アルキルシラン類のマススペクトル 1. エチルメチルシラン, メチルプロピルシラン, ジエチルシラン, ブチルメチルシラン

Mass Spectra of Alkylsilanes. 1. Ethylmethylsilane, Methylpropylsilane, Diethylsilane, and Butylmethylsilane

山本正夫・堀口雅枝・横田佳子・田中基子・竹内孝江・岩井薫・竹村富久男

Masao Yamamoto, Masae Horiguchi, Yoshiko Yokota, Motoko Tanaka,
Takae Takeuchi, Kaoru Iwai and Fukuo Takemura

(昭和63年7月14日受理)

We have studied the fragmentation of four lower alkylsilanes ($\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_4\text{H}_9$) appeared in EIMS. The main fragment ions of m/z 45 ($\text{CH}_3\text{SiH}_2^+$) of ethylmethylsilane and methylpropylsilane were produced by the cleavage of the Si-C bond on the longer alkyl chain side, respectively, and the large fragment ion of m/z 59 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_2^+$) of diethylsilane was also produced by the cleavage of Si-C bond. The base peak of butylmethylsilane was m/z 73 ($\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$). The H-loss ions $[\text{M-H}]^+$ and the H_2 -loss ions $[\text{M-H}_2]^+$ of $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ and $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ were very abundant, especially at low ionization energies. The optimized geometries of neutral molecules and molecular cations of methylpropylsilane and butylmethylsilane were calculated by using ab initio MO method. The Si-C bond on the larger alkyl group side of molecular cation was lengthened from 1.87Å to 2.17Å and the net charge on Si-atom was positive. This showed that the Si-C bond was easy to cleavage and the fragment containing Si-atom to have a positive charge.

1. 緒 言

EIマススペクトルの測定には揮発性を高める
目的でトリメチルシリル誘導体がしばしば利用さ
れ、それらの報告は多数ある。また、ケイ素、ゲ
ルマニウム、スズのジメチル誘導体 (Me_2SiH_2 ,
 Me_2GeH_2 , Me_2SnH_2) の分子イオンからの単分子
分解反応の研究¹⁾, テトラメチルシランとOH⁻イ

オンとのイオン分子反応の研究²⁾, 長い炭化水素
鎖をもつテトラアルキルシランのEIMS³⁾などの
報文が見られるが、アルキルシランのEIMSを系
統的に研究した例は見られない。さきに、われわ
れはEIMSのフラグメンテーションの基本的でか
つ興味のあるブタンについて理論と実験の両面か
ら考察をおこなった。⁴⁾ さらに、ブタン分子イオン
と等電子的なプロピルアルコール、プロピルアミ

奈良女子大学理学部化学科 (奈良市北魚屋西町)

Dep. Chemistry, Fac. Science, Nara Women's University (Kita-uoya-nishi-machi, Nara-City)

ン分子イオンのフラグメンテーションについても報告した。^{5,6)}

ケイ素の電気陰性度は炭素、水素に比して小さく、これらとの結合ではケイ素原子は陽性に荷電する。また、空のd軌道との混成による共鳴安定化、 σ - π 共役による β 位のカルボカチオンの安定化など、アルキルシランと炭化水素とでは物性、反応性での相違が見られる。⁷⁾

この報告ではエチルメチルシラン、メチルプロピルシラン、ジエチルシランおよびブチルメチルシランのEIMSとそれらに対応する炭化水素のEIMSとを比較してフラグメンテーションを考察するとともに、ab initio MO法で求めた中性分子、分子イオンの電子分布などとの関連性についてもべる。

2. 実 験

2. 1. アルキルシラン類の合成

エチルメチルシラン ($\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) は $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$ を、メチルプロピルシラン ($\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) は $\text{CH}_3\text{SiHClC}_3\text{H}_7$ をそれぞれ無水のプロピルエーテル中で LiAlH_4 で還元して得た。ブチルメチルシラン ($\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) はグルニヤール反応を用いて、無水エーテル中で SiCl_4 から $\text{SiCl}_3\text{C}_4\text{H}_9$ を得、ついでこれと同じ反応で $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{C}_4\text{H}_9$ を作り、これをブチルエーテル中で LiAlH_4 で還元して得た。重水素化ブチルメチルシラン $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ と $\text{CH}_3\text{SiD}_2\text{C}_4\text{H}_9$ は、それぞれ CD_3MgI と LiAlD_4 を用いて同様の方法で合成した。試料の精製はいずれもガスクロマトグラフでの分取によった。 $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ は分取できなかったのでキャピラリーカラムを用いて直接質量分析計に導入した。

2. 2. マススペクトルの測定

$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (MeSiH_2Et), $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ (MeSiH_2Pr), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ (Et_2SiH_2)^{*1)}, $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ (MeSiH_2Bu), $\text{CH}_3\text{SiD}_2\text{C}_4\text{H}_9$ (MeSiD_2Bu) のEIMS測定は日立RMU-6M質量分析計で、ガス溜を用いた間接導入法によった。イオン源温

度120℃、電子衝撃エネルギーを70、25、20、15、12.5、10eVの6段階に変化させて測定した。その際、メタステーブルピークの存在にも十分注意した。 MeSiH_2Pr , Et_2SiH_2 については日立M-80B質量分析計によりB/Eリンク走査スペクトルも測定した。また、Doubletと考えられるピークについてはRMU-6Mでピーク分離を行い、CHのみのピークかSiを含むピークかを調べた。 $\text{CD}_3\text{SiH}_2\text{Bu}$ はM-80によりキャピラリーGC/MSで70、15eV-EIMSを得た。

3. 計 算

MeSiH_2Pr と MeSiH_2Bu は中性分子、分子イオン、フラグメントイオンと中性フラグメントの最適化構造、エネルギー、Net Charge、HOMOの電子分布およびMulliken Populationをab initio MO法で計算した。基底関数にはSTO-3G基底を用いた。 MeSiH_2Et と Et_2SiH_2 は中性分子の平衡核間距離を用いて計算した。さきの2つのシランの計算値と比較して、これらのNet Charge、HOMOの電子分布、Mulliken Populationは同じ傾向を示したので、最適化は行わなかった。計算プログラムはGAMESSとGAUSSIAN 82により分子科学研究所のHITAC S-810大型計算機、京都大学大型計算機センターのFACOM M-780大型計算機および本学情報処理センターのFACOM M-760/6計算機で行なった。

4. 結果と考察

Fig. 1, 2, 3に3種のアルキルシラン(MeSiH_2Et , MeSiH_2Pr , Et_2SiH_2)の70eVと15eVのEIMSを、Fig. 4に MeSiH_2Bu (70eVと15eV) とその重水素化合物(70eV)のEIMSを、比較のためにFig. 5にペンタンの70eVと15eVのEIMSをそれぞれ示した。

MeSiH_2Et と MeSiH_2Pr の70eV-MSではいずれもm/z 45 ($\text{CH}_3\text{SiH}_2^+$) が最大ピークで、 MeSiH_2Et のm/z 59, MeSiH_2Pr のm/z 59とm/z 73などが主なフラグメントピークである。大部分のフラ

*1) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ は広島大学工学部石川満夫教授から提供していただいた。

アルキルシラン類のマスペクトル 1

グメントイオンはSi原子を含んでいて、骨格結合開裂で生じたSi原子を含むフラグメントが正イオンになり易いことがわかった。[M-H₂]⁺や[M-H]⁺のピークはアルカンでは存在しないかあるい

は極めて小さかったが、アルキルシランではMeSiH₂Etのm/z 72, 73, MeSiH₂Prのm/z 86, 87が大きなピークとなった。15eVに衝撃エネルギーを下げると、m/z 44とm/z 45のピーク比の逆転

Fig. 1. Mass Spectra of Ethylmethyldisilane

Fig. 2. Mass Spectra of Methylpropyldisilane.

や $[M-H_2]^+$ が最大あるいはそれに近いピークになった。

Et_2SiH_2 はさきの 2 種のシランとは異なる傾向を示した。70eV-MS では Si-C 結合開裂が極めて優

勢ではあったが、最大ピークは m/z 45 に対応する m/z 59 ($EtSiH_2^+$) ではなく、偶数イオンの m/z 58 になった。Si-C 結合開裂後に生じる二次開裂イオン m/z 31, 43 も見られた。 $[M-H_2]^+$, $[M-H]^+$

Fig. 3. Mass Spectra of Diethylsilane.

Fig. 4. Mass Spectra of Butylmethylsilane and its Deuterium Labeled Compounds.

Fig. 5. Mass Spectra of Pentane.

イオンも大きなピークを示さなかった。15eV-MSでは二次開裂イオンの減少のほか、 m/z 58に対する m/z 59の強度比が小さくなった。

MeSiH₂Buの70eV-MSでは、最大ピークはSi-C結合の切れた m/z 45ではなくエチル基のとれた m/z 73で、分子イオン群の[M-H₂]⁺、[M-H]⁺、M⁺はEt₂SiH₂と同様大きなピークとしては現れなかった。重水素化したCD₃SiH₂Buはほとんどのピークが3質量単位ずつ高質量側へ移動した。即ち、分子イオン群のほか、 m/z 73は m/z 76に、 m/z 59は m/z 62に、 m/z 45は m/z 48にそれぞれ移動し、ブチル基に由来する m/z 56 (C₄H₉⁺)は移動していない。MeSiD₂Buでは、 m/z 73から m/z 75への移動が認められ、分子イオン群と m/z 45を中心とするフラグメントイオン群には明かな水素のスクランブルが見られた。このスクランブルはSi原子上の水素とブチル基側の隣のC原子上の水素間の交換によると考えられる。

Table IIにEIMSのスペクトル上に現われたメタステーブルピークm^{*}の位置から求めた親イオンと娘イオン、およびB/Eリンク走査スペクトル

による親イオンから娘イオンの生成をそれぞれ示した。Si-C結合の開裂したイオン m/z 45 (メチルシラン類)と m/z 59 (Et₂SiH₂)は、M⁺からのm^{*}がMeSiH₂EtとEt₂SiH₂とで観測できたが、MeSiH₂PrとMeSiH₂Buには見いだせなかった。あとの2つのシランについては m/z 73から m/z 45へのm^{*}が存在した。B/Eリンク走査スペクトルの測定はMeSiH₂PrとEt₂SiH₂のみで、両スペクトルのピーク高さから、M⁺ (m/z 88)からのメタステーブル分解は[M-H]⁺ (m/z 87)と[M-H₂]⁺ (m/z 86)が特に大きく、他はすべて小さなピークであった。MeSiH₂Etでは m/z 59から m/z 31 (SiH₃⁺)へのm^{*}が見出されていて、メチル基側のSi-C結合も開裂していることを示した。

以上の結果からSi-C結合開裂が容易で、それはメチル基側のSi-C結合よりもエチル基、プロピル基など炭素鎖の長い側のSi-C結合で優位であることがわかった。即ち、MeSiH₂Etの m/z 45と m/z 59との比も前者が大きく、また、CD₃SiH₂BuではCD₃基のとれた m/z 87は小さなピークとしてしか現われていない。つぎに、このSi-C結合開裂は炭素

鎖が長くなると二次開裂による寄与の方が大きくなると考えられる。MeSiH₂PrやMeSiH₂BuではM⁺からm/z 45へのm*はなく、m/z 73からm/z 45へのm* (27.7) が観測され、衝撃エネルギーを低くするときm/z 45のピークが小さくなるのは二次的分解が減少するためである。この2つのシランでは、m/z 45の生成はM⁺からの単純開裂イオンとm/z 73からの二次開裂イオンが混在していて、高い衝撃エネルギーでは、m*が観測されないほどの速い開裂でM⁺からのm/z 45の生成がおきると推察できるが、ここに示したスペクトルだけではそれぞれの生成割合がどの程度であるかを判断することはできない。B/E測定でM⁺から [M-H]⁺、[M-H₂]⁺へのメタステーブル分解が強く見られ、これら2つのイオンからの引き続き分解のm*も見いだされた。MeSiD₂BuのEIMSから、H-脱離の位置はm/z 102の [M-D]⁺の存在からSi上

で、また、H₂-脱離はm/z 101の [M-HD]⁺の存在からSiとブチル基側の隣のC原子上の水素によると考えてよい。

MeSiH₂EtとMeSiH₂Prとでは、低い衝撃エネルギーのときm/z 44が大きく現われた。このイオンは炭化水素ではm/z 28 (CH₂=CH₂⁺) に相当し、これは小さいピークとしてしか現れない (Fig. 5)。メタステーブル測定でm/z 44の親イオンは見出せなかったが、m/z 45からH-脱離で生成し、そのイオン構造はシレン型のCH₂=SiH₂⁺かシリレン型の [CH₃SiH]⁺で、両イオンが混在しているものと考えられる。シリレンイオンの存在はCD₃-SiH₂Buのm/z 47がそれを示唆していよう。Et₂-SiH₂のm/z 58はM⁺、m/z 87, 86, 59からの分解で生じることがm*測定やB/Eリンク走査スペクトルで見出されている。このイオンは炭化水素の転位イオンであるm/z 42に相当する。したがっ

Table I Metastable Decomposition of Alkylsilanes

Compound	Parent Ion	Daughter Ions	
		Position of m*	B/E Linked Scan
CH ₃ SiH ₂ C ₂ H ₅	74 (M ⁺)	72 (70.1), 45 (27.4)	
	59	31 (16.3)	
CH ₃ SiH ₂ C ₃ H ₇	88 (M ⁺)	86 (84.1), 59 (39.6)	87, 86, 73, 59
	87		86, 59
	86	59 (40.5)	59, 58
	73	45 (27.7)	72, 45, 43
	59		58, 43
	58		43
C ₂ H ₅ SiH ₂ C ₂ H ₅	88 (M ⁺)	86 (84.1), 59 (39.6), 58 (38.2)	87, 86, 59, 58
	87	59 (40.0)	86, 59, 58
	86	58 (39.1)	59, 58
	59		58, 57, 43
	58		43
	43		42, 41
CH ₃ SiH ₂ C ₄ H ₉	102 (M ⁺)	73 (52.2)	
	101	72 (51.3)	
	100	85 (72.3)	
	73	45 (27.7)	

て, m/z 58は主として転位イオンとして生成した
ものと考えられ, イオンの構造はさきと同じであ

ろう.

Fig. 6には MeSiH_2Pr の中性分子と分子イオン

Neutral Molecule

Molecular Cation

Fig. 6. Optimized Geometries for Methylpropylsilane Molecule and Cation. Bond Lengths in Å and Bond Angles in Degrees.

の最適化構造を示した。計算結果はプロピル基側のSi-C結合がイオン化によって、1.87Åから2.17Åへと伸びる大きな変化と、このSi原子(Si₁)とC原子(C₂)に関する結合角が7°から10°程度小さくなる変化を示した。これ以外に結合距離、結合角に著しい変化はなかった。Fig. 7はFig. 6の最適化構造でのNet Chargeと中性分子のHOMOの電子分布、分子イオンのMulliken Populationである。両計算ともSi原子は大きな $\delta+$ 、それと結合したH原子は $\delta-$ 、C原子は $\delta-$ 、それと結合したH原子は $\delta+$ になった。これは電気陰性度から予測される結果と一致したが、計算値は2-3倍ほど大きいのではないかと考えている*2)。図には結合方向を考慮に入れて求めたHOMOの電子分布の値とMulliken Populationの値を骨格結合についてのみ記した。HOMOの電子分布の値はプロピル基側のSi-C結合で大きく、イオン化により電子が放出される可能性はこの結合で大きいと予想できる。

分子イオンになるとこのSi-C結合が伸び(Fig. 6)、Mulliken Populationの値も小さくなり、開裂の容易さを示唆した。Si原子のNet Chargeは中性分子から分子イオンになると、 $\delta+$ 性が増した。したがって、このSi-C結合開裂が生じたとしたとき、Siを含むフラグメントのNet Chargeの和がプロピル基のそれより+性が大きいため、Siを含むフラグメントが正電荷を持ち易いと予想できる。

Fig. 8とFig. 9にはMeSiH₂Buの最適化構造とNet Charge, HOMOの電子分布, Mulliken Populationを示したが、MeSiH₂Prの値とほとんど変わらなかった。Fig. 10とFig. 11はMeSiH₂EtとEt₂SiH₂のNet Charge, Mulliken Populationである。この2つのシランの最適化構造の計算は行っていないが、図に示した値はさきの結果と傾向は一致した。

m/z 45の生成は計算結果からも予想し得たが、m/z 73は特にこの生成のし易さを示す結果は見

Fig. 7. Net Charge, Electron Density and Mulliken Population of Methylpropylsilane.

*2) アルキルシランの電荷の偏りについてのデータはないが、中性分子SiCの $\delta+$ は0.18、Si₃H₈の $\delta+$ は0.14と求められている：Chemical Bonds and Bond Energy, p.188, Acad. Press NY and London, 1971.

Neutral Molecule

Molecular Cation

Fig. 8. Optimized Geometries for Butylmethylsilane Molecule and Cation. Bond Lengths in Å and Bond Angles in Degrees.

いだせなかった。強いて言えば、 MeSiH_2Pr と MeSiH_2Bu の $\text{C}_3\text{-C}_4$ 結合がイオンになると僅かに伸びた程度である。 β 位のカルボカチオンがケイ

素により安定化を受けることは $\sigma\text{-}\pi$ 共役として知られており、安定化はカルボカチオンの空のp軌道とSi-Cの σ 結合間の共役によるものと説明され

Fig. 9. Net Charge, Electron Density and Mulliken Population of Butylmethylsilane.

Fig. 10. Net Charge, Electron Density and Mulliken Population of Ethylmethylsilane.

アルキルシラン類のマスペクトル 1

Fig.11. Net Charge, Electron Density and Mulliken Population of Diethylsilane.

Fig.12. Calculated Relative Energies of Methylpropylsilane Cation and Fragment Ions.

ている。 m/z 73の $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ はこれに相当するイオンで、 MeSiH_2Pr や MeSiH_2Bu では m/z 73が大きなピークを示しており、この共役安定化によるものであろう。

Fig. 12は MeSiH_2Pr のフラグメントイオン、中性フラグメントについて最適化したエネルギー値で各分解を比較したものである。ポテンシャルエネルギー曲面を書かせていないから中間の状態はわからない。ここでは中性分子のエネルギーを基準にとった。単純開裂イオン、 m/z 45, 59, 73の比較では、計算で得たエネルギー値とスペクトルに現われた生成量との対応はよいといえよう。H-脱離イオン m/z 87と H_2 -脱離イオン m/z 86では後者がエネルギー的に低く、かつ分解の中ではこれが最も優位に進行することを示した。 m/z 87と m/z 88は70eV-MSで大きなピークとして現れ、15eV-MSでさらに大きなピークとなった。H-脱離はいくつかの異なった位置での計算からSi原子上の水素がとれるのがエネルギー的に優位であった。 H_2 -脱離イオンは $\text{CH}_3\text{SiH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3^+$ のエネルギーが最も低かった。

開裂機構やイオン構造の検討は重水素化合物やアルキル鎖のより長いシランでおこなっている。

5. 謝 辞

この研究を行なうにあたって、アルキルシラン

の合成でご指導いただいた広島大学工学部石川満夫教授と、リンク走査スペクトルの測定にご協力いただいた鐘紡薬品研究所能海和宣氏に深く感謝します。

References

- 1) J. Lango, L. Szepe, P. Csaszar, and G. Innorta, *J. Organomet. Chem.*, **269**, 133 (1984).
- 2) J. C. Sheldon, R. N. Hayes, J. H. Bowie, and C. H. DePuy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 275 (1987).
- 3) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, and D. A. Danner, *Org. Mass Spectrom.*, **20**, 505 (1985).
- 4) T. Takeuchi, M. Yamamoto, K. Nishimoto, H. Tanaka, and K. Hirota, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **52**, 139 (1983).
- 5) T. Takeuchi, S. Ueno, M. Yamamoto, T. Matsushita, and K. Nishimoto, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **64**, 33 (1984).
- 6) T. Takeuchi, M. Yamamoto, and K. Nishimoto, *Mass Spectrosc.* **34**, 267 (1986).
- 7) 山本嘉則・成田吉徳, 有機金属化学, p. 70, 丸善, 1986.

Keywords

EIMS
Alkylsilanes
MO