

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, О. В. КУЗЬМИН,
Т. И. ЧЕРНЫШЕВА, В. К. КОРОЛЕВ, Н. А. ЛЕПЕТУХИНА

ВОДОРОДНО-ГАЛОИДНЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ГЕРМАНИЕМ И НЕКОТОРЫМИ ОРГАНОКРЕМНИЙГИДРИДАМИ В СРЕДЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА

Известно, что трихлор- и трибромгерманы образуют с простыми эфирами довольно устойчивые комплексные соединения — эфиры общего состава $\text{HGeX}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Alk}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) (¹⁻³). Интерес к изучению этих комплексов в значительной степени обусловлен их высокой реакционной способностью в ряде специфических химических превращений (⁴⁻⁶). Однако известный способ получения эфиров тригалогидгерманов требует значительных количеств дорогостоящего и не всегда доступного металлического германия. Ранее было найдено (⁷), что при взаимодействии органо-

Таблица 1

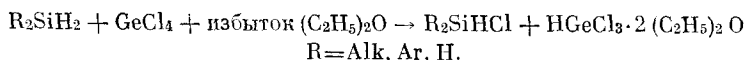
№№ п. п.	Исходный кремнийгидрид	Колич. катализатора, г-мол.	Выход эфирата, %	Время, реакции, час
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	Без катализатора	73	1,5
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$	То же	83	3
3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	» »	78	3
4	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}_2$	» »	77	3
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	» »	71	30
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$\frac{35 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}}$	66	1
7	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$	$\frac{35 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}}$	62	2
8	$(\text{C}_8\text{H}_7)_3\text{SiH}$	$\frac{35 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}}$	54	2,5
9	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$	$\frac{35 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}}$	58	3
10	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$\frac{17 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}}$	33	30

Примечание. В данной серии опытов в реакцию брали 0,01 г-мол. GeCl_4 ; 0,01 г-мол. кремнийгидрида и 0,05 г-мол. абсолютного диэтилового эфира. Опыты проводились в колбе с обратным холодильником при температуре кипения реакционной смеси. В оп. № 3 7 мл эфира насыщались $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ в течение 1 часа, затем добавлялось 0,01 г-мол. GeCl_4 и при постоянном пропускании $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ реакционная смесь нагревалась до кипения. В оп. №№ 6—10 в качестве катализатора применялась смесь $\text{HGeCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{HCl}$.

Над чертой — количество эфирата трихлоргермания, под чертой — хлоридрата триэтиламина.

который связывается диэтиловым эфиром в комплекс $\text{HGeCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (табл. 1).

Реакция проходит по следующей основной схеме:



* Известно, что в отсутствие эфира органокремнийгидриды превращают GeCl_4 в смесь металлического германия и полимерного гидрида (⁸).

Если исходные компоненты взяты в эквимолекулярном соотношении, то при комнатной температуре реакция, по-видимому, в зависимости от строения кремнийгидрида проходит за 4—10 час. (исключение составляет $(C_6H_5)_2SiH_2$, который реагирует значительно медленней ~60 час).

Начало реакции характеризуется заметным помутнением реакционной смеси (в связи с ограниченной растворимостью эфира трихлоргермана в избытке эфира). При проведении реакции при температуре кипения реакционной смеси (34—36°) время реакции сокращается до 1—4 час. Триорганокремнийгидриды, за исключением триметилсилана, в указанных условиях с четыреххлористым германием не реагируют. Так, кипячение эфирного раствора $GeCl_4$ и $(C_2H_5)_3SiH$ в течение 40 час. не привело к образованию эфира трихлоргермана, исходные вещества остались без каких-либо изменений. Попытки инициировать изучаемую реакцию с триорганокремнийгидридами катализаторами типа солей Льюиса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$, $CuCl$ и др.), а также радикальными инициаторами (органические перекиси, у.-ф. облучение) к успеху не привели.

Лучшие результаты были получены при добавлении к начальной реакционной смеси каталитических количеств хлоргидрата триэтиламина, тетраметил- и тетраэтиламонийхлоридов, что приводило к быстрому образованию эфира трихлоргермана с хорошим выходом.

Таблица 2

Катализатор	Колич. катализатора, г-мол.	Продолжительн. реакции, час	Катализатор	Колич. катализатора, г-мол.	Продолжительн. реакции, час
$[N(C_2H_5)_4]Cl$	10^{-4}	20	$HGeCl_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ NH_4Cl	$35 \cdot 10^{-5}$	1,5
$[N(C_2H_5)_4]Cl$	10^{-4}	14		10^{-4}	
$[N(C_2H_5)_3]HCl$	10^{-4}	5	$HGeCl_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ $[N(C_2H_5)_3]HCl$	$35 \cdot 10^{-5}$	1
$HGeCl_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$	$35 \cdot 10^{-5}$	3		10^{-4}	

Примечание. В данной серии опытов в реакцию взято 0,01 г-мол. $GeCl_4$, 0,01 г-мол $(C_2H_5)_3SiH$ и 0,05 г-мол. абсолютного диэтилового эфира. Опыты проводились при температуре кипения реакционной смеси.

Интересным кажется также тот факт, что небольшие количества самого эфира трихлоргермана легко катализируют реакцию водородно-галогидного обмена между моногидридами кремния и четыреххлористым германием.

Активность катализаторов, использованных в изучаемой реакции, приведена в табл. 2. Наиболее активной оказалась смесь эфира трихлоргермана с небольшим количеством хлоргидрата триэтиламина. Некоторое различие в реакционной способности наблюдалось и в выбранном ряду триорганокремнийгидридов. Выше уже указывалось на аномально высокую, на наш взгляд, восстанавливающую способность триметилсилана.

Наиболее трудно реагирует трифенилсилан; так, если во всех выбранных случаях (судя по хроматограммам) через 30—40 мин. после начала реакции почти весь исходный кремнийгидрид исчезал, то с трифенилсиланом реакция начинается только при добавлении значительно большего количества катализатора и протекает медленно. После 30 час. кипения реакционной смеси прореагировало только около 40% трифенилсилана. С полученным в ходе исследований эфиром трихлоргермана был проведен ряд характерных превращений⁽⁴⁾.

Спектр п.м.р. полученного эфира идентичен спектру эталонного образца. Анализ эфирного слоя показывает, что во всех изученных случаях преимущественно образуются соответствующие монохлориды кремния. Большая часть из них идентифицирована хроматографически, а $(C_2H_5)_3SiCl$ и $(C_2H_5)_2SiHCl$ были выделены из реакционной смеси ректификацией с выходами 92 и 53% соответственно.

При изучении хроматограмм после реакционной смеси найдено, что реакция происходит до полного исчезновения исходного кремнийгидрида и при этом всегда остается незначительное количество GeCl_4 , даже если взят небольшой избыток (10—20%) органокремнийгидрида. Это наводит на мысль, что в изученных условиях частично может проходить более глубокое восстановление четыреххлористого германия.

Было замечено, что при использовании фенилсилана образовавшиеся в ходе реакции эфират трихлоргермана и фенилхлорсилан заметно реагируют между собой с выделением газообразных продуктов. Фенилхлорсилан при этом превращается в фенилдихлорсилан.

Такая же картина наблюдается при действии на эфират трихлоргермана органокремнийгидридом (эфират разрушался с выделением твердых и газообразных продуктов). Причем, если в реакцию брались моно- или диорганокремнийгидриды, реакция начиналась сразу после смешения исходных реагентов. С триорганокремнийгидридами она идет несколько медленней.

Наиболее подробно восстановление эфирата HGeCl_3 изучено на примере его взаимодействия с метилфенилсиланом. Анализ смеси выделяющихся газообразных продуктов показал, что она состоит из германа (GeH_4) и значительного количества водорода. Присутствие германа (GeH_4) в газовой смеси открыто характерными для него реакциями (образование осадка с раствором AgNO_3 и реакция германцевого зеркала⁽⁹⁾). Водород идентифицирован хроматографически. Выделяющийся при восстановлении эфирата трихлоргермана осадок представляет собой аморфный порошок желтого цвета, при высыхании на воздухе взрывается и горит. Для него характерны реакции полигермана⁽¹⁰⁾. В и.-к. спектрах полученного продукта обнаружены также характерные для полигермана полосы поглощения 2060, 832 и 775 cm^{-1} (11).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. M. Brewer, L. M. Dennis, J. Phys. Chem., 31, 1101 (1927). ² О. М. Нефедов, С. П. Колесников и др., ДАН, 162, 589 (1965). ³ В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 755. ⁴ В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 291. ⁵ В. Ф. Миронов, Н. Г. Джуриная и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 460. ⁶ Т. К. Гар, Е. М. Берлинер, В. Ф. Миронов, ЖОХ, 41, 348 (1971). ⁷ О. В. Кузьмин, Н. С. Наметкин и др., ДАН, 185, 1065 (1969). ⁸ J. A. Connor, R. N. Haszeldine, G. J. Leight, Intern. Sympos. Organosilicon Chemistry Sci. Comm., Prague, 1965, p. 109. ⁹ J. H. Müller, N. H. Smith, J. Am. Chem. Soc., 44, 1909 (1929). ¹⁰ P. Royen, R. Schwarz, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 215, 295 (1933). ¹¹ J. E. Drake, W. L. Jolly, J. Chem. Soc., 1962, 2807.