

Der massenspektrometrische Zerfall von Hexamethoxydisilan und Oktamethoxytrisilan

Von

F. Höfler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule in Graz,
Österreich

(Eingegangen am 27. Januar 1975)

The Mass Spectrometric Decomposition of Hexamethoxydisilane and Octamethoxytrisilane

The decomposition (70 eV, 17 eV) of $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$, $\text{Si}_2(\text{OCD}_3)_6$, and $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ by electron-impact is characterized by an initial loss of the radicals CH_3 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, and OCH_3 . For the disilanes, a typical pathway follows by successive loss of formaldehyde forming SiH -units; in the trisilane the main fragmentation path shows elimination of dimethoxy-silylene previous to CH_2O -abstraction. Fragmentation schemes are given, in part metastable supported.

Die Anwendung der Massenspektrometrie auf Systeme mit Si—Si-Bindungen beschränkte sich bis vor kurzem auf Disilane Si_2X_6 mit den Substituenten $\text{X} = \text{H}^{1-4}$, D^5 , F^6 , 7 , Cl^1 , CH_3^{8-10} , $\text{C}_2\text{H}_5^{11}$ und $\text{C}_6\text{H}_5^{12, 13}$, auf den Nachweis der Fluorverbindungen $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$ ($n = 2-16$)⁶ sowie auf Fragen der Ringgröße methyl-^{14, 15} und aryl-substituierter Cyclosilane¹⁵⁻¹⁷. Erst in den beiden letzten Jahren fanden, zum Teil in eigenen Untersuchungen, Tri-, Tetra- und Penta-silane vermehrte Aufmerksamkeit¹⁸⁻²². Es wurde ein Zerfallsschema für methylierte Ketten $\text{Si}_n(\text{CH}_3)_{2n+2}$ ($n = 2-5$)²³ formuliert, auch wurden weitere Disilane²⁴⁻²⁶ und Si-Ringsysteme^{27, 28} untersucht. Die vorliegende Arbeit berichtet über Grundzüge des Fragmentierungsverhaltens der für weitere Synthesen interessanten Methoxyverbindungen $\text{Si}_2(\text{OCH}_3)_6$ ²⁹ und $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$ ¹⁹.

Im Falle von Hexamethoxydisilan wurde zur Klärung von Zuordnungsproblemen auch das d_{18} -Derivat vermessen. Die Massenspektren dieser beiden Verbindungen sind für zwei verschiedene Elektronenenergien in Tab. 1 zusammengestellt; die Intensitätsangaben sind aus h_{18} - und d_{18} -Aufnahmen gemittelt, da die Intensitätsunterschiede

vergleichbarer Ionen klein sind und von den Aufnahmebedingungen her nicht ausgewertet werden konnten.

Wie in methoxylierten Monosilanen³⁰⁻³² tritt auch bei Hexamethoxydisilan das Molekülion nur mit sehr geringer Intensität auf. Der Ab-

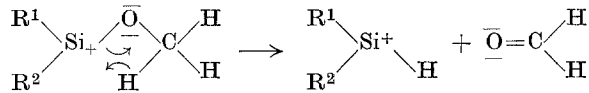
Tabelle 1. *Massenspektren von Si₂(OCH₃)₆ (H) und Si₂(OCD₃)₆ (D)*

Fragment *	m_H/e	m_D/e	%rel. Intens.	
			17 eV	70 eV
Si ₂ R ₆ ⁺	242	260	—	3
²⁸ Si ₂ (O)R ₅ ⁺	227	242	32	40
Si ₂ R ₅ ⁺	211	226	3	5
²⁸ Si ₂ H(O)R ₄ ⁺	197	210	100	100
Si ₂ H ₂ (O) ₂ R ₃ ⁺	183		9	6
Si ₂ HR ₄ ⁺	181	194	—	2
²⁸ Si ₂ H ₂ (O)R ₃ ⁺	167	178	20	75
Si ₂ (O)R ₃ ⁺	165	174	1	14
SiR ₄ ⁺	152	164	6	6
SiH(O) ₂ R ₂ ⁺	151	158	1	7
²⁸ Si ₂ H ₃ (O)R ₂ ⁺ , ²⁸ Si(O)R ₃ ⁺	137	146	4	23
Si ₂ H(O)R ₂ ⁺	135	142	—	9
²⁸ SiR ₃ ⁺	121	130	5	29
SiH(O)R ₂ ⁺	107	114	—	7
	105	110	—	5
²⁸ SiHR ₂ ⁺	91	98	—	42
SiR ₂ ⁺	90	96	—	9
SiH ₂ (O)R ⁺	77	82	—	4
SiH(O)R ⁺	76	80	—	2
SiH ₂ R ⁺	61	66	—	22
SiR ⁺	59	62	1	47
SiOH ⁺	45	46	—	4
SiH ⁺	29	30	—	9

* R = OCH₃.

bau erfolgt über zumindest drei primäre Spaltungsreaktionen, wobei die Abspaltung eines Methylradikals stark überwiegt. Wir nehmen an, daß sie mit einer Umlagerung einhergeht, so daß das entstehende Ion Si₂(O)R₅⁺ (R ist in dieser Abhandlung stets OCH₃) eine Disiloxan-Anordnung aufweist, die auch noch in einer Reihe weiterer Spaltungsprodukte erhalten bleibt. Besonders charakteristisch sind nun mehrere aufeinanderfolgende Abstraktionen von Formaldehyd aus Si—OCH₃-Gruppen, die ebenfalls durch metastabile Ionen gesichert sind (Schema 1).

Nach einem von *Dube*³⁰ formulierten Vierzentrenmechanismus findet hierbei eine Wasserstoffübertragung vom Kohlenstoff- zum Siliciumatom statt:



Man gelangt so zu den besonders stabilen Ionen $\text{Si}_2\text{H}(\text{O})\text{R}_4^+$ (m/e 197; Basepeak) und $\text{Si}_2\text{H}_2(\text{O})\text{R}_3^+$ (m/e 167). Aus letzterem und auch direkt aus $\text{Si}_2(\text{O})\text{R}_5^+$ bildet sich das Bruchstück $\text{Si}_2(\text{O})\text{R}_3^+$ (m/e 165), das, intakte Methoxygruppen vorausgesetzt, einen epoxidartigen SiSiO-Dreiring enthalten könnte. Bemerkenswerterweise tritt dieses Teilchen in den Massenspektren aller bisher untersuchten Methoxyoligosilane mit mittlerer bis hoher Intensität auf.

Ein zweiter Primärerfall des Moleküliions verläuft über die Spaltung der Si—Si-Bindung zu SiR_3 -Einheiten, ein dritter mit wesentlich geringerer Häufigkeit über die Abspaltung einer Methoxygruppe zu Si_2R_5^+ . Der Beitrag von Fragmenten mit einer Si—Si-Bindung zum Gesamtionenstrom beträgt nach unserer Zuordnung nur rund 5%. Die bei der Pyrolyse von Hexamethoxydisilan³³ an Hand der Folgeprodukte nachweisbare Bildung von Dimethoxysilylen findet im Massenspektrum keine Parallele. In ähnlicher Weise liefert das Fragmentierungsverhalten von Methyloligosilanen²³ keinen Hinweis auf eine Dimethylsilylenabspaltung aus den Molekülionen.

Der weitere Abbau der bisher erwähnten Ionen erfolgt vor allem durch Eliminierung von Formaldehyd, substituierten Silylen- und Silylradikalen, Wasserstoff und Methanol (Schema 1). Eine Abspaltung von Dimethyläther ist wahrscheinlich. Im Bereich unter 120 u können naturgemäß einige Massenzahlen durch mehrere Fragmente belegt sein; die in Tab. 1 getroffenen Zuordnungen sollen als Summenformeln aufgefaßt werden.

Im Massenspektrum von Oktamethoxytrisilan (Tab. 2) wird das Moleküliion gleichfalls nur als schwacher Peak aufgefunden, daneben ist $(M + 1)^+$ erkennbar. Die Primärschritte der Fragmentierung entsprechen in Art und Häufigkeit den beim Hexamethoxydisilan gefundenen. Auch hier dominiert die Eliminierung eines Methylradikals; sie führt zu $\text{Si}_3(\text{O})\text{R}_7^+$, in welchem über eine Umlagerungsreaktion die relativ stabile Atomfolge Si—O—Si—Si vorzuliegen scheint. Daneben erfolgt die durch metastabile Signale gesicherte Abspaltung einer SiR_3 -Gruppe sowie einer Methoxygruppe zu den Fragmenten Si_2R_5^+ bzw. Si_3R_7^+ . Durch Verlust von Dimethoxysilylen entsteht aus $\text{Si}_3(\text{O})\text{R}_7^+$ das Hauptbruchstück $\text{Si}_2(\text{O})\text{R}_5^+$. Weit weniger begünstigt ist eine von $\text{Si}_3(\text{O})\text{R}_7^+$ ausgehende sukzessive Formaldehyd-

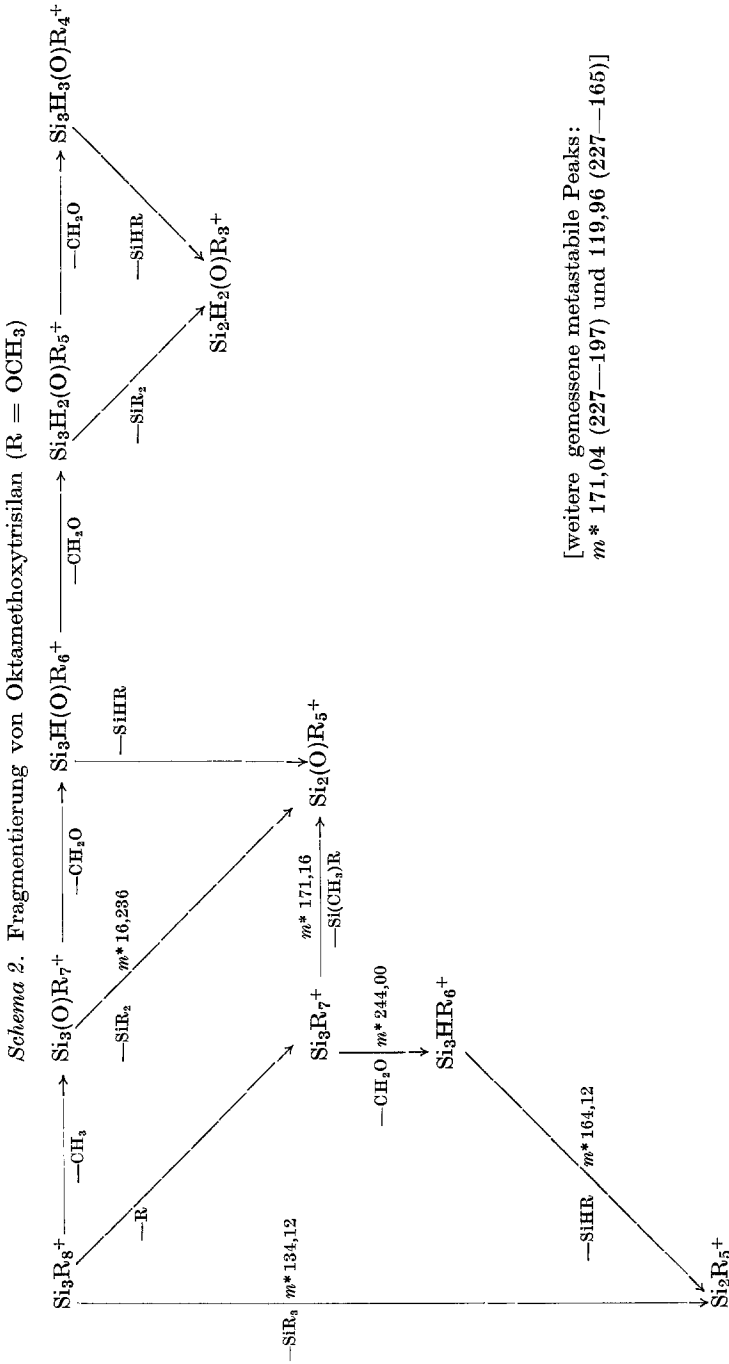
eliminierung; die auf diese Weise gebildeten Fragmente $\text{Si}_3\text{H}(\text{O})\text{R}_6^+$, $\text{Si}_3\text{H}_2(\text{O})\text{R}_5^+$ oder $\text{Si}_3\text{H}_3(\text{O})\text{R}_4^+$ können durch Spaltung von Si-Si-Bindungen über den Verlust von SiR_2 - oder SiHR -Einheiten weiter zerfallen (Schema 2).

 Tabelle 2. *Massenspektrum von $\text{Si}_3(\text{OCH}_3)_8$*

Fragment*	<i>m/e</i>	17 eV	70 eV
$(M + 1)^+$	333	2	2
Si_3R_8^+	332	3	4
$^{28}\text{Si}_3(\text{O})\text{R}_7^+$	317	38	16
Si_3R_7^+	301	1	2
$\text{Si}_3\text{H}(\text{O})\text{R}_6^+$	287	1	2
Si_3HR_6^+	271	—	1
$\text{Si}_3\text{H}_2(\text{O})\text{R}_5^+$	257	1	4
$\text{Si}_3\text{H}_2\text{R}_5^+$	241	1	2
$^{28}\text{Si}_2(\text{O})\text{R}_5^+$	227	100	100
$^{28}\text{Si}_2\text{R}_5^+$	211	14	30
$^{28}\text{Si}_2\text{H}(\text{O})\text{R}_4^+$	197	13	33
Si_2HR_4^+	181	1	3
$\text{Si}_2\text{H}_2(\text{O})\text{R}_3^+$	167	2	15
$^{28}\text{Si}_2(\text{O})\text{R}_3^+$	165	17	33
SiR_4^+	152	1	2
$\text{SiH}(\text{O})_2\text{R}_2^+$	151	1	7
$\text{Si}(\text{O})\text{R}_3^+$	137	—	5
$\text{Si}_2\text{H}(\text{O})\text{R}_2^+$	135	1	19
SiR_3^+	121	1	26
$\text{SiH}(\text{O})\text{R}_2^+$	107	—	5
SiHR_2^+	91	—	15
SiR_2^+	90	—	1
SiH_2R^+	61	—	5
SiHR^+	60	—	6
SiR^+	59	8	100

* R = OCH_3 .

Der Abbau der Ionen, die nur mehr zwei Siliciumatome enthalten, verläuft im Prinzip nach den beim Hexamethoxydisilan diskutierten Mechanismen, Schema 2 wird daher der Übersichtlichkeit halber nicht vervollständigt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das Intensitätsmuster der Peaks $< m/e$ 240 bei Di- und Trisilan deutliche Unterschiede zeigt. Der Anteil von Bruchstücken mit Si—Si-Bindungen am Ionenstrom beläuft sich bei Oktamethoxytrisilan auf rund 15% (70 eV) bzw. 30% (17 eV).



[weitere gemessene metastabile Peaks:
 $m^* 171,04$ (227—197) und $119,96$ (227—165)]

Eine wichtige Folgerung aus unseren Untersuchungen ist die bemerkenswerte Stabilität von SiH-Gruppierungen unter den Bedingungen des Massenspektrometers. Sie kommt auch in den Massenspektren verwandter Verbindungen in hohen Intensitäten von Ionen der Zusammensetzung Si_kHR_m^+ und $\text{Si}_k\text{H}(\text{O})\text{R}_n^+$ zum Ausdruck. So besitzt das von uns kürzlich dargestellte 1,1,1,3,3,3-Hexamethoxytrisilan [Bis(trimethoxysilyl)silan] $\text{R}_3\text{SiSiH}_2\text{SiR}_3$ mit seinen intensiven Peaks bei m/e 257 [$\text{Si}_3\text{H}_2(\text{O})\text{R}_5^+$] und m/e 167 [$\text{Si}_2\text{H}_2(\text{O})\text{R}_3^+$] einen zu Oktamethoxytrisilan analogen Hauptzerfallsweg²². Im Spektrum von Tris(trimethoxysilyl)silan $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ gehören die Ionen Si_3HR_5^+ (m/e 240) und $\text{Si}_2\text{H}(\text{O})\text{R}_4^+$ (m/e 197) mit $\text{Si}_2(\text{O})\text{R}_3^+$ (m/e 165) und SiR^+ (m/e 59) zu den häufigsten Bruchstücken. Derartige verzweigte Methoxyoligosilane $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ ($X = \text{H}, \text{Cl}, \text{R}, \text{SiR}_3$) zeigen mit der bevorzugten Abspaltung von Tetramethoxysilan aus dem Molekülion einen weiteren Typ von Primärfragmentierung. Die besonders leichte Spaltbarkeit einer Si—Si-Bindung äußert sich auch in einigen chemischen Eigenschaften dieser Substanzklasse²².

Die Messungen wurden an den nach Literaturvorschriften^{19, 29} hergestellten und durch mehrfache Destillation fein gereinigten Substanzen mit einem Varian-MAT CH 5-Gerät unter Verwendung der Elektronenbeschleunigungsspannungen 17 eV und 70 eV durchgeführt.

Der Autor dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, für die Bereitstellung von Sachmitteln (Projekt Nr. 2148) und Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky für Meßmöglichkeiten im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung und Institut für Strahlenchemie in Mülheim/R.

Literatur

- ¹ W. C. Steele, L. D. Nichols und F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4441 (1962).
- ² F. E. Saalfeld und H. J. Svec, Inorg. Chem. **2**, 50 (1963).
- ³ S. R. Gunn und J. H. Kindsvater, J. phys. Chem. **70**, 1750 (1966).
- ⁴ P. Potzinger und F. W. Lampe, J. phys. Chem. **73**, 3912 (1969).
- ⁵ P. Estacio, M. D. Sejcik, E. K. Chan und M. A. Ring, Inorg. Chem. **9**, 1068 (1970).
- ⁶ P. L. Timms, R. A. Kent, T. C. Ehlert und S. L. Margrave, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2824 (1965).
- ⁷ J. D. McDonald, C. H. Williams, J. C. Thompson und J. L. Margrave, Adv. Chem. Ser. **72**, 261 (1968).
- ⁸ R. S. Gohlke, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2713 (1968).
- ⁹ J. Tamas, K. Ujszazy, T. Szekely und G. Bujtas, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **62**, 335 (1969).
- ¹⁰ M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. Simpson und T. R. Spalding, J. organomet. Chem. **29**, 195 (1971).

- ¹¹ *M. R. Litzow und T. R. Spalding*, Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, S. 293. Amsterdam: Elsevier. 1973.
- ¹² *D. B. Chambers und F. Glockling*, J. Chem. Soc. A **1968**, 735.
- ¹³ *E. Kamarato und F. W. Lampe*, J. phys. Chem. **74**, 2267 (1970).
- ¹⁴ *E. Carberry und R. West*, J. organomet. Chem. **6**, 582 (1966).
- ¹⁵ *T. H. Kinstle, I. Haiduc und H. Gilman*, Inorg. Chim. Acta **3**, 373 (1969).
- ¹⁶ *K. Kühlein und W. P. Neumann*, J. organomet. Chem. **14**, 317 (1968).
- ¹⁷ *M. Richter und W. P. Neumann*, J. organomet. Chem. **20**, 81 (1969).
- ¹⁸ *D. Solan und A. B. Burg*, Inorg. Chem. **11**, 1253 (1972).
- ¹⁹ *F. Höfler*, Mh. Chem. **104**, 694 (1973).
- ²⁰ *F. Höfler und R. Jannach*, Inorg. nucl. Chem. Lett. **9**, 723 (1973).
- ²¹ *F. Höfler und R. Jannach*, Inorg. nucl. Chem. Lett. **10**, 711 (1974).
- ²² *F. Höfler und R. Jannach*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- ²³ *Y. Nakadaira, Y. Kobayashi und H. Sakurai*, J. organomet. Chem. **63**, 79 (1973).
- ²⁴ *J. M. Gaidis, P. B. Briggs und T. W. Shannon*, J. phys. Chem. **75**, 974 (1971).
- ²⁵ *H. Sakurai, M. Kira und T. Sato*, J. organomet. Chem. **42**, C 24 (1972).
- ²⁶ *M. Weidenbruch und W. Peter*, J. organomet. Chem. **84**, 151 (1975).
- ²⁷ *C. Lageot, J. C. Maire, M. Ishikawa und M. Kumada*, J. organomet. Chem. **57**, C 39 (1973).
- ²⁸ *E. Hengge und G. Bauer*, Mh. Chem. **106**, 503 (1975).
- ²⁹ *F. Höfler und E. Hengge*, Mh. Chem. **103**, 1513 (1972).
- ³⁰ *G. Dube*, Z. Chem. **8**, 350 (1968).
- ³¹ *J. Tamas, K. Ujszazy, T. Szekely und G. Bujtas*, Magy. Kem. Folyóirat **75**, 148 (1969).
- ³² *G. Dube, E. Gey und P. Koehler*, Z. anorg. allg. Chem. **405**, 46 (1974).
- ³³ *W. H. Atwell und D. R. Weyenberg*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3438 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. F. Höfler
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich