

SILAETHENE

XII *. MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MONOSILACYCLOBUTANEN

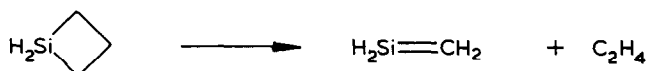
N. AUNER, M. BINNEWIES und J. GROBE*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstrasse 36,
D-4400 Münster/Westf. (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Juli 1984)

Summary

Mass spectra of monosilacyclobutanes $\text{H}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (1), $\text{Me}(\text{H})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2), $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (3), $(\text{CD}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (4), $\text{Me}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (5), $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (6), $\text{F}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (7), $\text{H}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (8), $\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (9) and $\text{Cl}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (10) have been recorded using ionization potentials between 70 and 15 eV. Appearance potentials (AP) were deduced for the M^+ , $(M^+ - 28)$ and $(M^+ - 15)$ fragments, and the enthalpy of dissociation for the process



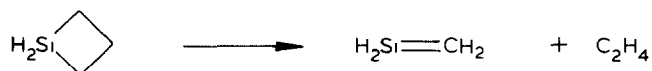
has been calculated from a thermochemical cycle ($49.6 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$; $207.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). The energy differences $\Delta_1 = AP(M^+ - 28) - AP(M^+)$ for the elimination of C_2H_4 from the parent ions $[\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ increase with increasing ionization potential of the substituents R^1 and R^2 . The elimination of CH_3 from parent ions without methyl substituents is obviously a low-energy fragmentation route as indicated by the fairly low values for $\Delta_2 = AP(M^+ - 15) - AP(M^+)$.

Zusammenfassung

Die Massenspektren der Monosilacyclobutane $\text{H}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (1), $\text{Me}(\text{H})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2), $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (3), $(\text{CD}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (4), $\text{Me}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (5), $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (6), $\text{F}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (7),

* Mitteilung XI: siehe Lit. 1.

$\text{H}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**8**), $\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**9**) und $\text{Cl}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**10**) wurden mit Ionisierungspotentialen zwischen 70 und 15 eV registriert. Für die Ionen M^+ , $(M^+ - 28)$ und $(M^+ - 15)$ werden die Auftrittspotentiale (AP) bestimmt und die Dissoziationsenthalpie der Reaktion



aus einem Kreisprozess berechnet ($49.6 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $207.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Energiedifferenzen $\Delta_1 = AP(M^+ - 28) - AP(M^+)$ für die Eliminierung von C_2H_4 aus den Mutterionen $[\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ nehmen mit steigendem Ionisationspotential der Substituenten R^1 und R^2 zu. Die Abspaltung von CH_3 aus Mutterionen ohne Methylgruppen ist offensichtlich ein energiegünstiger Fragmentierungsweg, wie aus den relativ niedrigen Werten für $\Delta_2 = AP(M^+ - 15) - AP(M^+)$ hervorgeht.

Einleitung

Im Rahmen einer systematischen massenspektrometrischen Untersuchung der Pyrolyse von Silacyclobutanen haben wir uns mit dem Fragmentierungsverhalten dieser Verbindungen bei der Ionisierung durch Elektronenstoß beschäftigt.

Die Fragmentierung der Silacyclobutane führt nach eigenen Untersuchungen und Literaturangaben [2–6] zu den gleichen Bruchstückionen, wie sie auch bei der Elektronenstoß-Ionisation der Pyrolyseprodukte auftreten. Im Hinblick auf die Bildung von Silaethenen ist dabei die Abspaltung von Ethen aus den genannten Molekülen bzw. aus den durch Elektronenstoß gebildeten Molekülionen von besonderem Interesse. Um zu entscheiden, ob im Massenspektrum beobachtete Ionen aus thermisch erzeugten Vorstufen oder durch Fragmentierung von Mutterionen entstanden sind, ist eine möglichst genaue Kenntnis der energetischen Verhältnisse bei der Ionisierung und Fragmentierung erforderlich. Diesem Ziel dienen Untersuchungen des Pyrolyseverhaltens einiger Monosilacyclobutane mit einer früher entwickelten und für diese Untersuchungen modifizierten Messanordnung [7]; die Pyrolyse erfolgt innerhalb des Massenspektrometers unmittelbar vor der Eintrittsöffnung der Ionenquelle. Ausserdem erlaubt die Apparatur die Umsetzung der Pyrolyseprodukte mit Abfangreagenzien [8]. Wir berichten hier über das Fragmentierungsverhalten von Monosilacyclobutanen.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Extranuclear Laboratories durchgeführt. Die Proben werden nach Reduzierung des Druckes durch ein Feinstdosierventil eingebracht und durchströmen ein etwa 150 mm langes Quarzrohr von 3 mm Innendurchmesser, das ca. 5 cm vor der Ionenquelle endet. Das Rohr kann durch einen Ofen auf Temperaturen bis ca. 1300°C aufgeheizt werden. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß. Die Ionisierungsausbeutekurven wurden mit einem X-Y-Schreiber registriert und nach dem üblichen Verfahren [9] der linearen Extrapolation unter Verwendung einer durch Ionisierung von Argon geeichten Energieskala ausgewertet.

TABELLE 1

ELEKTRONENSTOSSFRAGMENTIERUNG DER MONOSILACYCLOBUTANE 1-10 SOWIE AUFTRITTPOTENTIALE (*AP*) EINIGER WICHTIGER IONEN

Verb.- Nr.	<i>m/e</i>	Rel. Intensität bei			<i>AP</i> (eV)	
		70 eV	25 eV	15 eV		
1	39	103	29	–		
	41	113	68	27		
	42	195	110	129		
	43	381	265	75		
	44	1000	1000	1000	11.1	
	45	170	159	82		
	55	67	44	12		
	70	205	228	358	10.1	
	71	154	169	234	10.5	
	72 (<i>M</i> ⁺)	395	442	1156	9.3	
2	43	647	364	38		
	44	149	106	46		
	45	280	195	38		
	58	1000	1000	1000	10.2	
	71	55	48	35		
		86 (<i>M</i> ⁺)	201	200	355	8.2
3	41	161	96	–		
	42	165	87	132		
	43	349	79	–		
	44	434	279	20		
	59	187	140	50		
	72	1000	1000	1000	10.1	
	85	59	57	53	9.9	
		100 (<i>M</i> ⁺)	182	176	342	8.0
4	46	768	143	11		
	47	395	190	19		
	48	423	195	15		
	65	225	139	56		
	78	1000	1000	1000	10.0	
	88	34	35	38	9.7	
	91	16	15	24	8.8	
		106 (<i>M</i> ⁺)	89	142	206	7.9
5	41	73	32	–		
	42	75	25	31		
	43	127	38	–		
	63 ^a	575	285	–		
	92 ^a	1000	1000	1000	10.9	
	105 ^a	88	116	109	9.7	
		120 ^a (<i>M</i> ⁺)	231	256	594	8.5
6	39	169	30	–		
	41	134	84	15		
	42	137	96	73		
	63 ^a	435	103	–		
	112 ^a	1000	1000	1000	11.7	
	125 ^a	116	126	278	10.1	
		140 ^a (<i>M</i> ⁺)	183	188	590	9.0

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verb.- Nr.	m/e	Rel. Intensität bei			AP (eV)
		70 eV	25 eV	15 eV	
7	39	305	42	–	
	41	320	170	22	
	42	1000	1000	1000	
	47	345	66	–	
	80	617	440	171	12.8
	89	70	33	–	14.3
	93	102	83	68	10.9
	108 (M^+)	266	256	460	10.0
8	39	300	50	–	
	41	369	179	43	
	42	187	76	45	
	43	549	272	56	
	44	356	200	86	12.2
	45	491	323	108	12.3
	55	133	73	25	
	58	1000	1000	1000	9.8
	71	98	91	75	10.4
	73	105	98	91	
	84	24	23	34	8.2
9	43	328	45	–	
	44	380	262	26	
	45	203	100	~ 9	
	59	313	252	107	
	72	1000	1000	1000	12.3
	86	211	291	442	9.4
	99	31	39	38	10.4
	114 (M^+)	73	85	166	8.6
10	41	480	209	90	
	56	216	233	197	
	63 ^a	448	–	–	
	112 ^a	1000	889	392	12.2
	113 ^a	762	1000	1000	10.1
	126 ^a	256	328	301	10.4
	139 ^a	32	34	26	11.0
	154 ^a (M^+)	78	119	213	8.7

^a Intensitätswerte wurden bezüglich der Isotopenhäufigkeit von ³⁵Cl korrigiert.

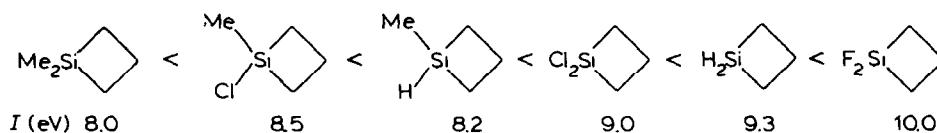
Die eingesetzten Silacyclobutane wurden nach früher beschriebenen Verfahren dargestellt und spektroskopisch charakterisiert [10].

Messungen und Messergebnisse

Die Massenspektren der Verbindungen **1** bis **10** wurden bei 70, 25 und 15 eV registriert; für einige Ionen wurden die Auftrittspotentiale gemessen. Die Daten sind in Tab. 1 wiedergegeben, wobei die Intensitäten jeweils auf den Peak höchster Intensität ($I_{\max} = 1000$) bezogen sind. Bei den Cl-haltigen Fragmentionen sind die Intensitätsangaben auf der Basis der Isotopenhäufigkeit korrigiert.

Diskussion der Ergebnisse

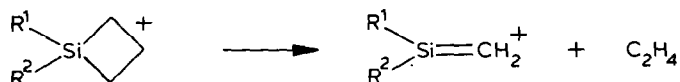
Die Fragmentierung der untersuchten Monosilacyclobutane ist generell durch die Abspaltung von Ethen aus dem Mutterion bestimmt. Die positive Ladung verbleibt bei dem siliciumhaltigen Fragment, das als intensitätsstarker ($M^+ - 28$)-Peak bei allen Verbindungen beobachtet wird. Die weitere Fragmentierung dieses Ions ist für die vorliegende Diskussion nur von untergeordnetem Interesse. Betrachtet werden die energetischen Verhältnisse bei der Ionisierung der Silacyclobutane und bei der Abspaltung von C_2H_4 ($M^+ - 28$) bzw. CH_3 ($M^+ - 15$) aus den Mutterionen. Bei den in 2-Position methylysubstituierten Ringen wird ausserdem die Eliminierung von C_3H_6 ($M^+ - C_3H_6$) berücksichtigt. Bei den in 2-Position nicht substituierten Monosilacyclobutanen erwartet man auf Grund empirischer Regeln, dass die Ionisierungsenergien der Verbindungen von denen der Substituenten abhängig sind, und zwar sollten die Werte mit steigender Ionisierungsenergie der Substituenten ansteigen. Die erwartete Abfolge



steht mit den experimentell bestimmten Werten in Einklang.

Von besonderem Interesse sind die energetischen Verhältnisse bei der Abspaltung eines Ethenmoleküls aus den verschiedenen Molekülionen. Tabelle 2 gibt die Auftrittspotentiale für M^+ , ($M^+ - 28$) und ($M^+ - 15$) sowie die daraus ermittelten Energiedifferenzen Δ_1 bzw. Δ_2 wieder.

Die Differenz $\Delta_1 = AP(M^+ - 28) - AP(M^+)$ entspricht der Energie, die für die Reaktion



aufzuwenden ist. Die Δ_1 -Werte der Tab. 2 zeigen eine deutliche Abhängigkeit von


TABELLE 2

AUFTRITTS- POTENTIALE (AP) DER IONEN M^+ , ($M^+ - 28$) UND ($M^+ - 15$) SOWIE ENERGIEDIFFERENZEN $\Delta_1 = AP(M^+ - 28) - AP(M^+)$ UND $\Delta_2 = AP(M^+ - 15) - AP(M^+)$ IN eV

Verbindung Nr.	$AP(M^+)$	$AP(M^+ - 28)$	$AP(M^+ - 15)$	Δ_1	Δ_2
1	9.3	11.1	–	1.8	
2	8.2	10.2	10.7	2.0	2.5
3	8.0	10.1	9.9	2.1	1.9
4	7.9	10.0	8.8	2.1	0.9
5	8.5	10.9	9.7	2.4	1.2
6	9.0	11.7	10.1	2.7	1.1
7	10.0	12.8	10.9	2.8	0.9
8	8.2	9.8	10.4	1.6	2.2
9	8.6	9.4	10.4	0.8	1.8
10	8.7	10.4	11.0	1.7	2.3

den Substituenten am Si-Atom. So erfordert die Ethenabspaltung aus den Molekülonen zunehmend mehr Energie, wenn Wasserstoff durch CH_3 , Cl und F ersetzt wird. Die gemischt substituierten Verbindungen ordnen sich in diese Reihe ein.

Die gemessenen Daten lassen sich Energieumsätzen in einem Kreisprozess zuordnen und ermöglichen die Bestimmung der Dissoziationsenergie des Silacyclobutans in Silaethen und Ethen, wenn die Ionisierungsenergie des jeweiligen Silaethens bekannt ist (Schema 1). So ergibt sich für die Dissoziation des

Grundkörpers H_2Si  mit der von Bock und Mitarbeitern [11] berechneten

Ionisierungsenergie für $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ von 8.95 eV und mit unserem Wert von 11.1 eV für das Auftrittspotential von $(M^+ - 28)$:

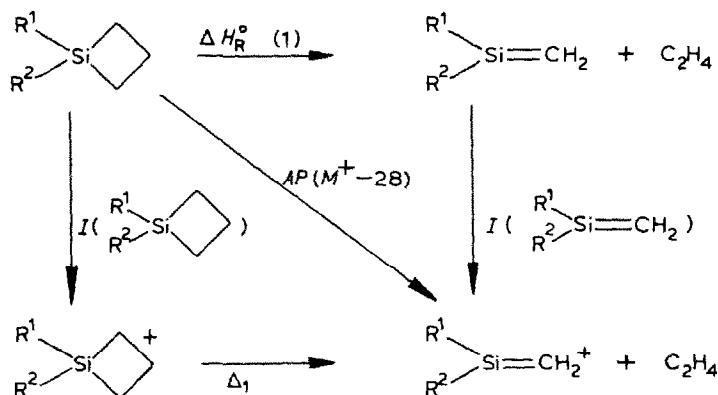
$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 2.15 \text{ eV} = 49.6 \text{ kcal mol}^{-1} \\ (207.4 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Dieser Enthalpiewert ist sicher nur als Richtwert anzusehen und auf Grund der Ungenauigkeiten der Auftrittspotentiale und Ionisierungsenergien mit einem Fehler von $\pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ behaftet. Er stimmt überraschend gut mit der nach Walsh [12] aus Bindungsenergien berechneten Reaktionsenthalpie überein:

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = D(\text{C}-\text{C}) + D(\text{Si}-\text{C}) - E(\text{Ring}) - E_{\pi}(\text{C}=\text{C}) - E_{\pi}(\text{Si}=\text{C}) \\ = 85 \quad + 88 \quad - 20 \quad - 59 \quad - 41$$

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 53 \text{ kcal mol}^{-1} (221.5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Verwendet man die von Kubaschewski [13] angegebenen empirischen Formeln zur Berechnung der Entropie von Gasen, so resultiert für die Reaktion (1) des Kreisprozesses eine Entropieänderung $\Delta S_{\text{R}}^{\circ} = 40.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($169.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Für einen realistischen Gesamtdruck von 10^{-3} bar im Pyrolyserohr ist dann im Fall des Silacyclobutans eine Zersetzungstemperatur von etwa 1000 K zu erwarten, ein Wert, der mit den Experimenten in Einklang steht. Aussagen über



SCHEMA 1

thermodynamisch begünstigte Folgereaktionen der gebildeten Silaethene lassen sich aus dieser energetischen Behandlung der Thermolyse von Silacyclobutanen selbstverständlich nicht ableiten.

Bei den in Position 2 substituierten Silacyclobutanen sind zwei primäre Fragmentierungsschritte (a) und (b) in Betracht zu ziehen (Schema 2).

Energetisch sollten beide Wege etwa gleichwertig sein. Die Messung der Auftrittspotentiale von $\text{H}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{Cl}_2\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ ergibt jedoch, dass die AP -Werte für $(M^+ - \text{C}_3\text{H}_6)$ mit jeweils 12.2 eV deutlich über denen der $(M^+ - \text{C}_2\text{H}_4)$ -Fragmente (9.8 bzw. 10.4 eV) liegen. Daraus ist zu folgern, dass

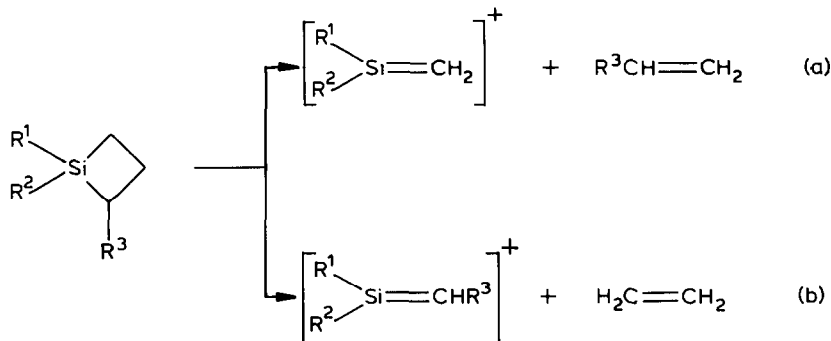
$\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{Si}=\text{CH}_2^+ \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{matrix}$ erst in einem zweiten Fragmentierungsschritt aus $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_3^+ \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{matrix}$ durch Abspaltung einer Methylengruppe gebildet wird.

Tabelle 2 enthält ausser den Auftrittspotentialen der $(M^+ - \text{C}_2\text{H}_4)$ -Fragmente die Daten für die $(M^+ - \text{CH}_3)$ -Peaks. Es überrascht, dass die Abspaltung einer Methylgruppe aus solchen Mutterionen besonders leicht erfolgt, die am Si negative Substituenten wie Cl oder F, aber keine CH_3 -Gruppen tragen. Ursprung des CH_3 -Fragments aus dem Mutterion kann hier nur die C_3 -Kette des Silacyclobutanringes sein. Um diesen Abbaumechanismus auch für das 1,1-Dimethylderivat zu bestätigen, wurde die Fragmentierung der Perdeuteromethyl-analogen Verbindung untersucht. Hier werden erwartungsgemäss die Bruchstückionen $(M^+ - 18)$ für die Abspaltung von CD_3 vom Si und $(M^+ - 15)$ für die Eliminierung von CH_3 aus der C_3 -Einheit des Ringes nachgewiesen. Als Werte für

$$\Delta_2 = AP(M^+ - 15) - AP(M^+) \text{ und}$$

$$\Delta'_2 = AP(M^+ - 18) - AP(M^+)$$

werden in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Differenzen der übrigen Verbindungen $\Delta_2 = 0.9$ eV und $\Delta'_2 = 1.6$ eV registriert. Daraus ist zu folgern, dass der Δ_2 -Wert in Tabelle 2 für $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ mit 1.9 eV praktisch ausschliesslich durch die Si-Me-Spaltung bestimmt ist. Bei der Verbindung $\text{H}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ist die Abspaltung von CH_3 gegenüber der Eliminierung von C_2H_4 energetisch offensichtlich so ungünstig, dass ein $(M^+ - 15)$ -Fragment nicht mehr beobachtet wird. Die Tatsache, dass Δ_2 für die CH_3 -Abspaltung aus dem Ring



SCHEMA 2

kleiner ist als für die Abspaltung von Methylsubstituenten, spricht für eine günstige Stabilisierungsmöglichkeit des Ions $[X_2Si(CH)CH_2]^+$ (Sila- π -allyl $^+$?). Eine Deutung dieses Befundes ist ohne exakte Kenntnis der Struktur des Fragmentes nicht möglich.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Bayer AG und Wacker AG für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 N. Auner und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem., 490 (1982) 38.
- 2 V.Y. Orlov, L.E. Guseľ'nikov, N.S. Nametkin und R.L. Ushakova, Org. Mass. Spectr., 6 (1972) 309.
- 3 P. Jutzi und P. Langer, J. Organomet. Chem., 139 (1977) 11.
- 4 N. Auner und J. Grobe, J. Organomet. Chem., 197 (1980) 13.
- 5 N. Auner und J. Grobe, J. Organomet. Chem., 222 (1981) 33.
- 6 C.S. Cundy, M.F. Lappert und T.R. Spalding, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 558.
- 7 M. Binnewies, Z. Anorg. Allg. Chem., 435 (1977) 156.
- 8 N. Auner, M. Binnewies und J. Grobe, unveröffentlicht.
- 9 R.E. Honig, J. Chem. Phys., 16 (1948) 105.
- 10 N. Auner und J. Grobe, J. Organomet. Chem., 188 (1980) 25.
- 11 P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier und G. Mihm, Angew. Chem., 93 (1981) 616; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 598.
- 12 R. Walsh, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 246 sowie persönl. Mitteilung.
- 13 O. Kubaschewski, E.L. Evans und C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 4. Ed., Oxford, 1967.