

УДК 547.057:547.71.8

## СИНТЕЗ НОВЫХ ХРОМЕНСОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВ

© 2020 г. О. А. Нуркенов<sup>a,b</sup>, С. Д. Фазылов<sup>a,\*</sup>, А. Е. Аринова<sup>c</sup>, Т. М. Сейлханов<sup>d</sup>,  
М. К. Ибраев<sup>b</sup>, Е. М. Тажбаев<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, 100008 Казахстан

<sup>b</sup> Карагандинский государственный технический университет, Караганда, 100027 Казахстан

<sup>c</sup> Карагандинский государственный университет имени Е. А. Букетова, Караганда, 100028 Казахстан

<sup>d</sup> Кокшетауский государственный университет имени Ш. Уалиханова, Кокшетау, 020000 Казахстан

\*e-mail: iosu8990@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2020 г.

После доработки 13 февраля 2020 г.

Принято к печати 16 февраля 2020 г.

Изучены реакции [2+3] циклоприсоединения замещенных хромен-3-альдегидов к C<sub>60</sub>-фуллерену, приводящие к образованию фуллеропирролидинов. Исследовано строение синтезированных соединений методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, COSY (<sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H) и НМРС (<sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C).

**Ключевые слова:** фуллерен C<sub>60</sub>, хромен-3-альдегиды, фуллеропирролидины, реакция Прато, 1,3-диполярное циклоприсоединение

**DOI:** 10.31857/S0044460X20070203

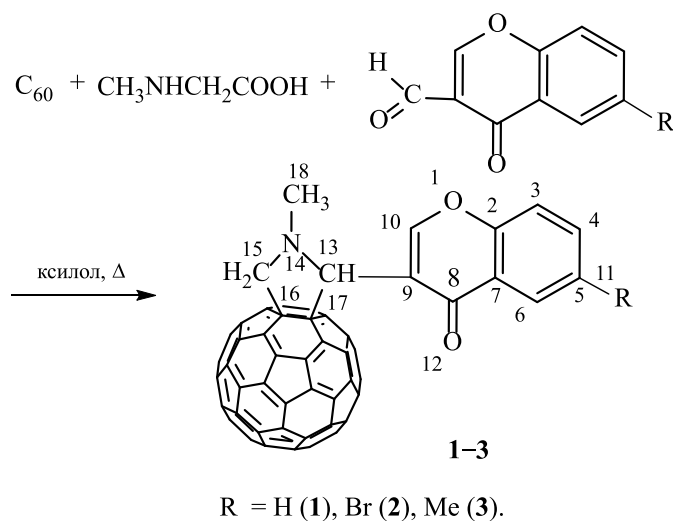
В синтезе фуллеренов малоизученной и интересной фармакофорной группой является хроменный фрагмент растительных флавоноидов [1–4]. Соединения, содержащие одновременно хроменный фрагмент и фуллереновую сферу, исследованы мало. Известна единственная работа, где описан синтез фуллеренфлавонов исходя из формильных производных природных флавонов [5].

В развитие ранее выполненных работ [6, 7], нами осуществлена трехкомпонентная конденсация фуллерена C<sub>60</sub>, метилглицина (саркозина) и замещенных хромен-3-альдегидов в условиях реакции Прато. Синтез фуллеропирролидинов **1–3** проводили в ксилоле и толуоле при нагревании реакционной смеси в течение 3 ч (схема 1). Наиболее высокие выходы целевых фуллеренопирролидинов **1–3** были получены при использовании ксилола (на 10–12% выше, чем в случае толуола). Индивидуальность и чистоту полученных соединений **1–3** контролировали с помощью ВЭЖХ.

Образование 3-(1-метилфуллерен-C<sub>60</sub>-[1,9-с]-пирролидин-2-ил)-4H-хромен-4-онов **1–3** протекает как 1,3-диполярное циклоприсоединение к фуллерену C<sub>60</sub> через промежуточное образование активных азометинилидов [8–10].

Строение полученных новых фуллеропирролидинов **1–3** установлено методами ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии, а также на основании данных двумерной спектроскопии <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C НМРС. В ИК спектрах соединений **1–3** наблюдаются полосы колебаний связей C–N пирролидинового кольца фуллеренового скелета, а также связей C–N и N–H. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **1** появляются два однопротонных дублета при 4.37 и 4.98 м. д. с одинаковой константой спин-спинового взаимодействия (<sup>2</sup>J = 9.6 Гц) аксиальных и экваториальных протонов H<sup>15</sup><sub>ax</sub> и H<sup>15</sup><sub>eq</sub> пирролидинового кольца. Метинный протон H<sup>13</sup> пирролидинового цикла проявляется синглетом при 5.65 м. д. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C соединения **1** сигналы пирроли-

Схема 1.



динового кольца регистрируются при 21.74 (C<sup>17</sup>), 30.14 (C<sup>16</sup>), 70.03 (C<sup>15</sup>) и 72.29 (C<sup>13</sup>) м. д. Сигналы в области 136–148 м. д. принадлежат sp<sup>2</sup>-гибридизованным атомам углерода фуллеренового ядра.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР соединений **1–3** выполнено с использованием методов двумерной спектроскопии <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC, позволяющих установить спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы.

**3-(1-Метилфуллерен-C<sub>60</sub>-[1,9-с]пирролидин-2-ил)-4H-хромен-4-он (1).** К раствору 100 мг (0.1388 ммоль) фуллерена C<sub>60</sub> в 20 мл ксилола добавляли 48 мг (0.2776 ммоль) 4-оксо-4H-хромен-3-карбоксальдегида и 123.6 мг (1.388 ммоль) N-метилглицина (мольное соотношение реагентов составляло 1:2:5 соответственно). Реакционную смесь кипятили в течение 3 ч при 110–120°C. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя толуолом непрореагировавший фуллерен C<sub>60</sub> и продукт реакции. Выход 28 мг (21%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.91 с (3H, H<sup>18,18,18</sup>), 4.37 д (1H, H<sup>15<sub>ax</sub></sup>, <sup>2</sup>J = 9.6), 4.98 д (1H, H<sup>15<sub>eq</sub></sup>, <sup>2</sup>J = 9.6), 5.65 с (1H, H<sup>13</sup>), 7.45 д (1H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J = 7.6), 7.72 т (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 7.2), 7.52 д (1H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 8.4), 8.20–8.23 м (1H, H<sup>6</sup>), 8.55 с (1H, H<sup>10</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 21.74 (C<sup>17</sup>), 30.14 (C<sup>16</sup>), 39.95 (C<sup>18</sup>), 70.03 (C<sup>15</sup>), 72.29 (C<sup>13</sup>), 118.32 (C<sup>3</sup>), 121.02 (C<sup>9</sup>), 124.05 (C<sup>7</sup>), 125.47 (C<sup>5</sup>), 126.51 (C<sup>6</sup>), 133.79 (C<sup>4</sup>), 154.2 (C<sup>2</sup>), 157.11 (C<sup>10</sup>), 176.29 (C<sup>8</sup>).

Соединения **2** и **3** получали аналогично.

**6-Бром-3-(1-метилфуллерен-C<sub>60</sub>-[1,9-с]пирролидин-2-ил)-4H-хромен-4-он (2).** Выход 21 мг (14.7%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.91 с (3H, H<sup>18,18,18</sup>), 4.37 д (1H, H<sup>15<sub>ax</sub></sup>, <sup>2</sup>J = 9.6), 4.98 д (1H, H<sup>15<sub>eq</sub></sup>, <sup>2</sup>J = 9.6), 5.62 с (1H, H<sup>13</sup>), 7.43 д (1H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 9.2), 7.79 д. д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 8.8, <sup>4</sup>J = 2.4), 8.32 д (1H, H<sup>6</sup>, <sup>4</sup>J = 2.0), 8.54 с (1H, H<sup>10</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 21.73 (C<sup>17</sup>), 30.16 (C<sup>16</sup>), 39.96 (C<sup>18</sup>), 70.02 (C<sup>15</sup>), 72.25 (C<sup>13</sup>), 120.15 (C<sup>3</sup>), 121.40 (C<sup>7</sup>), 125.31 (C<sup>5</sup>), 129.19 (C<sup>6</sup>), 136.81 (C<sup>4</sup>), 156.29 (C<sup>2</sup>), 157.14 (C<sup>10</sup>), 119.61 (C<sup>9</sup>), 174.97 (C<sup>8</sup>).

**6-Метил-3-(1-метилфуллерен-C<sub>60</sub>-[1,9-с]пирролидин-2-ил)-4H-хромен-4-он (3).** Выход 17.2 мг (12.8%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.51 с (3H, H<sup>11,11,11</sup>), 2.91 с (3H, H<sup>18,18,18</sup>), 4.35 д (1H, H<sup>15<sub>ax</sub></sup>, <sup>2</sup>J = 7.6), 4.97 д (1H, H<sup>15<sub>eq</sub></sup>, <sup>2</sup>J = 7.6), 5.63 с (1H, H<sup>13</sup>), 7.41 д (1H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 6.8), 7.79 д. д (1H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J = 7.2, <sup>4</sup>J = 1.6), 7.98 с (1H, H<sup>6</sup>), 8.51 с (1H, H<sup>10</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ<sub>C</sub>, м. д.: 21.54 (C<sup>11</sup>), 21.73 (C<sup>17</sup>), 30.16 (C<sup>16</sup>), 39.97 (C<sup>18</sup>), 70.02 (C<sup>15</sup>), 72.33 (C<sup>13</sup>), 118.14 (C<sup>3</sup>), 120.76 (C<sup>5,9</sup>), 123.75 (C<sup>7</sup>), 125.94 (C<sup>6</sup>), 135.01 (C<sup>4</sup>), 156.46 (C<sup>2</sup>), 156.92 (C<sup>10</sup>), 176.31 (C<sup>8</sup>).

ИК спектры (KBr) записаны на ИК Фурье-спектрометре Vertex-70V. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) сняты на спектрометре Bruker Avance III 500.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horton D.A., Bourne G.T., Smuthe M.L. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. N 3. P. 893. doi 10.1021/cr020033s
2. Gaspar A., Matos M.J., Garrido J., Uriarte E., Borges F. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. N 9. P. 4960. doi 10.1021/cr400265z
3. Keri R.S., Budagumpi S., Pai R.K., Balakrishna R.G. // Eur. J. Med. Chem. 2014. Vol. 78. P. 340. doi 10.1016/j.ejmech.2014.03.047
4. Nawrot-Modranka J., Nawrot E., Graczyk J. // Eur. J. Med. Chem. 2006. Vol. 41. N 11. P. 1306. doi 10.1016/j.ejmech.2006.06.004
5. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
6. Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Аринова А.Е., Сейлханов Т.М., Туктаров А.Р., Хузин А.А., Бакирова Р.Е., Муравлева Л.Е. // ЖОХ. 2015. Т.85. № 5. С. 751; Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Seilkhanov T.M., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Bakirova R.E., Muravleva L.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 5. P. 1049. doi 10.1134/S1070363215050072
7. Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Аринова А.Е., Туктаров А.Р., Хузин А.А., Турдыбеков К.М. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 10. С. 1757; Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Turdybekov K.M. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 10. P. 2058. doi 10.1134/S1070363214100375
8. Figueiredo A.G.P.R., Tome A.C., Silva A.M.S., Cavaleiro J.A.S. // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 910. doi 10.1016/j.tet.2006.11.034
9. Kornev M.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Kornev M.Yu., Moshkin V.S. // Tetrahedron Lett. 2014. Vol. 55. P. 212. doi 10.1016/j.tetlet.2013.10.154
10. Kornev M.Yu., Sosnovskikh V.Ya., Kornev M.Yu., Moshkin V.S., Buev E.M. // Tetrahedron. 2014. Vol. 70. P. 9253. doi 10.1016/j.tet.2014.09.090

## Synthesis of New Chromene-Containing Fulleropyrrolidines

O. A. Nurkenov<sup>a,b</sup>, S. D. Fazylov<sup>a,\*</sup>, A. E. Arinova<sup>c</sup>, T. M. Seilkhanov<sup>d</sup>,  
M. K. Ibraev<sup>b</sup>, and E. M. Tazhbaev<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, 100008 Kazakhstan

<sup>b</sup> Karaganda State Technical University, Karaganda, 100027 Kazakhstan

<sup>c</sup> E. A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, 100028 Kazakhstan

<sup>d</sup> Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, 020000 Kazakhstan

\*e-mail: iosu8990@mail.ru

Received February 13, 2020; revised February 13, 2020; accepted February 16, 2020.

The reactions of [2+3] cycloaddition of substituted chromone-3-aldehydes to C<sub>60</sub>-fullerene, leading to the formation of fulleropyrrolidines, were studied. Structure of the synthesized compounds was studied by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H), and HMQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) spectroscopy methods.

**Keywords:** fullerene C<sub>60</sub>, chromone-3-aldehydes, fulleropyrrolidines, Prato reaction, 1,3-dipolar cycloaddition