Zur direkten Synthese von Organobromgermanen aus Methylenbromid und Germanium/Kupfer-Gemischen

Direct Synthesis of Organobromogermanes from Methylenebromide and Germanium/Copper Mixtures

Hubert Schmidbaur* und Johann Rott

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. 44b, 285-287 (1989); eingegangen am 30. November 1988

Alkylbromogermanes, Synthesis, CVD Feeding Gas, Germanium/Copper Mixtures

From the copper-catalyzed reaction of germanium powder with dibromomethane at 310 $^{\circ}$ C a mixture of alkylbromogermanes is obtained. The major products are CH₃GeBr₃, Br₃GeCH₂Br (1), CH₂(GeBr₃)₂ (2) and (CH₂GeBr₂)₃ (3). The product distribution parallels the analogous reaction with dichloromethane reported previously. All compounds were characterized by analytical and spectroscopic data, and can be converted into the corresponding hydrides.

Solarzellen, Photodioden, Photosensoren und andere Elektronik-Elemente auf der Basis von amorphem Silicium sind als die im Vergleich zu Halbleiterschichten aus (poly)kristallinem Silicium sehr viel preisgünstigeren Varianten von besonderem Interesse. Neben dem geringeren Materialverbrauch an hochreinem Silicium und der damit verbundenen Kostenreduktion können im Falle des amorphen Siliciums die photoelektrischen Eigenschaften durch gezielten Einbau von Heteroatomen wie Kohlenstoff oder Germanium sowie durch Dotierung mit Vorteil in weiten Grenzen variiert werden. Restvalenzen werden in der Regel durch Wasserstoff, Fluor und neuerdings auch durch Methylgruppen abgesättigt [1–3].

Klassische, für die plasmachemische Abscheidung (PCVD) von amorphen Siliciumschichten eingesetzte Verbindungen sind Mono- und Disilan, Methan, Diboran und Phosphan [4]. Neuerdings kommen insbesondere für die Erzeugung von a-SiC:H- bzw. a-SiGe:H-Schichten auch niedermolekulare Verbindungen zum Einsatz, in denen bereits beide Komponenten – also Silicium und Kohlenstoff bzw. Germanium – vorhanden sind. Erste Erfolge konnten hier mit Methylsilan CH₃SiH₃, Disilylmethan CH₂(SiH₃)₂ und Trisilylmethan CH(SiH₃)₃ erzielt werden [5–7], und in weiteren

Entsprechende Verbindungen des Germaniums sind dagegen bisher kaum untersucht worden, obwohl insbesondere für die effiziente Nutzung der niederenergetischen Region des Sonnenspektrums auch Materialien wie a-Ge,C:H einsetzbar sein sollten [8].

Die Verbindungsklasse der Polygermylalkane ist über die Hydrierung entsprechender Organohalogenogermane zugänglich. Letztere entstehen (leider oft im Gemisch) bei der "direkten Synthese" aus Germanium/Kupfer-Gemischen und halogenierten Alkanen. Im Rahmen der Optimierung der "direkten Synthese" [9–13] haben wir das System *Dibrommethan/*Ge/Cu untersucht, da zum einen die resultierenden bromierten Vertreter leichter und in besserer Ausbeute als die chlorierten Vorstufen in die gewünschten wasserstoffsubstituierten Produkte überführbar sind. Zum anderen zeigten die bisherigen Untersuchungen des Systems CH₃X/Cu/Ge, daß für X = Br die besten Ausbeuten an Methylhalogenogermanen erzielt werden [14–19].

Ergebnisse

Ähnlich wie bei der Umsetzung des Dichlormethans mit Ge/Cu-Gemischen [13] liefert auch die entsprechende Reaktion des Dibrommethans ein komplexes Produktgemisch, aus dem durch Destillation und Kristallisation mehrere Fraktionen in Form farbloser, an Luft leicht hydrolysierbarer Flüssigkeiten

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/89/0300-0285/\$ 01.00/0

Versuchen wurden auch 1,1- und 1,2-Disilylethan CH₃CH(SiH₃)₂ bzw. H₃SiCH₂CH₂SiH₃ sowie verwandte Verbindungen getestet [6].

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

bzw. Kristalle abgetrennt und nach den üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden (s. Exp. Teil) charakterisiert werden können:

$$CH_2Br_2 + Ge/Cu \xrightarrow{310 \text{ °C}} CH_3GeBr_3 + (CH_3)_2GeBr_2 + Br_3GeCH_2Br + CH_2(GeBr_3)_2 + (CH_2GeBr_2)_3$$

Die Gesamtausbeute bezogen auf das eingesetzte Germanium beläuft sich auf 35%, wobei als Hauptprodukt mit 20% das Methylgermaniumtribromid anfällt. Die höhersiedenden Komponenten 1 und 2 wurden destillativ abgetrennt, während die cyclische Verbindung 3 aus dem Destillationsrückstand kristallisiert werden konnte. Methylgermaniumtribromid und Dimethylgermaniumdibromid, die in hohen Ausbeuten auch durch "direkte Synthese" aus CH₃Br und Ge/Cu-Gemischen darstellbar sind, konnten anhand ihrer spektroskopischen Daten und durch Vergleich mit Literaturwerten [14–19] leicht identifiziert werden. Die spektroskopischen Daten der Verbindung 1, welche auch durch Insertion von GeBr₂ (aus dem Germaniumdibromid-Dioxan-Addukt) in Dibrommethan [20] oder von "CH₂" (aus Diazomethan) in Germaniumtetrabromid [21] selektiv und in guten Ausbeuten erhältlich ist, werden an dieser Stelle ergänzt.

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** zeigen im 1 H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß Singuletts im Bereich von 2,5 bis 3,7 ppm. In den protonengekoppelten 13 C-NMR-Spektren werden für alle drei Verbindungen Triplett-Signale mit Kopplungskonstanten 1 *J*(CH) = 136 Hz (**2** und **3**) bzw. 156 Hz (**1**) registriert. Für die cyclische Verbindung **3** wird zusätzlich 4 *J*(CH) = 1,2 Hz gefunden.

Im IR-Spektrum zeigen alle drei Verbindungen die charakteristischen Absorptionen für die symmetrischen und asymmetrischen Ge-C-Streckschwingungen (690–500 cm⁻¹). Die Banden zwischen 310 und 240 cm⁻¹ sind den Ge-Br-Streckschwingungen zuzuordnen. Für Verbindung 1 wird darüber hinaus eine C-Br-Schwingung bei 727 cm⁻¹ beobachtet.

Das Massenspektrum von 1 zeigt das Molekülion (m/e = 406) mit der für ein Germanium- und drei Bromatome charakteristischen Isotopenverteilung. In den Massenspektren von 2 und 3 wird anstelle des Molekülions nur das aus der Abspaltung eines Bromradikals resultierende Fragment $[M-Br]^+$ gefunden.

2 und 3 sind wertvolle Vorstufen für die Synthese der Hydride CH₂(GeH₃)₂ bzw. (CH₂GeH₂)₃, die kürzlich auch aus den Chlorhomologen erhalten worden sind. Über die Kristallstruktur des cyclischen Hydrids wurde ebenfalls bereits berichtet [13]:

$$CH_{2}(GeBr_{3})_{2} \xrightarrow{LiAlH_{4}} CH_{2}(GeH_{3})_{2}$$

$$(CH_{2}GeBr_{2})_{3} \xrightarrow{LiAlH_{4}} (CH_{2}GeH_{2})_{3}$$

Von **3** konnte auch ein ⁷³Ge-NMR-Spektrum von unerwartet hoher Qualität erhalten werden. Für den Wert der chemischen Verschiebung ($\delta = -342.7$ ppm, Standard: GeCl₄, umgerechnet auf Ge(CH₃)₄) existieren noch verhältnismäßig wenig Vergleichsdaten [22], so daß eine Diskussion verfrüht wäre. Gegenüber dem Wert für GeBr₄ ($\delta = -311.3$ ppm) erscheint das Signal für **3** erwartungsgemäß zu hohem Feld verschoben.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Glasgeräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: IR-Spektrometer Perkin-Elmer 283B, FT-IR-Spektrometer Nicolet 5DX; ¹H-NMR: Jeol C-60 HL, GX270 und GX400; ¹³C-NMR: Jeol GX270; ⁷³Ge-NMR: Jeol GX400. (Standards: TMS bzw. Ge(CH₃)₄.)

"Direkte Synthese" von Alkylbromgermanen über das System Dibrommethan/Ge/Cu

Die Reaktion wird in einem senkrecht angeordneten Quarzrohr (2,5×60 cm) durchgeführt, welches sich in einem Röhrenofen befindet. Im Rohr werden 10,0 g feingepulvertes Germanium (138 mmol, 325 mesh) und 2,0 g Kupferpulver (31,5 mmol) auf Glaswolle verteilt. Während der Aufheizphase des Ofens auf 310 °C werden 300 ml Dibrommethan (1 Tropfen/s) zugegeben. Um eine konstante Strömungsgeschwindigkeit sicherzustellen, wird ein mäßiger Stickstoffstrom durch die Reaktionszone geleitet. Die Reaktion ist nach 4 h beendet. Die Produkte sowie überschüssiges Dibrommethan werden in einer Kühlfalle bei −78 °C gesammelt. Nach Aufwärmen auf R.T. wird das unumgesetzte Dibrommethan bei Normaldruck abgetrennt und das verbleibende Produktgemisch im Vakuum fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion besteht aus einem Gemisch aus CH₃GeBr₃ und (CH₃)₂GeBr₂ (20:1 lt. NMR) (Sdp. 44 °C/2 mbar) (Lit. [19]: (CH₃)₂GeBr₂ 135 °C/746 Torr; CH₃GeBr₃ 169 °C/746 Torr). Die Ausbeute (Gemisch) beträgt 9,2 g (20%). Verbindung **1** wird bei 70 °C/0,07 mbar in 4-proz. Ausbeute (1,5 g) abdestilliert.

Spektroskopische Daten von 1:

¹*H-NMR* (CDCl₃): $\delta = 3,64$ ppm, s. - ¹³*C-NMR* (CDCl₃): $\delta = 24,13$, t, ¹*J*(CH) = 156,6 Hz. – *IR* (Film zwischen KBr): 3012, 2947, 2920, 2850 (νCH₂), 1365, 1125 (δCH₂), 727 (νCBr), 564 (νGeC), (Film zwischen CsI): 309, 287, 247 cm⁻¹ (νGeBr). – *MS* (EI, 70 eV): 406 (CH₂BrGe, 25,9%), 327 (CH₂Br₃Ge, 69,4%), 313 (Br₃Ge, 100%), 234 (Br₂Ge, 9,1%), 153 (BrGe, 74,4%), 93 (CH₂Br, 34,0%).

2 siedet im Gemisch mit nicht näher identifizierten Nebenbestandteilen bei 122–128 °C/0,07 mbar. Ausbeute 4,1 g (5%).

Spektroskopische Daten von 2:

¹*H-NMR* (CDCl₃): $\delta = 3,24$ ppm, s. - ¹³*C-NMR* (CDCl₃): $\delta = 36,56$ ppm, t, ¹*J*(CH) = 136,1 Hz. - *IR* (Film zwischen KBr): 2959, 2903, 2861 (νCH₂), 1061, 814 (δCH₂), 687, 656, 549 (νGeC), (Film zwischen CsI): 305, 290, 245 cm⁻¹ (νGeBr). - *MS* (EI, 70 eV): 559 (CH₂Br₅Ge₂, 68,7%), 385 (Br₃Ge₂, 3,7%), 327 (CH₂Br₃Ge, 12,2%), 313 (Br₃Ge, 9,6%),

248 (CH₂Br₂Ge, 8,8%), 167 (CH₂BrGe, 16,5%), 153 (BrGe, 100%).

Aus dem Destillationsrückstand, der im wesentlichen aus 2 und 3 besteht, scheiden sich nach einigen Tagen farblose Kristalle von 3 ab. Ausbeute 2,1 g (6,2%), Schmp. 117 °C.

Analyse:

Ber. C 4,87 H 0,82 Br 64,85, Gef. C 4,93 H 0,82 Br 64,71.

Spektroskopische Daten von 3:

 1 *H-NMR* (CDCl₃): δ = 2,57 ppm, s. $^{-13}$ *C-NMR* (CDCl₃): δ = 25,67 ppm, tt, 1 *J*(CH) = 136,4 Hz, 4 *J*(CH) = 1,2 Hz. $^{-73}$ *Ge-NMR* (CDCl₃): δ = $^{-342}$,7 ppm, s. $^{-}$ *IR* (Film zwischen KBr): 2966, 2910 (νCH₂), 1356, 1047, 801 (δCH₂), 687, 664, 579, 553 (νGeC), (Film zwischen CsI): 303, 290, 271, 257 cm⁻¹ (νGeBr). $^{-}$ *MS* (EI, 70 eV): 659 (C₃H₆Br₅Ge₃, 18,6%), 559 (CH₂Br₅Ge₂, 39,0%), 239 (CH₂BrGe₂, 7,6%), 167 (CH₂BrGe, 36,8%), 153 (BrGe, 100%), 88 (CH₂Ge, 17,3%).

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der EG, Brüssel (Kontrakt EN 3S-0059-D), vom Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn (Leibniz-Programm).

- [1] W. E. Spear und P. G. Le Comber, "The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon", Top. Appl. Phys. Vol. **55**, 72 ff. (1984).
- [2] M. P. Schmidt, I. Solomon, H. Tran-Quoc und J. Bullot, J. Non-Cryst. Solids **77–78**, 849 (1985).
- [3] I. Solomon, Winter European Course on Amorphous Silicon, Folgaria (1988), Abst. IV.
- [4] "Disordered Semiconductors", M. Kastner, G. A. Thomas und S. R. Ovshinsky (Herausg.), Plenum Press, New York (1987).
- [5] H. Schmidbaur J. Ebenhöch, Z. Naturforsch. 41b, 1527 (1986); H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, G. Winterling et al., unveröffentlichte Versuche 1986–1988.
- [6] H. Schmidbaur und C. Dörzbach, Z. Naturforsch. 42b, 1088 (1987); H. Schmidbaur und R. Hager, ibid. 43b, 571 (1988).
- [7] A. Matsuda, T. Yamaoka, S. Wolff, M. Koyama, Y. Imanishi, H. Kataoka, H. Matsuura und K. Tanaka, J. Appl. Phys. 60, 4025 (1986).
- [8] A. Madan, Winter European Course on Amorphous Silicon, Folgaria (1988), Abstr. XVIII/XIX.
- [9] H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, R. Hager, G. Winterling, W. Beyer *et al.*, unveröffentlichte Versuche 1987; H. Schmidbaur, Internat. Conf. Organosilicon Chemistry St. Louis, Miss., USA (1987).
- [10] B. Fieselmann, M. Milligan, A. Wilczynski, J. Pickens und C. R. Dickson, Abstract 19. IEEE PV Specialists' Conf. (1987).
- [11] V. F. Mironov und T. K. Gar, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 1887; Bull. Acad. Sci. USSR

- **1964,** 1790 (Engl.); V. F. Mironov, T. K. Gar und A. A. Buyakov, Zh. Obshch. Khim. **43,** 798 (1973); J. Gen. Chem. USSR **43,** 797 (1973) (Engl.).
- [12] E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 69, 1729 (1947).
- [13] H. Schmidbaur, J. Rott, G. Reber und G. Müller, Z. Naturforsch. **43b**, 727 (1988).
- [14] K. Moedritzer, J. Organomet. Chem. 6, 282 (1966).
- [15] M. Schmidt und I. Ruidisch, Z. Anorg. Allg. Chem. **311**, 331 (1961).
- [16] V. A. Ponomarenko und G. Ya. Vzenkova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1957, 944; Bull. Acad. Sci. USSR 1957, 1020 (Engl.).
- [17] R. Zablotna, K. Akerman und A. Szuchnik, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 12, 695 (1964).
- [18] E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 70, 436 (1948).
- [19] G. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Band II, S. 747, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- [20] N. A. Viktorov, T. K. Gar und V. F. Mironov, Zh. Obshch. Khim. 55, 1208 (1985); J. Gen. Chem. USSR 55, 1079 (1985) (Engl.).
- [21] V. F. Mironov und A. L. Kravchenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1963, 1563; Bull. Acad. Sci. USSR 1963, 1425 (Engl.).
- [22] K. M. Mackay, P. J. Watkinson und A. L. Wilkins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984, 133; A. L. Wilkins, P. J. Watkinson und K. M. Mackay, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987, 2365; E. Liepins, J. Zicmane und E. Lukevics, J. Organomet. Chem. 341, 315 (1988).