

## ГАЗОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРГЕРМАНА С ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЛА И ТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАХЛОРДИСИЛАНА

Е.А. Чернышев, Г.Н. Яковлева, В.Г. Быковченко\*, Н.Г. Комаленкова\*, В.Г. Лахтин\*

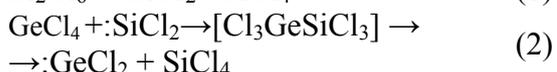
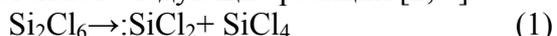
\*Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Представлены результаты синтезов с участием *p*- и *o*-дихлорбензолов, 2,5-дихлортиофена,  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Определены основные соединения, образующиеся в процессе синтеза. Для синтезов с *o*-дихлорбензолом выявлено тормозящее влияние заместителей в орто-положении на внедрение  $:\text{GeCl}_2$  в связь C–Cl.

В последние годы аналоги карбенов (силилены, гермилены) достаточно широко используются для получения разнообразных элементоорганических соединений [1–3]. Использование этих высокорекреационных частиц ( $:\text{SiMe}_2$ ,  $:\text{SiCl}_2$ ,  $:\text{GeCl}_2$  и др.) позволяет проводить синтезы более простыми способами, а в ряде случаев синтезировать вещества, получение которых другими методами затруднено.

Для синтеза германийорганических соединений, многие из которых являются биологически активными соединениями [4], нами было предложено использовать аналог дихлоркарбена – дихлоргермилен  $:\text{GeCl}_2$ .

Для получения  $:\text{GeCl}_2$  используется бинарная смесь реагентов «тетрахлоргерман–гексахлордисилан». При температуре 450–580°C в этой системе протекают следующие реакции [2, 3]:



Дихлоргермилены являются короткоживущими частицами [1]. Поэтому в синтезе германийорганических соединений для перехвата  $:\text{GeCl}_2$  используют обычно непредельные или галоидсодержащие соединения [2, 3, 5]. Ранее для перехвата дихлоргермиленов и синтеза ароматических соединений германия использовались монохлор-производные ароматических соединений: хлорбензол и

2-хлортиофен [2, 3]. С дихлорзамещенными ароматическими соединениями такие исследования не проводились.

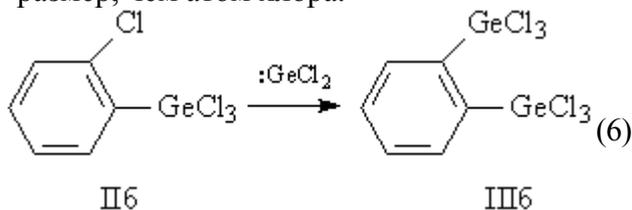
В настоящей работе в качестве исходных соединений взяты *орто*- и *пара*-дихлорбензолы, 2,5-дихлортиофен, а также тетрахлорид германия ( $\text{GeCl}_4$ ) и гексахлордисилан ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ).

Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с *n*-дихлорбензолом (**Ia**) проводили при 550°C и различном мольном соотношении реагентов в присутствии гексахлордисилана. Результаты опытов представлены в табл. 1 (опыты 1–3). Основными продуктами реакции являются: *n*-хлорфенилтрихлоргерман (**IIa**), 1,4-бис(трихлоргермил)-бензол (**IIIa**) и *n*-хлорфенилтрихлорсилан (**IVa**). В продуктах реакции содержится также  $\text{SiCl}_4$ , который образуется по реакции (1) в результате термического распада  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ .

Было установлено, что соединение (**IIa**), содержащее одну трихлоргермильную группу, образуется с высоким выходом (54.5%) при соотношении исходных реагентов  $\text{GeCl}_4$  : **Ia** :  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , равном 2 : 2 : 1 (опыт 2, табл. 1). При увеличении в исходной смеси доли *n*-дихлорбензола и  $\text{GeCl}_4$  выход соединения (**IIa**) уменьшается до 32.5%. Но одновременно увеличивается до 30% выход соединения (**IIIa**), содержащего в



В ещё большей степени пространственное влияние *орто*-заместителя проявляется в последующем внедрении  $\text{:GeCl}_2$  в связь  $\text{C}-\text{Cl}$  *орто*-хлорфенилтрихлоргермана (реакция 6). В этом соединении *о*-заместитель – трихлоргермилная группа, имеющая больший размер, чем атом хлора.



Очевидно, в результате большого тормозящего влияния трихлоргермилного заместителя на внедрение  $\text{:GeCl}_2$  в связь  $\text{C}-\text{Cl}$  соединения (IIб) реакция (6) протекает с трудом. Поэтому выходы соединения (IIIб) малы и составляют 0,2–0,7%. Это было подтверждено специально поставленным опытом по взаимодействию соединения (IIб) с бинарной смесью  $\text{GeCl}_4-\text{Si}_2\text{Cl}_6$  при температуре  $550^\circ\text{C}$ . Выход 1,2-бис(трихлоргермил)бензола (IIIб) составил около 2%.

В опытах с *о*-дихлорбензолом также был получен *о*-(хлорфенил)трихлорсилан (IVб) с выходом 2–3% по реакции, аналогичной реакции (4). Другое кремнийорганическое соединение – 1,2-бис(трихлорсилил)бензол – было обнаружено лишь в следовых количествах.

В табл. 1 приведено также соотношение выходов германийорганических (II+III) и кремнийорганических соединений (IV). Это величина находится в пределах 10–14. Она близка к значению соотношения  $(\text{II}+\text{III})/\text{IV} = 9-11$ , полученному для газофазного взаимодействия тетрахлоргермана и хлорбензола в присутствии гексахлордисилана [5].

Опыты с 2,5-дихлортиофеном (V) проводили при температуре  $550^\circ\text{C}$  и различном соотношении исходных реагентов (табл. 2). В этих синтезах основными продуктами реакции являются: 2-трихлоргермил-5-хлортиофен (VI), 2,5-бис(трихлоргермил)тиофен (VII), 2-трихлорсилил-5-хлортиофен (VIII) и 2,5-бис(трихлорсилил)тиофен (IX).

Таблица 2. Условия проведения и выходы продуктов реакции тетрахлоргермана с 2,5-дихлортиофеном (V) в присутствии  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (температура реакции  $550^\circ\text{C}$ , время реакции 30-40 с).

№ опыта	Мольное соотношение реагентов $\text{GeCl}_4: \text{V} : \text{Si}_2\text{Cl}_6$	Выход продуктов реакции*, %			
		VI	VII	VIII	IX
1	2 : 2 : 1	31.4	13.0	5.5	31.4
2	3 : 1 : 2	33.5	16.1	2.0	33.5

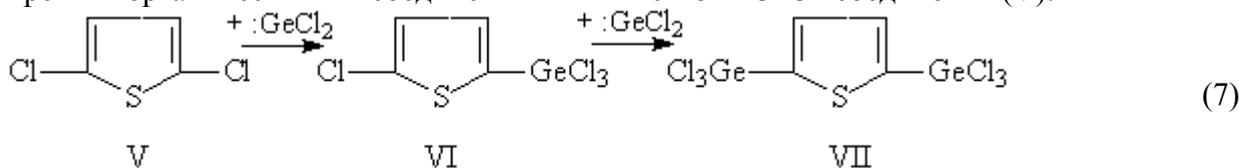
Примечание. \*В расчете на исходный  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$

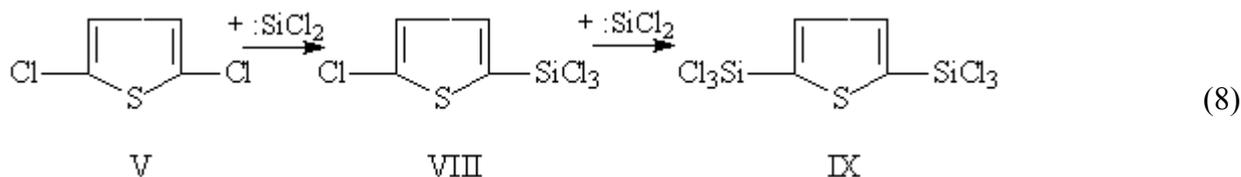
Из данных табл. 2 следует, что выходы соединения (VI) с одной и соединения (VII) с двумя трихлоргермилными группами составляют 31–33% и 13–16% соответственно. Увеличение доли  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  в смеси исходных реагентов в опыте 2 (табл. 2) привело к повышению выхода соединений (VI) и (VII). Суммарный же выход германийорганических соединений (VI) и (VII) составляет 44–49%, а выход кремнийорганических соединений –

6 - 11%.

Таким образом, и в синтезе с 2,5-дихлортиофеном происходит преимущественное образование германийорганических соединений.

Образование германийорганических соединений (VI), (VII) и кремнийорганических соединений (VIII), (IX) хорошо описывается следующими схемами внедрения  $\text{:GeCl}_2$  и  $\text{:SiCl}_2$  по связям  $\text{C}-\text{Cl}$  соединения (V):





В результате внедрения дихлоргермиленов по связям С–Cl соединения (V) образуются соединения (VI) с одной и соединения (VII) с двумя трихлоргермилными группами. Аналогичное внедрение  $:\text{SiCl}_2$  по связям С–Cl дихлортиофенов приводит к образованию соединений (VIII) и (IX). Однако выходы кремнийорганических соединений значительно ниже германийорганических, что объясняется преимущественным реагированием дихлорсилиленов с  $\text{GeCl}_4$  по реакции (2), а не с дихлортиофеном (V). Из экспериментальных данных можно сделать вывод о большей склонности 2,5-дихлортиофенов образовывать бис-(трихлоргермил)производные по сравнению с *n*-дихлорбензолом (опыт 2, табл. 1 и опыт 1, табл. 2).

Таким образом, в реакциях  $\text{GeCl}_4$  с хлорароматическими соединениями (*o*- и *n*-дихлорбензолом и 2,5-дихлортиофеном) в присутствии гексахлордисилана происходит преимущественное образование германийорганических соединений (табл. 1 и 2).

#### Экспериментальная часть

Исходные вещества и продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с детектором-катарометром, газ-носитель – гелий (30 мл/мин). Колонки из нержавеющей стали 0.3x200 см были заполнены твердым носителем Chromaton N-AW-DMCS с размером частиц 0.25–0.31 мм; неподвижная фаза – силиконовый эластомер SE-30 (5 масс%). Анализ проводили с программированием температуры колонок от 30 до 250°C со скоростью 12°C/мин. Для идентификации соединений использовали масс-спектрометрический метод. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре Agilent 5989 с использованием системы прямого ввода в источник ионов при

ионизирующем напряжении 70 В и температуре 180–200°C. При расшифровке масс-спектров учитывали работы по механизму распада под электронным ударом как германий- и кремнийорганических соединений [6], так и тиофенов [7]. Значения молекулярных масс приводятся для изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ .

**Взаимодействие пара-дихлорбензола (Ia) с тетрахлоргерманом (X) в присутствии гексахлордисилана (XI).** Через кварцевый трубчатый реактор при температуре 550°C и времени пребывания реагентов в зоне реакции 30 с пропускали смесь 8.0 г (2 экв.) соединения (Ia), 10.6 г (~2 экв.) соединения (X) и 6.5 г (1 экв.) соединения (XI). Получили 23.9 г конденсата, при разгонке которого выделили 5.44 г тетрахлорсилана и 6.42 г соединения (X). Остаток перегоняли в вакууме. Получили 9.14 г фракции, содержащей 5.72 г соединения (Ia), 0.31 г соединения (IVa) [ $m/z$  244 ( $\text{M}^+$ ), 209 ( $\text{M}-\text{Cl}$ ) $^+$ ], 3.85 г соединения (IIa) [ $m/z$  290 ( $\text{M}^+$ ), 255 ( $\text{M}-\text{Cl}$ ) $^+$ ] и 0.26 г соединения (IIIa) [ $m/z$  434 ( $\text{M}^+$ ), 399 ( $\text{MCl}$ ) $^+$ ]. В кубе осталось 1.1 г заподимеризованного остатка. Выход соединений (IIa), (IIIa) и (IVa) в расчете на исходное соединение (XI) составил 54.5, 2.5 и 5.4% соответственно. Таким же образом были проведены опыты 1 и 3 при других соотношениях исходных веществ. Результаты опытов приведены в табл. 1.

**Взаимодействие орто-дихлорбензола (Iб) с тетрахлоргерманом (X) в присутствии гексахлордисилана (XI).** Через кварцевый трубчатый реактор при температуре 550°C и времени пребывания реагентов в зоне реакции 35 с пропускали смесь 20.6 г (2 экв.) соединения (Iб), 29.3 г (2 экв.) соединения (X) и 18.8 г (1 экв.) соединения (XI). Получили 61.1 г конденсата, при разгонке которого

выделили 18.3 г тетрахлорсилана и 20.1 г соединения (X). Остаток перегоняли в вакууме. Получили 19.5 г фракции, содержащей 15.8 г соединения (I6), 0.27 г соединения (IV6) [ $m/z$  244 ( $M^+$ ), 209 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>], 3.31 г соединения (II6) [ $m/z$  290( $M^+$ ), 255 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>] и 0.06 г соединения (III) [ $m/z$  434 ( $M^+$ ), 399 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>]. В кубе осталось 3.3 г заполимеризованного остатка. Выход соединений (II6), (III6) и (IV6) в расчете на исходное соединение (XI) составил 16.3, 0.2 и 1.6% соответственно. Таким же образом были проведены опыты 5 и 6. Результаты опытов приведены в табл. 1.

**Взаимодействие 2,5-дихлортиофена (V) с тетрахлоргерманом (X) в присутствии гексахлордисилана (XI).** Через кварцевый трубчатый реактор при температуре 550°C и времени пребывания реагентов в зоне реакции 30 с пропускали смесь 6.9 г (1 экв.) соединения (V), 29.1 г

(3 экв.) соединения (X) и 24.1 г (2 экв.) соединения (XI). Получили 57.3 г конденсата, при разгонке которого выделили 20.4 г тетрахлорсилана и 24.4 г соединения (X). Остаток перегоняли в вакууме. Получили 10.4 г фракции, содержащей 1.86 г соединения (V), 4.06 г соединения (VI) [ $m/z$  296 ( $M^+$ ), 261 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>], 2.94 г соединения (VII) [ $m/z$  440 ( $M^+$ ), 405 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>], 0.21 г соединения (VIII) [ $m/z$  250 ( $M^+$ ), 215 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>] и 0.33 г соединения (IX) [ $m/z$  348 ( $M^+$ ), 313 ( $M-Cl$ )<sup>+</sup>]. В кубе осталось 2.1 г заполимеризованного остатка. Выход соединений (VI), (VII), (VIII) и (IX) в расчете на исходное соединение (XI) составил 33.5, 16.1, 2.0 и 9.4% соответственно. Таким же образом были проведен опыт 1 при других соотношениях исходных веществ. Результаты опытов приведены в табл. 2.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Нефедов, О.М. Химия карбенов / Нефедов О.М., А.И. Иоффе, Л.С. Менчиков – М.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Чернышев, Е.А. О термическом образовании дихлоргермилена и его синтетических возможностях / Е.А. Чернышев, Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева // Докл. РАН. – 1994. – Т. 336, вып. 1. – С. 69-70.
3. Чернышев, Е.А. Новое в области газофазного синтеза органохлорпроизводных кремния, германия и олова на основе реакций дихлорсилилена / Е.А. Чернышев, Н.Г. Комаленкова, В.Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер.хим. – 1998. – № 6. – С. 1063 -1070.
4. Биологическая активность соединений германия / Э.Я. Лукевиц [и др.] – Рига : Зинатне, 1990. – 191 с.
5. Газофазный синтез фенилтрихлоргермана взаимодействием тетрахлоргермана и хлорбензола в присутствии инициаторов / Е.А. Чернышев [и др.] // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65, вып. 11. – С. 1869-1872.
6. Сравнение путей масс-спектрометрического распада органохлоргерманов и органохлорсиланов / В.Н. Бочкарев [и др.] // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 962-997.
7. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.