

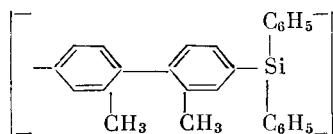
УДК 541.64+678.86.289

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИФЕНИЛГЕРМАНА  
В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ**

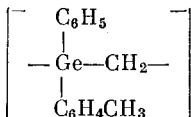
***С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева***

В данной работе исследовалась возможность синтеза полимеров в условиях реакции полирекомбинации [1], исходя из германиевого аналога дифенилметана — дифенилгермана (ДФГ), в котором атомы водорода при германии более подвижны, чем водород метиленовой группы в дифенилметане. Другие пути синтеза гетероцепенных германийсодержащих полимеров описаны в работах [11, 12].

В предыдущем сообщении [10] отмечалось, что при полирекомбинации кремниевого аналога дифенилметана — дифенилсилана под действием перекиси трет.бутила гомоцепенных кремниевых полимеров — аналогов полидифенилметилена —  $[(C_6H_5)_2Si]_n$  не образуется. Было выяснено, что под действием перекиси трет.бутила при 170—200° происходит диспропорционирование дифенилсилана, один из продуктов которого — тетрафенилсилан далее участвует в образовании полимерной цепи. Полимеру из дифенилсилана была приспособлена структура



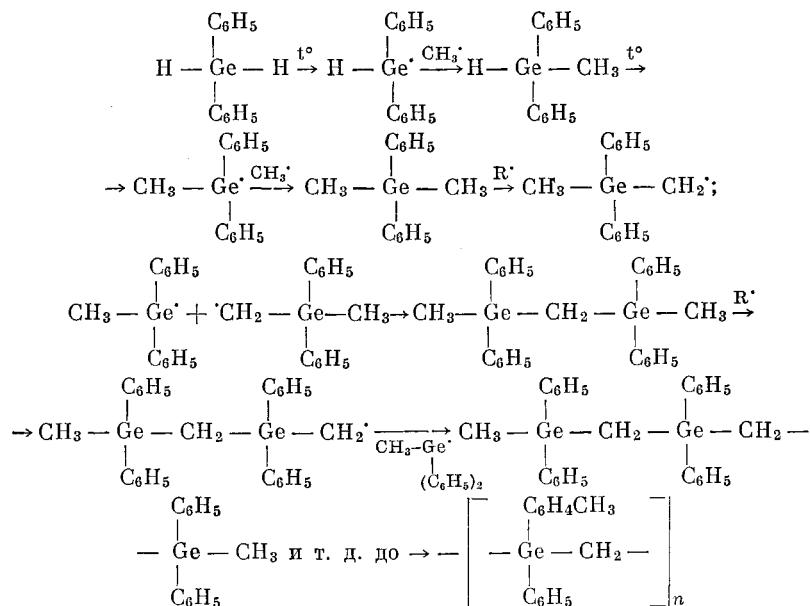
При полирекомбинации ДФГ гомоцепенных элементоорганических полимеров также получено не было. Полимеру из дифенилгермана может быть приспособлена структура



Из предложенного строения элементарного звена германиевого полимера видно, что оно не могло быть получено путем полирекомбинации свободных радикалов, образующихся при отрыве гидридных водородов перекисными радикалами, по аналогии с процессом получения полимерного продукта из дифенилметана [1].

Образование полимера предложенного строения из ДФГ можно было бы представить как результат полимеризации гипотетического непредельного соединения дифенилметиленгермана  $(C_6H_5)_2\text{Ge} = \text{CH}_2$ , которое полимеризуется в момент образования. Другая возможная схема синтеза этого полимера основывается на относительной непрочности связи Ge — Ge и

предполагает предварительное образование метилдифенилгермана, который включается в полимерную цепь в результате его дегидрирования и последующей рекомбинации образующихся радикалов по схеме:



В ходе полирекомбинации ДФГ, видимо, к каждому элементарному звену присоединяется еще по одному метильному радикалу в бензольное кольцо.

При обработке ДФГ перекисью трет. бутила из продуктов реакции, помимо полимера с максимальным молекулярным весом 1840, были выделены тетрафенилгерман, трифенилгерман и гидрид германия  $\text{GeH}_4$ . Диспропорционирование ДФГ в условиях реакции полирекомбинации, в отличие от дифенилсилана, имеет место не только под влиянием перекиси трет. бутила, но происходит и просто под действием высокой температуры.

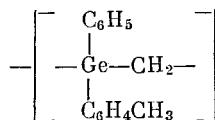
Действительно, в условиях реакции, но в отсутствие перекиси трет. бутила, идет термическое диспропорционирование ДФГ до тех же продуктов:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeH}$  и  $\text{GeH}_4$ . Следует отметить, что термическое диспропорционирование ДФГ в токе азота имеет место не только при температуре полирекомбинации  $200^\circ$ , но и при более низкой температуре — при  $140^\circ$ . По-видимому, диспропорционирование ДФГ с небольшой скоростью идет и при более низких температурах.

Исследование полученного германиевого полимера, а также других продуктов реакции позволило сделать вывод, что в условиях полирекомбинации ДФГ идут одновременно два процесса: 1) реакция диспропорционирования, которой подвергается 50% исходного ДФГ с образованием тетрафенилгермана, гидрида германия и трифенилгермана. Последний образуется при молярном соотношении перекиси трет. бутила к ДФГ менее 0,2 : 1; 2) процесс синтеза гетероцепочного германийсодержащего полимера.

ИК-спектры полученного германиевого полимера содержат следующие характеристические полосы поглощения: интенсивная полоса в области  $1084 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для связи  $\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$  [2], полосы поглощенияmonoзамещенного бензола ( $\sim 700$  и  $737 \text{ cm}^{-1}$ ) [3] и полосы поглощения  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп [4] в области  $2800$ — $3000 \text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре полученного полимера полностью отсутствует максимум, приписываемый гидридной связи  $\text{Ge}-\text{H}$  в области  $\sim 2010 \text{ cm}^{-1}$  [2].

В соответствии с данными элементарного анализа и ИК-спектров строение элементарного звена полимера из ДФГ может быть представлено

следующим образом:

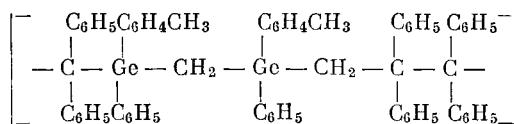


Найдено, %: C 66,59; 66,50; H 4,87; 4,86; Ge 28,14; 28,38.  
 $[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Ge}]_n$ . Вычислено, %: C 66,0; H 5,52; Ge 28,48.

Следует отметить, что максимальный расход перекиси на моль ДФГ составлял не 1—2 и более молей на моль исходного соединения, как обычно [1], а всего лишь 0,4—0,5 моля. При этом из 1 моля взятого в реакцию ДФГ,  $\sim 0,5$  моля превращалось в полимерный продукт, а  $\sim 0,5$  моля диспропорционировало.

В расчете на ДФГ, превращенный в полимер, т. е. на 50% исходного дифенилгермана, расход перекиси отвечает молярному соотношению 1 : 1. Продукт реакции в конце опыта представлял собой коричневый порошок, из которого выделялся нерастворимый в холодном бензоле кристаллический тетрафенилгерман (до 35%) и собственно полимер — темно-коричневое аморфное вещество. Полимера выделялось до 50% от взятого ДФГ. После переосаждения из бензола метанолом т. пл. составляла 212—220°, мол. вес — 1840 (эбулиоскопически в бензоле). Был получен сополимер из ДФГ с дифенилметаном. При этом на 1 моль ДФГ брали 1 моль дифенилметана, а максимальный расход перекиси трет. бутила составлял несколько меньше 2 молей (1,77 моля). Полученный сополимер представлял собой после переосаждения из бензола метанолом аморфное вещество коричневого цвета с т. пл. 180—190° (в капилляре) и мол. весом 4800 (эбулиоскопическим в бензоле). ИК-спектры сополимера содержат те же максимумы поглощения, что и ИК-спектры полимера из одного ДФГ.

В соответствии с данными элементарного анализа и ИК-спектрами элементарное звено сополимера имеет следующее строение:



Для него вычислено, %: C 79,70; H 5,70; Ge 14,40.  
 Найдено, %: C 79,19; 79,51; H 5,95; 6,14; Ge 14,13; 13,87.

### Экспериментальная часть

Исходное соединение — дифенилгерман (ДФГ) получали, исходя из металлического германия, по опубликованной методике [5] через стадию получения четыреххлористого германия [6, 7], т. кип. 99—100°/2—3 мм,  $n_D^{20}$  1,5937. По литературным данным [5] т. кип. 93°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5935.

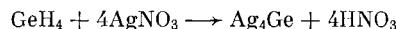
Методика проведения реакции полирекомбинации ДФГ. Опыты проводили в приборе, описанном в [4], при 200°. Максимальное молярное соотношение перекиси трет. бутила к ДФГ — 0,5 : 1. Дальнейшее прибавление перекиси было невозможно, так как вся реакционная масса превращалась в коричневый рассыпающийся твердый продукт. Продукт реакции обрабатывали бензолом и нерастворившийся продукт отфильтровывали. Растворимый полимер высаживали из бензольного раствора метанолом. Из маточников отгоняли растворители и остаток перегоняли в вакууме. Газообразные продукты реакции пропускали через раствор  $\text{AgNO}_3$  для улавливания  $\text{GeH}_4$ .

Тетрафенилгерманний — белый кристаллический продукт. Выделяется при обработке реакционной массы от полирекомбинации ДФГ холодным бензолом. После перекристаллизации из бензола его т. пл. 228—230° (по литературным данным т. пл. 225—228° [5], 230—231° [8]).

Найдено, %: C 76,10; 75,95; H 5,47; 5,61; Ge 18,54; 18,54.  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Ge}$ . Вычислено, %: C 75,70; H 5,28; Ge 19,04.

При максимальном молярном соотношении перекиси к ДФГ, равном 0,5 : 1, выделяется до 36,5% тетрафенилгермания от исходного ДФГ.

Гидрид германия ( $\text{GeH}_4$ ) был обнаружен в газообразных продуктах реакции при пропускании выделяющихся газообразных продуктов через раствор азотно-кислого серебра. При этом выпадал темный осадок германида серебра, а раствор имел сильно кислую реакцию ( $\text{pH}=1$  по универсальному индикатору [9]). Реакция с раствором  $\text{AgNO}_3$  служит для качественного обнаружения гидрида германия, с которым он дает коричнево-черный осадок германида серебра  $\text{Ag}_4\text{Ge}$  [9]:



При встряхивании сконденсировавшихся легколетучих продуктов реакции с раствором  $\text{AgNO}_3$  в них также был обнаружен растворенный  $\text{GeH}_4$ .

Трифенилгерман был выделен из остатка после отгонки растворителей от бензольно-метапольных маточников в опыте при молярном соотношении ДФГ к перекиси трет.бутила, равном 1 : 0,2. При перегонке в вакууме был выделен трифенилгерман с т. кип. 178—180°/1 мм в виде бесцветного густого масла, которое при охлаждении до комнатной температуры частично кристаллизуется (по литературным данным трифенилгерман существует в двух монотропных формах:  $\alpha$  — с т. пл. 47° и  $\beta$  — с т. пл. 27° [8]). Образование трифенилгермана подтверждается данными элементарного анализа.

Найдено, %: С 70,31; 70,47; Н 5,45, 5,45; Ge 23,60; 23,68.  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Ge}$  Вычислено, %: С 70,9; Н 5,29; Ge 23,8.

Термическое диспропорционирование ДФГ. Опыт вели в обычных условиях полирекомбинации при 200°, но без перекиси трет.бутила; продолжительность опыта 5 час. Через 20 мин. после начала опыта замечено выделение газообразного  $\text{GeH}_4$  (реакция с раствором  $\text{AgNO}_3$ ). Из реакционной массы отфильтровывали желто-коричневый осадок, из которого перекристаллизацией в бензоле выделяли тетрафенилгерманий с т. пл. 225—226°, составлявший 2% от взятого в реакцию ДФГ. Жидкие продукты перегоняли в вакууме: отгонялось  $\sim 8\%$  ДФГ; получено 37,5% трифенилгермана с т. кип. 178—180°/1—2 мм и оставалась желтая густая неперегоняющаяся смола.

При проведении термического диспропорционирования ДФГ при 140° были выделены те же продукты диспропорционирования, что и в опыте при 200°.

## Выводы

1. В условиях реакции полирекомбинации получены гетероцепные полимерные соединения из дифенилгермана и из дифенилгермана с дифенилметаном.

2. Исследованы продукты диспропорционирования дифенилгермана в присутствии перекиси и без нее и установлена структура образующегося полимера.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VI 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **3**, 1332, 1961.
2. Н. А. Чумаевский, Оптика и спектроскопия, **13**, 68, 1962.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957, стр. 76.
4. Там же, стр. 16.
5. O. H. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5564, 1950.
6. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, Изд. ин. лит., 1956, стр. 342.
7. Неорганические синтезы, сб. 2, под ред. Д. И. Рябчикова, Изд. ин. лит., 1951, стр. 107.
8. O. H. Johnson, Chem. Revs., **48**, 268, 290, 1951.
9. O. H. Johnson, L. V. Jones, J. Organ. Chem., **17**, 1172, 1952.
10. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **6**, 745, 1964.
11. М. Е. Вольгин, В. Г. Дулова, Д. И. Курсанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 727.
12. F. Glockinu, K. A. Hooton, J. Chem. Soc., 1963, 1849.

A STUDY OF THE POSSIBILITY OF SYNTHESIZING HIGH MOLECULAR  
COMPOUNDS FROM DIPHENYLGERMANIUM UNDER CONDITIONS  
OF THE POLYRECOMBINATION REACTION

S. L. Sosin, V. V. Korshak, V. P. Alekseeva

Summary

The possibility of obtaining high molecular compounds from diphenylgermanium under polyrecombination conditions has been investigated. On treatment of diphenylgermanium with tert.-butyl peroxide, there were isolated, besides a polymer with maximum molecular weight of 1840 and m. p. 212–220°, products of the disproportionation of diphenylgermanium; namely, tetraphenylgermanium, triphenylgermanium and germanium hydride. It has been found that disproportionation of diphenylgermanium takes place not only under the influence of tert.butyl peroxide, but also of high temperature. In conformity with IR-spectra and elementary analysis data the germanium polymer may

be ascribed the structure  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Ge}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{array} \right]$ .