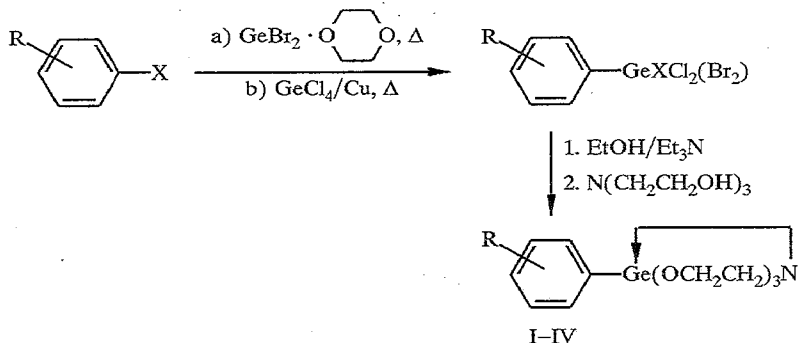


Э. Лукевиц, Л. Игнатович, Л. Хохлова, С. Беляков

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТОКСИЧНОСТЬ АРИЛГЕРМАТРАНОВ

Синтезирован ряд толилгерматранов, методом рентгеноструктурного анализа установлены их структура и длина трансаннулярной связи N—Ge. Показано, что арилгерматраны менее токсичны, чем соответствующие силатраны.

Гетарилгерматраны и -силатраны имеют широкий спектр биологического действия [1—4]. Для изучения влияния ароматического заместителя на строение и биологические свойства герматранов нами синтезирован ряд новых фенил- и толилгерматранов. Для их получения использовали реакцию внедрения диоксана-2-дибромида германия по связи C—галоген (а) [5] или реакцию галогенариллов с четыреххлористым германием в присутствии порошка меди (б) [6] с последующим алкоголизом и переэтерификацией полученных тригалогенпроизводных:



I R = H, X = I; II R = 4-CH₃, X = Br; III R = 3-CH₃, X = Br; IV R = 2-CH₃, X = Br

Выход соединений I—IV, данные элементного анализа и спектров ЯМР ¹H приведены в табл. 1. Структура герматранов I, II и IV изучена методом рентгеноструктурного анализа. Общий вид молекул приведен на рисунке, а

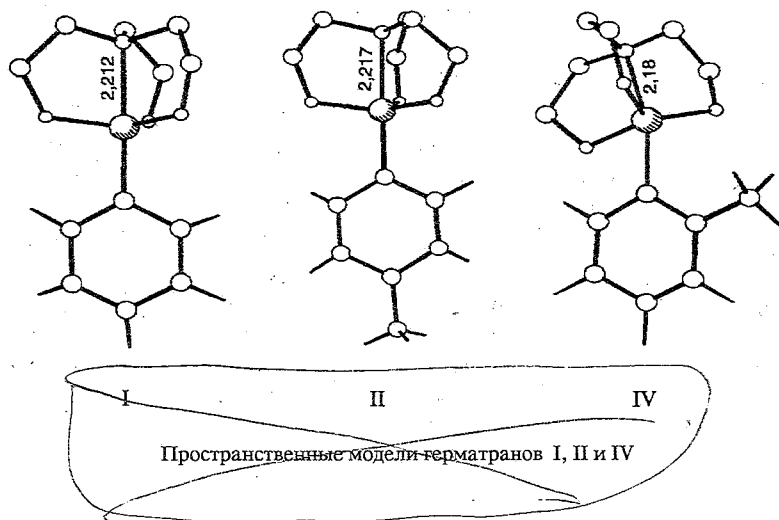
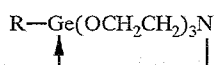


Таблица 1

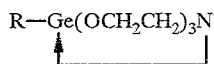
Физико-химические характеристики арилгерматранов



R	T _{пл} , °C	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			ЯМР ¹ H, δ, м. д.	Выход, %
			C	H	N		
C ₆ H ₅	233...235	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ Ge	<u>48,69</u> 48,72	<u>5,72</u> 5,79	<u>4,64</u> 4,73	2,91 (6H, т, N—CH ₂); 3,89 (6H, т, O—CH ₂); 7,31...7,71 (5H, м, C ₆ H ₅)	67
4-CH ₃ C ₆ H ₄	211...213	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ Ge	<u>50,04</u> 50,39	<u>6,30</u> 6,18	<u>4,55</u> 4,52	2,30 (3H, с, CH ₃); 2,90 (6H, т, N—CH ₂); 3,88 (6H, т, O—CH ₂); 7,09...7,18 (2H, д, C ₆ H ₄); 7,57...7,66 (2H, д, C ₆ H ₄)	15
3-CH ₃ C ₆ H ₄	217...218	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ Ge	<u>50,07</u> 50,39	<u>6,17</u> 6,18	<u>4,54</u> 4,52	2,31 (3H, с, CH ₃); 2,89 (6H, т, N—CH ₂); 3,89 (6H, т, O—CH ₂); 7,11...7,56 (4H, м, C ₆ H ₄)	28
2-CH ₃ C ₆ H ₄	192...194	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃ Ge	<u>50,16</u> 50,39	<u>6,20</u> 6,18	<u>4,49</u> 4,52	2,56 (3H, с, CH ₃); 2,89 (6H, т, N—CH ₂); 3,84 (6H, т, O—CH ₂); 7,15 (3H, м, C ₆ H ₄); 7,85 (1H, м, C ₆ H ₄)	14

Таблица 2

Геометрические параметры молекул герматранов



Параметры	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	2-CH ₃ C ₆ H ₄
Кристаллическая система	Орторомбическая	Моноклинная	Орторомбическая
a, Å	15,910(2)	13,608(3)	9,759(2)
b, Å	6,661(1)	14,012(3)	12,719(2)
c, Å	11,719(2)	14,330(2)	11,011(2)
β, °	90,0	99,13(1)	90,0
V Å ³	1242,0(3)	2697,8(9)	1366,7(5)
Пространственная группа	P na2 ₁	P 2 ₁ /c	P na2 ₁
Z	4	8	4
D _x , g·cm ⁻³	1,582(1)	1,526(1)	1,506(1)
Количество отражений	1083	2872	915
R-фактор	0,0323	0,0458	0,1083
Ge—N, Å	2,212(5)	2,217(4)	2,18(1)
Ge—C, Å	1,947(6)	1,946(5)	1,94(1)
Ge—O, Å	1,797(4)	1,791(3)	1,79(1)
δ < N—Ge—C, град	177,5(2)	178,9(2)	145(2)

основные геометрические параметры — в табл. 2. Кристаллические структуры герматранов I и II изоморфны соответствующим силатранам [7, 8]. В соединениях II и IV наблюдается разупорядоченность молекул в кристалле. Изменение положения заместителя в ароматическом кольце существенно влияет на угол N—Ge—C и почти не изменяет длину трансаннулярной связи N—Ge (табл. 2).

В кристаллическом состоянии длина связей N—Ge в арилгерматранах несколько больше, чем в соответствующих фурил- и тиенилгерматранах [9]. Введение метильного заместителя в *о*-положение бензольного кольца уменьшает угол N—Ge—C с 177,5° до 145° (табл. 2).

Известно, что фенилсилатран, а еще в большей степени *n*-толилсилатран, необычно ядовиты для теплокровных животных: смертельная доза (*LD*₅₀) 1-фенилсилатрана для белых мышей составляет 0,33 мг/кг, а *n*-толилсилатрана — 0,20 мг/кг [1]. Изучение биологической активности герматранов I, II показало, что 1-фенилгерматран (*LD*₅₀ 35,5 мг/кг) в 100 раз менее токсичен своего кремниевого аналога, а введение метильной группы в *n*-положение ароматического кольца еще более снижает токсичность (*LD*₅₀ 70,5 мг/кг) соединения II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. // Кремний и жизнь. — Рига: Зинатне, 1978.
2. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф. // Биологическая активность соединений германия. — Рига: Зинатне, 1990.
3. Lukevics E., Ignatovich L. // Appl. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 6, N 2. — P. 113.
4. Lukevics E., Ignatovich L., Germane S. // ХГС. — 1995. — № 10. — С. 1412.
5. Lukevics E., Ignatovich L., Porsiuurova N., Germane S. // Appl. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 2, N 2. — P. 115.
6. Лукевиц Э., Игнатович Л.М., Попелис Ю.Ю. // Журн. общ. химии. — 1984. — Т. 54, вып. 1. — С. 129.
7. Párkányi L., Simon K., Nagy J. // Acta Cryst. — 1974. — Vol. B30. — P. 2328.
8. Párkányi L., Hencsei P., Bihatsi L., Kovacs I., Szollosy A. // Polyhedron. — 1985. — Vol. 4. — P. 243.
9. Lukevics E., Ignatovich L. // Main Group Met. Chem. — 1994. — Vol. 17. — P. 133.