

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 °C a mixture of alkylbromogermanes is obtained. The major products are CH_3GeBr_3 , $\text{Br}_3\text{GeCH}_2\text{Br}$ (**1**), $\text{CH}_2(\text{GeBr}_3)_2$ (**2**) and $(\text{CH}_2\text{GeBr}_2)_3$ (**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 CH_3SiH_3 , Disilylmethan $\text{CH}_2(\text{SiH}_3)_2$ und Trisilylmethan $\text{CH}(\text{SiH}_3)_3$ erzielt werden [5–7], und in weiteren

Versuchen wurden auch 1,1- und 1,2-Disilylethan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SiH}_3)_2$ bzw. $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$ sowie verwandte Verbindungen getestet [6].

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 Organohalogengermane 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 wasserstoffs substituierten Produkte überführbar sind. Zum anderen zeigten die bisherigen Untersuchungen des Systems $\text{CH}_3\text{X/Cu/Ge}$, daß für $\text{X} = \text{Br}$ die besten Ausbeuten an Methylhalogengermanen 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

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

Torr; CH_3GeBr_3 169 °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**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,64$ ppm, s. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24,13$, t, $^1J(\text{CH}) = 156,6$ Hz. – *IR* (Film zwischen KBr): 3012, 2947, 2920, 2850 (νCH_2), 1365, 1125 (δCH_2), 727 (νCBr), 564 (νGeC). (Film zwischen CsI): 309, 287, 247 cm^{-1} (νGeBr). – *MS* (EI, 70 eV): 406 (CH_2BrGe , 25,9%), 327 ($\text{CH}_2\text{Br}_3\text{Ge}$, 69,4%), 313 (Br_3Ge , 100%), 234 (Br_2Ge , 9,1%), 153 (BrGe , 74,4%), 93 (CH_2Br , 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**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,24$ ppm, s. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 36,56$ ppm, t, $^1J(\text{CH}) = 136,1$ Hz. – *IR* (Film zwischen KBr): 2959, 2903, 2861 (νCH_2), 1061, 814 (δCH_2), 687, 656, 549 (νGeC). (Film zwischen CsI): 305, 290, 245 cm^{-1} (νGeBr). – *MS* (EI, 70 eV): 559 ($\text{CH}_2\text{Br}_3\text{Ge}_2$, 68,7%), 385 (Br_3Ge_2 , 3,7%), 327 ($\text{CH}_2\text{Br}_3\text{Ge}$, 12,2%), 313 (Br_3Ge , 9,6%),

248 ($\text{CH}_2\text{Br}_2\text{Ge}$, 8,8%), 167 (CH_2BrGe , 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**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,57$ ppm, s. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25,67$ ppm, tt, $^1J(\text{CH}) = 136,4$ Hz, $^4J(\text{CH}) = 1,2$ Hz. – $^{73}\text{Ge-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -342,7$ ppm, s. – *IR* (Film zwischen KBr): 2966, 2910 (νCH_2), 1356, 1047, 801 (δCH_2), 687, 664, 579, 553 (νGeC). (Film zwischen CsI): 303, 290, 271, 257 cm^{-1} (νGeBr). – *MS* (EI, 70 eV): 659 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_3\text{Ge}_3$, 18,6%), 559 ($\text{CH}_2\text{Br}_3\text{Ge}_2$, 39,0%), 239 (CH_2BrGe_2 , 7,6%), 167 (CH_2BrGe , 36,8%), 153 (BrGe , 100%), 88 (CH_2Ge , 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. Bulot, *J. Non-Cryst. Solids* **77–78**, 849 (1985).
- [3] I. Solomon, Winter European Course on Amorphous Silicon, Folgaria (1988), Abstr. 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. Fiesemann, 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).