Khim. **48**, 2722 (1978).
6. WORONKOW, M. G.—YEMELYANOW, I. S.—VITKOVSKII, V. YU.—KAPRANOVA, L. V.—DYAKOW, W. M.—BARYSHOK, V. P.: Zh. Obsch. Khim. **47**, 382 (1977).
7. HENCSEI, P.—ZSOMBOK, GY.—BIHÁTSI, L.—NAGY, J.: Periodica Polytechn. **23**, 185 (1979).
8. WORONKOW, M. G.—BARYSHOK, V. P.—TANDURA, S. N.—VITKOVSKII, V. YU.—DYAKOW, W. M.—PESTUNOVICH, V. A.: Zh. Obsch. Khim. **48**, 2238 (1978).

Tibor MÜLLER	}	H-1521, Budapest
Pál HENCSEI		
László BIHÁTSI		