

Э. Лукевиц, О. А. Пудова, И. Мажейка, С. Гринберга

СИНТЕЗ ТИЕНИЛГИДРОГЕРМАНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИ(*трет*-БУТИЛ)ПЕРОКСИДА

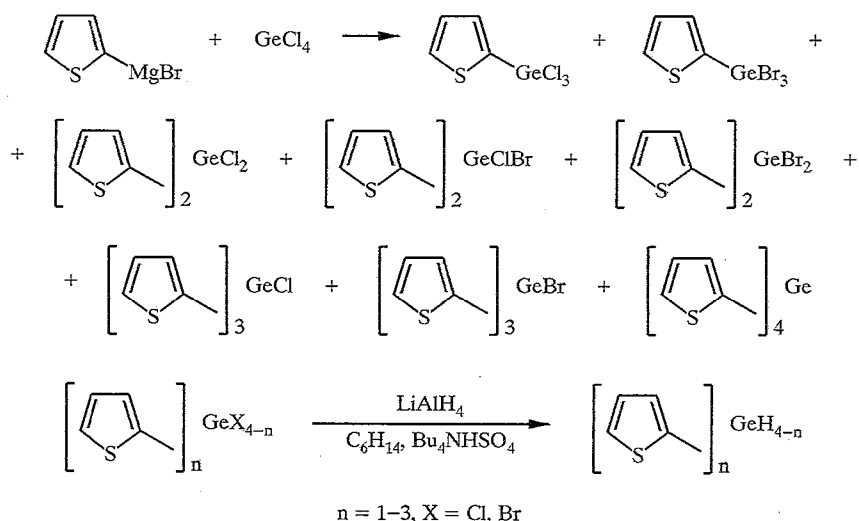
Разработан метод синтеза тиенилгидрогерманов $R_n\text{GeH}_{4-n}$ ($R = 2$ -тиенил, $n = 1-3$), который заключается в восстановлении соответствующих этоксигерманов литийалюмогидридом в условиях межфазного катализа. Изучены превращения тиенилгидрогерманов под действием ди(*трет*-бутил)пероксида, проведен анализ особенностей масс-спектрометрического поведения тиенилэтоксигерманов.

Если методы получения и химические свойства тиенилгидросиланов [1—3] к настоящему времени изучены достаточно широко, то тиенилгидрогерманы [4, 5], а также тиенилэтоксигерманы [5—7] являются мало исследованными соединениями. В связи с этим нами проведен синтез тиенилгидрогерманов и изучены их превращения в присутствии ди(*трет*-бутил)пероксида.

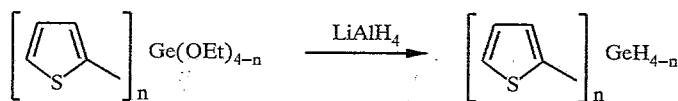
Для получения гидрогерманов использовали восстановление тиенилгалоген- и тиенилэтоксигерманов, которые, в свою очередь, синтезированы с применением 2-тиенилмагнийбромида. С помощью хромато-масс-спектроскопического анализа установлено, что при взаимодействии 2-тиенилмагнийбромида с тетрахлоргерманом в молярном соотношении 1 : 1 в абсолютном диэтиловом эфире образуется сложная смесь (2-тиенил)хлор- и (2-тиенил)бромгерманов, разделить которую перегонкой в вакууме не удалось. Эта смесь легко восстанавливается литийалюмогидридом в условиях межфазного катализа (гексан, Bu_4NHSO_4 , комн. температура, 1...1,5 ч [8, 9]) в смесь 2-тиенил-, ди(2-тиенил)- и три(2-тиенил)германов, которая также плохо разделяется при перегонке.

При алкоголизе смеси тиенилгалогенгерманов этанолом в присутствии Et_3N кроме (2-тиенил)триэтокси-, ди(2-тиенил)диэтокси- и три(2-тиенил)этоксигерманов образуются продукты неполного замещения атомов галогена — (2-тиенил)диэтоксихлор- и ди(2-тиенил)этоксихлоргерманов.

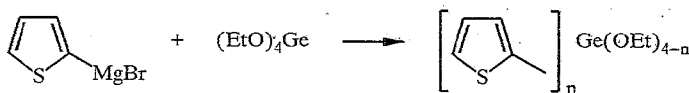
Более удобный путь синтеза тиенилсодержащих гидрогерманов состоит в восстановлении индивидуальных (2-тиенил)триэтокси-, ди(2-тиенил)ди-



этокси- и три(2-тиенил)этоксигерманов алюмогидридом лития (пентан, Vc_4NHSO_4 , комн. температура, 1 ч). В указанных условиях восстановление протекает быстро, без побочного процесса расщепления связи $\text{C}_{\text{тиофен}}-\text{Ge}$ и, по данным ГЖХ, с количественным выходом.



Исходные тиенилэтоксигерманы, в свою очередь, получены при взаимодействии 2-тиенилмагнибромидом с тетраэтоксигерманом. Соотношение 2-тиенилмагнибромидом с тетраэтоксигерманом в данной реакции определяет соотношение тиенилэтоксигерманов. Так, при соотношении 2 : 1 основным продуктом реакции является три(2-тиенил)этоксигерман, а ди(2-тиенил)диэтокси- и триэтокси(2-тиенил)германы образуются лишь в небольшом количестве. При соотношении 2-тиенилмагнибромидом— $(\text{EtO})_4\text{Ge}$ 1 : 1 (2-тиенил)триэтокси-, ди(2-тиенил)диэтокси- и три(2-тиенил)этоксигерманы получены с выходом соответственно 23, 30 и 10% в расчете на прореагировавший тетраэтоксигерман.

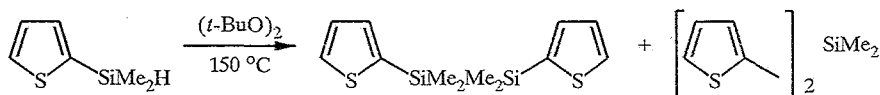


В продолжение исследований распада под электронным ударом (ЭУ) фурил- и тиенилпроизводных элементов IVB группы нами получены масс-спектры (2-тиенил)этоксигерманов $\text{R}_n\text{Ge}(\text{OEt})_{4-n}$ ($\text{R} = 2\text{-тиенил}$, $n = 1, 2, 3$). По сравнению с изученными ранее аналогами кремния [10] тиенилэтоксигерманы под электронным ударом менее стабильны, молекулярный пик в их спектрах отсутствует, в то время как у тиенилэтоксисиланов пик молекулярного иона составляет 20...100% от максимального.

Дестабилизация молекулярного иона, наряду с интенсивным выбросом из него молекулы тиофена (что для тиенилэтоксисиланов менее характерно), вызвана понижением π -акцепторных свойств германия по сравнению с кремнием и, следовательно, уменьшением делокализации положительного заряда в тиенилэтоксигерманах. Основным направлением образования четноэлектронных ионов у этоксигерманов является отрыв этоксирадикала, причем интенсивность ионов $(\text{M}-\text{OEt})^+$ для соединений $\text{R}_n\text{Ge}(\text{OEt})_{4-n}$ равна 90% ($n = 1$), 40% ($n = 2$) и 56% ($n = 3$). У соответствующих силанов параллельно с этим процессом происходит также отрыв тиофена и разрыв связи $\text{C}-\text{C}$ в этоксигруппе. Увеличение электроположительности атома германия по сравнению с кремнием вызывает увеличение в спектрах доли ионов двухвалентного германия R_2Ge^+ (31 и 40% соответственно для соединений с $n = 2$ и 3), RHGe^+ (77 и 100% для соединений с $n = 1$ и 2), а также ионов RGe^+ (23, 75 и 43% для тиенилтриэтокси-, дитиенилдиэтокси- и тритиенилэтоксигермана).

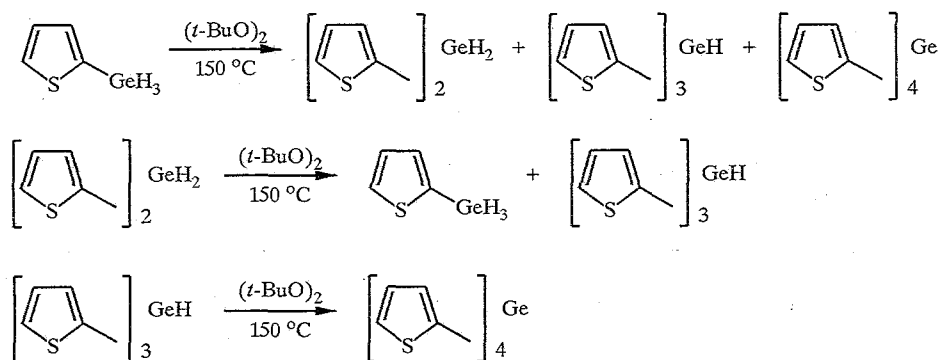
Наличие в молекулах $\text{RGeCl}(\text{OEt})_2$ и $\text{R}_2\text{GeCl}(\text{OEt})$ связи $\text{Ge}-\text{Cl}$ несколько увеличивает стабильность молекулярных ионов и их интенсивность составляет 4 и 3% соответственно. Первичный распад молекулярных ионов протекает исключительно с образованием четноэлектронных ионов по трем параллельным направлениям: отрыв радикалов Cl , OEt и R . Интенсивность пиков $(\text{M}-\text{Cl})^+$ составляет 1 и 21%, $(\text{M}-\text{R})^+$ — 25 и 25%, $(\text{M}-\text{OEt})^+$ — 100 и 54% соответственно для тиенилхлордиэтокси- и дитиенилхлордиэтоксигермана. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что прочность связей уменьшается в следующем ряду: $\text{Ge}-\text{Cl} > \text{Ge}-2\text{-тиенил} > \text{Ge}-\text{OEt}$. Этот ряд совпадает с рядом прочности связей соответствующих кремниевых соединений [11].

Ранее нами изучена [12] трансформация фенил- и тиенилгидросиланов под действием ди(*трет*-бутил)пероксида и установлено, что диметил(2-тиенил)силан в радикальных условиях образует смесь 1,1,2,2-тетраметил-1,2-ди(2-тиенил)дисилана и диметилди(2-тиенил)силана с невысоким выходом (~30%) в соотношении 3 : 1.



Триэтилгерман в этих условиях превращается в смесь гексаэтилдигермана и гексаэтилдигермоксана (6 : 1) с высоким выходом.

С учетом результатов, свидетельствующих о возможности образования связей Si—Si и Ge—Ge, в радикальных реакциях, нами было предпринято изучение химических превращений тиенилгидрогерманов под действием ди(*трет*-бутил)пероксида. Однако эксперименты показали, что 2-тиенилгерман в присутствии ди(*трет*-бутил)пероксида (10% пероксида, 150 °С, микрореактор Пирса, 1 ч) дает смесь ди(2-тиенил)-, три(2-тиенил)- и тетра(2-тиенил)германов в соотношении 10 : 15 : 3; продукты со связью Ge—Ge не зарегистрированы. В аналогичных условиях ди(2-тиенил)герман диспропорционирует с образованием 2-тиенил- и три(2-тиенил)германов. Три(2-тиенил)герман при действии ди(*трет*-бутил)пероксида превращается в тетра(2-тиенил)герман.



Таким образом, тиенилгидрогерманы в радикальных процессах реагируют аналогично фенилгидросиланам [12], образования дигерманов, как в случае триэтилгермана, не наблюдалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц) в растворе CDCl_3 с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана. Масс-спектры зарегистрированы на приборе Kratos MS-25 GC/MS (70 эВ). Контроль за ходом реакций и степенью чистоты продуктов осуществляли методом ГЖХ на приборе Хром-4 с использованием пламенно-ионизационного детектора на стеклянной колонке (1,2 м×3 мм), заполненной хромосорбом W-PH, содержащим 5% OV-17. Газ-носитель гелий, температура колонки 250 °С.

Синтез (2-тиенил)этоксигерманов. К 25,2 г (0,1 моль) тетраэтоксисилана в 100 мл абсолютного эфира при перемешивании добавляют раствор 2-тиенилмагнийбромид, полученный из 16,3 г (0,1 моль) 2-бромтиофена и 2,4 г (0,1 моль) магния. Реакционную смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок магниевой соли отфильтровывают, растворитель упаривают, а остаток перегоняют в вакууме. При перегонке получают 6,7 г (23%) триэтокси(2-тиенил)германа, 4,9 г (30%) диэтоксиди(2-тиенил)германа и 1,2 г (10%) этокситри(2-тиенил)германа.

Физико-химические характеристики тиенилгерманов (R = 2-тиенил)

Соединение	Т _{кип} °С (мм рт. ст.)	δ ¹ H, м. д. (CDCl ₃)				Масс-спектр, m/z (интенсивность, от максимальной)
		H(5)	H(4)	H(3)	другие	
RGe(OEt) ₃	82(2)	7,62	7,19	7,40	1,22 (9H, т, CH ₃); 3,89 (6H, к, OCH ₂)	247 [M ⁺ - OEt, 90]
R ₂ Ge(OEt) ₂ [5]	124(2)	7,64	7,20	7,42	1,24 (6H, т, CH ₃); 3,89 (4H, к, OCH ₂)	285 [M ⁺ - OEt, 40]
R ₃ GeOEt	173(2)	7,64	7,20	7,44	1,21 (3H, т, CH ₃); 3,84 (2H, к, OCH ₂)	323 [M ⁺ - OEt, 56]
RGeH ₃	136...138	7,53	7,19	7,30	4,40 (3H, с, Ge—H)	160 [M ⁺ , 30], 85 (70), 74 (24), 54 (100), 39 (48)
R ₂ GeH ₂ [5]	93(3)	7,57	7,20	7,32	5,49 (2H, с, Ge—H)	242 [M ⁺ , 41], 157 (80), 97 (59), 85 (59), 74 (45), 52 (100), 39 (35)
R ₃ GeH	148(4)	7,61	7,21	7,34	6,01 (1H, с, Ge—H)	324 [M ⁺ , 17], 241 (25), 157 (24), 134 (100), 108 (27), 51 (31)

Синтез тиенилгидрогерманов. К суспензии 1 г LiAlH₄ в 50 мл пентана добавляют 6,5 г (0,02 моль) триэтокси(2-тиенил)германа и 0,74 г Вu₄NHSO₄. Смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, фильтрат перегоняют. Получают 2,6 г (81%) 2-тиенилгермана.

Аналогично в растворе гексана синтезируют ди(2-тиенил)- [5] и три(2-тиенил)германы.

Реакции (2-тиенил)гидрогерманов с ди(*трет*-бутил)пероксидом. Смесь 0,01 моль тиенилгидрогермана и 0,15 г (0,001 моль) ди(*трет*-бутил)пероксида нагревают 1 ч при 150 °С в реакторе Пирса, а затем анализируют с помощью ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Константы полученных соединений, а также данные ПМР и масс-спектров приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukevics E. Ya., Pudova O. A., Erchak N. P. // Advances in Organosilicon Chemistry. — Moscow: MIR Publishers, 1985. — P. 153.
2. Lukevics E., Sturkovich R. Ya., Pudova O. A. // J. Organomet. Chem. — 1985. — Vol. 292. — P. 151.
3. Lukevics E., Pudova O. A., Sturkovich R. Ya., Gaukhman A. P. // J. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 346. — P. 297.
4. Лукевиц Э., Стуркович Р. Я., Пудова О. А. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58. — С. 815.
5. Lukevics E., Belyakov S., Pudova O. // J. Organomet. Chem. — 1996. — Vol. 523. — P. 41.
6. Лукевиц Э., Германе С., Пудова О. А., Ерчак Н. П. // Хим.-фарм. журн. — 1979. — Т. 13, № 10. — С. 52.
7. Lukevics E., Ignatovich L., Porsiuova N., Germane S. // Appl. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 2. — P. 115.
8. Gevorgyan V. N., Ignatovich L. M., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1985. — Vol. 284. — P. C31.
9. Gevorgyan V., Lukevics E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1985. — N 18. — P. 1234.
10. Розите С.Х., Мажейка И. Б., Гаухман А. П., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1985. — № 1. — С. 102.
11. Мажейка И., Гринберга С., Лукевиц Э. // ХГС. — 1993. — № 7. — С. 891.
12. Лукевиц Э., Пудова О. А., Борисова Л. И., Геворгян В. Н. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1989. — № 5. — С. 597.