

**Курсовая работа по органической химии.
Синтез 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена.
Исследование взаимодействия 1-фенил-2-
(триэтилгермил)ацетилена
с молекулярным бромом и комплексом молекулярного брома
с тетрабутиламмонийбромидом.**

Содержание.

1. Введение	4
2. Литературный обзор	5
<u>2.1. Получение тетраэтилгермана</u>	5
2.1.1. Цинкорганический синтез	5
2.1.2. Магнийорганический синтез	5
2.1.3. Литийорганический синтез	6
<u>2.2. Получение триэтилбромгермана</u>	7
2.2.1. Взаимодействие тетраэтилгермана с бромом	7
2.2.2. Взаимодействие тетраэтилгермана с изопропилбромидом	8
2.2.3. Взаимодействие тетраэтилгермана с бромистоводородной кислотой	8
2.2.4. Взаимодействие тетраэтилгермана с тетрабромидом германия	8
<u>2.3. Получение 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена</u>	8
2.3.1. Литийорганический синтез	8
2.3.2. Магнийорганический синтез	9
2.3.3. Синтез через гексаэтилдигермазан	9
<u>2.4. Свойства 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена</u>	10
2.4.1. Электронные эффекты в молекуле	10
2.4.2. Гидрирование $C\equiv C$ связи	10
2.4.3. Расщепление связи $Ge-C\equiv C$	12
<u>2.5. Бромирование алкинов</u>	13
2.5.1. Бромирование алкинов молекулярным бромом	13
2.5.2. Бромирование алкинов комплексом молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом	15
3. Экспериментальная часть	17
<u>3.1. Общая схема стадий</u>	17
<u>3.2. Реактивы и оборудование</u>	17
<u>3.3. Синтез тетраэтилгермана</u>	18
<u>3.4. Синтез триэтилбромгермана</u>	18
<u>3.5. Синтез 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена</u>	19
<u>3.6. Бромирование 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена молекулярным бромом</u>	19

<u>3.7. . Бромирование 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена</u> <u>комплексом молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом</u>	20
4. Обсуждение результатов	22
5. Выводы	27
6. Список литературы	28
7. Приложение	30

1. Введение.

В 1886 году Клеменс Винклер обнаружил новый химический элемент, предсказанный еще Менделеевым, и назвал его германием. Он же через год синтезировал первое германийорганическое соединение – тетраэтилгерман и установил его состав. В настоящее время органические производные германия находят применение в исследованиях неклассических типов химической связи, механизмов некоторых реакций и биологической активности, а также в полупроводниковой промышленности и микроэлектронике. Органические соединения германия обладают рядом интереснейших свойств, причем германий не только гораздо больше похож на кремний, чем на олово, но в некоторых случаях даже более, чем кремний, напоминает углерод, нарушая естественную последовательность в изменении свойств соединений, связанную с положением элементов в периодической системе. Изучение реакций германийорганических соединений часто дает неожиданные результаты. Например, при бромировании $N(CH_2CH_2O)_3GeC\equiv CPh$ при помощи *N*-бромсукцинимид в диметилсульфоксиде с высоким выходом и без побочных продуктов получено соединение $N(CH_2CH_2O)_3GeCBr_2COPh$, а при бромировании с использованием комплекса молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом выделен только *цис*- $N(CH_2CH_2O)_3GeCBr=CBrPh$. Поэтому требуется систематическое изучение реакций бромирования ацетиленовых производных германия.

Целью настоящей работы было осуществление трехстадийного синтеза 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена, а также изучение реакций бромирования полученного соединения при помощи молекулярного брома и комплекса молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом.

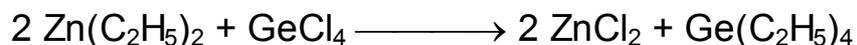
2. Литературный обзор.

2.1. Получение тетраэтилгермана.

Все методы синтеза тетраэтилгермана основаны на использовании металлоорганических соединений.

2.1.1. Цинкорганический синтез.

Исторически это был первый лабораторный способ синтеза тетраэтилгермана, который использовал еще Винклер [1]. Его метод заключается в действии на тетрахлорид германия диэтилцинка.

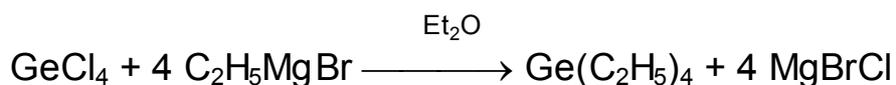


Отмечается, что реакция протекает очень бурно, поэтому требуется охлаждение.

Деннис и Ханс [2] исследовали ход этой реакции. Ее проводили в среде CCl_4 при охлаждении льдом, затем реакционную массу разлагали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, после чего перегоняли с водяным паром, тетраэтилгерман и вода собирались в приемнике в виде двух жидких слоев. Органический слой отделяли от водного, сушили CaCl_2 и перегоняли. Установлено, что бурное протекание реакции связано с каталитическим действием одного из продуктов, которым оказался тетраэтилгерман. Выход продукта не приводится.

2.1.2. Магнийорганический синтез.

Универсальный способ синтеза тетраэтилгермана, который с некоторыми изменениями широко используется до настоящего времени, предложили Таберн, Орндорф и Деннис [3]. Он основан на реакции:



К свежеприготовленному эфирному раствору C_2H_5MgBr , находящемуся в двухкратном избытке, по каплям прибавляли раствор $GeCl_4$ в сухом бензоле при постоянном перемешивании, после чего нагревали на водяной бане в течение трех часов. Реакционную смесь разлагали льдом и уксусной кислотой, органический слой отделяли, а растворители отогнали. Остаток перегнали, смешали с концентрированной серной кислотой, обработали водой и затем фракционировали, выход продукта составил 60%.

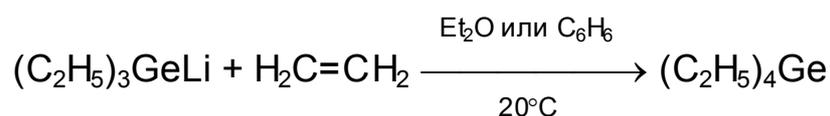
Джилман, Хюгес и Героу [4] показали, что замена $GeCl_4$ на $GeBr_4$ не приводит к заметному увеличению выхода, который колебался от 35 до 80%. Кроме того, из реакционной смеси выделили 8% $(C_2H_5)_3Ge-Ge(C_2H_5)_3$. Вместо бензольного использовали эфирный раствор $GeCl_4$.

Лебр, Сатже и Мазероль [5] предложили после смешения реагентов заменить диэтиловый эфир на толуол или ксилол, что позволило вести нагревание при $100^\circ C$. Это дало возможность увеличить выход тетраэтилгермана до 80%.

2.1.3. Литийорганический синтез.

Джилман, Хюгес и Героу [4] предприняли попытку замены реактива Гриньяра на C_2H_5Li , но это дало смесь 12% тетраэтилгермана, 8.6% $(C_2H_5)_3Ge-Ge(C_2H_5)_3$ и большого количества неидентифицированных полимерных смолообразных продуктов.

Путь к тетраэтилгерману предложен Вязанкиным, Гладышевым, Корневой и Разуваевым [6] и [7]:



Исходное литийорганическое соединение получали встряхиванием $[(C_2H_5)_3Ge]_2Hg$ с Li в бензоле в течение трех дней при $20^\circ C$, после чего отделяли выпавшую ртуть и помещали полученный раствор $(C_2H_5)_3GeLi$ в вакуумированную охлаждаемую жидким азотом ампулу, где конденсировали

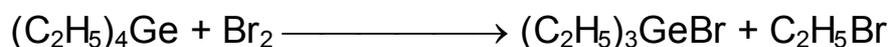
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ без следов O_2 . Ампулу запаивали и оставляли на сутки при комнатной температуре, после чего вскрывали и заполняли снова. Эту операцию повторяли еще два раза, затем реакционную смесь разлагали водой и отгоняли тетраэтилгерман. Выход продукта около 68%.

2.2. Получение триэтилбромгермана.

Исходным соединением для всех способов синтеза триэтилбромгермана является тетраэтилгерман.

2.2.1. Взаимодействие тетраэтилгермана с бромом.

Краус и Флад [8] впервые предложили способ, основанный на реакции:



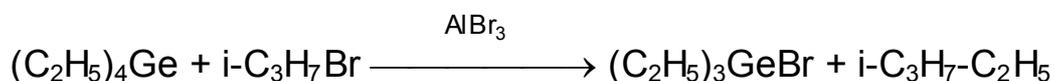
Скорость реакции и чистота продукта зависят не только от концентрации и соотношения реагентов, но и от природы растворителя. Реакцию можно проводить в CCl_4 , дибромэтаноле или бромистом этиле. Обычно получается смесь $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ и высших бромидов, но можно получить 82% выход целевого продукта, если 50% раствор Br_2 (избыток 5%) в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ добавлять в течение 6 дней к $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$, затем смесь нагревать до 40°C , разлагать водой и отгонять продукт реакции. Его можно очистить перекристаллизацией из петролейного эфира.

Колесников, Давыдова и Климентова [9] использовали этот же метод, но выделение продукта из реакционной смеси проводили перегонкой в вакууме, причем предварительно отгоняли непрореагировавший бром и растворитель. Выход составил 87%.

Эту методику существенно усовершенствовали Иборн и Панде [10]. Ими предложено добавлять сразу весь бром, но при этом происходило сильное разогревание, и для охлаждения приходилось использовать лед. После окончания бурной реакции смесь нагревали до 40°C в течение суток, разлагали водой и отгоняли триэтилбромгерман с выходом 80%

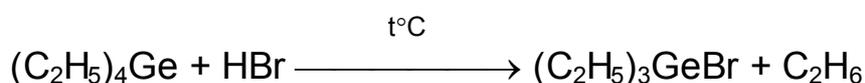
2.2.2. Взаимодействие тетраэтилгермана с изопропилбромидом.

Вязанкин, Разуваев и Дьячковская [11] и [12] использовали следующий метод : к $(C_2H_5)_4Ge$ прибавляли $AlBr_3$, а затем по каплям $i-C_3H_7Br$ и кипятили 5 часов. Выход составил 86.6%. Реакция описывается следующим уравнением:



2.2.3. Взаимодействие тетраэтилгермана с бромистоводородной кислотой.

Мионов и Гар [13] указывают, что 48% HBr при кипячении расщепляет $(C_2H_5)_4Ge$, и это может быть использовано для синтеза $(C_2H_5)_3GeBr$.



Выход продукта не приводится.

2.2.4. Взаимодействие тетраэтилгермана с тетрабромидом германия.

Мазероль [14] отмечает возможность получения $(C_2H_5)_3GeBr$ по реакции, обратной диспропорционированию:

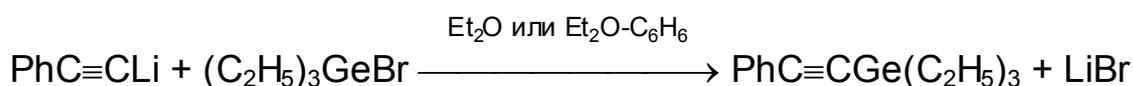


Выход продукта не приводится.

2.3. Получение 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена.

2.3.1. Литийорганический синтез.

Этот метод базируется на реакции:



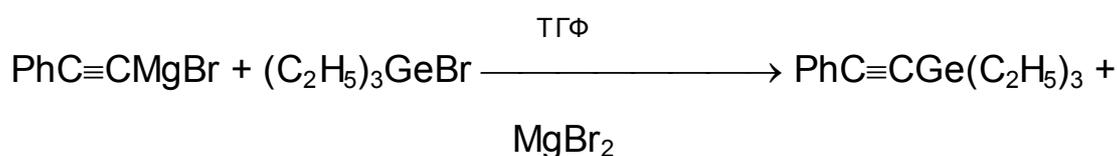
Хартманн, Вагнер, Карбштейн и Рейсс [15] использовали для приготовления $PhC\equiv CLi$ фенил- или бутиллитий в эфире, к реагенту добавляли эфирный раствор $(C_2H_5)_3GeBr$ (20% избыток), смесь перемешивали 1 час и

оставляли на ночь, после чего разлагали насыщенным водным раствором NH_4Cl , отделяли органический слой, сушили Na_2SO_4 и перегоняли в вакууме. Выход составил 92%.

Иборн и Уолтон [16] проводили реакцию в смеси абсолютный эфир-бензол 3:1 в атмосфере сухого азота, выходы колебались от 40 до 89%.

2.3.2. Магнийорганический синтез.

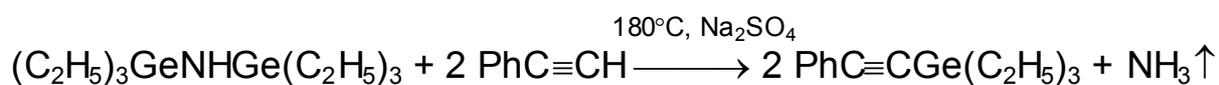
Способ, который предложили Хартманн, Вагнер, Карбштейн и Рейсс [15], основан на использовании магнийорганических соединений.



Необходимый для синтеза реактив Гриньяра получали взаимодействием фенилацетилена с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ в ТГФ, затем по каплям прибавляли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ в ТГФ, смесь перемешивали 10 минут, охлаждали и далее обрабатывали аналогично описанному в разделе 2.3.1. После перегонки в вакууме выход продукта составил 90%.

2.3.3. Синтез через гексаэтилдигермазан.

Очень нетривиальный метод получения 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена по реакции:



предложен Мироновым, Соболевым и Антипиным [17]. Смесь гексаэтилдигермазана, фенилацетилена и Na_2SO_4 нагревали до 180°C в течение 6.5 часов, завершение реакции определяли по прекращению выделения NH_3 , улавливаемого 0.1 н HCl . Выход составил 53.5%.

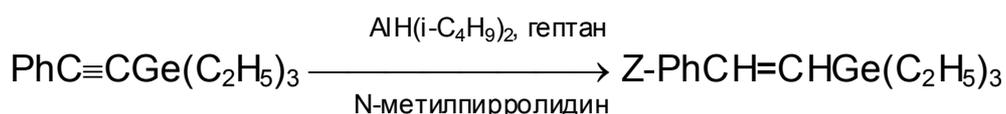
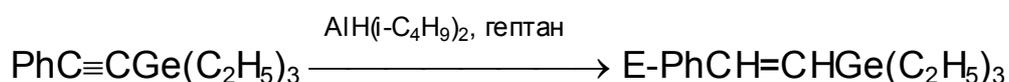
2.4. Свойства 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена.

2.4.1. Электронные эффекты в молекуле.

Воронков, Мирсков, Иванова и Кузнецов [18]-[20] проводили исследование электронных эффектов в молекуле $\text{PhC}\equiv\text{CGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с использованием данных об интегральной интенсивности полос валентных колебаний тройной связи и бензольного кольца, дипольных моментов молекулы в основном и возбужденном состоянии, электронных спектров поглощения и ^{13}C ЯМР-спектров. Показано, что в молекуле 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена имеется положительный индуктивный эффект $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -группы и $d_{\pi}-p_{\pi}$ взаимодействие атома Ge с π -электронной системой $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи.

2.4.2. Гидрирование $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи.

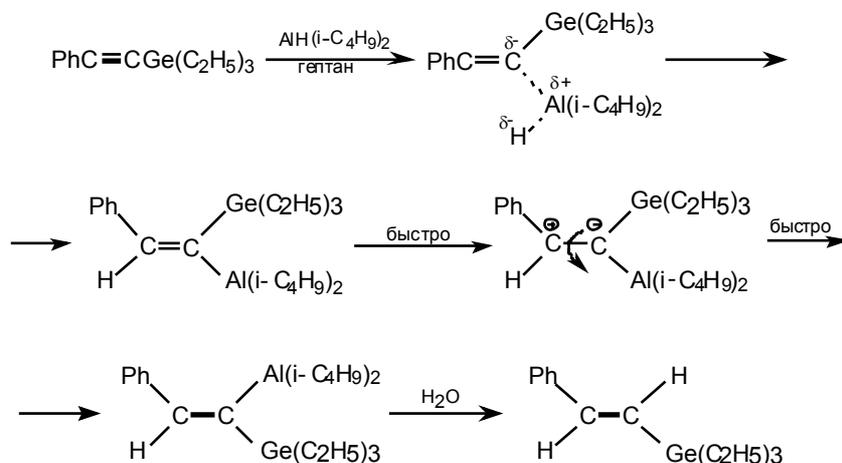
Ич и Фокстон [21] проводили подробное исследование механизма и стереохимии гидрирования 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена диизобутилалюминийгидридом. Гептановый раствор $\text{AlH}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ по каплям добавляли к раствору $\text{PhC}\equiv\text{CGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в гептане, реакцию смесь нагревали в течение 3 часов при 50°C , затем охлаждали, осторожно разлагали водой, фильтровали, фильтрат перегоняли. После обработки смеси D_2O с последующим хроматографированием на колонке с помощью ЯМР ^1H спектров установили, что в этом случае преимущественно образуется транс-изомер (94%) с примесью цис-изомера (6%). Если к исходному раствору восстановителя добавить N-метилпирролидин или любой другой третичный амин, то получается противоположный результат (до 98% цис-изомера):



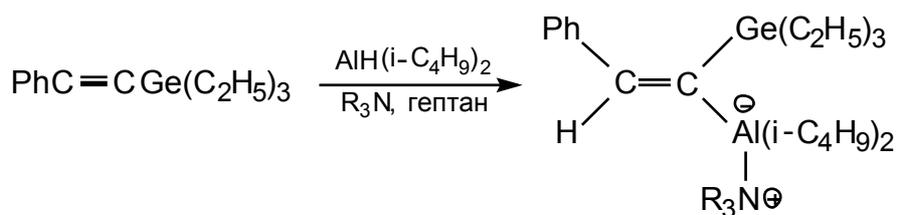
Предложен следующий механизм, объясняющий данные факты:

сначала происходит электрофильная атака алюминия по тройной связи, после чего образуется цис-аддукт. Затем протекает его быстрая термическая изомеризация в транс-соединение. Легкость подобного превращения вызвана

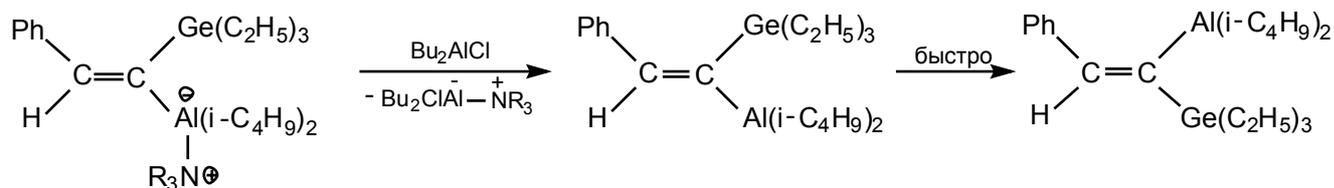
комбинацией эффектов $p_{\pi}-d_{\pi}$ (Ge-C) и $p_{\pi}-p_{\pi}$ (Al-C) взаимодействия в молекуле. Кроме того, транс-изомер термодинамически стабильнее, чем цис. Поэтому даже при -10°C реакционная смесь содержит до 95% транс-изомера.



Неподеленная пара электронов третичного амина взаимодействует с пустой p -орбиталью атома алюминия, при этом образуется соответствующий комплекс, в котором невозможно $p_{\pi}-p_{\pi}$ взаимодействие Al-C, энергетический барьер термической изомеризации резко увеличивается, и в реакционной смеси присутствует только цис-изомер.

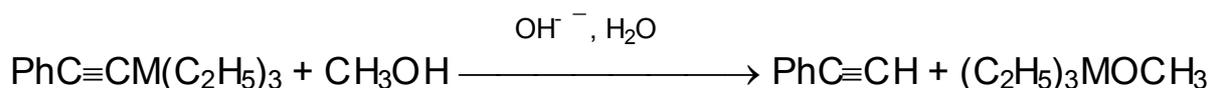
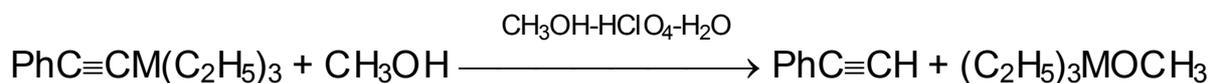


При добавлении кислоты Льюиса (авторы использовали Bu_2AlCl) к комплексу амин—цис-аддукт, происходит его разрушение, и образовавшийся свободный цис-изомер немедленно изомеризуется в транс-соединение. Термический характер такого процесса подтверждается его протеканием в случае, когда добавлено эквимолярное амину количество кислоты Льюиса, то есть когда она нацело связана с амином и не может катализировать цис-транс изомеризацию.



2.4.3. Расщепление связи Ge—C≡C.

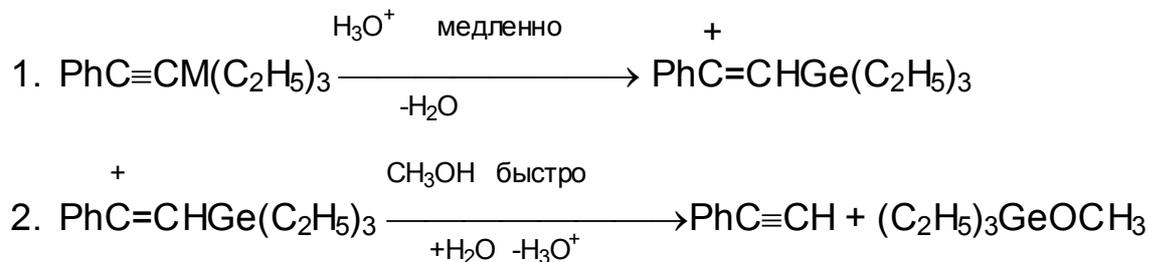
Иборн и Уолтон [22]-[23] исследовали результат и кинетику кислотного (смесью метанола и водной HClO₄) и щелочного (водно-метанольной щелочью) расщепления соединений PhC≡CM(C₂H₅)₃, где M=Si, Ge, Sn, согласно уравнениям:



Установлено, что по легкости кислотного расщепления в зависимости от природы М эти соединения располагаются следующим образом:



Для этой реакции предложен следующий механизм:



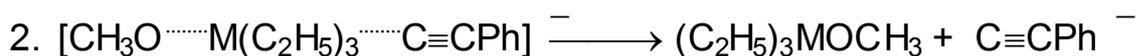
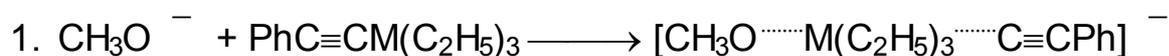
Лимитирующей стадией реакции является образование катиона, который стабилизируется положительным индуктивным эффектом триэтилгермильной

группы и сопряжением свободной p_π орбитали положительно заряженного атома углерода с π -системой бензольного кольца. На второй (быстрой) стадии происходит расщепление под действием молекулы метанола, причем связь Ge-C разрывается гораздо лучше связи C-H.

При щелочном расщеплении скорость реакции зависит от природы металла следующим образом:



В этом случае предполагается, что протекает нуклеофильное замещение по механизму:



Так как нуклеофильное замещение у атома германия обычно протекает медленнее, чем в случае кремния, то скорость щелочного гидролиза $\text{PhC}\equiv\text{CGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ меньше скорости расщепления для аналогичного соединения кремния.

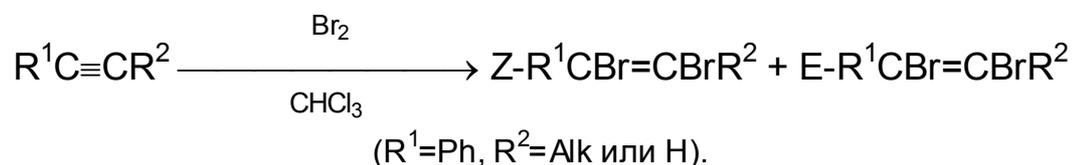
Таким образом, для 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена наиболее характерными являются реакции присоединения по тройной связи и реакции расщепления связи $\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}$.

2.5. Бромирование алкинов.

2.5.1. Бромирование алкинов молекулярным бромом.

Уемура, Оказаки и Окано [24] исследовали реакцию присоединения к различным алкинам молекулярного брома в хлороформе. Раствор брома в хлороформе медленно добавляли к смеси хлороформа и алкина. После окончания реакции смесь разлагали раствором тиосульфата натрия, органический слой отделяли, промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель и фракционировали остаток. С использованием газожидкостной

хроматографии и спектров ЯМР ^1H установлено, что во всех случаях образуется смесь Z и E изомеров в различных соотношениях, зависящих от природы заместителей в исходном алкине, температуры, мольного соотношения реагентов и продолжительности проведения реакции:



При проведении реакции в течение 0.5 часа при комнатной температуре и эквимольном соотношении реагентов образуется кинетически контролируемая смесь дибромидов, в которой для всех R^1 и R^2 , кроме $\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{t-Bu})$, значительно преобладает E-изомер. В случае фенилтретбутилацетилена практически единственным продуктом является Z-изомер.

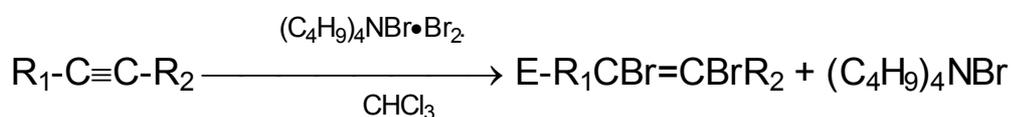
При проведении реакции в течение нескольких суток при повышенной температуре и десятикратном избытке брома образуется термодинамически контролируемая смесь продуктов, в которой качественные соотношения между изомерами аналогичны случаю кинетического контроля, но с меньшим преобладанием одного из них. Это же соотношение продуктов обнаружено при проведении реакции в хлороформе с УФ-облучением реакционной смеси или при УФ-облучении любой смеси изомерных дибромидов в хлороформе.

На основании нечувствительности выходов и соотношения изомеров к проведению реакции на свету или в темноте, в присутствии или отсутствии кислорода или веществ, связывающих свободные радикалы (например, динитробензола) предположено, что бромирование протекает по ионному механизму через открытый винильный катионный интермедиат, в котором положительный заряд находится на бензильном атоме углерода. Эта частица стабилизируется не только взаимодействием свободной p-орбитали бензильного атома углерода с π -системой ароматического ядра, но и дополнительным взаимодействием атома брома с этой p-орбиталью, что существенно затрудняет атаку катионного центра, приводящую к образованию Z-изомера, поэтому преимущественно образуется E-продукт. В случае третбутилфенилбензола стерические препятствия, связанные с наличием третбутильной группы, значительно превосходят препятствия, обусловленные этим

дополнительным взаимодействием, поэтому атака катионного центра приводит практически исключительно к образованию Z-изомера.

2.5.2. Бромирование алкинов комплексом молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом.

Бертело и Фурнье [25] предложили использовать в качестве бромлирующего агента для алкинов комплекс молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом $(C_4H_9)_4NBr \cdot Br_2$. Этот реагент стабилен, нетоксичен и удобен в применении. Реакция бромирования с его участием протекает следующим образом:



К раствору алкина в хлороформе при комнатной температуре и перемешивании медленно добавляли эквимолярное количество $(C_4H_9)_4NBr \cdot Br_2$, после чего раствор оставляли стоять на много часов, цвет реакционной смеси из интенсивно красного стал сначала розовым, а затем желтым. Реакционную массу промывали 2 раза по 20 мл 5% водным раствором $Na_2S_2O_3$, затем 3 раза по 20 мл водой и сушили Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме, остаток высаживали из метанола и перекристаллизовывали из него же. Если полученный продукт жидкий, его очищали перегонкой. Выходы колеблются от 84 до 95% в зависимости от природы исходного алкина. Для установления стереохимии продуктов использовали различие в положениях сигналов винильных протонов или протонов метильных групп, связанных с этиленовым углеродом, в ПМР спектрах Z и E изомеров. Установлено, что в реакционной смеси присутствует почти исключительно E-изомер дибромида. Кроме того, среди продуктов реакции отсутствуют тетрабромпроизводные.

Полученные результаты позволили авторам предложить два возможных механизма реакции, окончательный выбор между которыми не был сделан.

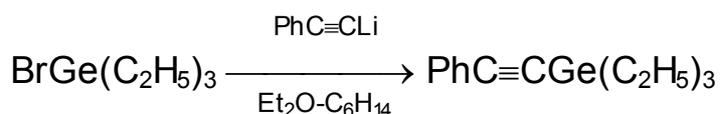
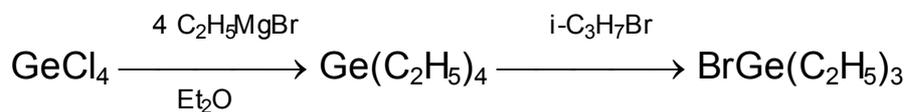
1. Механизм Ad_E3 .

В этом случае происходит присоединение иона Br_3^- через переходное состояние как результат его «завязывания» на два атома углерода тройной связи.

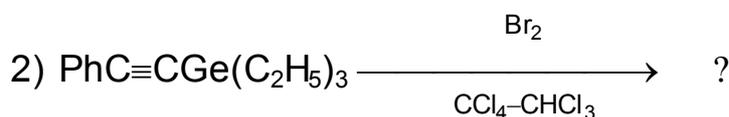
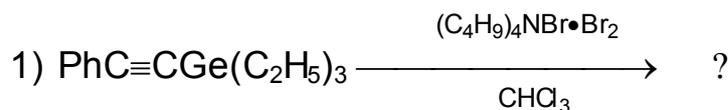
3. Экспериментальная часть.

3.1. Общая схема стадий.

На первом этапе работы осуществили трехстадийный синтез 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена согласно следующей схеме:



На втором этапе исследовали бромирование полученного соединения комплексом молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом и молекулярным бромом:



3.2. Реактивы и оборудование.

Для идентификации синтезированных веществ использовались спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Спектры ЯМР записаны при 27°C на спектрометре Varian XR-400, растворитель - дейтерохлороформ, внешний стандарт-тетраметилсилан. Все используемые в ходе эксперимента растворители и жидкие реагенты были высушены и очищены по стандартным методикам.

Диэтиловый эфир выдерживали над твердым гидроксидом калия, затем над металлическим натрием, после чего перегоняли над бензофеноном с добавлением металлического натрия.

Хлороформ промывали концентрированной серной кислотой, затем водным раствором Na_2CO_3 , затем водой, сушили над безводным хлоридом кальция, после чего перегоняли над оксидом фосфора.

Тетрахлорид углерода перегоняли над оксидом фосфора.

Изопропилбромид перегоняли над безводным хлоридом кальция, т. кип. 59°C.

Литературные данные [26]: т. кип. 59.3°C.

Этилбромид перегоняли, т. кип. 38°C. Литературные данные [26]: т. кип. 38.4°C.

Тетрахлорид германия перегоняли, т. кип. 83°C. Литературные данные [27]: т. кип. 83°C.

3.3. Синтез тетраэтилгермана.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, внесли 400 мл сухого эфира, 19.2 г (0.8 моль) металлического магния в виде мелкой стружки и по каплям при постоянном перемешивании 88 г (60.3 мл, 0.8 моль) этилбромида. Происходило слабое разогревание реакционной смеси. После растворения всего магния колбу охладили смесью жидкий азот-этилацетат и из другой капельной воронки при постоянном интенсивном перемешивании медленно прибавили 21.4 г (11.4 мл, 0.1 моль) тетрахлорида германия. Реакционная смесь сильно разогревалась, и диэтиловый эфир кипел. После окончания бурной реакции смесь нагревали 4 часа, затем разлагали водой, органический слой отделяли, сушили безводным Na_2SO_4 и перегоняли в вакууме. Получено 16.2 г продукта (выход 86%, т. кип. 71°C при 30 мм рт. ст.). Литературные данные [5]: т. кип. 72.7 °C (34 мм рт. ст).

3.4. Синтез триэтилбромгермана.

В двугорлую колбу с капельной воронкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой поместили 14.1 г (0.075 моль) тетраэтилгермана и 0.46 г (0.00186 моль) безводного AlBr_3 . По каплям добавили 9.73 г (7.4 мл, 0.079 моль) изопропилбромида, смесь кипятили 5 часов и разгоняли в вакууме. Получено 16.69 г продукта (выход 93%, т. кип. 84°C при 22 мм рт. ст.). Литературные данные [5]: т. кип. 84°C (24 мм рт. ст).

Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д., CDCl_3): 1.12 т (9H, CH_3), 1.21 к (6H, CH_2).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3): 8.51 (CH_3), 10.76 (CH_2).

3.5. Синтез 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена.

Синтез проводили в атмосфере аргона.

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой поместили раствор 2.96 г (3.18 мл, 0.029 моль) фенилацетилена в 43.5 мл диэтилового эфира. С помощью металлической иглы под давлением, создаваемым током аргона поместили в капельную воронку 18.5 мл (0.029 моль) 1.58 М раствора бутиллития в гексане, после чего осторожно прикапывали его к фенилацетилену. Реакционная масса окрасилась в темно-вишневый цвет, ее кипятили 15 минут при постоянном перемешивании, затем из другой капельной воронки осторожно добавили раствор 8.34 г (0.0348 моль) триэтилбромгермана в 5.8 мл диэтилового эфира. Смесь кипятили 1 час, при этом произошло обильное выпадение белого осадка, а жидкость окрасилась в оранжевый цвет. После стояния в течение 2 суток при комнатной температуре реакционную массу разложили водой, разделили на делительной воронке, желто-коричневый прозрачный органический слой сушили в течение 1 суток безводным Na_2SO_4 , перегоняли в вакууме. Собрано 5.26 г продукта (выход 70%, т. кип. 108°C при 3 мм рт. ст.). Литературные данные [5]: т. кип. 132°C (7 мм рт. ст.). $n_D^{20} = 1.5380$. Литературные данные [16]: $n_D^{20} = 1.5391$.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д., CDCl_3): 0.93 к (6H, CH_2), 1.15 т (9H, CH_3), 7.27-7.48 м (4H, ароматические протоны).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3): 5.77 (CH_2), 9.00 (CH_3), 91.94 ($\text{GeC}\equiv$), 105.96 ($\text{PhC}\equiv$), 123.70, 127.96, 128.08, 131.91 (углероды фенильного кольца).

3.6. Бромирование 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена молекулярным бромом.

Синтез проводили в атмосфере аргона.

В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили раствор 1.5 г (0.00575 моль) 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена в 10 мл хлороформа. Из капельной воронки добавили раствор 0.92 г брома (0.00575 моль). Сначала происходило полное обесцвечивание, но по мере дальнейшего прикапывания смесь стала оранжевой. Через 10 минут произошло полное обесцвечивание. После 4 часов перемешивания растворители отогнали в вакууме, получили лимонно-желтую маслянистую жидкость. Спектр ЯМР ^{13}C продукта после отгонки растворителя свидетельствует о том, что частично прошло расщепление связи Ge-C с образованием $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ и $\text{BrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, а частично-

присоединение брома по тройной связи.

Продукт подвергли перегонке в вакууме при давлении около 1 мм рт. ст. Собирали три фракции:

- 1) т. кип. 35-40°C, бесцветная;
- 2) т. кип. изменялась от 100 до 135°C, бледно-желтая;
- 3) т. кип. 135°C, лимонно-желтая.

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3) первой фракции: 6.28 (CH_3 в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 8.50 (CH_3 в $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$), 10.77 (CH_2 в $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$), 49.69 ($\text{BrC}\equiv$), 79.99 ($\text{PhC}\equiv$), 122.64, 128.28, 128.63 и 131.92 (углероды фенильного кольца в $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$). Очевидно, что эта фракция содержит практически исключительно продукты реакции расщепления.

Спектры ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3) второй и третьей фракций идентичны: 6.28 (CH_3 в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 8.51 (CH_3 в $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$), 8.69 (CH_2 в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 10.76 (CH_2 в $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$), 128.16 (углерод фенильного кольца в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 128.28, 128.63 (углероды фенильного кольца в $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$), 128.98, 129.01 (углероды фенильного кольца в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 129.39 ($=\text{CBrGe}$), 131.07 ($=\text{CBrPh}$), 131.94 (углерод фенильного кольца в $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$), 141.28 (углерод фенильного кольца в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Таким образом, вторая и третья фракции содержат в основном продукт присоединения с незначительными примесями продуктов расщепления.

3.7. Бромирование 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}\cdot\text{Br}_2$.

Синтез проводили в атмосфере аргона.

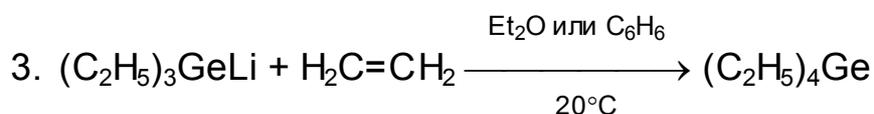
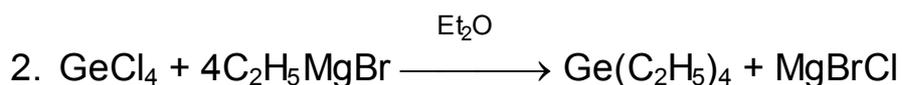
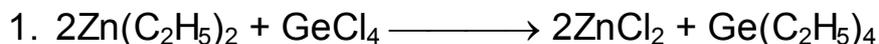
В колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, поместили раствор 1.3 г (0.005 моль) 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена в 25 мл хлороформа и постепенно добавили 2.40 г (0.005 моль) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}_3$. Реакционная смесь сначала стала морковно-оранжевой, но через 3.5 суток непрерывного интенсивного перемешивания стала лимонно-желтой. Ее промывали 2 раза по 25 мл 5% водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а затем 8 раз по 25 мл H_2O . Желтый и прозрачный органический слой отделили и сушили безводным Na_2SO_4 в течение 2 суток. Растворитель отогнали в вакууме. Получена желто-оранжевая маслянистая жидкость. *Спектр ЯМР ^{13}C* (δ , м. д., CDCl_3) продукта после выделения и отгонки растворителя имеет следующий вид: 5.58, 7.91, 8.77 (углероды в продуктах гидролиза водой $\text{BrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 6.10 (CH_3 в $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$),

8.66 (CH_2 в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 13.57, 19.51, 23.87, 58.37 (углероды в $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$), 49.61 ($\text{BrC}\equiv$), 79.81 ($\text{PhC}\equiv$), 122.44, 128.15, 128.51, 131.74 (углероды фенильного кольца в $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$), 128.02, 128.78, 128.90 (углероды фенильного кольца в $\text{PhCBr}=\text{CBrGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

Соотношение интенсивностей пиков, относящихся к продуктам расщепления и присоединения показывает, что первые существенно преобладают в реакционной смеси.

4. Обсуждение результатов.

В литературе предложены следующие методы синтеза тетраэтилгермана:



Цинкорганический синтез был исторически первым лабораторным способом получения тетраэтилгермана. Хотя этот метод позволял выделять относительно чистый продукт и проводить исследования его свойств, цинкорганические соединения высокотоксичны, легко воспламеняются и создают большие неудобства при работе. Поэтому с внедрением в синтетическую практику реактивов Гриньяра цинкорганический метод стал представлять исключительно историческую ценность.

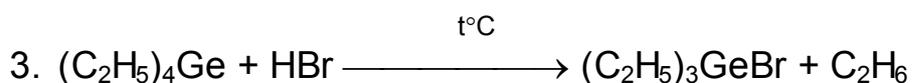
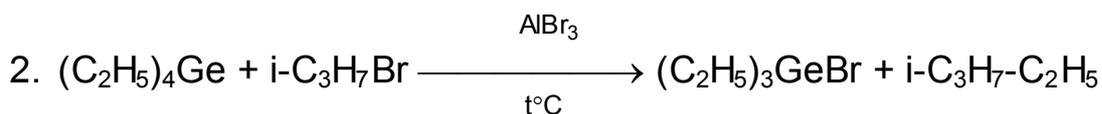
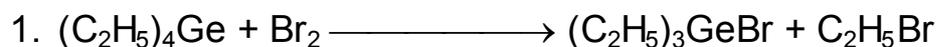
Магнийорганический метод синтеза, предложенный в 1925 году, остается наиболее удобным и подходящим до настоящего времени. Его несомненными достоинствами являются безопасность при работе с исходными веществами, а также их доступность и относительная устойчивость на воздухе. Единственным недостатком данного способа является бурное протекание реакции, поэтому требуется значительное охлаждение реакционной смеси.

Литийорганический способ скорее является путем к образованию тетраэтилгермана, а не методом синтеза, поскольку исходные вещества труднодоступны, существуют значительные сложности при работе, а выход продукта невысок, даже меньше, чем в случае магнийорганического синтеза, несравненно более простого и безопасного.

Поэтому нами был выбран именно магнийорганический способ синтеза тетраэтилгермана. Применение двойного избытка реактива Гриньяра оказалось оправданным, и выход тетраэтилгермана после отгонки составил 86%, что

больше, чем в любой приведенной в литературном обзоре методике.

В литературе имеется несколько способов синтеза триэтилбромгерман. Во всех случаях исходным является тетраэтилгерман:



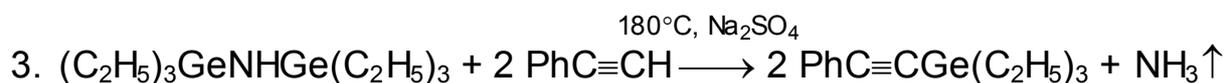
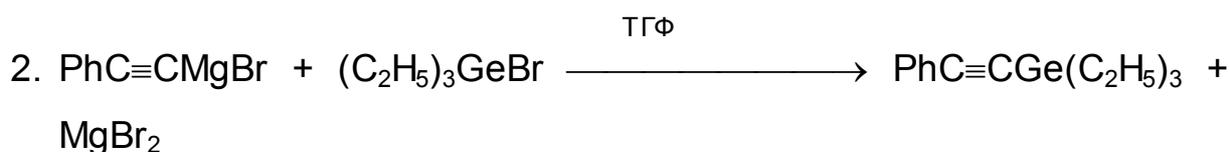
Бромирование тетраэтилгермана является неплохим способом получения триэтилбромгермана, так как исходные вещества доступны, а выход конечного продукта обычно превышает 80%. Существенным недостатком этого метода является возможность отщепления более одной этильной группы. В связи с этим приходится либо использовать сильное охлаждение реакционной смеси, либо производить добавление брома в течение нескольких дней. Кроме того, значительные неудобства создает необходимость работы с бромом.

Взаимодействие изопропилбромида с тетраэтилгерманом выгодно отличается от других способов доступностью и безопасностью исходных веществ, удобством и простотой, а также очень высоким выходом триэтилбромгермана. Поэтому именно данный метод был выбран в настоящей работе. Реальный выход продукта превысил указанный в методике. Одним из немногих явных недостатков способа является повышенное требование к сушке исходных веществ, так как в противном случае AlBr_3 утрачивает свою каталитическую активность, и реакция не протекает вообще.

Для взаимодействия тетраэтилгермана с HBr и GeBr_4 в литературе не приведены конкретные методики синтеза тетраэтилбромгермана,

кроме того, в последнем случае также возникает повышенное требование к сушке исходных веществ.

Для получения 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена предложено три способа:



Литийорганический синтез 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена отличается высоким выходом, относительной доступностью исходных веществ, быстротой и простотой. Существенным недостатком метода являются неудобства, возникающие при работе с бутиллитием – необходимость работы в инертной атмосфере из-за его легкой воспламеняемости.

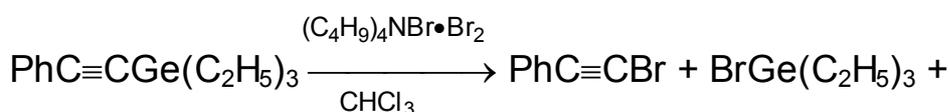
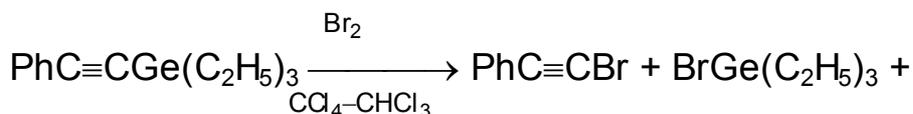
Магнийорганический способ синтеза удобен и безопасен, также отличается доступностью исходных веществ, но продолжителен по времени, трудоемок и приводит к более низким выходам, чем в случае литийорганического варианта. По-видимому, с точки зрения практического удобства магний- и литийорганические методы сопоставимы. В настоящей работе был осуществлен литийорганический синтез, выход составил 70%, что ниже, чем в приведенных методиках. Это может быть объяснено частичным разложением исходного бутиллития в гексановом растворе (содержал осадок гидрида лития), а также протекающими побочными реакциями, например, образованием диина, на что указывает ярко-вишневый цвет реакционной смеси.

Третий подход к получению 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена представляет лишь чисто теоретический интерес. Исходный гексаэтилдигермазан труднодоступен, реакция идет в жестких условиях и

приводит к невысокому выходу продукта, значительно уступающему выходам в магний-и литийорганических способах.

Особенно наглядным для идентификации полученного 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена является спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3), который содержит сигналы углеродов этильной группы (5.77 и 9.00 м. д.), ацетиленовых углеродов (91.94 и 105.96 м. д.) и углеродов фенильного кольца (123.70, 127.96, 128.08, 131.91 м. д.).

В обоих случаях бромирования 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена образовалась смесь продуктов расщепления и присоединения:



В случае с молекулярным бромом эти продукты находятся в сопоставимом соотношении, тогда как при использовании $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}\cdot\text{Br}_2$ продукты расщепления значительно преобладают, а продукт присоединения присутствует в реакционной смеси только как примесь.

Очевидно, что в обоих случаях имеет место конкуренция процессов расщепления Ge-C связи и присоединения по $\text{C}\equiv\text{C}$ связи. Соотношение продуктов присоединения и расщепления в двух реакциях бромирования может быть объяснено следующим образом.

Расщепление бромом связи Ge-C, возможно, протекает как

нуклеофильная атака аниона Br^- или Br_3^- на атом германия, тогда как присоединение брома к тройной связи может идти по обычному механизму Ad_E . Молекула брома, по-видимому, не способна к нуклеофильной атаке атома германия, особенно в таком малополярном растворителе, как смесь $\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3$. В случае бромирования комплексом молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом концентрации брома и бромид-аниона равны, и преобладание в реакционной смеси только продуктов расщепления может быть объяснено тем, что константа скорости реакции расщепления во много раз больше константы скорости реакции присоединения. В случае бромирования молекулярным бромом снова $k_{\text{присоед.}} \ll k_{\text{расщеплен.}}$, но $[\text{Br}_2] \gg [\text{Br}^-]$, поэтому образуется смесь продуктов.

Для идентификации дибромпроизводного очень наглядным является спектр ЯМР ^{13}C (δ , м. д., CDCl_3) высококипящих фракций, в котором можно выделить пики, относящиеся к продукту присоединения: сигналы углеродов этильной группы (6.28 и 8.69 м. д.), сигналы этиленовых углеродов, связанных с бромом (129.39 и 131.07 м. д.) и сигналы углеродов фенильного кольца (128.16, 128.98, 129.01, 141.287 м. д.). Этот ЯМР ^{13}C -спектр больше похож на теоретический спектр транс-изомера, чем на спектр цис-продукта, но однозначный вывод о стереохимии продукта реакции может быть сделан только на основе дополнительного исследования (например, при помощи ядерного эффекта Оверхаузера).

5. Выводы.

1. Собрана и проанализирована имеющаяся в литературе информация о методах синтеза тетраэтилгермана, триэтилбромгермана, о методах синтеза и свойствах 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена.
2. Осуществлен трехстадийный синтез 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена, чистота полученного продукта доказана с помощью спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Константы полученного соединения совпали с описанными в литературе.
3. Проведены реакции бромирования 1-фенил-2-(триэтилгермил)ацетилена молекулярным бромом и комплексом молекулярного брома с тетрабутиламмонийбромидом, продукты реакций идентифицированы на основании спектров ЯМР ^{13}C . Показано, что в обоих случаях образуется смесь продуктов расщепления и присоединения, причем в первом случае они находятся в сопоставимом соотношении, а во втором преобладают продукты расщепления.

6. Список литературы.

1. Winkler C. / J.Prakt. Chem. 1887. Vol. 36. № 2. P. 177
2. Dennis L.M., Hance F.E. / J.Am.Chem.Soc. 1925. Vol. 47. P. 370–373.
3. Tabern D.L., Orndorf W.R., Dennis L.M. / J.Am.Chem.Soc. 1925. Vol. 47. P. 2039–2044.
4. Gilman H., Hughes M.B., Gerow C.W. / J.Org.Chem. 1959. Vol. 24. P. 352–356.
5. Лебр М., Мазероль П., Сатже Ж. // Органические соединения германия. Пер. с англ. М: Мир, 1974.
6. Вязанкин Н.С., Гладышев Е.Н., Корнева С.П., Разуваев Г.А. / ЖОХ. 1966. Т. 36. Вып. 11. С. 2025–2026.
7. Vyazankin N.S., Razuvaev G.A., Gladyshev E.N., Korneva S.P. / J.Organometal.Chem. 1967. Vol. 7. № 2. P. 353–357.
8. Kraus C.A., Flood F.A. / J.Am.Chem.Soc. 1932. Vol. 54. P. 1635–1638.
9. Колесников Г.С., Давыдова С.Л., Климентова Н.В. / Высокомол.соед. 1960. Т. 2. С. 563–566.
10. Eaborn C., Pande K. / J.Chem.Soc. 1960. P. 3200–3203.
11. Вязанкин Н.С., Разуваев Г.А., Дьячковская О.С. / ЖОХ. 1963. Т. 33. С. 613–617.
12. Разуваев Г.А., Вязанкин Н.С., Дьячковская О.С., Киселева И.Г., Дергунов Ю.И. / ЖОХ. 1961. Т. 31. Вып. 12. С. 4056–4057.
13. Миронов В., Гар Т. // Органические соединения германия. М: Наука, 1967.
14. Mazerolles P. / Bull.Soc.Chim.France. 1961. P. 1911.
15. Hartmann H., Wagner H., Karsbtein B., Reiss W. / Naturwiss. 1964. Vol. 51. P. 215.
16. Eaborn C., Walton D.R.M. / J.Organometal.Chem. 1964. Vol. 2. P. 95–97.
17. Миронов В.Ф., Соболев Е.С., Антипин Л.М. / ЖОХ. 1967. Т. 37. Вып. 8. С. 1707–1710.
18. Воронков М.Г., Бродская Е.И., Шевченко С.Г., Засядько О.А., Иванова Н.П., Мирсков Р.Г. / ДАН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 347–350.
19. Воронков М.Г., Шергина Н.И., Шерстянникова Л.В., Мирсков Р.Г., Иванова Н.П., Кузнецов А.Л. / ДАН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 613–616.
20. Мирсков Р.Г., Калабин Г.А., Иванова Н.П., Кузнецов А.Л., / Изв.АН.СССР, сер.хим. 1978. № 1. С. 94–97.

21. Eich J.J., Foxton M.W. / J.Org.Chem. 1971. Vol. 36. № 23. P. 3520–3525.
22. Bott R.W., Eaborn C., Walton D.R.M. / J.Organometal.Chem. 1964. Vol. 1. P. 420–426.
23. Eaborn C., Walton D.R.M. / J.Organometal.Chem. 1965. Vol. 4. № 3. P. 217–228.
24. Uemura S., Okazaki H., Okano M. / J.Chem.Soc., Perkin I. 1977. P. 1278–1282.
25. Berthelot J., Fournier M. / Can.J.Chem. 1986. Vol. 64. P. 603–607.
26. Химическая энциклопедия. // Под.ред.И.Л. Кнунянца. Т. 1. С. 485.
27. Химическая энциклопедия. // Под.ред.И.Л. Кнунянца. Т. 1. С. 533.