

Сбитнева Ирина Викторовна

**Изучение реакции получения  
алкенил- и фенилхлоргерманов при взаимодействии тетрахлорида германия  
с нуклеофильными агентами и кислотами Льюиса.**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук*

Москва - 2006

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации  
"Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений"  
(ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук Жунь Владимир Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук Гринберг Евгений Ефимович

доктор химических наук Тандура Станислав Николаевич

**Ведущая организация:**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского

Сибирского Отделения Российской Академии Наук

Защита диссертации состоится "16" декабря 2006 года в  
11 часов на заседании диссертационного совета Д 217.033.01 при ГНЦ РФ  
ГНИИХТЭОС по адресу: 111123, Москва, шоссе Энтузиастов д.38

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря  
т. 673-44-82.

Автореферат разослан "13" января 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

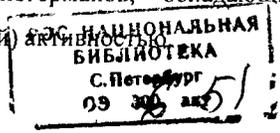
Сахаровская Г.Б.

2006 А  
1260

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования Органические производные германия традиционно находят широкое применение в электронике и электротехнике, например, при изготовлении электропроводящих подложек или при создании защитных слоев в производстве электронных изделий. Кроме того, германийорганические соединения могут использоваться и в качестве компонентов катализаторов полимеризации. Использование органогерманов и органополигерманов при получении некоторых кремнийорганических соединений улучшает модификационные свойства получаемых композиционных материалов. Однако резкое возрастание интереса к соединениям германия связано, прежде всего, с обнаружением их физиологической, в основном, противоопухолевой, активности. Наибольшая физиологическая активность определена для производных дифенил- и трифенилхлоргермания. Так, эфиры дифенилдихлоргермания с фуранкарбоновой, фурилакриловой, гиофенкарбоновой или индолилмасляной кислотами обладают противоопухолевым действием, а бис(трифенилгерманий)дикарбоксилаты, ди- и трифенилгермилиндолилкарбоксилаты наряду с противоопухолевой проявляют фунгицидную, антибактериальную и миотическую активность. Эти вещества могут стать в будущем одним из основных классов соединений, применяемых в качестве противоопухолевых препаратов. Поэтому изучение путей получения фенилхлоргерманов с несколькими фенильными заместителями у атома германия – исходных продуктов для получения органических соединений германия, обладающих физиологической активностью является актуальной задачей.

Цель работы Целью настоящего исследования была разработка эффективных методов синтеза алкенил- и фенилхлоргерманов с несколькими фенильными или алкенильными группами у атома германия, широко используемых как в электронике, так и в других областях техники и являющихся исходными продуктами для получения органогерманов, обладающих потенциальной физиологической (противоопухолевой) активностью.



**Научная новизна и практическая ценность работы** Проведено систематическое изучение влияния различных факторов на направление и глубину протекания реакции тетрахлорида германия с органосиланами. Найдено, что количество образующихся фенилхлоргерманов и соотношение между ними определяется природой заместителей у атома кремния и количеством взятого в реакцию катализатора -  $AlCl_3$ . Увеличение количества атомов хлора у кремния ведет к образованию, в основном, фенилтрихлоргермана, в то время как появление у атома кремния метильных или фенильных групп – к образованию ди- и трифенилхлоргерманов. Возрастание содержания хлорида алюминия в реакционной массе увеличивает выход фенилтрихлоргермана в продуктах реакции, а уменьшение количества взятого в реакцию  $AlCl_3$  - к возрастанию содержания ди- и трифенилхлоргерманов. Обнаружено, что уменьшение электронной плотности на бензольном кольце в фенилсилане (появление второго атома хлора в фенильной группе или увеличение электроноакцепторных свойств силильной группы) приводит к прекращению реакции обмена атома хлора у германия на фенильный радикал у кремния. Для объяснения полученных результатов была предложена схема процесса, включающая в себя образование, в качестве промежуточного, многоядерного комплексного соединения, в котором происходит лигандный обмен между атомами германия и кремния, входящими в его состав. Направление обмена определяется правилом жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона. При исследовании закономерностей магнийорганического синтеза поливинилгерманов показано, что за образование ди- и тригерманов ответственен органогерманиймагнийхлорид, образующийся при взаимодействии винил- или фенилхлоргерманов с металлическим магнием, находящимся в реакционной массе. Разработаны препаративные методы синтеза алкенил- и фенилгерманов с несколькими алкенильными или фенильными группами у атома германия. Обнаружено, что при получении полифенилгерманов наиболее эффективным способом является реакция фенилсиланов с четыреххлористым германием в присутствии хлорида алюминия, а при получении поливинилгерманов – магнийорганический синтез.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ, в том числе 2 статьи, 2 депонированные рукописи, 1 тезисы доклада. Получен 1 Патент Российской Федерации. Отдельные материалы работы докладывались на международной конференции «Modern trends in organometallic and catalytic chemistry», проходившей в 2003 г. в Москве.

**Объем и структура работы** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, результатов исследования и их обсуждения, экспериментальной части, выводов и списка литературы (172 наименования). Работа изложена на 160 страницах, содержит 33 таблицы, 16 рисунков и 3 схемы.

**Методы исследования.** Для проведения химических реакций, выделения полученных продуктов и подготовки образцов для анализа использовались общепринятые методы и оборудование. Состав реакционной массы и строение выделенных соединений подтверждены с помощью данных газо-жидкостной хроматографии,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$  ЯМР-спектров, хроматомасс-спектрометрии и ИК-спектров.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

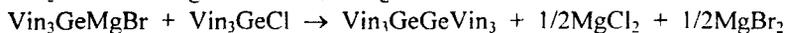
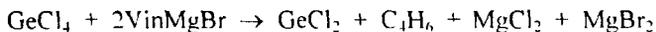
**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы задачи проведенных исследований.

**1. Литературный обзор.** В этой главе обсуждаются известные к настоящему времени способы получения германийорганических соединений.

**2. Обсуждение результатов.**

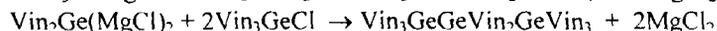
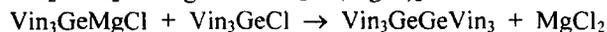
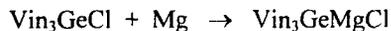
### *2.1.1 Магнийорганический синтез винилгерманов*

Известно, что при добавлении  $\text{GeCl}_4$  к небольшому избытку реактива Гриньяра образуются исключительно продукты полного винилирования – тетравинилгерман (35-50%), гексавинилдигерман (26-36%) и октавинилтригерман (10%) /J. Am. Chem. Soc., 1957, V. 79, № 9, p. 2738-2740/. При проведении нами реакции тетрахлорида германия с винилмагнийхлоридом, а не  $\text{VinMgBr}$ , были получены результаты, близкие к литературным данным. Сейферт предположил, что за образование первинилированных ди- и тригерманов ответственно германиймагнийорганическое соединение -  $\text{Vin}_3\text{GeMgBr}$ , которое образуется при взаимодействии  $\text{GeCl}_4$  с реактивом Гриньяра.



По нашему мнению, тривинилгермилмагнийгалогенид может напрямую образовываться из тривинилхлоргермана и магния. Для проверки этого предположения была проведена реакция винилхлоргерманов различной степени винилирования - ( $\text{Vin}_2\text{GeCl}_2$ ,  $\text{Vin}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Vin}_4\text{Ge}$ ) с винилмагнийхлоридом, отделенным от осадка магния. Обнаружено, что при взаимодействии смеси винилхлоргерманов с раствором винилмагнийхлорида в ТГФ, слитым с осадка магния, образуется, по данным хроматографического анализа, исключительно тетравинилгерман.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что гексавинилдигерман и октавинилтригерман являются продуктами взаимодействия тривинилхлор- и дивинилдихлоргерманов с оставшимся в реакционной массе металлическим магнием:



### *2.1.2 Магнийорганический синтез фенилгерманов*

В литературе этот синтез описан достаточно широко. С его помощью можно получать как моно-, так и ди-, три-, а также тетрафенилгерманы /J. Chem. Soc., 1962, p. 3509, 1963, p. 1849/. Нами были воспроизведены литературные данные и получены дифенилдихлоргерман с выходом 50-55% и трифенилхлоргерман с выходом 35-40%. Для подтверждения предположения, что причиной недостаточно высоких выходов целевых ди- и трифенилхлоргерманов, как и при получении винилгерманов, является реакция образования полигерманов при взаимодействии фенилхлоргерманов с металлическим магнием, были проведены

реакции тетрахлоргермана с раствором фенилмагнийхлорида в ТГФ, отделенным от осадка магния.

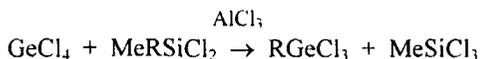
	Выход продуктов реакции, %	
	Ph <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> GeCl
Литературные данные	50-55	35-40
Осадок Mg не отделен	51	31
Осадок Mg отделен	72	64

Как видно из представленных результатов, при отделении осадка магния выход ди- и трифенилхлоргерманов увеличивается на 20-30%.

Образование полигерманов при получении винил- и фенилгерманов с использованием магнийорганических реагентов является основной причиной малого выхода целевых продуктов. Для уменьшения степени протекания этой побочной реакции необходимо отделять магниевый порошок от реакционной массы алкенилмагнийгалогенида. Этот технологический процесс трудоемок, а сам магнийорганический реагент огнеопасен и боится даже следов влаги и воздуха. Поэтому данный метод синтеза винил- и полифенилгерманов, хотя и дает высокие выходы целевых винил- и полифенилгерманов, не очень технологичен. Его использование для получения препаративных (сотни грамм, килограммы) количеств веществ, трудоемко и дорого.

## 2.2 Получение фенилгерманов по реакции обмена радикалов между органосиланами и четыреххлористым германием

Е.А. Чернышевым с сотрудниками в 1970 году была открыта реакция получения фенил, монохлорфенил- и тиенилзамещенных германов /Авт. свид. № 316693, СССР. – 1971 – МКИ с 07f 7/00, Бюлл. изобр. № 30, 1971/:



где R = Ph, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-тиенил.

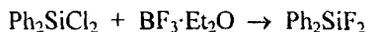
Этот метод использует доступные и сравнительно дешевые исходные реагенты и не менее эффективен, чем синтез с использованием металлорганических соединений. В последние годы вышел ряд публикаций, посвященных дальнейшему изучению этой реакции. Так, В.Г. Лахгин /Деп. ВИНТИ. М., 2002,

№2071-B2002 и Деп. ВИНТИ. М., 2003. №1850-B2003/ исследовал реакцию диспропорционирования фенилхлор- и метилхлорсиланов под действием  $\text{AlCl}_3$  в присутствии и отсутствие  $\text{GeCl}_4$  и сделал ряд заключений: при взаимодействии органосиланов с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$  наблюдается перенос от атома кремния к атому германия только ароматических радикалов (фенила, тиенила); замена хлора у кремния на метильную или фенильную группы активизирует обмен хлора на фенильный радикал у атома германия; при реакции метил- и этилхлорсиланов с хлоридом алюминия наблюдается замена органического радикала на атом хлора, а при взаимодействии фенилдихлорсилана с хлоридом алюминия активно происходит замена водорода у кремния на атом хлора; при реакции метилфенилхлорсиланов с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$ , наряду с фенилтрихлоргерманом, образуется дифенилдихлоргерман и предположено образование трифенилхлоргермана; при взаимодействии дифенилдихлоргермана с четыреххлористым кремнием или фенилтрихлорсиланом обратного переноса фенильного радикала от атома германия к атому кремния не наблюдается; реакция между фенилсиланами и четыреххлористым германием с образованием фенилхлоргерманов имеет место и при температуре 50-60°C; введение хлора в фенильную группу уменьшает реакционную способность фенилхлорсиланов. Однако эти заключения, из-за неполноты приведенных в работах экспериментальных данных, не позволяют сделать выводы о возможности применения метода для синтеза алкенил- и фенилгерманов с несколькими заместителями у атома германия. Так, в таблицах не указано количество  $\text{AlCl}_3$ , используемого в эксперименте, а в экспериментальной части не приведены методики проведения опытов по обратному переносу фенильной группы с германия на кремний, а также по реакциям  $\text{GeCl}_4$  с алкил- и винилсиланами, по реакциям фенилгидрогерманов с метилгидрохлорсиланами и просто реакциям диспропорционирования этих силанов, вывод об уменьшении реакционной способности хлорфенилсиланов, по сравнению с фенилсиланами, сделан на основании изменения соотношения количеств исходных хлорфенилхлорсиланов и фенилхлорсиланов, а на образование каких соединений они расходуются не зафиксировано; для всех экспериментов отсутствует описание методики

проведения ГЖХ анализа. Поэтому представлялось необходимым более глубоко исследовать закономерности реакции обмена радикалов между атомами германия и кремния и определить границы применимости этого метода для синтеза полифенилгерманов. С целью возможности распространения этого способа на синтез алкенил- и алкилгерманов необходимо было изучить поведение в этой реакции силанов с другими заместителями имеющими  $\pi$ -электронные системы (винильные и аллильные группы) и заместителями имеющими р-электронные пары, способные взаимодействовать с электронной системой атома алюминия, например хлорметильные группы.

### *2.2.1 Исследование влияния природы кислоты Льюиса на направление и глубину протекания реакции обмена радикалов*

На примере взаимодействия дифенилдихлорсилана с четыреххлористым германием была изучена возможность протекания реакции обмена радикалов между тетрахлоридом германия и органосиланами в присутствии галогенидов различных элементов, обладающих свойствами кислот Льюиса. Было обнаружено, что в присутствии катализаторов Льюиса средней силы, таких как треххлористая сурьма или четыреххлористый титан, взаимодействия между исходными реагентами не происходит. При использовании же сильных кислот Льюиса, а именно эфирата трехфтористого бора, наблюдалось образование фенилфторсиланов:



Таким образом, единственным, приемлемым катализатором изучаемого процесса является хлорид алюминия.

Оценка влияния температурного режима процесса на интенсивность прохождения реакции тетрахлорида германия с фенилсиланами в присутствии хлорида алюминия показала, что с максимальной скоростью взаимодействие протекает при 110-120°C (время 3ч). Снижение же температуры процесса до 70-80°C приводит к увеличению продолжительности реакции (почти в 2 раза) и уменьшению выхода целевых продуктов.

## 2.2.2 Взаимодействие метилфенилхлорсиланов с четыреххлористым германием в присутствии хлорида алюминия

Установлено, что активность кремнийорганических соединений и направление протекания реакции определяется природой радикалов у атома кремния и количеством присутствующего в реакционной массе хлорида алюминия. Так, минимальное количество катализатора, при котором начинается процесс обмена радикалов, для метилфенилдихлорсилана составляет 1% вес., а для  $\text{Ph}_4\text{Si}$  возрастает до 15% вес. Возможность же образования моно-, ди- и трифенилхлоргерманов зависит не только от природы заместителей у атома кремния, но и от содержания хлористого алюминия в реакционной массе.

### Взаимодействие $\text{Ph}_n\text{SiCl}_{4-n}$ где (n= 1-4) с четыреххлористым германием.

При взаимодействии  $\text{PhSiCl}_3$  с тетрахлоридом германия в присутствии хлорида алюминия вне зависимости от соотношения реагентов и в широком интервале содержания катализатора с высоким выходом (до 90%) образуется исключительно фенилтрихлоргерман. Образование дифенилдихлоргермана наблюдалось при взаимодействии  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  и  $\text{Ph}_4\text{Si}$  с четыреххлористым германием (рис. 1- 4).

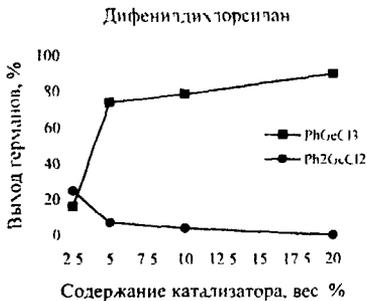


Рис 1 График зависимости выхода  $\text{PhGeCl}_3$  и  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  от содержания  $\text{AlCl}_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{GeCl}_4$  (соотношение  $\text{Si/Ge} = 1$ )



Рис 2 График зависимости выхода  $\text{PhGeCl}_3$  и  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  от содержания  $\text{AlCl}_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  с  $\text{GeCl}_4$  (соотношение  $\text{Si/Ge} = 2$ )

Как видно из графиков, прослеживается четкая зависимость: увеличение количества катализатора приводит к образованию  $\text{PhGeCl}_3$ , а его уменьшение

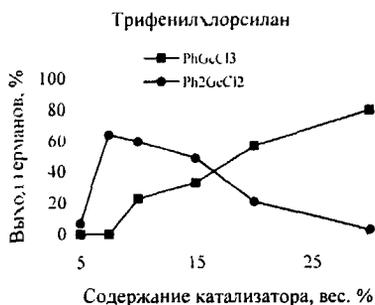


Рис 3 График зависимости выхода  $\text{PhGeCl}_3$  и  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  от содержания  $\text{AlCl}_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  с  $\text{GeCl}_4$  (соотношение  $\text{Si/Ge} = 1$ )

составляет 5 - 10% вес. (рис. 3).

Образование же трифенилхлоргермана было зафиксировано, по данным ГЖХ, только при взаимодействии тетрафенилсилана с тетрахлоридом германия (рис. 4). Как и в предыдущих опытах, увеличение количества катализатора приводит к увеличению выхода фенилтрихлоргермана. Отличие заключается в том,

что для достижения 95% конверсии четыреххлористого германия требуется присутствие в реакционной массе 25 вес. % хлорида алюминия.

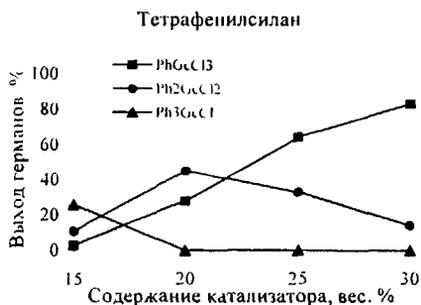


Рис 4 График зависимости выхода  $\text{PhGeCl}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  и  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$  от содержания  $\text{AlCl}_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $\text{Ph}_4\text{Si}$  с  $\text{GeCl}_4$  ( $\text{Si/Ge} = 1$ )

### Взаимодействие $\text{Me}_n\text{SiPh}_{4-n}$ ( $n=1-3$ ), $\text{Me}_m\text{Ph}_k\text{SiCl}_{4-m-k}$ ( $m, k=1, 2$ ) с четыреххлористым германием

Наиболее инертным в данной реакции оказался  $\text{Me}_3\text{SiPh}$  – даже при содержании катализатора 10 % вес. при использовании этого реагента не происходит расходования исходного тетрахлорида германия. Последовательное

же замещение метильной группы на фенильную приводит к возрастанию

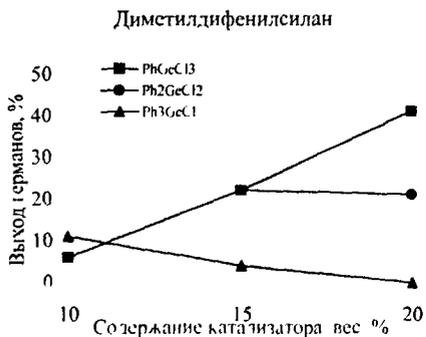


Рис 5 График зависимости выхода  $PhGeCl_3$ ,  $Ph_2GeCl_2$  и  $Ph_3GeCl$  от содержания  $AlCl_3$  в реакционной массе при реакции  $Me_2SiPh_2$  с  $GeCl_4$  ( $Si/Ge = 1$ )

Метилфенилхлорсиланы, по сравнению с метилфенилсиланами, проявляют большую активность в изучаемой реакции (рис. 7,8). Однако, несмотря на их высокую реакционную способность, выход полифенилгерманов недостаточен – трифенилхлоргерман (по данным ГЖХ) почти не образуется, а дифенилдихлоргерман образуется с выходом менее 50%.

В реакции возможно получение с высоким выходом фенилтрихлоргермана, для чего следует использовать большой избыток катализатора – содержание хлористого алюминия 20 -30% вес.

Таким образом, в ходе проведенных исследований, было показано, что при увеличении количества хлорида алюминия в реакционной массе падает выход целевых полифенилхлоргерманов и возрастает содержание монофенилтрихлоргермана.

активности метилфенилсиланов (реакция начинается при меньшем содержании хлорида алюминия в реакционной массе). Кроме того, при замене метильных групп у кремния на фенильные происходит возрастание и выхода полифенилгерманов с 17 % для  $Me_2SiPh_2$  до 55 % для  $MeSiPh_3$ . В реакции с участием  $MeSiPh_3$  в интервале содержания катализатора 10 – 15 % вес. наблюдается и высокий выход  $Ph_3GeCl$  (рис. 5,6).



Рис 6 График зависимости выхода  $PhGeCl_3$ ,  $Ph_2GeCl_2$  и  $Ph_3GeCl$  от содержания  $AlCl_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $MeSiPh_3$  с  $GeCl_4$  ( $Si/Ge = 1$ )

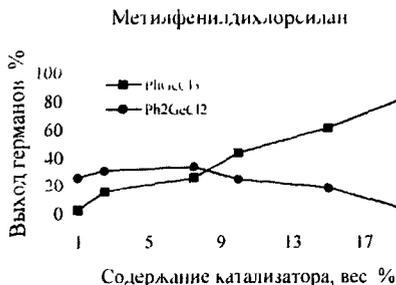


Рис. 7 График зависимости выхода  $PhGeCl_3$ ,  $Ph_2GeCl_2$  и  $Ph_3GeCl$  от содержания  $AlCl_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $MePhSiCl_2$  с  $GeCl_4$  (Si Ge - 1)

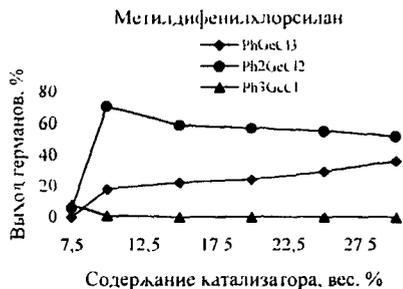


Рис. 8 График зависимости выхода  $PhGeCl_3$ ,  $Ph_2GeCl_2$  и  $Ph_3GeCl$  от содержания  $AlCl_3$  в реакционной массе при взаимодействии  $MePh_2SiCl$  с  $GeCl_4$  (Si Ge - 1)

Отмечено, что увеличение числа атомов хлора у кремния затрудняет процесс (увеличивается необходимое для реакции количество хлорида алюминия) и ведет к образованию в основном монофенилтрихлоргермана, в то время как наличие метильных или, особенно, фенильных групп, связанных с кремнием, благоприятно сказывается на протекании реакции и приводит к образованию ди- и трифенилхлоргерманов.

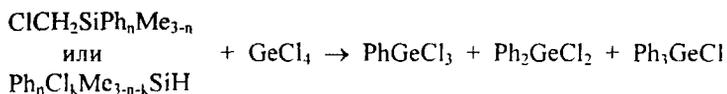
Кроме продуктов обмена фенильной группы кремния на хлор германия в реакционной массе содержались продукты, образовавшиеся в результате обмена радикалов –  $Ph/Cl$ ,  $Me/Ph$ ,  $Ph/Cl$  и  $Me/Cl$  при атоме кремния в хлорсиланах. Концентрация  $GeCl_4$  в процессе синтеза не оказывает влияния на ход реакции в целом.

Исследование поведения в изучаемой реакции фенилэтоксисиланов показало, что замена атома хлора у кремния на этокси- группу приводит к прекращению обмена радикалов между атомами кремния и германия.

### 2.2.3 Взаимодействие хлорметилфенилсиланов и метилфенилгидросиланов с тетрагидридом германия в присутствии $AlCl_3$

Установлено, что при реакции четыреххлористого германия с замещенными хлорметилфенилсиланами общей формулы  $ClCH_2SiPh_nMe_{3-n}$  и метилфенилхлор-

гидросиланами общей формулы  $\text{Ph}_n\text{Cl}_k\text{Me}_{3-n-k}\text{SiH}$  ( $n = 1-3$ ,  $k=0-2$ ) образуются лишь фенилгерманы:



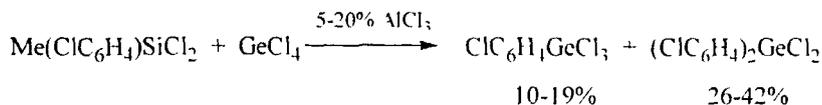
При этом взаимодействие хлорметилдиметилфенилсилана и фенилдихлорсилана с  $\text{GeCl}_4$  приводит исключительно к фенилтрихлоргерману, независимо от количества содержащегося в реакционной массе хлорида алюминия. В реакциях с участием других силанов ( $\text{ClCH}_2\text{SiPh}_3$ ,  $\text{MePhSiHCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{PhSiH}$ ,  $\text{MePh}_2\text{SiH}$  и  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ) образуются смеси моно-, ди- и трифенилпроизводных германия. Количество трифенилхлоргермана, как и в предыдущих опытах, зависит от концентрации катализатора в реакционной массе. оно максимально при 2,5 вес. %  $\text{AlCl}_3$  и снижается при 10-20% хлористого алюминия, но одновременно увеличивается содержание фенилтрихлоргермана.

В реакциях с участием метилфенилгидросиланов наибольшую реакционную способность проявляют метилдифенилсилан и трифенилсилан. Суммарный выход полифенилгерманов при использовании этих реагентов достигает 60-70%. Побочными реакциями в этом процессе являются реакции распада и диспропорционирования для хлорметилфенилсиланов и реакции обмена радикалов у атома кремния для метилфенилгидросиланов.

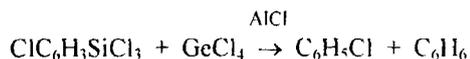
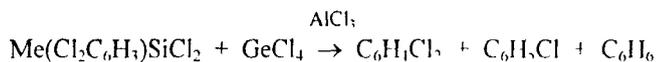
#### *2 2 4 Реакция метил(хлорфенил)хлорсиланов с четыреххлористым германием в присутствии хлорида алюминия*

Из представленных выше данных видно, что обмен органических радикалов между атомами кремния и германия, во-первых, наблюдается лишь в случае фенильных групп, во-вторых, зависит от природы заместителей у атома кремния. Исследование влияние заместителя в бензольном кольце фенилсилана на легкость протекания обменной реакции показало, что при взаимодействии метилхлорфенилхлорсиланов с четыреххлористым германием в присутствии

хлорида алюминия лишь в случае использования в качестве реагента метил(монохлорфенил)-дихлорсилана удалось синтезировать хлорфенилзамещенные германия:



Увеличение количества атомов хлора в фенильном кольце (уменьшение электронной плотности фенильного кольца) или замена метильных групп у атома кремния на атомы хлора (замена электронодонорной группы на электроноакцепторную) приводит к прекращению обмена радикалов между атомами кремния и германия. Так, при реакции дихлорфенилметилхлорсилана или монохлорфенилтрихлорсилана с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$  в реакционной массе обнаруживаются лишь продукты распада:



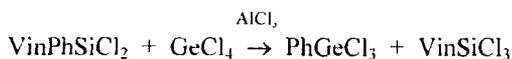
Зависимость образования моно- и дизамещенных хлорфенилхлоргерманов от содержания хлорида алюминия в реакционной массе та же, что и в случае незамещенных фенилхлоргерманов: чем меньше содержание в реакционной смеси хлорида алюминия, тем большее количество бис(хлорфенил)дихлоргермана содержится в реакционной массе.

Таким образом, исследование поведения незамещенных и замещенных фенилхлорсиланов в реакции с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$  показало, что эта реакция может использоваться как эффективный препаративный способ получения фенилхлоргерманов. При этом установлено, что минимальное количество катализатора, при котором начинается реакция между тетрагидридом германия и метилфенилхлорсиланами определяется природой заместителей у атома кремния, а количество образующихся фенилхлоргерманов, различной степени фенилирования, и соотношение между ними как природой заместителей у атома кремния, так и количеством присутствующего в реакционной массе хлорида алюминия.

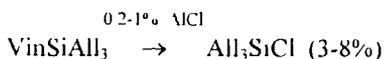
2.2.5 Реакция алкилсиланов с четыреххлористым германием в присутствии хлорида алюминия

С целью определения возможности распространения этого метода на синтез алкенил- и алкилгерманов изучено поведение в этой реакции силанов с другими заместителями, имеющими  $\pi$ -электронные системы (винильные и аллильные группы) и заместителями, имеющими  $p$ -электронные пары, способные взаимодействовать с электронной системой атома алюминия, например хлорметильные группы.

Был изучен состав продуктов взаимодействия винил- ( $\text{VinPhSiCl}_2$ ,  $\text{Vin}_4\text{Si}$ ,  $\text{Vin}_2\text{SiPh}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{PhSiVin}$  и  $\text{Hr}_3\text{SiVin}$ ) и аллилсиланов ( $\text{Me}_2\text{VinSiAl}$ ,  $\text{MePh}_2\text{SiAl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiAl}_2$ ,  $\text{MeSiAl}_3$ ,  $\text{PhSiAl}_3$ ,  $\text{VinSiAl}_3$ ) с тетрахлоридом германия. Обмен заместителей между атомами кремния и германия при взаимодействии указанных силанов с четыреххлористым германием происходит только в случае винилфенилдихлорсилана и характерен исключительно для фенильной группы.



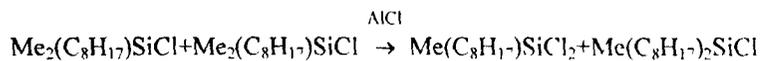
Ни винил-, ни аллилгерманов в продуктах реакции обнаружено не было. Для аллилфенилсиланов не наблюдалось также продуктов обмена фенильной группы кремния на атом хлора связанный с германием, как это было в случае винилфенилсиланов. В основном в реакционной массе были обнаружены продукты, образование которых может быть объяснено протеканием следующих реакций: обмен фенильной, винильной или аллильной групп у атома кремния на хлор, происходящий под действием хлорида алюминия, диспропорционирование исходных силанов и превращения аллилсиланов, приводящие к бисаллилэтанам. Были выявлены некоторые закономерности протекания этих процессов. Например, отмечено, что винильная группа легче замещается на хлор, чем аллильная. Так, при взаимодействии винилтриаллилсилана с  $\text{AlCl}_3$  преобладающим продуктом реакции является триаллилхлорсилан:



Сравнение состава реакционных масс взаимодействия как винил-, так и аллилсиланов с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$  и взаимодействия этих соединений просто с хлоридом алюминия в одних и тех же условиях показало, что, как правило, при внесении в реакцию тетрахлорида германия степень конверсии первоначальных реагентов изменяется, то есть четыреххлористый германий оказывает влияние на происходящие в реакционной системе процессы

### *2.2.6 Реакция незамещенных и замещенных алкилсиланов с четыреххлористым германием в присутствии хлорида алюминия*

При взаимодействии диметилотилхлорсилана с системой  $\text{AlCl}_3/\text{GeCl}_4$  в реакционной массе были обнаружены лишь продукты диспропорционирования исходного алкилсилана.



Не происходит переноса радикалов от атома кремния к атому германия и при реакции хлоралкилхлорсиланов с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$ . Однако, наряду с ожидаемыми продуктами распада исходных хлорметилсиланов, в случае использования хлорметилтриэтоксисилана (как при взаимодействии с системой  $\text{GeCl}_4/\text{AlCl}_3$ , так и просто с хлоридом алюминия), наблюдалось образование значительных количеств бис(триэтоксисилил)этана



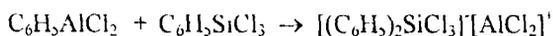
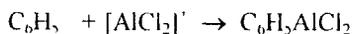
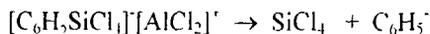
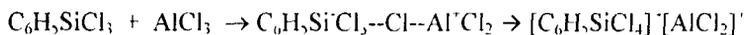
### *2.3 Взаимодействие фенилгерманов с хлорсиланами в присутствии хлорида алюминия.*

Исследование реакции фенилхлоргерманов с тетрахлоридом кремния и метилхлорсиланами в присутствии хлорида алюминия показало, что обратного переноса как фенильных, так и других радикалов от атома германия к атому кремния не наблюдается. Фенилзамещенных кремния в реакционной массе обнаружено не было. При взаимодействии фенилхлоргерманов или

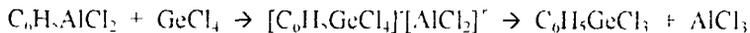
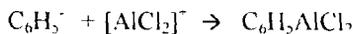
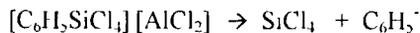
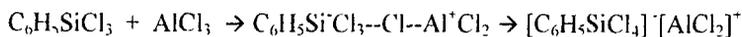
диметилдифенилгермана с метилхлорсиланами и четыреххлористым кремнием в конечных продуктах реакции присутствовали лишь соединения, образующиеся за счет обмена фенильного (метильного) радикала связанного с германием на хлор-радикал связанный с алюминием и продукты реакции диспропорционирования фенолхлоргерманов (обмен Ph/Cl у атома германия).

*2.4 Механизм реакции обмена радикалов между германием и кремнием при взаимодействии их замещенных в присутствии хлорида алюминия*

Ранее /J. Amer. Chem. Soc., 1959, V. 81, № 18, p. 4815-4825/ был предложен механизм для объяснения реакции диспропорционирования органосиланов в присутствии хлорида алюминия



Расширение механизма на систему RSi/GeCl<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> приводит к схемам:



Однако этот механизм не может объяснить ряд выявленных нами закономерностей:

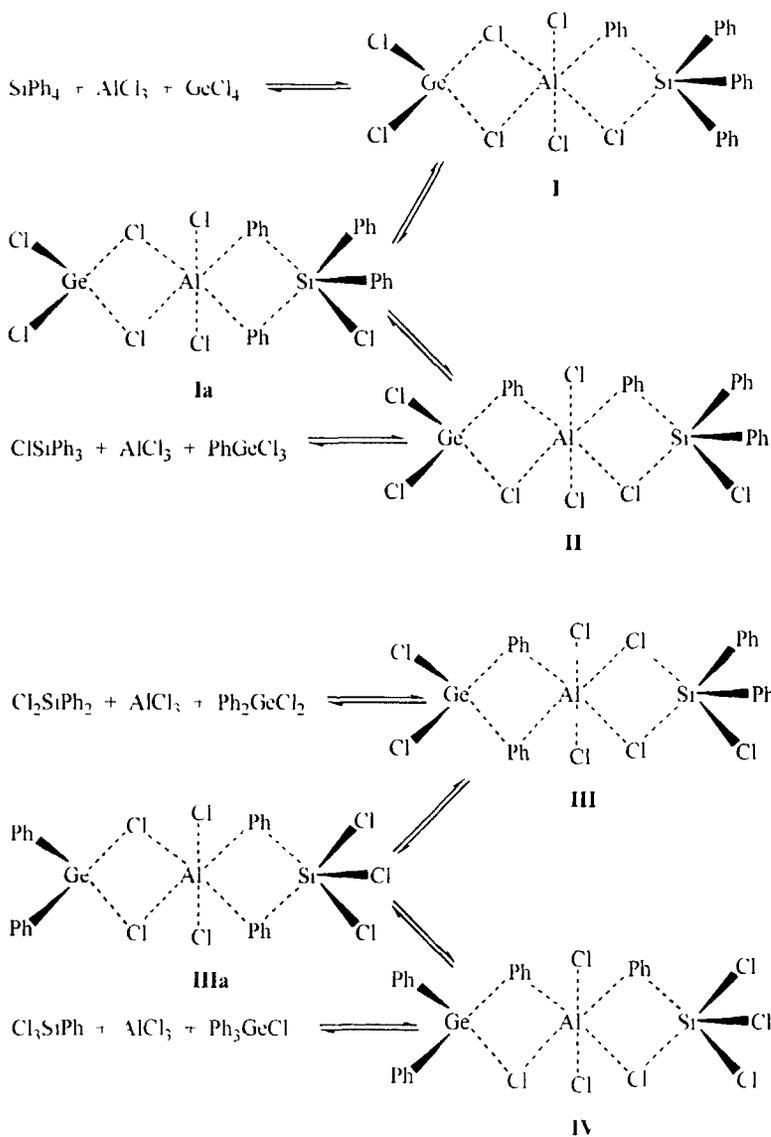
- процесс обмена заместителей наблюдается только в присутствии хлорида алюминия

- обмен заместителями между атомами Si и Ge происходит исключительно от кремния к германию и только для фенильной группы,
- уменьшение электронной плотности на бензольном кольце в фенилсплане приводит к прекращению реакции обмена атома хлора у германия на фенильный радикал кремния;
- чем меньше присутствует в реакционной смеси катализатора ( $AlCl_3$ ), тем большее относительное количество дифенил- и трифенилхлоргерманов образуется;
- наибольший выход целевых продуктов дифенилди- и трифенилди-хлоргерманов и трифенилхлоргерманов - наблюдается при использовании в качестве исходных тетрафенил-, трифенил- или дифенилметилхлорсиланов

Кроме того, предложенный ранее механизм не согласуется с рядом доказанных в настоящее время фактов по химии алюминия, кремния и германия. Например, ион алюминия может иметь координационное число 4 или 6, но не 2. В то же время известно, что соединения алюминия являются координационно ненасыщенными. Полное или частичное насыщение электронного дефицита алюминия достигается путем ассоциации мономерных молекул, приводящей к циклическим димерам, тримерам или даже олигомерам. При этом хлорид алюминия может образовывать ассоциаты не только сам с собой ( $Al_2Cl_6$ ), но и с другими соединениями, например  $PCl_5$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $FeCl_3$ . Поэтому правомерно предположить, что хлорид алюминия будет образовывать ассоциаты и с хлоридом кремния ( $SiCl_4$ ) и с хлоридом германия ( $GeCl_4$ ). Эти координационные (комплексные) соединения, могут подвергаться лигандной изомерии, то есть обмену лигандами между центральными атомами координационного соединения, приводящему к появлению комплекса I, который в свою очередь может распадаться с образованием новых органосиланов и органогерманов.

Направление обмена определяется правилом ЖМКО (жесткие и мягкие кислоты и основания) Пирсона - "жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями". То есть нон-хлора и алкильные группы должны идти к кремнию, а фенильная группа к атому германия, так как ион германия более мягкая кислота, чем ионы кремния или

алюминия, а фенильная группа более мягкий лиганд, чем хлор или алкильная группа.



Наличие электронного кольца обуславливает более высокую поляризацию фенильной группы, чем алкильных или алкенильных групп и, соответственно, более мягкие лигандные свойства. Поэтому переход фенильной группы от атома

кремния к атому германия может происходить путем образования  $\pi$ -комплекса хлорида алюминия с фенильным кольцом фенилхлорсилана и последующим переходом фенильной группы от  $\pi$ -комплекса к более близкому ей по электронному состоянию и поляризуемости иону Ge(IV). Об этом свидетельствует сравнение положения сигналов хлорида алюминия в ИК-спектрах его растворов с  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{MePhSiCl}_2$ . В метилфенилдихлорсилане этот сигнал смещается с 642 до 647  $\text{см}^{-1}$ .

Подтверждением этого является то, что при уменьшении электронной плотности на фенильном кольце (введение атомов хлора в бензольное кольцо - дихлорфенильный радикал) чигандный обмен между атомами кремния и германия прекращается. Предложенная схема позволяет объяснить возможность перехода от атома кремния к германию только фенильного радикала, а также односторонний характер этого перехода - только от кремния к германию и не наоборот.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы различные пути получения алкенилгерманов с несколькими алкенильными группами у атома германия. Найдено, что наиболее эффективным путем синтеза этих соединений является реакция винилирования тетрахлоргермана винилмагнийхлоридом, отделенным от осадка непрореагировавшего магния. Выход тетравинилгермана достигает 70%. Показано, что за образование первинилированных ди- и -тригерманов ответственна реакция образования винилгерманиймагнийхлорида при взаимодействии винилхлоргерманов с непрореагировавшим магнием, находящимся в реакционной массе.

2. С целью определения границ применимости реакции обмена радикалов между атомами германия и кремния для синтеза алкенил- и фенилхлоргерманов проведено исследование влияния различных факторов - природы радикалов у атома кремния, температуры процесса, природы катализатора, его количества и срока хранения - на направление и глубину протекания реакции четыреххлористого германия с органосиланами общей формулы  $\text{R}_n\text{R}'_k\text{SiCl}_{4-n-k}$ , где R, R' - незамещенный или замещенный метил, винил, аллил, фенил, n, k - 1-3.

Найдено, что алкил- и алкенилгерманы при данной реакции не образуются. Наблюдается лишь обмен атома хлора у германия на фенильные группы от кремния, приводящий к фенилхлоргерманам. Процесс идет только в присутствии хлорида алюминия. Оптимальная температура реакции 110-120°C.

3. Установлено, что минимальное количество катализатора, при котором начинается реакция между тетрахлоридом германия и метилфенилхлорсиланами, определяется природой заместителей у атома кремния, а количество образующихся фенилхлоргерманов – различной степени фенилирования, и соотношение между ними – как природой заместителей у атома кремния, так и количеством присутствующего в реакционной массе хлорида алюминия.

а) увеличение у атома кремния количества метильных групп или атомов хлора ведет к образованию в основном монозамещенного фенилхлоргермана, в то время как возрастание количества фенильных групп у атома кремния приводит к образованию ди- и трифенилхлоргерманов.

б) увеличение количества хлорида алюминия в реакционной массе ведет к увеличению содержания фенилхлоргермана в продуктах реакции, а уменьшение количества взятого в реакцию  $AlCl_3$  приводит к возрастанию содержания в реакционной смеси дифенил- и трифенилхлоргерманов.

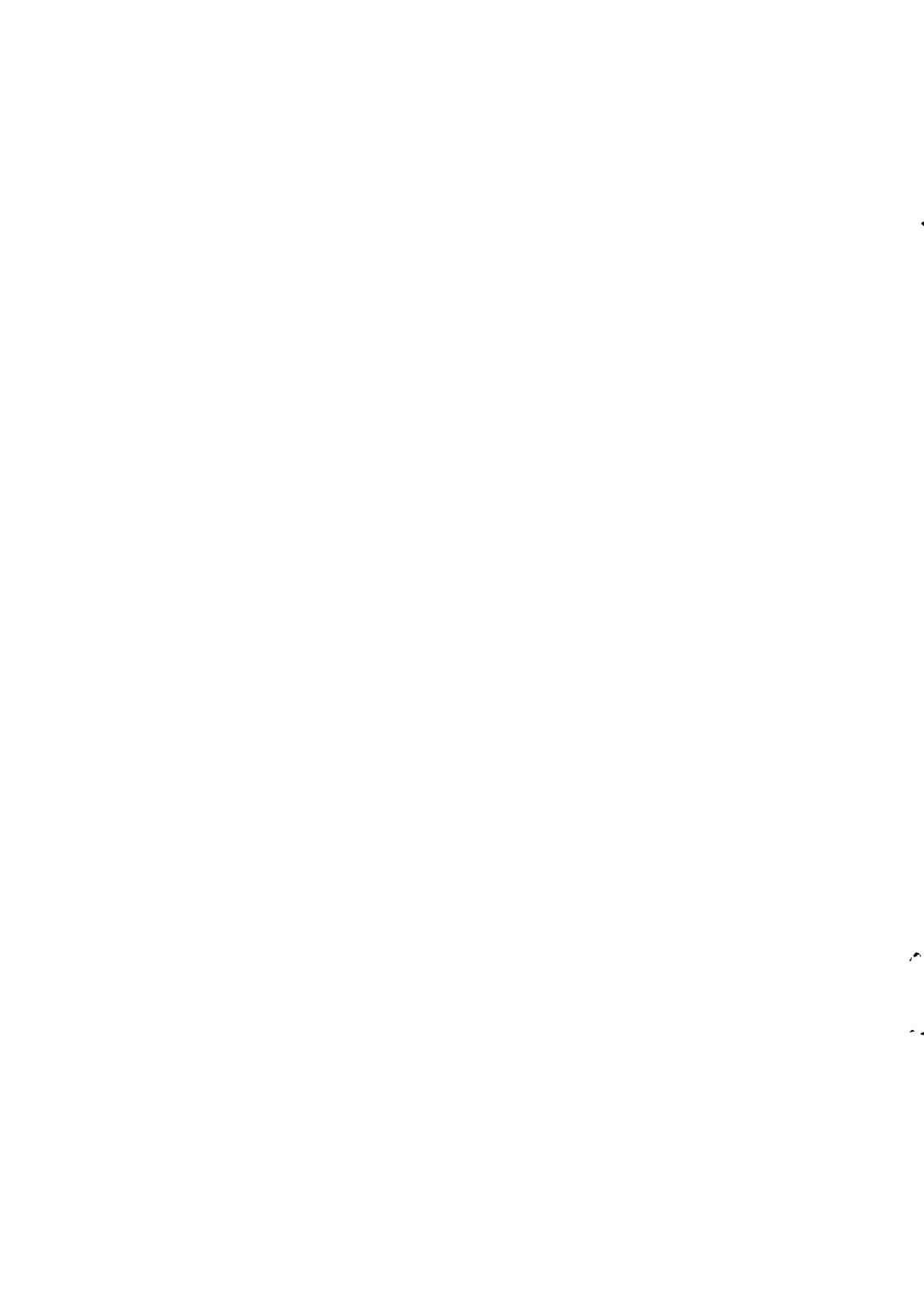
4. Обнаружено, что уменьшение электронной плотности на фенильном кольце в фенилсилане (появление второго атома хлора в фенильной группе или увеличение электроноакцепторных свойств силильной группы) приводит к прекращению реакции обмена атома хлора у Ge на фенильный радикал у Si.

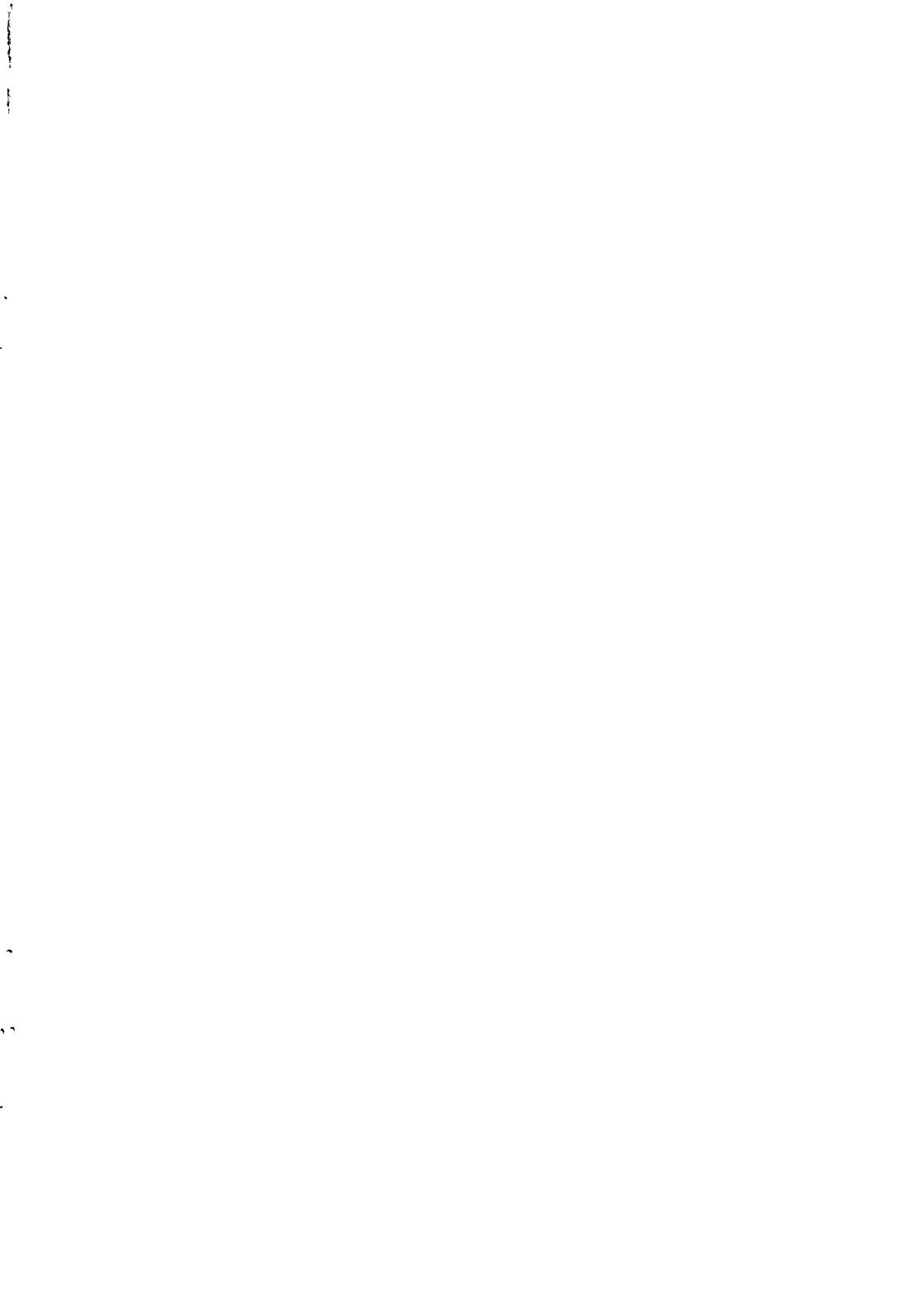
5. Для объяснения полученных результатов предложена схема процесса, которая включает в себя образование, в качестве промежуточного, многоядерного координационного соединения, в котором происходит лигандный обмен между входящими в его состав атомами германия и кремния, при этом направление обмена определяется правилом ЖМКО Пирсона.

6. На основании полученных результатов разработан эффективный метод синтеза фенилхлоргерманов с несколькими фенильными заместителями у атома германия. По этому методу суммарный выход ди- и трифенилхлоргерманов достигает 70-80%.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Zhun V.I., Sbitneva I.V., Chernyshev E.A. Germanium tetrachloride interaction with phenylchlorosilanes in the presence of aluminium chloride // Modern trends in organometallic and catalytic chemistry. Mark Vol'pin (1923-1996) Memorial International Symposium., Book of Abstracts. Russia, Moscow, 2003, p 193
2. Жунь В.И., Сбитнева И.В., Чернышев Е.А., Поливанов А.Н. Взаимодействие четыреххлористого германия с органохлорсиланами в присутствии хлорида алюминия. – М., 2004. - 12 с. Деп. в ВИНТИ № 1163-В2004
3. Жунь В.И., Сбитнева И.В., Кисин А.В., Чернышев Е.А. Взаимодействие тетрахлорида германия с винилмагнийхлоридом. // ЖОХ, 2004, т. 74, вып. 7, с. 1221 – 1222.
4. Способ получения фенилхлоргерманов: Патент № 2237064 РФ Жунь В.И., Сбитнева И.В., Чернышев Е.А. (РФ).-4 с. Официальный бюллетень №27 от 27.09.2004 г.
5. Жунь В.И., Сбитнева И.В., Чернышев Е.А., Поливанов А.Н. Реакции органохлорсиланов с органомно- и хлоргерманами в присутствии хлорида алюминия. М., 2004. – 39 с. Деп. в ВИНТИ.
6. Жунь В.И., Сбитнева И.В., Чернышев Е.А. Взаимодействие четыреххлористого германия с фенилхлорсиланами в присутствии хлорида алюминия. // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 6, с. 920-922.







Подписано в печать 11.01.2006.

Формат 64x84/16.

Уч. изд. л. 1,0.

Усл. печ. л. 1,5.

Тираж 100 экз.

Заказ №18

---

Отпечатано в типографии ГИЦ РФ ГИИИХ ГЭОС

111123, Москва, шоссе Энтузиастов д 38

2006A  
1280

W2 - 1260