

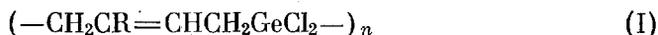
УДК 541.64+678.86

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ  
И ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЯМИ ТРИХЛОРГЕРМАНА  
И ЕГО ЭФИРАТОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

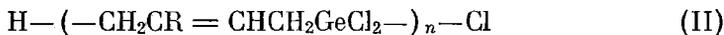
О. М. Нефедов, С. П. Колесников

Германиевые аналоги карбенов  $\text{GeR}_2$  (например  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ ), как и другие карбеноиды элементов IVB группы, способны присоединяться по кратным углерод-углеродным связям с образованием соответствующих гетероциклических и гетероцепных соединений [1—4]. Эта реакция представляет собой новый метод введения германия (или другого гетероатома) в мономерную или полимерную цепь, который с успехом может быть использован для синтеза целого ряда интересных элементоорганических полимеров, в том числе с чередующимися двойными связями и атомами германия вида  $[-\text{CH}=\text{CH}-\text{GeR}_2-]_n$  [4].

В настоящей работе изучена возможность использования для получения гетероцепных германийорганических олигомеров и полимеров с  $\text{GeCl}_2$ -группировками трихлоргермана, проявляющего себя во многих химических реакциях источником  $\text{GeCl}_2$  [5—7]. Поскольку применение полярных растворителей должно способствовать образованию из  $\text{HGeCl}_3$  двухлористого германия и присоединению его к непредельным соединениям (5, 6), мы провели взаимодействие трихлоргермана с сопряженными диенами [8], а также моноолефинами и ацетиленами в среде диэтилового и других простых эфиров. Действительно, при добавлении  $\text{HGeCl}_3$  к раствору бутадиена-1,3 или изопрена в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  при  $-20$ — $-70^\circ$  с почти количественными выходами образовались полимеры вида:



или



(где  $\text{R} = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ) среднего молекулярного веса 2000—3000. Подобные полимеры образовывались из  $\text{HGeCl}_3$  и бутадиена или изопрена также в среде дибутилового и дипропилового эфиров и тетрагидрофурана. Выходы низкомолекулярных (мономерных) продуктов во всех случаях были ничтожно малы (2—5%). В отличие от бутадиена и изопрена, пипериден образует с  $\text{HGeCl}_3$  в подобных условиях (растворитель — диэтиловый эфир, температура от  $-70$  до  $20^\circ$ ) в основном низкомолекулярные олигомеры  $\text{H}-[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2-]_n-\text{Cl}$ , где  $n = 2-3$ .

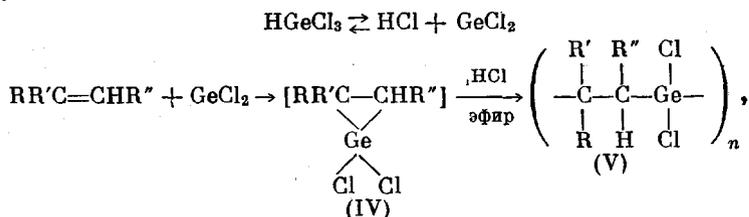
Подобные полимеры с  $\text{GeCl}_2$ -группировками были получены также из моноолефинов и ацетилена. В случае газообразных олефинов (этилен, изобутилен, пропилен) оптимальным для образования полимеров условием является постепенное прибавление  $\text{HGeCl}_3$  к насыщенному раствору олефина в диэтиловом или другом простом эфире при постоянном барботировании олефина через реакционную смесь при  $\sim 30^\circ$ . При этом выходы

германийорганических полимеров вида



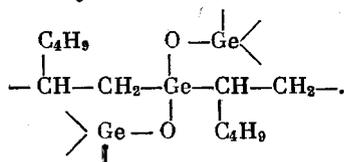
где R и R' = H или CH<sub>3</sub>, составляют 50—100% от теоретич. В аналогичных условиях происходит преимущественное образование полимеров вида III или  $(-RCH-R'CH-GeCl_2-)_n$  из жидких олефинов (*n*-гексен-1, *n*-гептен-1, *n*-гептен-2, циклогексен и др.) и акрилонитрила: выходы — 80—100% от теоретич. В случае ацетиленна наибольший выход полимера  $(-CH=CHGeCl_2-)_n$  (40—45%) был достигнут барботированием C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> через эфират 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O · HGeCl<sub>3</sub> при ~20°.

Образование указанных выше полимерных соединений, очевидно, происходит в результате полимеризации первоначально возникающих неустойчивых аддуктов GeCl<sub>2</sub> по кратной связи неопределенного соединения типа IV:



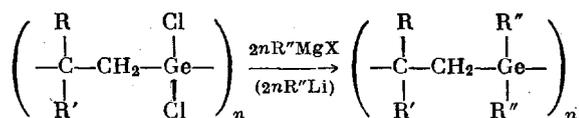
где R, R' и R'' = H, алкил или алкенил.

Полученные хлорсодержащие германийорганические олигомеры и полимеры (см. таблицу) представляют собой светло-желтые вязкие жидкости или белые порошки с т. пл. от 50—70° (в случае диенов-1,3) до 250—350° (в случае C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>). Жидкие полимеры имели хорошую растворимость в обычных органических растворителях, тогда как твердые плохо растворялись или вообще не растворялись в большинстве растворителей. Средний молекулярный вес полимеров колебался в пределах от 2,5 до 5—6 тысяч (по данным эбулиоскопии). Наличие у этих полимеров лабильных Ge—Cl-связей, а в ряде случаев еще и кратных углерод-углеродных связей позволяет осуществлять различные химические превращения и модификацию их (алкилирование и арилирование, гидролиз и согидролиз, спивание и вулканизацию, полимеризацию). Так, гидролиз полимера III (R = H, R' = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), полученного из *n*-гексена-1, привел с выходом 91% к спитому германоксану со звеньями:



Последний представляет собой белый неплавкий порошок, набухающий и постепенно частично растворяющийся в бензоле. При упаривании его бензольного раствора образуется прозрачная бесцветная полимерная пленка, обладающая очень хорошей адгезией к стеклу и ряду других материалов.

Довольно легко происходит также алкилирование и арилирование хлорсодержащих полимеров (в том числе и плохо растворимых) в среде инертных растворителей под действием различных магниевых и литийорганических соединений (CH<sub>3</sub>MgBr, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li и др.), например:



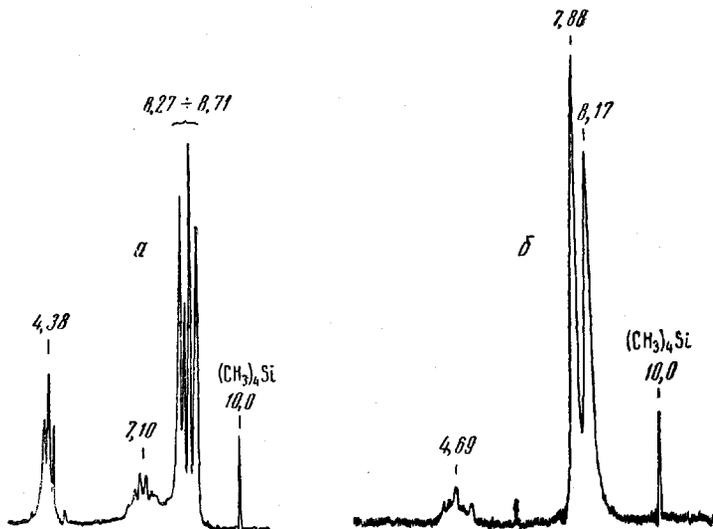
(выходы 80—90%).

Свойства полимеров и олигомеров

Исходное непре- дельное соединение	Элементарное звено полимера	Внешний вид полимера	Т. пл., °C	Мол. вес	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Cl	Ge	C	H	Cl	Ge
Бутадиен	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2-$	Белый порошок	62—70	2270	—	—	35,9	—	24,31	3,07	35,89	36,73
То же	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$	Вязкая жидкость	—	1800	45,99	8,01	—	45,57	45,97	7,72	—	46,31
Изопрен	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2-$	Вязкая жидкость или белый порошок	48—55	2450	28,10	4,20	32,60	34,37	28,37	3,81	33,51	34,31
То же	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$	Вязкая жидкость	—	—	49,11	8,39	—	42,19	49,23	8,26	—	42,51
Пиперилен	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2-$	То же	—	~600	—	—	37,9	—	28,37	3,81	33,51	34,31
То же	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$	» »	—	—	49,71	8,85	—	41,32	49,23	8,26	—	42,51
Этилен	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2-$	Белый порошок	230—300 (разл.)	5360	12,71	2,58	44,80	40,90	13,99	2,34	41,36	42,31
То же	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$	То же	103—107	—	36,75	7,79	—	55,79	36,75	7,72	—	55,53
Изобутилен	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{GeCl}_2-$	» »	225—260 (разл.)	—	24,17	4,17	36,17	36,77	24,07	4,03	35,54	36,36
То же	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$	Белый порошок	160—190	—	44,97	8,45	—	44,90				
»	То же	Каучук	—	1800	45,21	8,73	—	45,52	45,38	8,88	—	45,74
n-Гексен-1	$-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9-n)\text{CH}_2\text{GeCl}_2-$	Вязкая жидкость	—	4130	31,49	5,54	31,30	31,85	31,65	5,31	31,15	31,89
То же	$-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9-n)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_2-$	То же	—	—	51,31	9,56	—	38,73	51,44	9,70	—	38,86
Ацетилен	$-\text{CH}=\text{CHGeCl}_2-$	Стекло или порошок	340—360 (разл.)	—	7,74	1,59	46,1	44,80	7,62	1,28	45,03	46,07
То же	$-\text{CH}=\text{CHGe}(\text{CH}_3)_2-$	Белый порошок	120—150	2150	36,89	6,89	—	52,78	37,32	6,27	—	56,41
Циклогексен	$-\text{CH}-\text{CHGeCl}_2-$	Стекло	55—65	—	—	—	31,2	—	31,93	4,47	31,43	32,17
Акрилонитрил	$-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{GeCl}_2-$	То же	45—55	—	—	—	37,2	—	18,32	1,53	36,07	36,93

При этом, как и следовало ожидать, метилирование полимеров I, II или V приводило к резкому понижению их температуры плавления (см. таблицу).

Строение полученных германийорганических полимеров (таблица) было доказано данными элементарного и спектрального (ИК и ЯМР) анализов и химических превращений, а в ряде случаев также встречным синтезом.



Спектры ЯМР:  $\alpha$  — олигомер из пиперилена  $\text{H}-[\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2\text{—}]_n\text{—Cl}$ ;  $\beta$  — полимер из изопрена  $\text{H}-[\text{—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2\text{—}]_n\text{—Cl}$

ИК-спектры образующихся из бутадиена полимеров типа I и II ( $\text{R} = \text{H}$ ), которые содержали фрагменты  $\text{GeCl}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2$  были по существу полностью идентичны спектру мономерного соединения  $\text{Cl}_2\text{GeCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_3$  [9], а также спектру продукта термической полимеризации гетероцикла  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeCl}_2$ , протекающей с раскрытием цикла [6]. При этом двойная связь в ИК-спектрах всех этих олигомерных и полимерных соединений характеризовалась

частотой  $\sim 3020 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \end{matrix}$ -группы), тогда как частота  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ -колебания) отсутствовала. Это указывает на centrosymmetric *trans*-конфигурацию образующихся из бутадиена и  $\text{HGeCl}_2$  непредельных полимеров. Напротив, подобные полимеры, получаемые из изопрена, не имели такой симметрии, и в ИК-спектрах их про-

являлись обе характеристические частоты группировки  $>\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \end{matrix}$

Спектры ЯМР подтвердили наличие в олигомерах и полимерах I и II ( $\text{R} = \text{H}$ ), как и в указанном выше гетероцикле [6], лишь двух типов протонов ( $\tau \sim 8$  и  $\sim 4$  м.д.) в соотношении 2 : 1. Представленные на рисунке ЯМР-спектры полимеров и олигомеров, полученных из изопрена и пиперилена, также полностью согласуются с приписанным им строением и доказывают исключительное наличие в них фрагментов  $\text{—GeCl}_2\text{CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2\text{—}$  и  $\text{—GeCl}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{GeCl}_2\text{—}$  соответственно. ИК- и ЯМР-спектры метилированных полимеров I и II ( $\text{R} = \text{H}$ ) идентичны описанным нами [6] ранее спектрам подобных соединений, полученных рядом независимых методов (в том числе и каталити-

ческой полимеризацией 1,1-диметил-1-германациклопентена-3), и тоже полностью подтверждают строение этих непредельных германийуглеводородных соединений.

Строение большинства полимерных продуктов, полученных из трихлоргермана и моноолефинов или ацетилена, также было подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектров.

### Экспериментальная часть

Трихлоргерман в смеси с  $\text{GeCl}_4$  (молярное соотношение  $\sim 2:1$ ) получен, пропуская сухого  $\text{HCl}$  над порошком металлического германия с добавкой меди при  $\sim 450^\circ$ .

Полимеры из диенов-1,3. К охлажденной до  $-70^\circ$  смеси 300 г бутадиена и 200 мл диэтилового эфира добавили при перемешивании за 80 мин. 172 г смеси три- и тетрахлоргерманов. При этом сразу начинал выпадать полимер в виде белого порошка. По окончании приливания хлоридов германия реакционную смесь освобождали от исходных веществ и низкомолекулярных продуктов реакции. Остаток сушили 2 часа при  $20^\circ$  в вакууме (0,5 мм). Выход твердого порошкообразного полимера I или II ( $R = H$ ) составил 120,5 г (92%, считая на исходный  $\text{HGeCl}_3$ ); он хорошо растворим в ацетоне и тетрагидрофуране (ТГФ), довольно плохо в бензоле и эфире. При  $60-80^\circ$  полимер плавится в почти бесцветную каучукоподобную массу; легко гидролизуетсся водой с образованием соответствующего спиртового германоксанового полимера в виде белых хлопьев, нерастворимых в эфире, бензоле, ацетоне и метаноле.

Подобный хлорсодержащий полимер образуется из бутадиена и  $\text{HGeCl}_3$  в среде ТГФ (выход 96% на исходный  $\text{HGeCl}_3$ ), а также дипропилового и дибутилового эфиров.

Замена бутадиена изопреном в аналогичных условиях приводит к очень вязкому прозрачному полимеру I или II ( $R = \text{CH}_3$ ) (выход 93% от теоретич.), который легко растворим в ацетоне и бензоле.

Метилированием 95 г твердого полимера I или II ( $R = H$ ) избытком  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  в эфир-бензольной среде получено после обычной обработки и высушивания при  $170^\circ$  (1 мм) в течение 30 мин 61 г (81% от теоретич.) светло-желтого вязкого германийуглеводородного полимера.

Полимеры из моноолефинов. К 100 мл абсолютного эфира, насыщенного этиленом, прибавили при  $32^\circ$  за 20 мин 32 г азеотропной смеси  $\text{HGeCl}_3$  и  $\text{GeCl}_4$  ( $\sim 2:1$ ) при энергичном перемешивании и непрерывном барботировании этилена, которое продолжали по окончании добавления  $\text{HGeCl}_3$  еще 8 час. при той же температуре. Образовавшийся белый порошкообразный полимер III ( $R = R' = H$ ) отфильтровали, промыли эфиром и сушили при  $20^\circ$  (1 мм) в течение 2 час. Выход — 8,5 г (50% от теоретич.).

Подобным образом из изобутилена и 26 г смеси три- и тетрахлоргермана ( $\sim 2:1$ ) при  $26-30^\circ$  получено 19,2 г (97% от теоретич.) полимера III ( $R = R' = \text{CH}_3$ ) в виде белого порошка, нерастворимого в органических растворителях.

К перемешиваемому раствору 13,6 г *n*-гексена-1 в 50 мл эфира прибавили 13 г азеотропной смеси  $\text{HGeCl}_3$  и  $\text{GeCl}_4$  ( $\sim 20^\circ$ , 10 мин.), смесь кипятити 30 мин., освобождали от растворителя и низкомолекулярных соединений нагреванием в вакууме (2 мм) до  $200^\circ$ . Остаток — прозрачная, очень вязкая жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях; выход — 11 г (94% от теоретич.).

Аналогично были проведены опыты с другими жидкими моноолефинами и непредельными функциональными соединениями. Метилирование полученных хлорсодержащих германийорганических полимеров проводили так же, как полимера I или II ( $R = H$ ).

Полимеры из ацетилена. В смесь 52 г три- и тетрахлоргермана, содержащую 0,2 моля  $\text{HGeCl}_3$ , и 60 мл эфира пропускали при  $\sim 20^\circ$  в течение 3 час. ацетилен. Через  $\sim 12$  час. выдержки выделили 18,5 г (53% от теоретич.) смеси полихлоридов  $R\text{GeCl}_2\text{CH} = \text{CHGeCl}_3$ , где  $R = \text{HCl}$ , и 15,5 г (45% от теоретич.) полимера ( $-\text{CH} = \text{CHGeCl}_2-$ )<sub>n</sub> в виде прозрачной стеклоподобной массы или порошка, нерастворимого в бензоле и растворимого в ацетоне. ИК-спектр этого полимера показал присутствие, наряду со звеньями  $-\text{CH} = \text{CHGeCl}_2-$ , также группировок со связями  $\text{Ge}-\text{O}$  и  $\text{Ge}-\text{H}$  (в небольших количествах).

Некоторые свойства и результаты анализа полученных германийорганических полимеров приведены в таблице, а кривые ЯМР-спектров двух из них — на рисунке.

ИК-спектры снимали на спектрометрах UR-10 и ИКС-12. Спектры ЯМР полимеров получены для их растворов в  $\text{CCl}_4$  на радиоспектрометре JNM-3 на частоте 40 мГц при  $20^\circ$  относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Лейтес и А. С. Хачатурову за помощь в проведении спектрального анализа.

## Выводы

1. Найден новый общий метод получения германийорганических олигомеров и полимеров, заключающийся во взаимодействии непредельных соединений с трихлоргерманом в среде простых эфиров. В качестве непредельных соединений возможно использование газообразных и жидких моноолефинов, диенов-1,3, ацетиленов,  $\alpha,\beta$ -непредельных функциональных соединений.

2. Показано, что полимеры, образующиеся в этих условиях из моноолефинов и их производных, имеют элементарное звено  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C-GeCl_2- \\ | \quad | \end{array}$ ,

из ацетиленов  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C-GeCl_2- \\ | \quad | \end{array}$ , а из сопряженных диенов — *транс*-

$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ -C-C=C-GeCl_2- \\ | \quad | \quad | \end{array}$ . Наличие у этих полимеров лабильных связей Ge—Cl, а у некоторых также двойных углерод-углеродных связей, позволяет проводить различные химические превращения и модификацию их (алкилирование, арилирование, гидролиз, согидролиз, сшивание, вулканизацию, полимеризацию и сополимеризацию).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XI 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Нефедов, М. Н. Манаков, А. Д. Петров, Сб. Синтез и свойства мономеров. Изд. «Наука», 1964, стр. 67.
2. О. М. Нефедов, М. Н. Манаков, А. Д. Петров, *Plaste und Kautschuk*, **10**, 721, 1963.
3. О. М. Нефедов, М. Н. Манаков, *Angew. Chem.*, **76**, 270, 1964.
4. М. Е. Вольцин, В. Г. Дулова, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1963, 727.
5. О. М. Нефедов, С. П. Колесников, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2068; 1964, 773; О. М. Нефедов, С. П. Колесников, В. И. Шейченко, *Angew. Chem.*, **76**, 498, 1964.
6. О. М. Нефедов, С. П. Колесников, А. С. Хачатуров, А. Д. Петров, Докл. АН СССР, **154**, 1389, 1964.
7. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Докл. АН СССР, **152**, 1111, 1963.
8. О. М. Нефедов, С. П. Колесников, Авт. свид. № 161922, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 8, 59.
9. Л. А. Лейтес, Т. К. Гар, В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР, **158**, 400, 1964.

## PREPARATION OF ORGANGERMANIUM OLIGOMERS AND POLYMERS BY REACTION OF GERMANE TRICHLOR AND ITS ETHERATES WITH UNSATURATED COMPOUNDS

*O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov*

### Summary

A general method has been found for the synthesis of organogermanium oligomers and polymers, in which unsaturated compounds are reacted with trichlorogermane in ether medium, has been developed. Gaseous and liquid mono-olefins, conjugated dienes, acetylene,  $\alpha,\beta$ -unsaturated functional compounds have been used as the unsaturated compounds. Polymers formed from mono-olefins and their derivatives under such conditions have the repeating unit  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C-GeCl_2- \\ | \quad | \end{array}$ , from acetylene, the repeating unit

$\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C-GeCl_2- \\ | \quad | \end{array}$  and from conjugated dienes  $\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ -C-C=C-C-GeCl_2- \\ | \quad | \quad | \end{array}$  (*trans*). The presence of labile Ge—Cl bonds in these polymers as well as of carbon-carbon double bonds in some of them makes it possible to subject them to various chemical conversions of (alkylation, arylation, hydrolysis, cohydrolysis, crosslinking, vulcanization, polymerization and copolymerization).