

## ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DE QUATRE CYCLODI-SILAZANES

C. LAGEOT et J. C. MAIRE

*Laboratoire des Organométalliques, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13 Marseille (13<sup>e</sup>) (France)*

(Reçu le 30 octobre 1971)

### SUMMARY

The mass spectra of four cyclodisilazanes have been recorded. No general fragmentation or rearrangement mechanism is observed. The nature of the substituents linked on the ring is the determining factor.

### RÉSUMÉ

Les spectres de masse de quatre cyclodisilazanes ont été étudiés. Aucun mécanisme commun important de fragmentation ou de réarrangement n'a pu être mis en évidence. La nature des substituants greffés sur le cycle semble donc être le facteur essentiel.

### INTRODUCTION

Le bombardement électronique de composés hétérocycliques met en jeu des mécanismes faisant apparaître le rôle primordial du cycle. Nous voulions savoir d'une part s'il en était de même avec les cyclodisilazanes (composés (I) à (IV) Tableau 1). D'autre part, il nous intéressait d'estimer l'importance qui devrait être attribuée aux ions, contenant une double liaison adjacente au silicium, formés lors de l'impact électronique. Jusqu'à ce jour, de brèves études ont été consacrées aux cyclodisilazanes; la première en date<sup>1</sup> mettait en évidence le départ de groupements méthyles dans le spectre du 1,3-bis(diméthylchlorosilyl)tétraméthylcyclodisilazane, la seconde<sup>2</sup> montrait de même le départ des substituants greffés sur l'atome de silicium comme l'indique le schéma suivant :

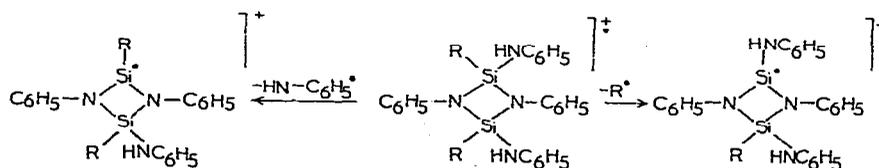
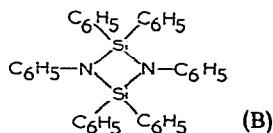
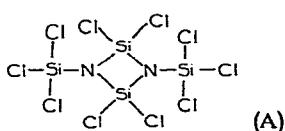


TABLEAU I  
CYCLODISILAZANES ÉTUDIÉS

	R	R'
(I)-(IV)		
(I)	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(II)	-CH <sub>3</sub>	-Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
(III)	-HNCH <sub>3</sub>	-Si(HNCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
(IV)	-OCH <sub>3</sub>	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

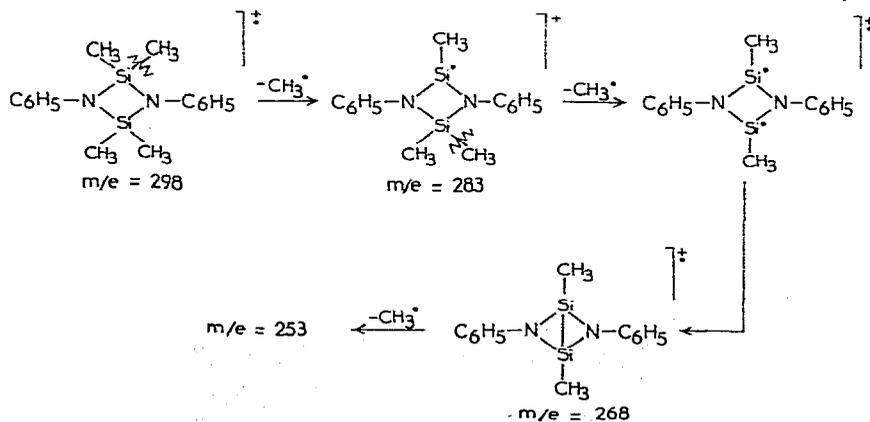
Tous les spectres ont été pris à l'aide d'un appareil à double focalisation AEI MS9 dans les conditions suivantes : énergie d'ionisation, 70 eV ; introduction, directe ; température source, 200°. Malgré toutes les précautions, le composé (A) s'est révélé trop hydrolysable pour pouvoir être étudié et le produit (B) s'est polymérisé dans les conditions de l'expérience.



### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### Composé (I)

L'importance du pic à la masse 298 dénote, contrairement à ce qui a été observé, pour les silacyclopentanes<sup>3</sup> une stabilité certaine de l'ion moléculaire. La stabilité de ces ions doit être due à l'effet inductif des groupements méthyles que renforce peut être une interaction  $p_{\pi}-d_{\pi}$  entre les atomes de silicium et d'azote<sup>4</sup>. Deux pics métastables ont été relevés :  $M^+ \rightarrow (M-CH_3)^+ \rightarrow (M-2CH_3)^+$ .



Cette perte de groupements alkyles se retrouve aussi pour les cyclotrisilazanes et 1,3,5-trialkylborazines<sup>5</sup> soumis à l'impact électronique. Pour le rapport  $m/e$  149, il y a deux possibilités : nous pouvons être en présence d'un ion contenant une double

TABLEAU 2

## SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ (I)

$m/e$	$I$ (%)	$m/e$	$I$ (%)	$m/e$	$I$ (%)
301	1.9	123	7.2	82	2.9
300	13.4	122	5.8	78	3.7
299	36.7	121	5.6	77	9.6
298	93	120	7.5	75	5.4
297	2	119	14.2	74	7.7
286	1.7	118	3.8	73	23.1
285	12.9	111	3.6	72	3.1
284	25	110	3.4	71	5.2
283	100	109	3.5	70	9.9
268	1	108	2.3	69	7.4
254	1.2	107	3.7	60	3.8
253	5.2	106	3.8	59	21.1
225	3.3	105	3.9	58	15.4
194	1.1	104	2.7	57	7.2
193	1.7	101	3.8	56	7.6
192	1.6	100	13.4	55	7
191	1.7	99	1.9	54	5.7
150	3.8	96	2.5	52	1.9
149.5	3.9	95	5.7	51	4
149	21	94	3.8	45	12.8
148	4.8	93	13.3	44	3.8
147	4.1	92	3.7	43	48.1
137	7.7	91	9.1	42	3.7
127	5.8	86	4.4	41	7.7
126	7.6	85	5	40	19.2
125	5.7	84	12.5	39	7.7
124	4	83	5.8		

TABLEAU 3

## SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ (II)

$m/e$	$I$ (%)	$m/e$	$I$ (%)	$m/e$	$I$ (%)
540	1.8	445	1.2	199	1.8
539	3.6	444	2.4	198	5.4
538	6.7	369	1.8	197	1.8
525	2.4	368	4.1	193	1.3
524	9	259	3.1	192	4.5
523	27.9	256.5	2.4	177	2.7
522	54.5	256	6.8	176	5.4
521	100	255.5	10.8	136	2.5
461	0.9	255	20.7	135	12.5
460	1.6	225	1.8	78	1.8
459	2.7	224	3.1	77	5.4

TABLEAU 4

## SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ (III)

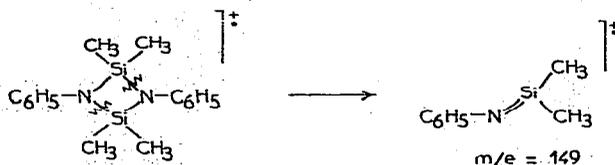
<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)
442	3	347	33	261	3.9
441	17	346	15.2	260	1.1
440	34.1	322	2	259	2
439	93	321	1.5	234	3.1
385	1	320	3.5	233	1.9
384	3	319	4.5	232	2.9
382	4.5	318	3	205	3
381	3.5	317	2	204	1
380	13.1	316	1.5	203	3.2
379	21	315	4	57	3
378	41.2	292	1.4	56	1
377	5	291	1.1	55	4.2
365	3.5	290	4.2	44	3
350	4	277	1.8	43	6.3
349	12.2	276	3	42	8.4
348	21.3	263	2.1	41	5
		262	3.1	31	100

TABLEAU 5

## SPECTRE DE MASSE DU COMPOSÉ (IV)

<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)	<i>m/e</i>	<i>I</i> (%)
452	1.2	228	2.5	152	6.3
451	2.5	227	7.4	151	2.5
450	8.7	226	11.1	132	2.4
355	5	225	13.7	123	1.3
354	10	214	2.5	122	2.5
353	43.7	200	2.4	121	22.5
352	43	199	1.8	120	2.5
351	100	198	1.9	97	3.7
350	46.3	197	2.5	96	5
320	6.3	196	7.5	91	8.7
274	3.8	195	5	90	6.2
257	5	194	3.5	78	2.4
244	4.8	166	2.5	45	2.5
232	5.1	165	3.2	44	3.8
231	3.7	164	3.7	36	2.4
230	10	153	1.2	31	90
229	3.1				

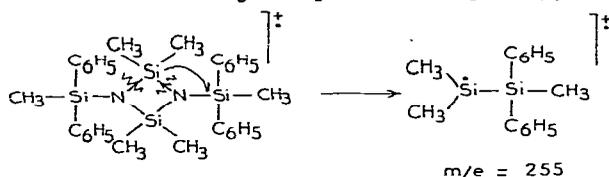
liaison silicium-azote résultant de la fragmentation du cycle en deux parties égales:



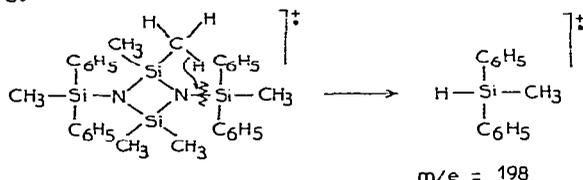


521. Il résulte de l'expulsion d'un radical méthyle suivi du départ de deux hydrogènes. Seules des deutérations adéquates pourraient permettre de savoir s'il s'agit d'un groupe méthyle, provenant du silicium du cycle ou du silicium latéral.

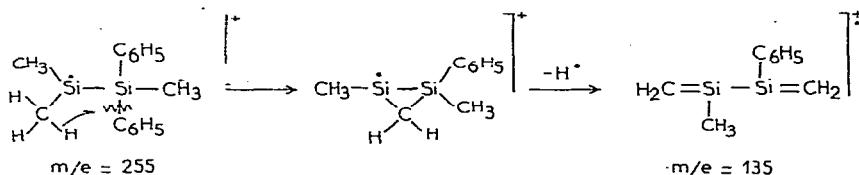
Un mécanisme déjà vu pour le composé (I) est à l'origine du pic  $m/e$  255.



Une rupture de la liaison azote-silicium exocyclique (plus courte que les liaisons endocycliques<sup>8</sup>) et d'une migration d'hydrogène donnent naissance au pic  $m/e$  198.

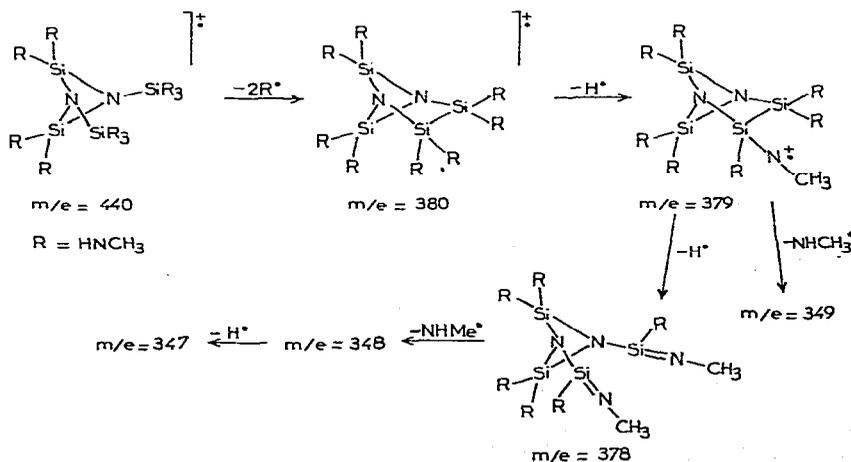


Plusieurs étapes sont nécessaires à la formation de l'ion  $m/e$  135 qui doit contenir sous la forme la plus stabilisée deux doubles liaisons carbone-silicium.



### Composé (III)

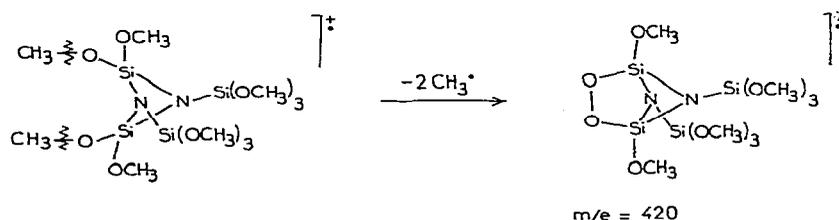
Le spectre de masse de ce composé se réduit à trois massifs de pics aux alentours de 440, 378 et 347. Nous notons un pic métastable correspondant à la transition  $M \rightarrow (M - 60)$  qui par un mécanisme synchrone peut conduire à l'ion  $m/e$  380:



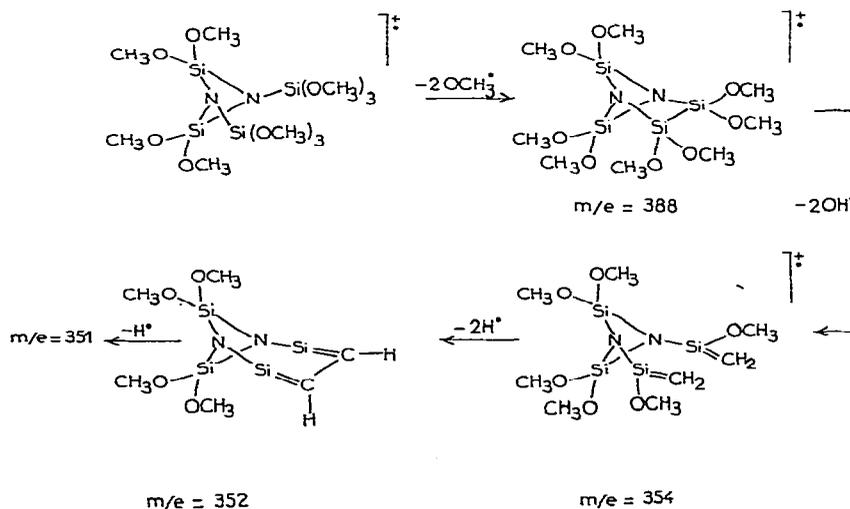
Enfin, un processus complexe donne naissance aux ions  $(\text{HSiN})^+$  et  $\text{Si}\equiv\text{N}$  que nous n'observons pas dans les spectres de masse des autres produits.

#### Composé (IV)

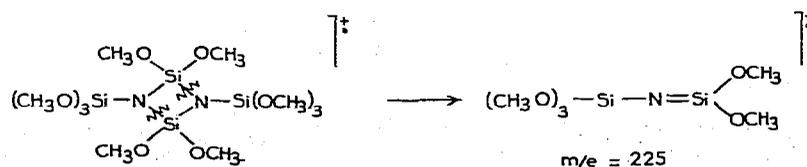
Le pic métastable  $M \rightarrow (M-30)$  prouve que le départ de deux radicaux méthyles se fait d'une manière synchrone. En l'absence de produits marqués, nous supposons que ce sont les atomes de silicium du cycle qui perdent ces méthyles.

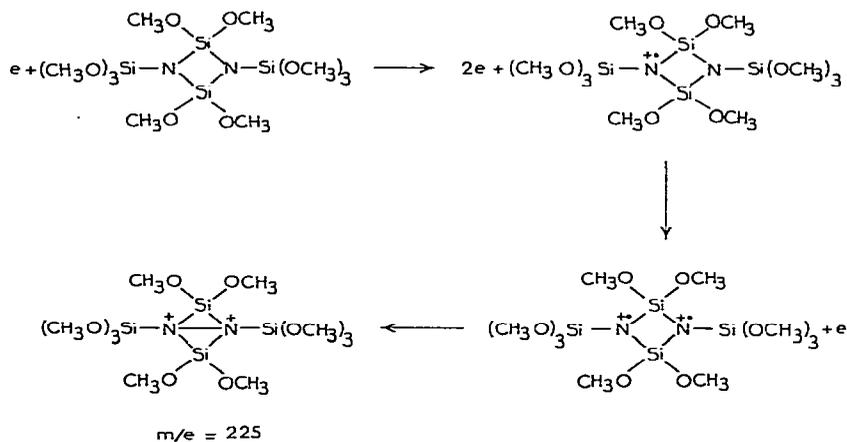


Un mécanisme semblable à celui vu pour le composé (III) conduit aux ions  $m/e$  354, 353, 352, 351 et 350.

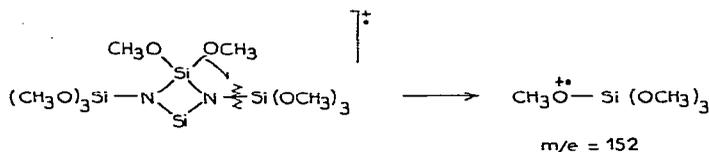


Pour l'ion  $m/e$  225, nous avons, comme pour le composé (I), deux origines possibles résumées dans le schéma suivant :





Une migration du radical méthoxy conduit à la formation de l'ion tétraméthoxysilane :



Enfin aux masses 121 et 91, nous avons affaire aux ions  $\text{Si}(\text{OMe})_3^+$  et  $\text{HSi}(\text{OMe})_2^+$ . Nous avons donc pu remarquer d'une part la bonne aptitude migratrice de certains groupements  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2, \text{OMe}]$ , et d'autre part, l'absence de mécanisme commun à tous ces dérivés, bien que les trois derniers composés aient un squelette commun important. C'est dire l'importance de la nature des substituants sur les spectres de masse de composés étudiés.

#### RÉMERCIEMENTS

Nous remercions vivement les Docteurs W. Fink et U. Wannagat pour nous avoir donné les cyclodisilazanes étudiés ci-dessus.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Silbiger, C. Lifshitz, J. Fuchs et A. Mandelbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4308.
- 2 G. Kannengiesser, F. Damm, A. Deluzarche et A. Maillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 891.
- 3 A. M. Duffield, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2920.
- 4 W. Fink, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1966) 760.
- 5 P. Powell, P. J. Sherwood et M. Stephens, *J. Chem. Soc. A*, 18 (1971) 2951.
- 6 R. A. Saunders et A. E. Williams, *Advances in Mass Spectrum*, Heyden, 1966, p. 696.
- 7 L. Kenneth et R. Wehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 14 (1968) 1073.
- 8 P. J. Weatley, *J. Chem. Soc. B*, (1962) 1721.

*J. Organometal. Chem.*, 37 (1972)