

УДК 547.89:541.49

Э.В. Ганин, *д.х.н.*, М.Г. Горличенко *к.п.н.*, Г.И. Герасименко *к.х.н.*, М.Г. Васильева, С.В. Шевченко, В.Ф. Шевченко *к.т.н.*

Одесский государственный экологический университет

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРАУН-ЭФИРОВ С 1,2-ДИАМИНОМАЛЕОНИТРИЛОМ

Образование стабильных комплексов краун-эфиров с диаминомалеонитрилом может быть использовано для создания контейнеров 1,2-диаминамалеодинитрила и учтено при моделировании самоорганизационных природных процессов.

Ключевые слова: краун-эфир, диаминомалеонитрил, комплексы.

Введение. 1,2-Диаминомалеонитрил – прекурсор (предшественник, precursor) и полезный интермедиат (useful intermediate) в синтезе гетероциклов [1,2] новых полимеров [3,4] и бактерицидных препаратов [4-6].

С учетом распространенности цианистого водорода в космических объектах и его высокой реакционной способности, 1,2-диаминамалеонитрил (тетрамер HCN) принято рассматривать как одну из ключевых структур химической эволюции [7-10] на пути превращения цианистого водорода в аминокислоты, нуклеотиды и протеины [11-15] в примитивных условиях (primitive conditions): взаимодействие с компонентами термальных вод в условиях высокой энергетической активности ранней Земли. Облучение [16-19] и адсорбция полостями минералов [20-21] заметно влияют на эти превращения.

Материалы и методы их исследования. Исходные соединения использовали в виде коммерческих образцов, (фирмы Acros) без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AC 300 (300 МГц), внутренний стандарт – ТМС. ТСХ проводили на пластинах Silufol с элюированием смесью метанол—хлороформ, 1:10, проявление нингидрином.

Кристаллические молекулярные комплексы (I-IV).

Растворы 1.5 ммоль DAMN и 1 ммоль: Bz15c5, 18c6, Bz18c6, B-DCH6 или 2 ммоль эквивалентной коммерческой смеси A-DCH6 и B-DCH6 в 3 мл метанола и 3 мл бензола фильтровали, затем оставляли испаряться при 20°C. Выделившиеся бесцветные монокристаллы отделяли, промывали эфиром и сушили на воздухе.

Комплекс 2,3,5,6,8,9,11,12 – октагидро - 1,4,7,10,13 - бензопентаоксациклопентадецена с 1,2-диаминамалеонитрилом, 1:1 (I). Выход 52 %, Т. пл. 109-110 °С. Спектр ЯМР ^1H , DMSO_{d6}, δ , м. д.: 3.60 м, 3.77 м, 4.02 м (16H, CH₂ – Bz15c5), 5.28 с, (4H, NH), 6.90 м (4H, CH – Bz15c5). Найдено, %: С 57.39; Н 6.48; N 14.93. С₁₈H₂₄N₄O₅. Вычислено, %: С 57.44; Н 6.43; N 14.88 .

Комплекс 1,4,7,10,13,16 - гексаоксациклооктадекана с 1,2 - диаминомалеонитрилом, 1:1 (II). Выход 65 %, Т. пл. 76-78°C. Спектр ЯМР ^1H , DMSO_{d6}, δ , м. д.: 3.50 с (24H, 18c6), 5.28 с (4H, NH). Найдено, %: С 51.56; Н 7.63; N 15.10. С₁₆H₂₈N₄O₆. Вычислено, %: С 51.60; Н 7.58; N 15.04.

Комплекс 1,2,3,5,6,8,9,11,12,14,15 - декагидро-1,4,7,10,13,16 - бензогексаоксоциклооктадецена с 1,2 - диаминомалеонитрилом, 1:1 (III). Выход 67 %, Температура плавления 108-110°C. Спектр ЯМР ^1H , DMSO_{d6}, δ , м. д.: 3.60 м, 3.74 м, 4.05 м (20H, CH₂ – Bz18c6), 5.29 с (4H, NH), 6.90 м (4H, CH – Bz18c6). Найдено, %: С 57.08; Н 6.67; N 13.39. С₂₀H₂₈N₄O₆. Вычислено, %: С 57.13; Н 6.71; N 13.33.

Комплекс цис-анти-цис эйкосагидродибензо [b,k][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадецена с 1,2 - диаминомалеонитрилом, 1:1 (IV). Выход 78 %, при использовании

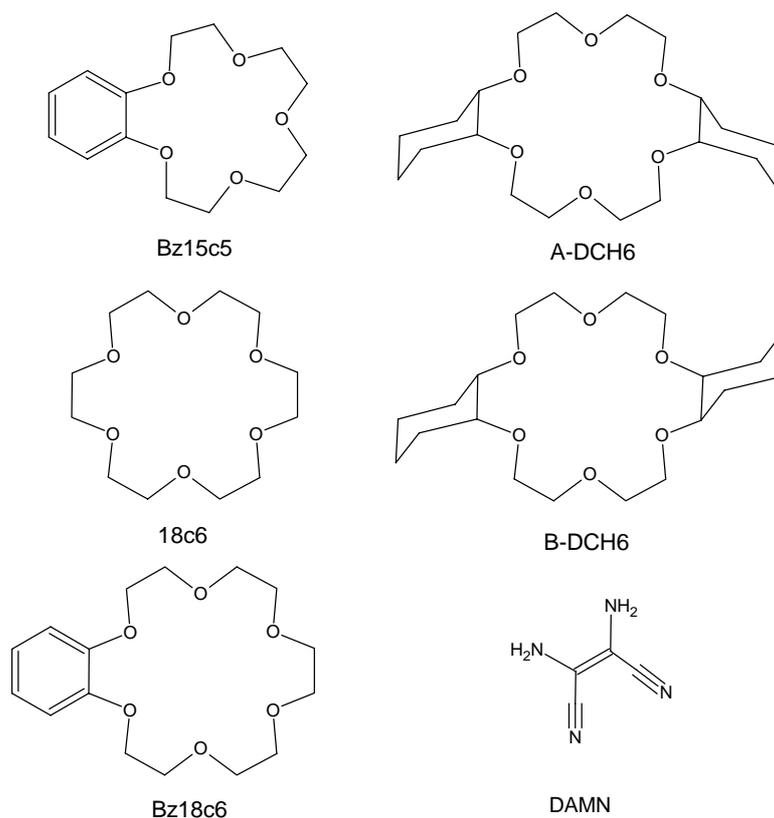
эквимольярной смеси А-DCH6 и В-DCH6 выход комплекса (IV) составляет 62 %, Т. пл. 150-152°C. Спектр ЯМР ^1H , DMSO-d_6 , δ , м. д.: 1.19-1.71м и 3.53 м (36H, В-DCH6), 5.28 с (4H, NH). Найдено, %: С 59.95; Н 8.43; N11.77. $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: С 59.98; Н 8.39; N 11.66.

Результаты исследования и их анализ.

Согласно [22-24], при моделировании биохимических процессов существенным является обнаружение межмолекулярных нековалентных взаимодействий сравнительно небольших молекул с полостными, в частности, с краун-эфирами.

Цель работы – определение возможности синтеза кристаллических молекулярных комплексов краун-эфиров с 1,2-диаминомалеонитрилом и выявление селективности во взаимодействиях этих партнеров комплексообразования.

Установлено, что в примитивных условиях при самопроизвольном испарении растворителей из растворов краун-эфиров – 2,3,5,6,8,9,11,12 – октагидро - 1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецена (Bz15c5), 1,4,7,10,13,16 - гексаоксациклооктадекана (18c6), 1,2,3,5,6,8,9,11,12,14,15 – декагидро - 1,4,7,10,13,16 - бензогексаоксациклооктадецена (Bz18c6), смеси цис-син-цис и цис-анти-цис изомеров эйкосагидродибензо [b,k] [1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадецена (А-DCH6 и В-DCH6) с 1,2-диаминомалеонитрилом (DAMN) образуются кристаллические молекулярные комплексы: [Bz15c5 · DAMN] – (I), [18c6 · DAMN] – (II), [Bz18c6 · DAMN] – (III), [В-DCH6 · DAMN] – (IV) соответственно:



Bz15c5 – 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецен;
 18c6 – 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекан; Bz18c6 – 1,2,3,5,6,8,9,11,12,14,15 –
 декагидро - 1,4,7,10,13,16-бензогексаоксацикло-октадецен; А-DCH6 – цис-син-цис

эйкосагидродибензо [b,k] [1,4,7,10,13,16] гексаоксациклоокта-децин; В-DCH6 – цис-анти-цис-эйкосагидро-дибензо [b,k] [1,4,7,10,13,16] гексаоксациклооктадецин; DAMN – 1,2-диаминомалеонитрил.

На рис. 1 представлен пример организации комплекса цис-анти-цис-эйкосагидродибензо[b,k][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадецина с 1,2-диаминомалеонитрилом.

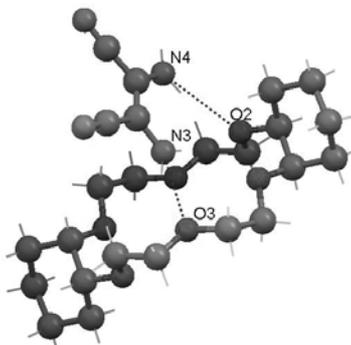


Рис. 1- Структура комплекса [B-DCH6 · DAMN] – (IV)

Стабилизация компонент в комплексе осуществляется за счет водородных связей между кислородными атомами цис-анти-цис-эйкосагидродибензо [b,k] [1,4,7,10,13,16] гексаоксациклооктадецина и аминогруппами 1,2-диаминомалеонитрила с дистанцией (O...N) в пределах 2.937-3.066 Å.

Отметим, что при взаимодействии 1,2-диаминомалеонитрила со смесью цис-син-цис и цис-анти-цис изомеров эйкосагидродибензо [b,k] [1,4,7,10,13,16] гексаоксациклооктадецина комплекс образуется селективно – лишь с цис-анти-цис изомером, имеющим эквивалентно пространственно экранированные стороны полости макроциклического кольца, аналогично работ [25-26].

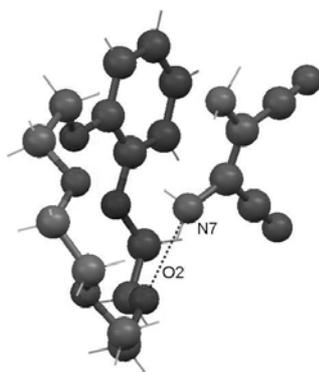


Рис. 2 - Структура комплекса [Bz15c5 · DAMN] – (I)

Архитектура комплексов 2,3,5,6,8,9,11,12 - октагидро - 1,4,7,10,13-бензопента-оксациклопентадецена, 1,4,7,10,13,16 - гексаоксациклооктадекана и 1,2,3,5,6,8,9,11, 12,14,15 – декагидро - 1,4,7,10,13,16 - бензогексаоксациклооктадецена с 1,2-диаминомалеонитрилом приведена на рис. 2-4 соответственно.



Рис. 3 - Строение комплекса [18c6 · DAMN] – (II)

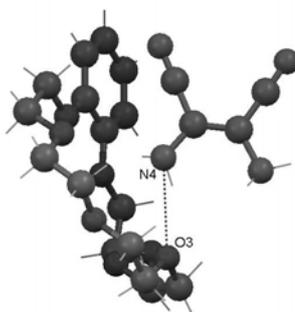


Рис. 4 - Строение комплекса [Bz18c6 · DAMN] – (III)

Видно, что при использовании бензокраун-эфиров: 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецена и 12,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецена в стабилизации комплексов задействована лишь одна аминогруппа 1,2-диаминомалеонитрила. Это комплексы [Bz15c5 · DAMN] – (I) и [Bz18c6 · DAMN] – (III) соответственно.

Выводы. Описанные взаимодействия могут быть учтены как составная часть при моделировании молекулярных взаимодействий природных молекул [22-24]. Полученные комплексы могут представлять интерес в качестве контейнеров [27] для лабильного и высоко реакционноспособного 1,2-диаминомалеонитрила.

Список литературы

1. *Begland R.W., Hartter D.R., Jones F.N. et al. Hydrogen Cyanide Chemistry. VIII. New Chemistry of Diaminomaleonitrile. Heterocyclic Synthesis // J.Org.Chem. 1974. – Vol. – 39, № 16. – P. 2341-2350.*
2. *Use of diaminomaleonitrile in the synthesis of various heterocycles /Eds.: Glavic P., Brodnjak-Voncina D., Slovenia: Univ. v Ljubljani, 2000. – Vol. 1. – P. 36-39.*
3. *Oppermann W., Hermanutz F., Hirt P. et al. Preparation and use of urethane rubbers. Ger. Patent DE 19537608 A1 19970410. 1997. – P.8.*
4. *Suzuki T., Kazama S., Sugiyama T. et al. Halogen-free fire-resistant epoxy resin compositions and their prepreps, laminates, and printed circuit boards. Japanese Patent JP 2001072742 A2 20010321. 2001. – P.7.*
5. *Fujiyoshi N., Oshima K. Diaminomaleonitrile as a nematocide and insecticide. / Japanese Patent JP 54076822 19790619. 1979. – P. 3.*
6. *Okada T., Iwai K., Watanabe M. et al. Diaminomaleonitrile as antimicrobial agent / Japanese Patent JP 48099329 19731215. 1973. – P. 4.*
7. *Gosta E. Life origin and development. – Chicago: The University of Chicago press, 1962. – P. 164.*
8. *Опарин А.И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. Ин-т биохимии. – М.: АН СССР, 1968. – С.174.*
9. *Sanchez R.A., Ferris J.P., Orgel I. E. Prebiotic synthesis. II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide // J. Mol. Biol. 1967. – Vol. 30. № 2. – P. 223-253.*

10. Ferris J.P., Donner D.B., Lobo A. P. Possible role of hydrogen cyanide in chemical evolution: Investigation of the proposed direct synthesis of peptides from hydrogen cyanide // *Journal of Molecular Biology*. 1973. – Vol. 74. № 4. – P. 499-510.
11. Hulshof J., Ponnamperna C. Prebiotic condensation reactions in an aqueous medium: a review of condensing agents. // *Origins Life*. 1976. – Vol. 7. №3. – P. 197-224.
12. Ferris J.P., Orgel L. E. An Unusual Photochemical Rearrangement in the Synthesis of Adenine from Hydrogen Cyanide // *Journal of the American Chemical Society*. 1966. – Vol. 88. № 5. – P. 1074.
13. Moser R. E., Claggett A. R., Matthews C. N. Peptide formation from diaminomaleonitrile (HCN tetramer) // *Tetrahedron Letters*. 1968. – Vol. 9. № 13. – P. 1599-1603.
14. Ferris J.P., Hagan W.J. HCN and chemical evolution: the possible role of cyano compounds in prebiotic synthesis // *Tetrahedron*. 1984. – Vol. 40. № 7. – P. 1093-1120.
15. Osamu K., Toshio W., Kazumi I. et al. Ab initio GB study of prebiotic synthesis of purine precursors from aqueous hydrogen cyanide. Relative energies of HCN polymers in aqueous solution // *Viva Origino*. 2000. – Vol. 27. № 4. – P. 209-218.
16. Yamada Y., Nagashima N., Iwashita Y. et al. The synthesis and the molecular structure of diaminofumaronitrile. *Tetrahedron Letters*. 1968. – № 43. – P. 4529-4532.
17. Becker R.S., Kolc J, William R. Spectroscopic and Photochemical Study of Diaminomaleonitrile and Diaminofumaronitrile // *Journal of the American Chemical Society*. 1973. – Vol. 95. № 4. – P. 1269-1273.
18. Можжаев П.С., Кичигина Г.А., Алиев З.Г. и др. Образование кристаллов 1,2-диаминомалеинодинитрила в радиолизованном твердом цианистом водороде / Доклады академии наук СССР. 1994. – Т. 335. № 6. – С. 147-148.
19. Mozhaev P.S., Kiryukhin D. P., Kichigina, G.A. et al. The formation of molecular compounds following radiolysis of solid hydrogen cyanide // *Mendeleev Commun*. 1994. – № 1. – P. 17-19.
20. Ferris J.P., Hagan W.J., Alwis K.W. et al. Chemical evolution 40. Clay-mediated oxidation of diaminomaleonitrile. // *Journal of molecular evolution*. 1982. – Vol. 18. № 5. – P. 304-309.
21. Winter D., Zubay G. Binding of adenine and adenine-related compounds to the clay montmorillonite and the mineral hydroxylapatite // *Origins Life Evol. Biosphere*. 1995. – Vol. 25. № 1-3. – P. 61-81.
22. Host Guest Complex Chemistry. Macrocycles. Synthesis, Structure, Applications / Eds.: A.Vogtle, E. Weber, Berlin: Springer, 1985. – P.511.
23. *Comprehensive supramolecular chemistry* / Eds. J-M. Lehn, J.L. Atwood, J.E.D. Davies et al. Oxford, New York, Tokyo: Pergamon, Vol.1., 1996. - P. 1-11.
24. Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – P. 334.
25. Ganin, E. V., Makarov, V. F., Kotlyar, S. A. et al. Synthesis and structure of molecular complexes from cis-anti-cis diastereomer of dicyclohexano-18-crown-6 and o-nitroanilines // *Khim. Geterotsykl. Soedin*. 1988. – №9. – P. 1190-1195.
26. Dvorkin, A. A., Fonar, M. S., Malinovskii, S. T. et al. Crystal and molecular structures of a 1:2 complex of the cis-anti-cis diastereoisomer of dicyclohexano-18-crown-6 with 4-aminobenzenesulfamide // *Zh. Strukt. Khim*. 1989. – Vol. 30. № 3. – P. 96-101.
27. David D., Stuart J. *Supramolecular Storage of Reagents*. In: *Comprehensive supramolecular chemistry* / Eds. J-M. Lehn, J.L. Atwood, J.E.D. Davies et al. Oxford, New York, Tokyo: Pergamon, 1996. – Vol. 10. – P. 417- 428.

Супрамолекулярні комплекси краун-етерів з 1,2-діаіміномалеонітрилом

Ганін Е.В., Горліченко М.Г., Герасименко Г.І., Васильєва М.Г., Шевченко С.В., Шевченко В.Ф.

Утворення стабільних комплексів краун-етерів з 1,2-діаіміномалеонітрилом може бути використане для створення контейнерів 1,2-1,2-діаіміномалеонітрилу й враховано при моделюванні самоорганізаційних природних процесів.

Ключові слова: краун-етери, 1,2-діаіміномалеонітрил., комплекси.

Supramolecular complexes crown-ethers with 1,2- diaminomaleonitrile

Ganin E.V., Gorlichenko M.G., Gerasimenko G.I., Vasileva M.G., Shevchenko S.V., Shevchenko V.F.,

The formation of stable complexes of crown - ethers with 1,2- diaminomaleonitrile can be utilised for making containers 1,2- diaminomaleonitrile and is taken into account at modeling operation of self-organizational connatural processes..

Key words: crown-ethers, 1,2- diaminomaleonitrile, complexes.