

УДК 547.128

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. К. КОРОЛЕВ,
О. В. КУЗЬМИН

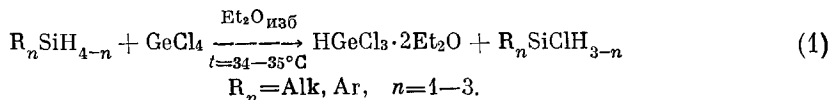
**СИНТЕЗ АМИННОГО КОМПЛЕКСА ТРИХЛОРГЕРМАНА
 $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ НА ОСНОВЕ ВОДОРОДНО-ГАЛОИДНОГО
ОБМЕНА МЕЖДУ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ГЕРМАНИЕМ
И НЕКОТОРЫМИ ОРГАНОКРЕМНИЙГИДРИДАМИ**

В последнее время появились работы (^{1, 2}), посвященные изучению недавно открытых аминных комплексов трихлоргермана $\text{HGeCl}_3\text{R}_3'\text{N}$ ($\text{R} = \text{H, Alk}$), в которых убедительно показано, что в ряде случаев они обладают более высокой реакционной способностью, чем аналогичные соединения трихлоргермана с простыми эфирами.

Аминные комплексы могут быть с успехом применены для получения алкилтрихлоргерманов (²), причем этот метод имеет ряд преимуществ перед методами получения алкилтрихлоргермана прямым синтезом или при помощи соединений Alk_4M ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$) (³).

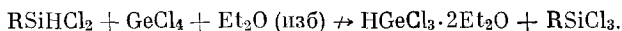
В данном сообщении приводятся результаты работы, проведенной с целью изучения возможности синтеза аминных комплексов трихлоргермана по реакции водородно-галоидного обмена между четыреххлористым германием и промышленно доступными хлоркремнийгидридами в присутствии третичного амина*.

В работе (⁴) мы сообщали о водородно-галоидном обмене между органокремнийгидридами и четыреххлористым германием в среде абсолютного диэтилового эфира, который приводит к образованию с высокими выходами эфирата трихлоргермана $\text{HGeCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$



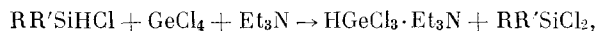
Найдено, что введение атома Cl в молекулу кремнийгидрида в значительной степени препятствует протеканию изучаемой реакции. Так, Me_2SiHCl , Et_2SiHCl , PhSiH_2Cl не взаимодействуют с GeCl_4 в условиях, аналогичных приведенным для схемы (1). Однако если к смеси GeCl_4 , Et_2O , $\text{RR}'\text{SiHCl}$ добавить до насыщения заранее приготовленный эфират $\text{HGeCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, который частично растворим в серном эфире, то приведенные органохлоркремнийгидриды довольно медленно (9—15 час.) при кипячении реагируют с GeCl_4 с образованием соответствующих дихлоридов кремния и эфирата $\text{HGeCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (выход до 60%).

Дальнейшее увеличение числа атомов хлора в молекуле кремнийгидрида приводит к еще большей дезактивации гидридного водорода. Так, MeSiHCl_2 , EtSiHCl_2 , PhSiHCl_2 и HSiCl_3 в изученных условиях оказались полностью неспособными к водородно-галоидному обмену с GeCl_4 .



* Во всех случаях использовался триэтиламин, поскольку комплекс $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ представляет собой жидкость, что в значительной степени облегчает его выделение и очистку.

Наиболее интересные результаты по селективному восстановлению GeCl_4 были получены при исследовании этой реакции в присутствии эквивалентных количеств триэтиламина, поскольку в этом случае водородно-галогидный обмен легко протекает между GeCl_4 и хлоркремнийгидридами самого различного состава и строения, при этом с почти количественными выходами образуется комплекс $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$

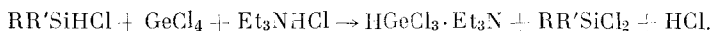


где $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{H}$; $\text{R}' = \text{Cl}, \text{Alk}, \text{Ar}$.

Однако наиболее быстро и полно реакция проходит при использовании HSiCl_3 , в связи с чем эта система была изучена наиболее подробно. Взаимодействие трихлорсилана с GeCl_4 в присутствии Et_3N проходит со значительным выделением тепла, поэтому реакцию удобно вести в среде инертного углеводородного растворителя при охлаждении реакционной смеси до 0° . Оптимальное соотношение исходных реагентов $\text{HSiCl}_3 : \text{GeCl}_4 : \text{Et}_3\text{N} = 1:1:1$. Выбор соотношения хлоркремнийгидрид:четырёххлористый германий основывался также и на результатах предыдущей работы⁽⁴⁾, в которой показано, что комплекс трихлоргермана с эфиром легко восстанавливается кремнийгидридами в основном до полигермана, поэтому избыток хлоркремнийгидрида в изучаемой реакции мог также привести к появлению нежелательных побочных продуктов. Хотя позднее, на основании изучения взаимодействия комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ с различными кремнийгидридами, установлено, что он восстанавливается гораздо труднее эфира $\text{HGeCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Так, восстановление эфира трихлоргермана метилфенилсиланом до полигермана заканчивается за 2—3 часа, в тех же условиях на восстановление комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ необходимо затратить около 100 час., а хлоркремнийгидриды, такие как MeSiHCl_2 и HSiCl_3 , в реакцию вообще не вступают.

Отметим, что на скорость образования комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ в значительной степени оказывает влияние порядок прибавления реагентов. Если к GeCl_4 и Et_3N в гексане добавлять HSiCl_3 , то реакционная смесь превращается в темно-коричневую массу, которая только при длительном кипячении переходит в прозрачный, почти неокрашенный комплекс $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$. Более удобно проводить реакцию, добавляя порциями Et_3N в охлаждаемый льдом гексановый раствор HSiCl_3 и GeCl_4 . При этом сразу образуются два несмешивающихся слоя. Нижний слой, представляющий собой комплекс $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$, в самом конце реакции окрашивается в красный цвет. После добавления всего количества Et_3N реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре около часа. При этом красная окраска исчезает, и комплекс превращается в прозрачную, слегка желтоватую подвижную жидкость, которая легко отделялась на делительной воронке и промывалась небольшими порциями гексана. Выходы комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ близки к теоретическим (98%). Примерно такие же результаты получены при замене HSiCl_3 на алкил- и арилхлоркремнийгидриды, такие как MeSiHCl_2 , EtSiHCl_2 , PhSiHCl_2 , Me_2SiHCl , Et_2SiHCl , PhMeSiHCl и другие, однако в этом случае время реакции увеличивается с 1 до 40 час. (табл. 1).

В дальнейшем было установлено, что аминный комплекс трихлоргермана также образуется, если вместо свободного триэтиламина взять его хлоридрат Et_3NHCl .



При этом из реакционной массы выделяется газообразный HCl и образуются соответствующие хлориды кремния. Синтез комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ этим методом можно проводить или в колбе с обратным холодильником при температуре кипения реакционной смеси или в запаянных ампулах (в случае легкокипящих кремнийгидридов) при температуре $120-150^\circ$.

Таблица 1

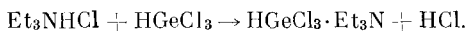
Исходный кремнийгидрид	Выход $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$, %	Выход хлоридана, %	Продолжит. реакции, час.
HSiCl_3	98	74	1
MeSiHCl_2	87	64	40
EtSiHCl_2	97	88	20
PhSiHCl_2	98	70	1
Me_2SiHCl	78	—	20
Et_3SiH	87	70	7
Ph_3SiH	92	—	7

Таблица 2

Исходный кремнийгидрид	Выход $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$, %	Продолжит. реакции, час.
MeSiHCl_2	78	25
EtSiHCl_2	86	25
PhSiHCl_2	82	25
Me_2SiHCl	80	15
Et_2SiHCl	85	20
MePhSiHCl	78	20
Ph_2SiHCl	74	45
PhSiH_2Cl	77	0,5
HSiCl_3	96	0,5
$\text{HSiO}_{1,5}$	Не реагирует	45

Примечание. Опыты проводились в ампулах при $t = 150^\circ \text{C}$.

Выходы комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ достигают 80—95% (см. табл. 2). Образование комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$ и выделение газообразного HCl указывает на то, что HGeCl_3 ведет себя в этом случае, по-видимому, как кислота более сильная, чем HCl . Это подтверждается тем, что свободный трихлоргерман, а также его эфират $\text{HGeCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ вытесняет хлористый водород из хлоргидрата триэтиламина



Реакция протекает с выделением тепла.

В настоящее время не представляется до конца ясным, по какому механизму проходит это взаимодействие. Хотя уже сейчас можно предположить, что активная частица, образующаяся из HGeCl_3 , имеет ионный (GeCl_3^-) или карбеноидный ($:\text{GeCl}_2$) характер. Это предположение подтверждается тем фактом, что при взаимодействии хлоргидрата триэтиламина с DGeCl_3 образуется $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$, а не $\text{DGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$, что установлено с помощью данных п.м.р. Общий состав комплекса $\text{HGeCl}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}$, полученного различными методами, был доказан на основании данных элементарного анализа и спектров п.м.р., которые идентичны спектрам эталонного образца⁽²⁾. Кроме того, из полученного комплекса был синтезирован по известной методике⁽²⁾ CH_3GeCl_3 с выходами 80—86%.

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

Послупило
20 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. В. Тананаев, Б. Ф. Журинский, Ю. Н. Михайлов, ЖНХ, 9, 1570 (1964). ² Т. К. Гар, Е. М. Берлинер и др., ЖОХ, 40, 2601 (1970). ³ В. Ф. Миронов, А. Л. Кравченко, ДАН, 158, № 3, 656 (1964). ⁴ Н. С. Наметкин, О. В. Кузьмин и др., ДАН, 201, № 5 (1970).