

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра органической химии

Синтез и свойства бис(2-триметилгермилкетенил)диметилгермана

Курсовая работа
студента 30X группы
XXXXXX X.X.

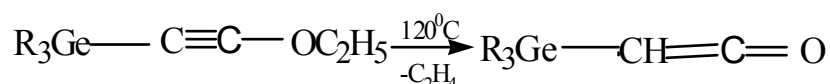
Научные руководители
к. х. н., доцент XXXX X.X.
асп. XXXX X.X.

Оглавление.

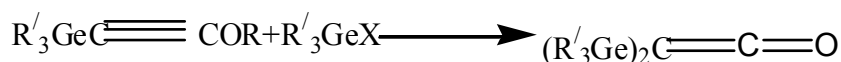
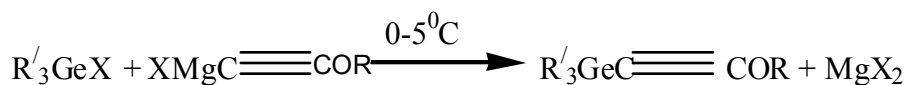
1. Введение	Ош
ибка! Закладка не определена.	
2. Литературный обзор	4
2.1. Синтез гермилзамещенных кетенов.....	4
2.2. Химические свойства гермилзамещенных кетенов.....	7
3. Обсуждение результатов	10
4. Экспериментальная часть	12
5. Выводы	14
6. Список литературы	15

Синтез гермилзамещенных кетенов.

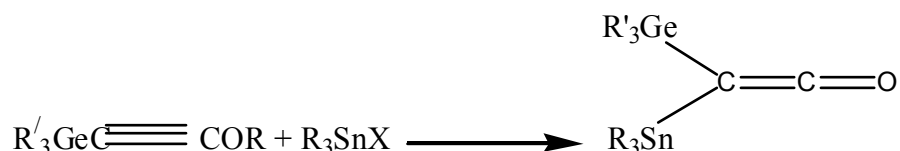
Первые гермилированные кетены были получены пиролизом гермилзамещенных алкоксиацетиленов[1,2]:



Было установлено, что при получении металлированных Ge алкоксиацетиленов с небольшим выходом образуются соответствующие бисэлементзамещенные кетены. Оказалось, что при взаимодействии двух эквивалентов триалкилгалогенидов германия с броммагнийалкоксиацетиленами образуются бис(германийорганические) кетены [2] с хорошим выходом:

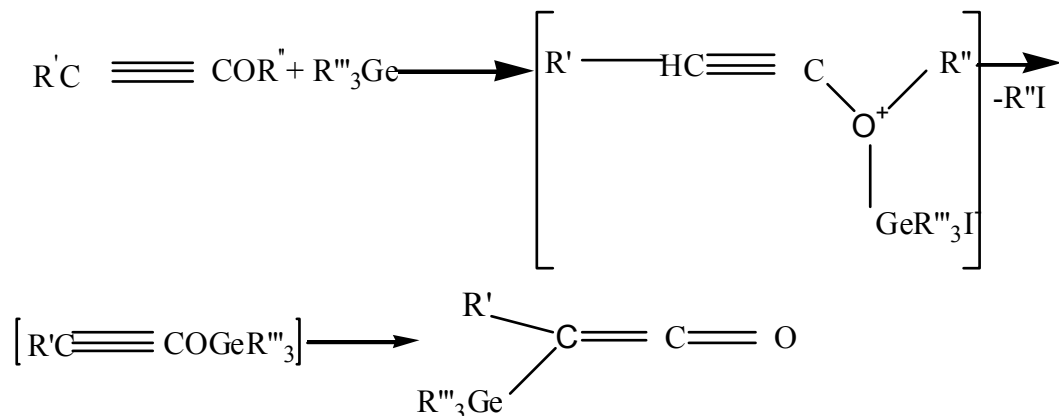


Постадийное протекание реакций при синтезе бисгерманийорганических кетенов доказывается синтезом смешанных бис(элементорганических) кетенов. Для этого во вторую стадию вводится другой триалкилэлемент-галогенид [2]:



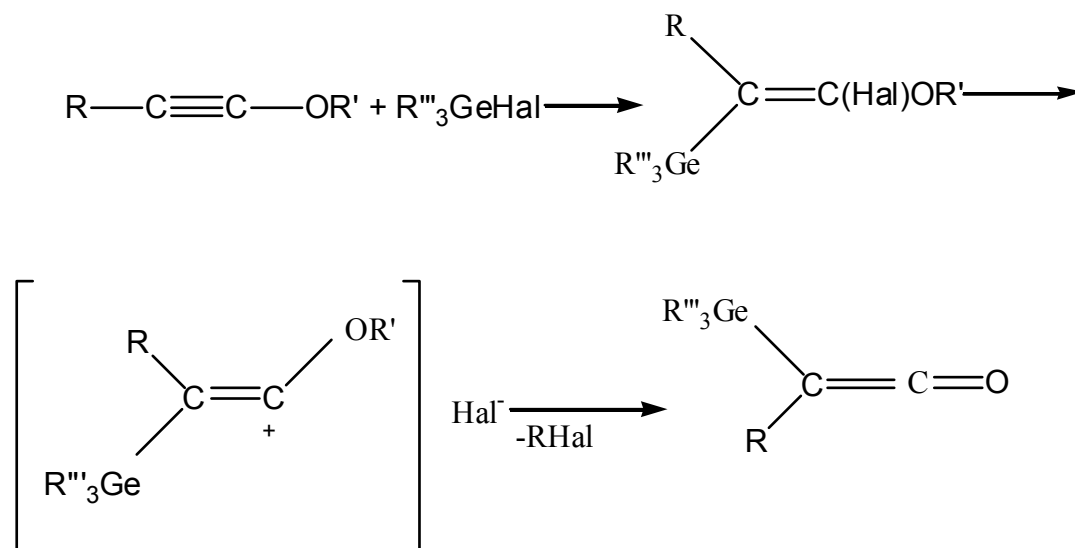
Также было показано [3], что при использовании в качестве растворителя ацетонитрила или хлористого метилена синтез изопропил-германийорганических и бис(германийорганических) кетенов протекает в мягких условиях (20°) и с хорошим выходом. Видимо, в этом случае пространственные эффекты заместителей у β-углеродного атома в инэфире затрудняют электрофильную атаку по C нуклеофильному центру и

направляют ее на атом кислорода, приобретающий оксониевый характер. Последующее внутри- или межмолекулярное алкилирование галогенид-иона приводит к иноловому эфиру, быстро перегруппировывающемуся в соответствующий кетен:



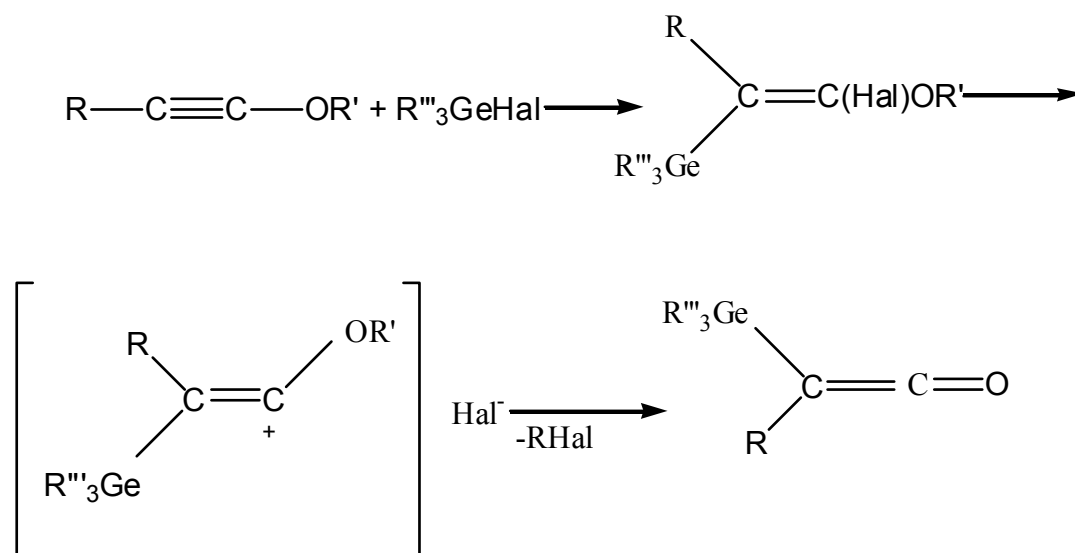
$R' = i-C_3H_7$; $R'''_3Ge = Me_3Ge$.

Альтернативный путь образования гермилорганических кетокетенов является присоединение различных гермилгалогенидов к инэфирам с образованием промежуточных бисгерманийзамещенных 1-галогеналкенилалкиловых эфиров. Диссоциация последних приводит к кетеноксониевой соли, которая, алкилируя галоген-ион, распадается на кетен и галоидный алкил:

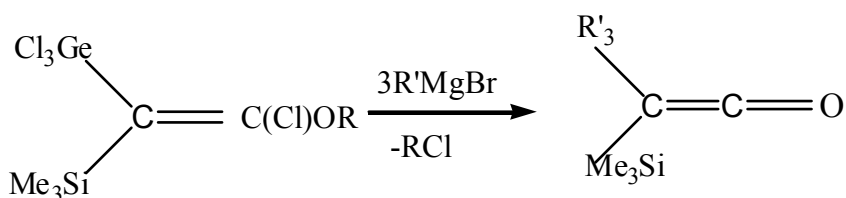


По какому из двух путей идет образование геранийорганических кетенов, зависит от пространственных факторов при C- и O-атомах в ин-эфире, от природы гермилгалогенидов и растворителя.

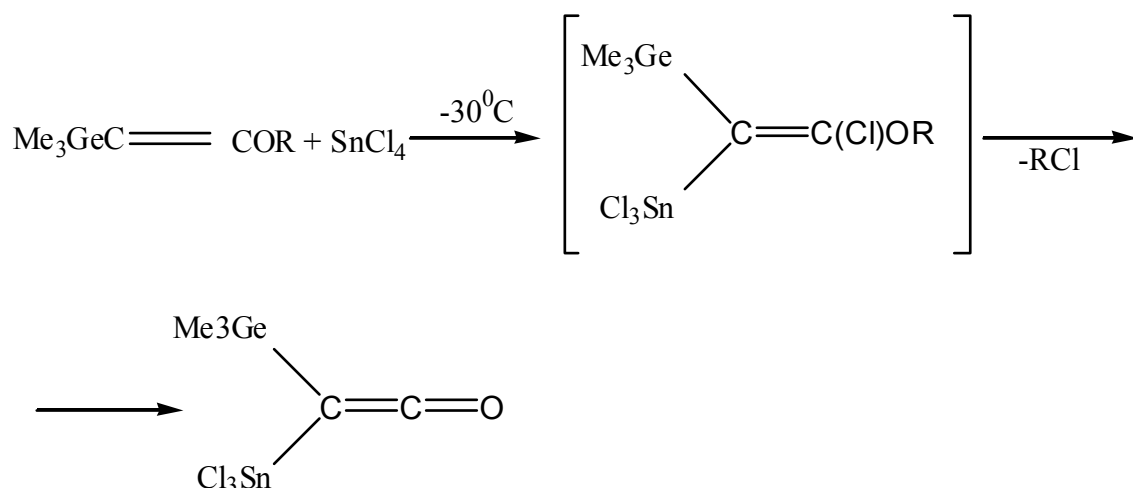
Подтверждением второго пути образования кетенов является взаимодействие тетрагалогенидов германия с элементоорганическими (Si, Ge, Sn) [4] инэфирами. Образующиеся эфиры б могут быть выделены как в чистом виде, так и подвергаться фрагментации с элиминированием галоидного алкила:



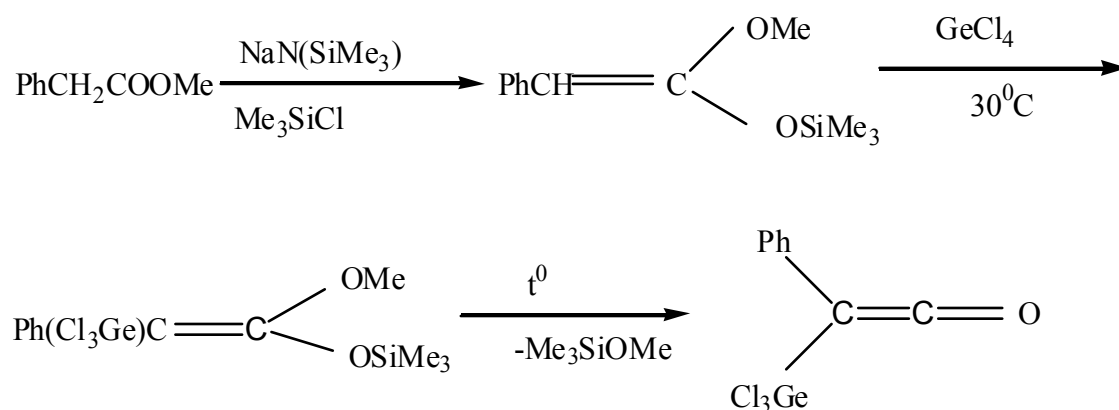
При действии реактива Гриньяра на 2-триметилсиллил-2-трихлоргермил-1-хлорэтиленалкиловые эфиры элиминирование галоидного алкила и образование кетена проходят уже при комнатной температуре и получить промежуточный продукт алкилирования трихлоргермил-ной группы не удается [5]:



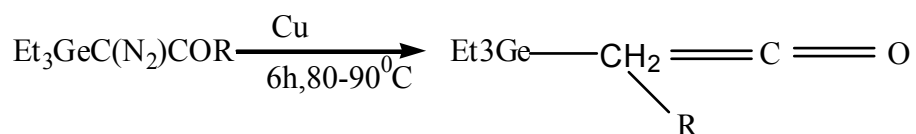
При взаимодействии триметилгермилалкоксиацетиленов с тетрахлоридом олова промежуточное образование продукта присоединения фиксируется только по присутствию в ИК-спектре реакционной смеси интенсивной полосы поглощения $\nu_{C=O}$ 1550 cm^{-1} , характерной для биметаллированных 1-хлорэтиленалкиловых эфиров. В ходе реакции аддукт распадается с элиминированием галоидного алкила и образованием соответствующих кетенов:



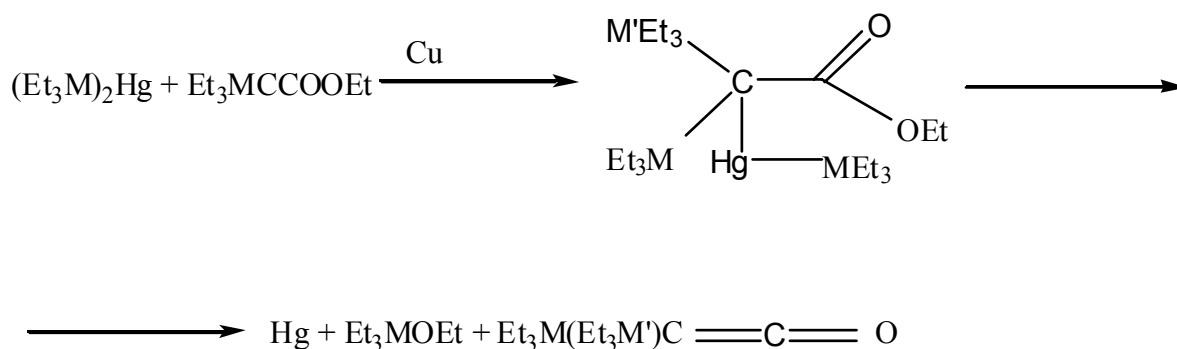
Гермилкетены образуются в результате α -распада О-силилкетен-ацетала [6]:



Термолиз гермилдiazокарбонильных соединений также приводит к синтезу соответствующих кетенов. Так, при термолизе три-этилгермилдiazокетенов над медью образуются карбеноиды, последующая перегруппировка которых по Вольфу дает гермилкетены [7]:

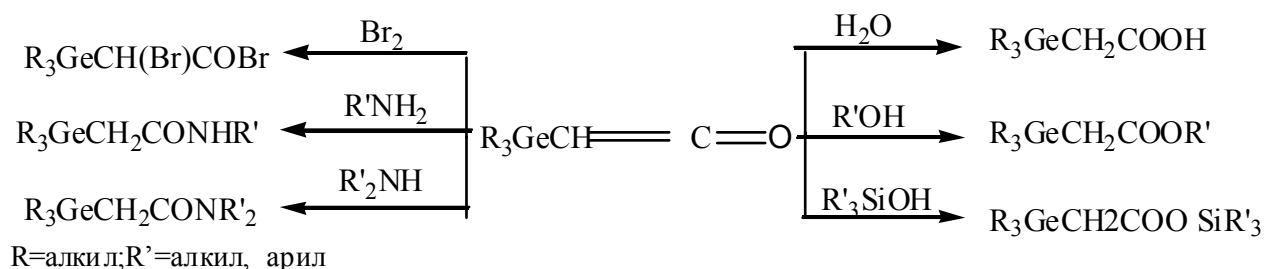


При каталитическом разложении α -элементзамещенных diaзоэфиров над медью в присутствии бистриэтилгермил ртути образующийся карбеноид селективно внедряется по связи элемент— ртуть и после демеркурирования с хорошим выходом образуются бис(гермилзамещенные) кетены [8]:

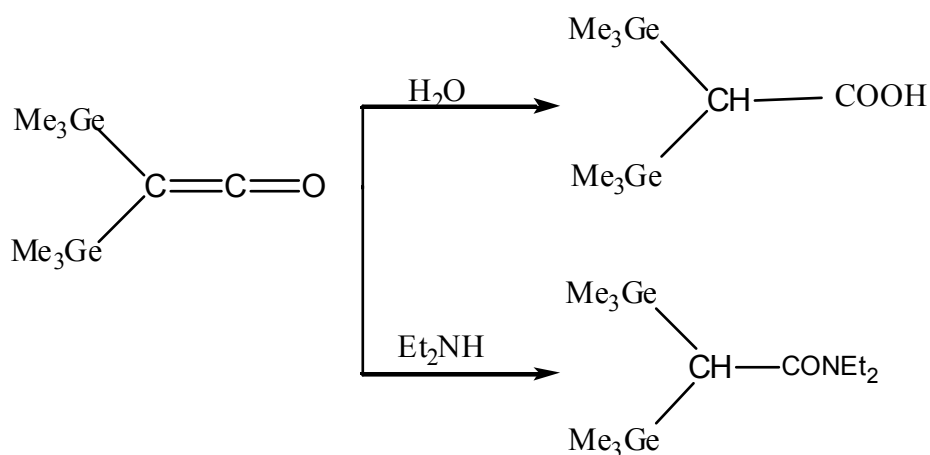


Химические свойства гермилзамещенных кетенов.

Гермилзамещенные кетены нашли широкое применение в органическом синтезе для синтеза соответствующих α -элементзамещенных карбонильных соединений: кислот [9], амидов кислот [1,2], сложных эфиров и тиоэфиров [9], бромангидридов α -бромуксусных кислот [9], получающихся, как правило, с количественными выходами:

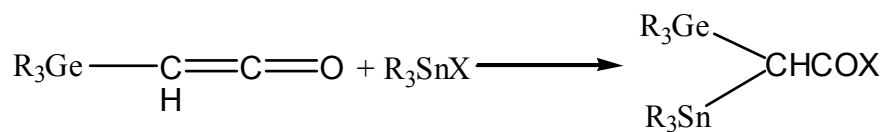


Бисгермилзамещенные производные карбонильных соединений получают при взаимодействии бисгермилорганических кетенов с водой и аминами [10]:



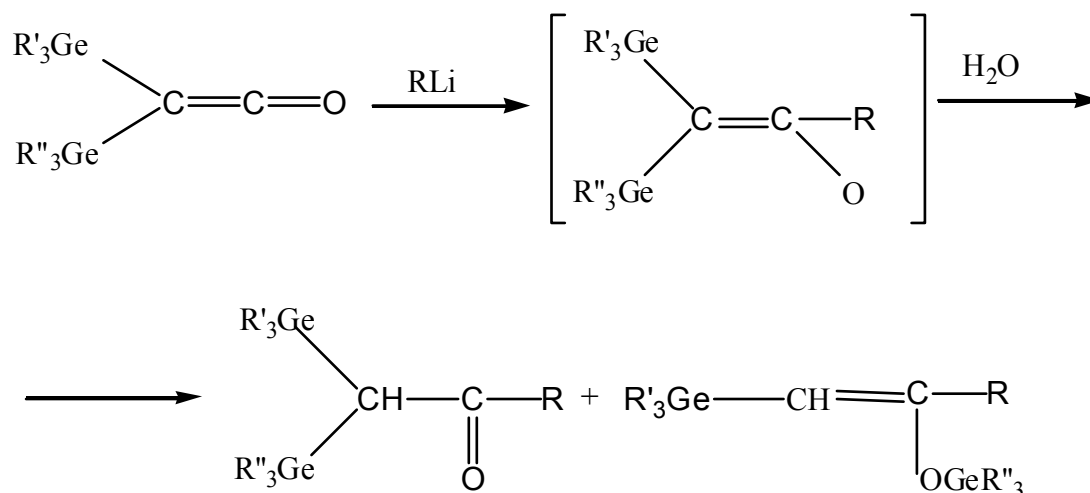
Другой путь синтеза бисгермилзамещенных производных эфиров и амидов кислот- взаимодействие метокси- и аминостаннанов с моногермилзамещенными

кетенами [11]:



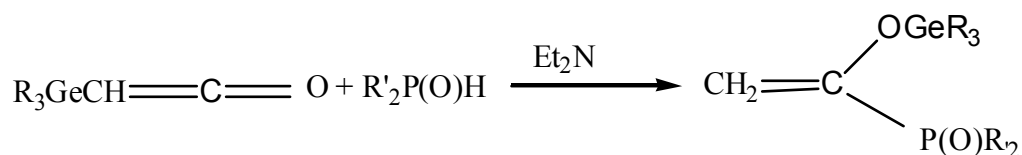
X=OCH₃;NR₂

Взаимодействие бисгермилзамещенных кетенов с литийорганическими соединениями является удобным методом синтеза бисгермилорганических кетонов или их O-гермилзамещенных производных [12]:



R=CH₃;C₄H₉;C₆H₅

Только O-производные образуются при взаимодействии окиси дифенилфосфина и диалкилфосфитов [13] с моноэлементзамещенными кетенами:



R'=Ph;Alk.

Гермилкетены при реакции с диазометаном 1:1, при низкой температуре (—130°) и медленном добавлении диазометана дают гермилциклопропаноны. Избыток диазометана и быстрое его добавление, повышенная температура (—78°) приводят к смеси изомерных гермилзамещенных циклобутанонов [14]:

3. Обсуждение результатов.

Гермилзамещенные кетены представляют собой новый класс элементоорганических соединений, перспективный как для органической, так и для металлоорганической химии. Кетены- очень реакционноспособные вещества, благодаря чему они нашли широкое применение в получении кислот амидов кислот, сложных эфиров, тиоэфиров, бромангидридов α -бромуксусных кислот.

До последнего времени были синтезированы и изучены свойства моногермилзамещенных кетенов, содержащих только одну кетенную группу в молекуле.

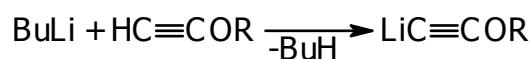
Цель настоящей дипломной работы– синтез бис(2-триметилгермилкетенил) диметилгермана используя известные, оптимизированные в нашей лаборатории методики гермилзамещенных кетенов.

Бутиллитий был синтезирован взаимодействием лития с бутилхлоридом. Реакция шла в атмосфере аргона:

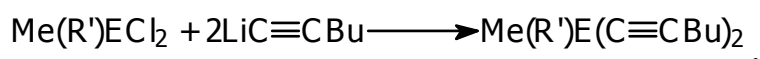
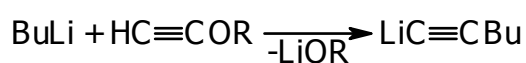
Полученный бутиллитий титровали для определения нормальности 0.1M раствором HCl. Нормальность определяли по остаточной щелочности, определяя в начале общую щелочность (в 20 мл дистил. воды 1 мл BuCl и одна капля фенолфталеина), а затем окисленного продукта (в 20 мл эфира 1 мл BuLi, 1 мл бензилхлорида и одна капля фенолфталеина). Подогретый раствор добавляли к 20 мл дистил. воды). Остаточная щелочность находится из уравнения:

$$x=0.1 \cdot (\text{общая щелочность} - \text{щелочность окисленного продукта}).$$

Алкоксиацетилениды лития были получены взаимодействием бутиллития с алкоксиэтинами путем медленного добавления литийорганического реагента к этоксиацетилену при охлаждении (-30°C), в растворе гексана:

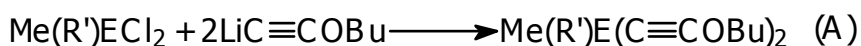
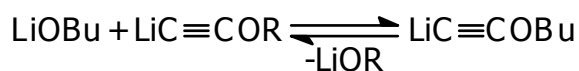


При неоднократном проведении данной реакции было установлено, что недостаточное охлаждение, высокая концентрация и избыток бутиллития в реакционной смеси приводит к следующей побочной реакции:



в результате которой образуется бис(гексенил-1)германы, которые невозможно отделить перегонкой от целевого продукта. Важно, также, чтобы нормальность

бутиллития была достаточно высокой (1,7-2,3), а остаточная щелочность – минимальной. Высокая остаточная щелочность обусловлена образованием LiOBu и в этом случае протекает другая побочная реакция:



Побочно образующийся ацетилен А загрязняет целевые продукты, которые невозможно очистить перегонкой.

С целью исключения этих побочных реакций при получении алкоксиацетиленидов лития этиниловые растворы берутся в избытке (15-20%) по отношению к бутиллитию, температура данной реакции поддерживается ниже -30°C и медленно прибавляют к раствору этоксиацетилена в гексане. Кроме того, во всех случаях использовали бутиллитий с низкой остаточной щелочностью: при $\text{H}=2,3$ остаточная щелочность составляла 0,4.

Для проведения реакции диацетиленида германия с триметилбромгерманом потребовалось 168 часов.

ИК спектр: 2080cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$).

^1H ЯМР спектр, δ , м.д., C_6D_6 : 0,28 с (18H, $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$); 0,40 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$).

^{13}C ЯМР спектр, δ , м.д., C_6D_6 : 0,1 ($\underline{\text{C}}=\text{C}=\text{O}$); 1,4 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{Ge}$); 3,1 ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{Ge}$); 168,0 ($\text{C}=\underline{\text{C}}=\text{O}$).

Экспериментальная часть.

Бутиллитий

К 14,7г мелконарезанного лития (2,1 моля) в 350мл гексана медленно прикапывали 92,5г бутилхлорида (1 моль) при интенсивном перемешивании. Далее нагревали раствор в течении 4-х часов. Оставили на ночь и на следующий день отфильтровали от осадка в аргоне. Общая щелочность – 2,3 ,остаточная – 0,4. Получили раствор бутиллития с нормальностью 1,9.

Бис(этоксигетинил)диметилгерман

К раствору 9,4г этоксиацетилен (0,134моль) в 200мл гексана при охлаждении ниже -30°C добавили по каплям 45мл 2,7Н раствора бутиллития (0,07 моль) в гексане. Прикапывали медленно, контролируя температуру охлаждения. Перемешивали 1ч при охлаждении, затем ещё 1ч при комнатной температуре. Далее охладили смесь до 0°C и при интенсивном перемешивании добавили по каплям раствор 10,47г диметилдихлоргермана (0,0605моль) в 50мл гексана. Перемешивали 4ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отцентрифугировали, отогнали растворитель, фракционировали в вакууме. Получили 3,9г бис(этоксигетинил)диметилгермана (26% от теории).

Т.кип. $61^{\circ}\text{C}/0,02\text{мм.рт.ст.}$, $n_D^{20}=1,4763$.

Бис(2-триметилгермилкетенил)диметилгерман.

К 3,9г бис(метоксигетинил)диметилгермана (0,01638 моль) в 30мл ацетонитрила добавили 10,2г триметилиодгермана (0,04238 моль) и перемешивали в течении 168ч.

ИК спектр: 2080см^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$).

После перегонки в вакууме получили 1г (38% от теории) бис(2-триметилгермилкетенил)диметилгермана.

Т.кип. $61^{\circ}\text{C}/0,02\text{мм.рт.ст.}$, $n_D^{20}=1,4763$.

Найдено: С – 49,96%; Н – 6,73%; Ge – 30,10%. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ge}$. Вычислено: С – 49,83%; Н – 6,65%; Ge – 30,14%.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

^1H ЯМР спектр, δ , м.д., C_6D_6 : 0,47 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$); 0,9 т (6H, OCH_2CH_3); 3,62 к (4H, OCH_2CH_3).

^{13}C ЯМР спектр, δ , м.д., C_6D_6 : 2,5 ($(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$); 14,5 (OCH_2CH_3); 35,7 ($\text{Ge}\equiv\text{C}$); 74,9 (OCH_2CH_3); 109,0 ($\text{Ge}\equiv\text{C}$).

5. Выводы.

Получен представитель германийорганических кетенов- бис(2-триметилгермилкетенил)диметилгерман.

Список литературы.

1. Пономарев С.В., Печурин С.Я., Луценко И.Ф. // ЖОХ.1969.т.39.с.1171
2. Пономарев С.В., Эрман М.Б., Лебедев С.А., Печурин С.Я., Луценко И.Ф. // ЖОХ.1971.т.41.с.127.
3. Ефимова И.В., Казанкова М.А., Луценко И.Ф. // ЖОХ.1985.т.55.с.1647.
4. Казанкова М.А., Илюшин В.А., Луценко И.Ф. // ЖОХ. 1980.т.50.с.690.
5. Казанкова М.А., Луценко И.Ф. // Вестник МГУ. Сер.2. Химия.1983.т.24.№4.с.315.
6. Бауков Ю. И.,Бурлаченко Г. С., Костюк А. С., Луценко И. Ф.// ЖОХ. 1970. т.40.с.707
7. Круглая О. А.,Федотьева И. Б.,Федотьев Б. В.//Изв. АН СССР. ОХН.т.1976с.2646
8. Круглая О. А.,Федотьева И. Б.,Федотьев Б. В., Вязанкин Н. С.//Изв АН СССР. ОХН.т.1975.с.199
9. Щуковская Л.Л., Пальчик Р.И., Лазарев А.Н. // ДАН СССР.1965. т.164.№2.с.357.
10. Пономарев С. В., Лебедев С. А., Гервиц Л. Л., Луценко И. Ф.//ЖОХ. 1976 т.46.с.594
11. Манукина Т. А., Колюхина Г. П., Бурлаченко Г. С., Луценко И. Ф.//ЖОХ 1970 т.40с.2607
12. Лебедев С. А., Пономарев С. В.,Луценко И. Ф.//ЖОХ. 1972 т.42.с.643
13. Костюк А. С., Савельева Н. И., Бауков Ю. И., Луценко И. Ф.//ЖОХ.1975.т.45.с.563
14. Зайцева Г. С., Богданова Г. С., Бауков Ю. И., Луценко И. Ф.//ЖОХ.1978.т.48.с.131
15. Орлов В.Ю., Лебедев С. А., Пономарев С. В., Луценко И. Ф.//ЖОХ.1975.т.45.с.709