

УДК 547.313:547.74

# СИНТЕЗ 2,3,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1H-ПИРРОЛОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ С НИТРИЛАМИ И EtAlCl<sub>2</sub>, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>

© 2020 г. Л. О. Хафизова\*, М. Г. Шайбакова, Н. А. Рихтер, У. М. Джемилев

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,  
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141  
\*e-mail: leilakh@mail.ru

Поступила в редакцию 31 июля 2019 г.  
После доработки 10 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 27 ноября 2019 г.

Разработан одnoreакторный метод синтеза 2,3,5-замещенных 1H-пирролов с выходами 38–77% взаимодействием терминальных алкинов с ароматическими и гетероароматическими нитрилами в присутствии EtAlCl<sub>2</sub> и катализатора Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства и обнаружена интенсивная фотолюминесценция 2,3,5-трифенил-1H-пиррола, 3-фенилэтил-2,5-дифенил-1H-пиррола и 2,5-дифенил-3-пиридил-1H-пиррола.

**Ключевые слова:** 1H-пирролы, терминальные алкины, нитрилы, EtAlCl<sub>2</sub>, катализатор Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>.

**DOI:** 10.31857/S051474922002007X

Недавно мы сообщали [1], что реакция замещенных терминальных алкинов с ароматическими нитрилами и EtAlCl<sub>2</sub> в условиях (алкин: [Al]:RCN:Mg:[Ti] = 1:4:2:4:0.1, ТГФ–гексан (3:1), 0°C, 8 ч) приводят к образованию 2,3,5-замещенных 1H-пирролов **1** с выходами 58–77% (схема 1).

Однако, реакция была изучена на ограниченном числе исходных алкинов и ароматических нитрилов [1].

Следует отметить, что пиррольное кольцо входит в состав многих важных биологически активных природных соединений, таких как гемоглобин, хлорофилл, биллирубин, витамины группы В, участвующих в функционировании

живых организмов человека, животных и растений [2–6]. Кроме того, как большинство известных, так и разрабатываемых лекарственных препаратов содержат молекулы пиррола и его производных [7–12]. Вышеизложенное, а также актуальность проводимых исследований по разработке универсального и технологичного метода синтеза замещенных пирролов, послужили основанием для продолжения ранее начатых нами работ по синтезу пирролов различной структуры.

С целью выяснения влияния структуры исходных терминальных алкинов и нитрилов на направление и структурную избирательность многокомпонентной реакции образования пирролов [1] мы на примере целого ряда функцио-

Схема 1.

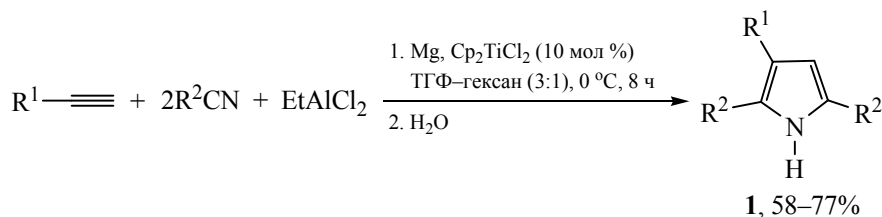
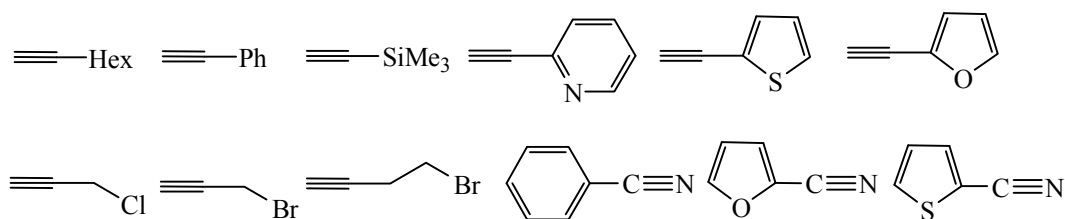


Схема 2.



нальнозамещенных алкинов, а также ароматических и гетероароматических нитрилов подробно исследовали данную реакцию в рамках представленной статьи.

В качестве объектов исследования выбрали алкины различной структуры, такие как окт-1-ин, фенилацетилен, триметилсилацетилен, 2-этинилпиридин, 2-этинилтиофен, 2-этинилфуран, 3-хлорпроп-1-ин, 3-бромпроп-1-ин, 4-бромбут-1-ин, а также ароматические и гетероароматические нитрилы – бензонитрил, 2-фуранитрил и тиофен-2-карбонитрил (схема 2).

Так, при взаимодействии окт-1-ина или фенилацетилена с 2-фуранитрилом или тиофен-2-карбонитрилом в приведенных выше условиях наблюдается образование соответствующих тризамещенных пирролов **2a**, **b** и **3a**, **b** с выходами 37–46% (схема 3).

Как видно, выходы целевых пирролов в этих опытах несколько ниже, чем в экспериментах с применением бензонитрила [1] из-за конкурирующей реакции гомоциклотримеризации исходных алкинов в тризамещенные бензолы.

Все наши попытки вовлечь в реакции с терминальными алкинами бензонитрилы, содержащие электроноакцепторные заместители (Cl, Br, F, CN, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH), в указанных выше условиях, были безуспешны. Подобные результаты получили в опытах с алифатическими нитрилами (ацетонитрил, *n*-бутиронитрил, *изо*-валеронитрил).

В то же время бензонитрил достаточно легко реагирует как с алкил(циклоалкил, фенил)замещенными алкинами [1], так и с функциональнозамещенными алкинами с получением соответствующих 2,3,5-замещенных 1*H*-пирролов **4–9** с выходами 34–77% (схема 4).

Структура пирролов **4–9** доказана с помощью современных физико-химических методов анализа [одномерных (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, Dept 135) и двумерных (HSQC, HMBC и HH COSY) спектров ЯМР, хромато-масс-спектрометрии]. Следует отметить, что в структуре пирролов, образовавшихся из галогензамещенных алкинов и бензонитрила, атом галогена не обнаруживается. Вероятно, в результате взаимодействия исходного галогензамещенного алкина с избытком Mg образуется соответствующий реагент Гриньяра **10**, который реагирует с титанацемом **11**

Схема 3.

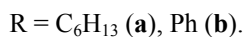
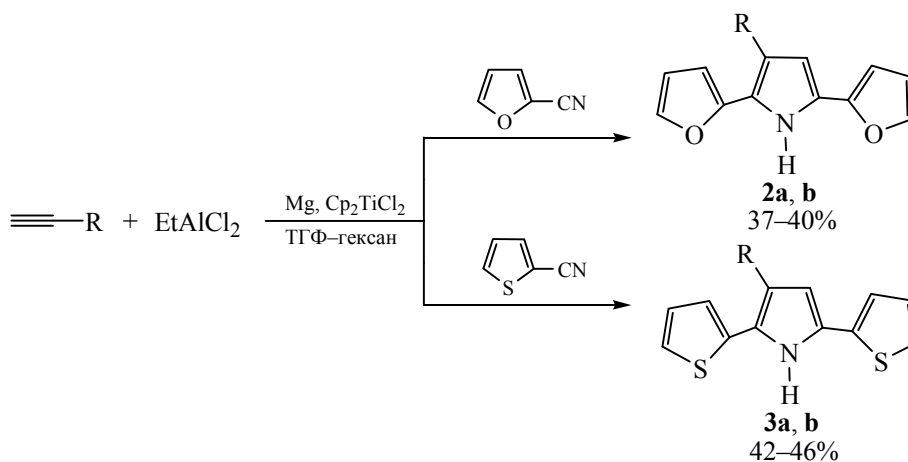


Схема 4.

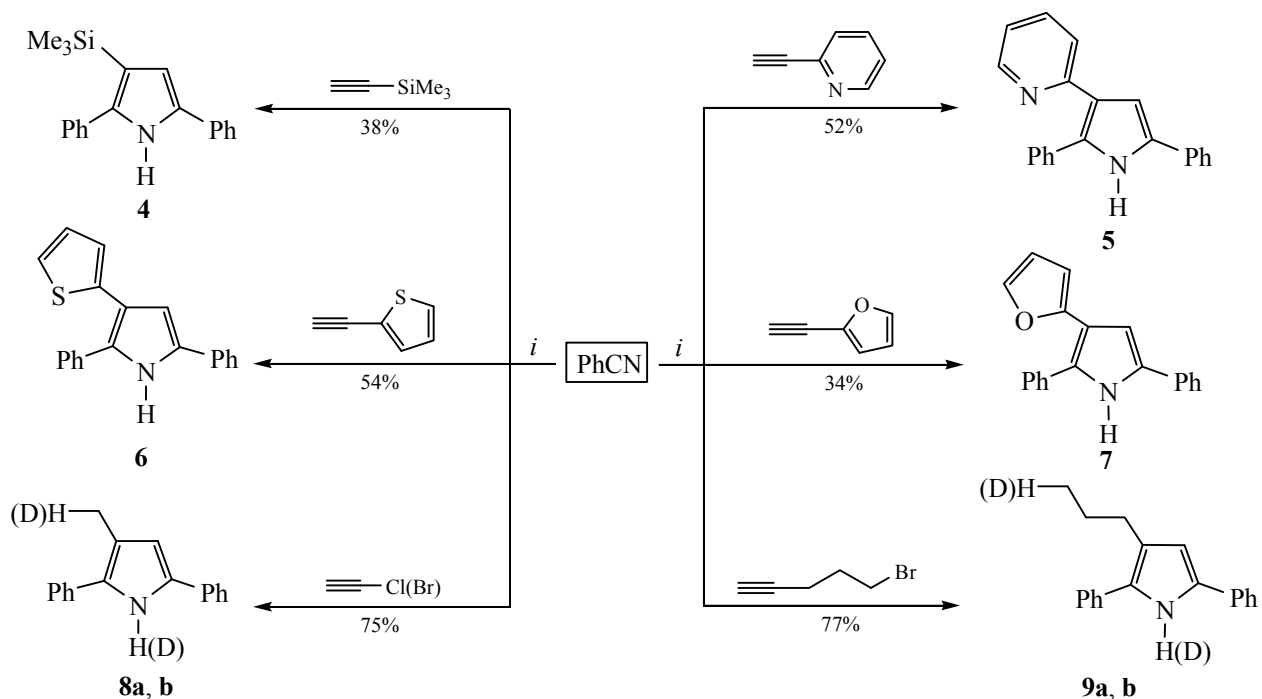
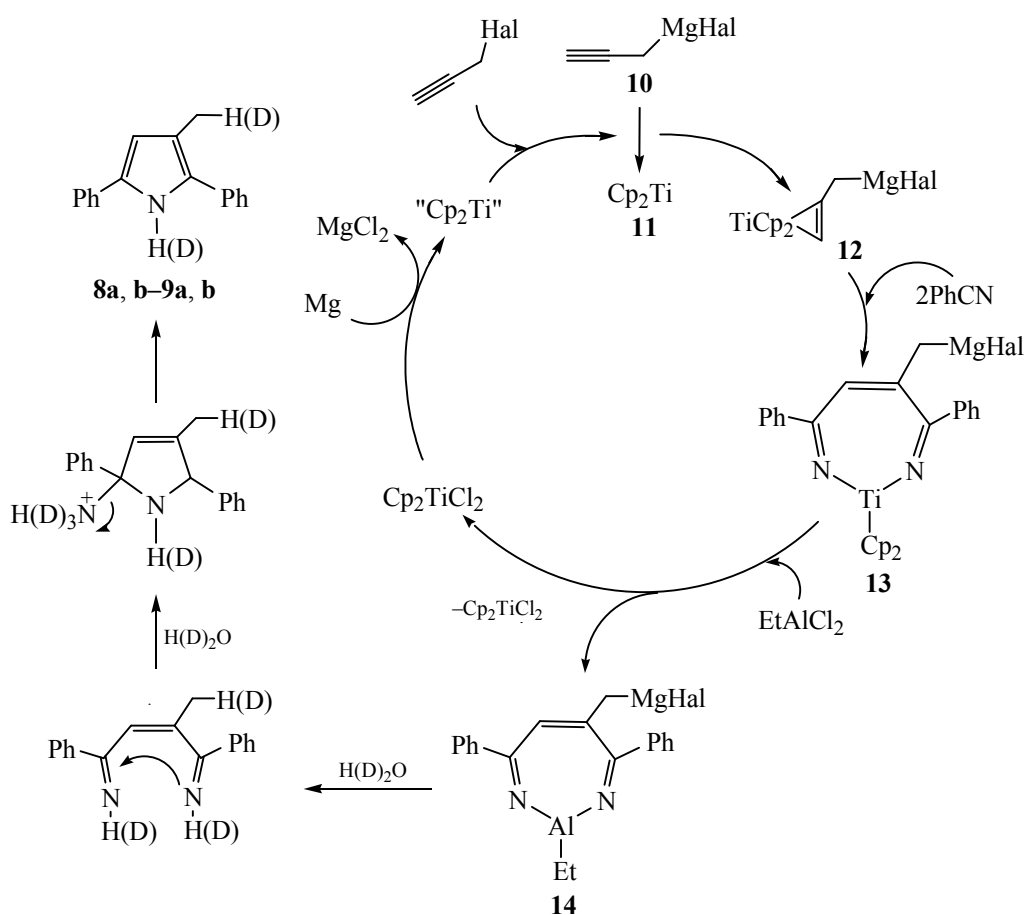


Схема 5.



Спектрально-люминесцентные характеристики соединений **5**, **15** и **16** в ТГФ при 298 К.

Соединение	Поглощение $\lambda_{\max}$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon$ л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	ФЛ $\lambda_{\max}$ , нм	Время жизни $\tau$ , нс <sup>a</sup>	Квантовый выход $\phi$	Стоксовый сдвиг $\Delta\nu_{S_0}$ , см <sup>-1</sup>
<b>5</b>	32600	12500	383	1.7	0.34	6500
<b>15</b>	31100	98000	396	2.2	0.33	6000
<b>16</b>	31700	12100	380	1.7	0.61	5400

<sup>a</sup> Время жизни возбужденного состояния регистрировали при импульсном возбуждении светодиодом NanoLED-295 ( $\lambda_{\text{возб}}$  294 нм).

с образованием титанацклопропена **12** согласно схеме 5. Последующее внедрение по активным Ti–C связям титанацклопропена **12** двух молекул исходного нитрила дает диаминотитанацклогептатриен **13**. Переметаллирование последнего с помощью EtAlCl<sub>2</sub> проходит с получением диаминоалюминацклогептатриена **14** с одновременной регенерацией исходного катализатора Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. В результате гидролиза и последующих трансформаций интермедиат **14** превращается в пирролы **8a**, **9a**. Дейтерализ, соответственно, приводит к дейтерированным пирролам **8b**, **9b**.

π-Сопряженные системы, содержащие пиррольные и бензолные кольца перспективны для использования в качестве ключевых компонентов для создания органических полупроводников, светодиодов, солнечных батарей, нанокомпозитов [13–18]. Такие соединения активно поглощают в УФ части спектра и проявляют характерную для них флуоресценцию (ФЛ) [19].

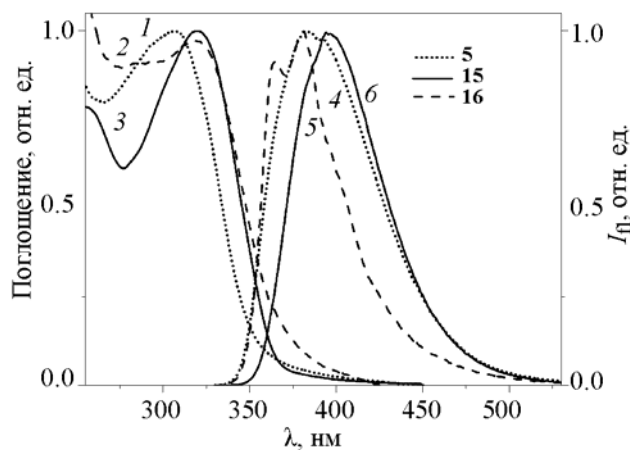
Мы провели сравнительные спектрально-люминесцентные исследования синтезированных нами пирролов, содержащих ароматические заместители – 2,5-дифенил-3-пиридил-1*H*-пиррол **5**, 2,3,5-трифенил-1*H*-пиррол **15** [1] и 3-фенилэтил-2,5-дифенил-1*H*-пиррол **16** [1] (см. таблицу).

На рисунке показаны спектры поглощения и ФЛ для соединений **5**, **15** и **16** в ТГФ. В спектре поглощения регистрируются максимумы при 305 (**5**), 320 (**15**), 315 нм (**16**) и с молярными коэффициентами экстинкции 12500, 98000 и 12100 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Удаление одного из арильных заместителей от пиррольного цикла на два атома углерода (соединение **16**) или появление гетероатома в структуре арильного заместителя (соединение **5**) приводит к гипсохромному сдвигу максимума люминесценции относительно **15** (396 нм) до 383 нм для **5** и 380 нм для **16**. Квантовые выходы

исследованных соединений составляют ~ 35% для соединений **5**, **15** и 61% для **16**.

Полученные 1*H*-пирролы с ароматическими заместителями обладают интенсивной флуоресценцией и высоким квантовым выходом и могут быть использованы в качестве эффективных компонентов для изготовления оптических устройств, например, при разработке органических люминесцентных диодов фиолетового и синего света.

Таким образом, разработан метод синтеза 2,3,5-замещенных 1*H*-пирролов, реакцией терминальных алкинов с ароматическими нитрилами и EtAlCl<sub>2</sub> под действием катализатора Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Изучено влияние структуры исходных терминальных алкинов и органических нитрилов на направление реакции. Показано, что разработанная нами реакция весьма чувствительна к структуре исходных алкинов и нитрилов. Достаточно успешно проходит реакция с ароматическими и гетеро-



Спектры поглощения (1, 2, 3) и ФЛ (4, 5, 6) для соединений **5**, **15** и **16**. Т 298 К,  $\lambda_{\text{возб}}$  315 нм, Fluorolog-3,  $\Delta\lambda$  1 нм.

ароматическими нитрилами и терминальными алкинами, имеющими алифатические, циклоалифатические, ароматические и гетероароматические заместители.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000×2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 8 град/мин. Одномерные ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) ЯМР спектры продуктов реакции записаны в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре «Bruker Avance 400» [400.13 ( $^1\text{H}$ ), 100.62 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц], химические сдвиги даны относительно ТМС. Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе Finigan 4021 (стеклянная капиллярная колонка 50000×0.25 мм, неподвижная фаза – HP-5, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 280°C, источника ионов 250°C, 70 эВ). Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Carlo Erba 1106. Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках Sorbfil (ПТСХ-АФ-В), элюент – гексан–этилацетат, 100:1–9, проявление парами йода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель фирмы Acgus (0.060–0.200 мм). Реакции с металлоорганическими реагентами проводили в атмосфере сухого аргона. ТГФ сушили кипячением над металлическим Na и использовали свежеперегранным. Использовали коммерчески доступный  $\text{EtAlCl}_2$  без дополнительной очистки.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и время жизни возбужденного состояния регистрировали при помощи спектрофлуориметра Fluorolog-3 с детектором Hamamatsu P928. При исследовании ФЛ и время жизни возбужденного состояния, соединения **5**, **15** и **16** в растворе ТГФ ( $10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ ) помещались в кварцевую кювету ( $l$  1 см), которая подвергалась действию возбуждающего излучения (ксенонная лампа – 450 Вт) или импульсного светодиода NanoLED. Квантовые выходы ФЛ ( $\phi$ ) соединений определяли по методике, описанной в [20] на основе сравнения интегральных интенсивностей. В качестве стандарта флуоресценции использовали  $10^{-5}$  М раствор антрацена в этаноле ( $\phi_{\text{PL}} 0.28$ ). Спектры поглощения регистрировали

спектрофотометром Agilent Cary-60 с использованием герметичных кварцевых кювет 0.1 или 1 см. Эксперименты проводились при комнатной температуре (298 К).

**Соединения (2–9) (общая методика).** В стеклянный реактор, установленный на магнитной мешалке, при охлаждении до 0°C, в атмосфере аргона помещали 45 мл тетрагидрофурана, 3.5 мл (25 ммоль)  $\text{EtAlCl}_2$ , 0.28 г (12 ммоль) порошкообразного магния, 0.248 г (1 ммоль) катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . Перемешивали при 0°C 15 мин до появления зеленого цвета, после чего добавляли 10 ммоль ацетилена и 20 ммоль нитрила. Реакционную массу перемешивали 8 ч, охлаждали до 0°C и добавляли 30 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  и затем 0.1 М раствор NaOH (3.5 мл). Органический слой отделяли, неорганический слой трижды экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$ . Объединенные органические вытяжки сушили над  $\text{MgSO}_4$  и пропускали через слой  $\text{SiO}_2$ . Растворитель упаривали при пониженном давлении. Целевые соединения выделяли с помощью колоночной хроматографии, используя в качестве носителя  $\text{SiO}_2$ , а в качестве элюента систему (гексан–этилацетат).

**3-Гексил-2,5-ди(фуран-2-ил)-1H-пиррол (2a).** Выход 1.04 г (37%). Желтая маслянистая жидкость.  $R_f$  0.53 (гексан–этилацетат, 100:3). ИК спектр (пленка),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3431, 2958, 2872, 1716, 1458, 802. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.91 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  8.0 Гц), 1.36 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67 пент (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0 Гц), 2.67 т (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0 Гц), 5.34 д (1H,  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ,  $J$  3.3 Гц), 5.84–5.90 м (1H,  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ), 6.22 м (2H,  $2\text{CH}_{\text{фур}}$ ), 6.35 д (1H,  $\text{CH}$ ,  $J$  4.0 Гц), 7.20 м (1H,  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ), 7.32 д (1H,  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ,  $J$  0.9 Гц), 8.32 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.31, 22.85, 29.58, 31.35, 32.03, 26.94, 104.35, 108.96, 111.02, 111.57, 112.24, 123.59, 128.37, 130.04, 141.51, 142.13, 145.61, 147.54. Масс-спектр,  $m/z$ : 283  $[\text{M}]^+$ . Найдено, %: C 76.33; H 7.50.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ . Вычислено, %: C 76.29; H 7.47; N 4.94; O 11.29.

**3-Фенил-2,5-ди(фуран-2-ил)-1H-пиррол (2b).** Выход 1.1 г (40%), т.пл. 87–89°C. Светло желтый порошок.  $R_f$  0.56 (гексан–этилацетат, 100:3). ИК спектр (пленка),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3429, 3067, 2958, 2861, 1718. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 5.28 д (1H,  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ,  $J$  3.3 Гц), 5.86–5.93 м (1H,  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ), 6.19 м (2H,  $2\text{CH}_{\text{фур}}$ ), 6.39 д (1H,  $\text{CH}$ ,  $J$  4.0 Гц), 7.12–7.41 м (7H,  $5\text{CH}_{\text{аром}}$ ,  $2\text{CH}_{\text{фур}}$ ), 8.39 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 105.82, 108.61, 110.81, 111.23, 111.94, 123.16, 126.32, 127.42, 128.06, 129.03, 129.42, 135.52, 141.72, 142.84, 145.05, 147.22. Масс-спектр,  $m/z$ :

275 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 78.51; Н 4.77. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 78.53; Н 4.76; N 5.09; O 11.62.

### 3-Гексил-2,5-ди(тиофен-2-ил)-1*H*-пиррол (3а).

Выход 1.32 г (42%). Светло коричневая маслянистая жидкость. *R*<sub>f</sub> 0.53 (гексан–этилацетат, 100:7). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3437, 3088, 2960, 2870, 1717, 1460, 1111, 813, 808. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.91 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 8.0 Гц), 1.34 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.42 м (2H, CH<sub>2</sub>), 1.64 пент (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 8.0 Гц), 2.63 т (2H, CH<sub>2</sub>, *J* 8.0 Гц), 6.50 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 3.6, 1.1 Гц), 6.63 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 3.6, 1.2 Гц), 6.71 д (1H, CH, *J* 4.0 Гц), 6.82 м (1H, CH<sub>тиоф</sub>), 7.03 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 5.1, 1.1 Гц), 7.10–7.15 м (2H, 2CH<sub>тиоф</sub>), 8.34 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.61, 22.69, 26.84, 29.25, 31.11, 32.18, 108.28, 124.13, 124.98, 125.54, 126.91, 127.39, 128.63, 129.13, 129.51, 132.43, 132.93, 133.02. Масс-спектр, *m/z*: 315 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 68.53; Н 6.76. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.52; Н 6.71; N 4.44; S 20.33.

### 2,5-Ди(тиофен-2-ил)-3-фенил-1*H*-пиррол (3б).

Выход 1.41 г (46%), т.пл. 118–119°C. Желтый порошок. *R*<sub>f</sub> 0.59 (гексан–этилацетат, 100:9). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3435, 3098, 2962, 2873, 1943, 1194, 791. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 6.53 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 3.6, 1.1 Гц), 6.65 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 3.6, 1.2 Гц), 6.74 д (1H, CH, *J* 4.0 Гц), 6.83 м (1H, CH<sub>тиоф</sub>), 7.05 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 5.1, 1.1 Гц), 7.14–7.20 м (3H, CH<sub>аром</sub>, 2CH<sub>тиоф</sub>), 7.23–7.54 м (4H<sub>аром</sub>), 8.34 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 108.61, 124.40, 124.83, 125.71, 126.51, 126.75, 127.12, 128.31, 128.58, 128.94, 129.04, 129.42, 132.34, 132.86, 133.61, 135.82. Масс-спектр, *m/z*: 307 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.29; Н 4.25. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70.32; Н 4.26; N 4.56; S 20.86.

### 3-Триметилсилил-2,5-дифенил-1*H*-пиррол (4).

Выход 1.11 г (38%). Светло оранжевая маслянистая жидкость. *R*<sub>f</sub> 0.59 (гексан–этилацетат, 100:2). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3450, 3061, 3019, 2957, 2850. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.12 с (9H, 3CH<sub>3</sub>), 6.57 д (1H, CH, *J* 4.0 Гц), 7.22–7.54 м (10H<sub>аром</sub>), 8.24 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 0.54, 113.81, 117.25, 123.98, 126.12, 126.61, 127.36, 128.74, 128.85, 133.45, 134.83, 135.41, 142.06. Масс-спектр, *m/z*: 291 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 78.33; Н 4.31. C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NSi. Вычислено, %: С 78.30; Н 7.26; N 4.81; Si 9.64.

### 2-(2,5-Дифенил-1*H*-пиррол-3-ил)пиридин (5).

Выход 1.54 г (52%). Светло-кремовый порошок, т.пл. 83–85°C. *R*<sub>f</sub> 0.61 (гексан–этилацетат, 100:5). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3451, 3059, 3023, 2958, 2852, 1720. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 6.65 с

(1H, CH), 6.90–7.28 м (12H, CH), 7.53 м (1H, CH), 8.05 д (1H, CH, *J* 12.0 Гц), 8.85 с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 107.79, 119.94, 122.06, 123.86, 125.19, 125.82, 127.65, 127.95, 128.12, 128.29, 128.47, 130.54, 132.55, 133.38, 135.25, 146.15, 149.13. Масс-спектр, *m/z*: 296 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 85.14; Н 5.40. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 85.11; Н 5.44; N 4.95.

### 3-(Тиофен-2-ил)-2,5-дифенил-1*H*-пиррол (6).

Выход 1.62 г (54%). Коричневый порошок, т.пл. 96–98°C. *R*<sub>f</sub> 0.55 (гексан–этилацетат, 100:3). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3449, 3098, 3059, 3030, 2960, 2853, 1414, 720. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 6.74 с (1H, CH), 7.16 д.д (1H, CH<sub>тиоф</sub>, *J* 5.1, 1.1 Гц), 7.20–7.41 м (12H, 10CH<sub>аром</sub>, 2CH<sub>тиоф</sub>), 9.20 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 108.16, 119.95, 123.98, 124.89, 125.45, 126.37, 127.92, 128.12, 128.53, 128.58, 128.68, 128.72, 128.90, 132.15, 132.28, 132.80. Масс-спектр: Масс-спектр, *m/z*: 301 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 79.66; Н 4.70. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NS. Вычислено, %: С 79.70; Н 5.02; N 4.65; S 10.64.

### 2,5-Дифенил-3-(фуран-2-ил)-1*H*-пиррол (7).

Выход 0.97 г (34%). Белый порошок, т.пл. 69–71°C. *R*<sub>f</sub> 0.49 (гексан–этилацетат, 100:2). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3447, 3429, 3059, 2960, 2871, 1761, 715. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 6.22 д (1H, CH<sub>фур</sub>, *J* 12.0 Гц), 6.37 д (1H, CH<sub>фур</sub>, *J* 3.2 Гц), 6.61 д (1H, CH, *J* 3.4 Гц), 7.19–7.54 м (11H, 10CH<sub>аром</sub>, CH<sub>фур</sub>), 8.45 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 108.59, 110.21, 113.51, 118.94, 126.16, 126.51, 127.42, 128.81, 128.95, 129.12, 129.54, 131.72, 132.54, 133.55, 140.42, 152.31. Масс-спектр, *m/z*: 285 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 84.22; Н 5.29. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено, %: С 84.19; Н 5.30; N 4.91; O 5.61.

### 3-Метил-2,5-дифенил-1*H*-пиррол (8а).

Выход 1.74 г (75%). Светло коричневая маслянистая жидкость. *R*<sub>f</sub> 0.48 (гексан–этилацетат, 100:1). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 3453, 3063, 3023, 2956, 2853, 1760, 1108, 720. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 2.19 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.48 с (1H, CH), 7.28–7.52 м (10CH<sub>аром</sub>), 8.32 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 12.59, 109.99, 118.17, 123.66, 126.22, 127.17, 128.78, 128.91, 129.71, 129.80, 131.59, 132.34, 133.33. Масс-спектр, *m/z*: 233 [M]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 87.53, Н 6.44. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N. Вычислено, %: С 87.52, Н 6.48, N 6.00.

### 3-Дейтерометил-2,5-дифенил-1*D*-пиррол (8б).

*R*<sub>f</sub> 0.48 (гексан–этилацетат, 100:1). ИК спектр (пленка), ν, см<sup>-1</sup>: 2160 (CD). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 2.21 с (2H, CH<sub>2</sub>D), 6.47 с (1H, CH), 7.30–7.54 м (10CH<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 12.31 т (*J*<sub>CD</sub> 19.0 Гц), 109.95, 118.12, 123.69, 126.26,

127.19, 128.81, 128.97, 129.61, 129.75, 131.64, 132.37, 133.38. Масс-спектр,  $m/z$ : 235  $[M]^+$ .

**3-Пропил-2,5-дифенил-1H-пиррол (9a).** Выход 2.01 г (77%). Желтая маслянистая жидкость.  $R_f$  0.50 (гексан–этилацетат, 100:1). ИК спектр (пленка),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3450, 3061, 3023, 2957, 2851, 1761, 1107, 802. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.94 т (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  8.0 Гц), 1.34–1.45 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 т (3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0 Гц), 6.52 с (1H, CH), 7.28–7.54 м (10 $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8.36 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.03, 23.76, 29.69, 108.32, 123.63, 123.89, 126.75, 127.85, 128.81, 129.39, 129.91, 130.86, 131.58, 132.37, 133.61. Масс-спектр,  $m/z$ : 261  $[M]^+$ . Найдено, %: C 87.29; H 7.30.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$ . Вычислено, %: C 87.31; H 7.33; N 5.36.

**3-(3-Дейтеропропил)-2,5-дифенил-1D-пиррол (9b).**  $R_f$  0.49 (гексан–этилацетат, 100:1). ИК спектр (пленка),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2170 (CD). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.94 т (2H,  $\text{CH}_2\text{D}$ ,  $J$  8.0 Гц), 1.34–1.45 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 т (3H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  8.0 Гц), 6.52 с (1H, CH), 7.28–7.54 м (10 $\text{CH}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.74 т ( $J_{\text{CD}}$  19.0 Гц), 23.72, 29.64, 108.28, 123.61, 123.87, 126.73, 127.82, 128.76, 129.33, 129.79, 130.82, 131.63, 132.34, 133.58. Масс-спектр,  $m/z$ : 263  $[M]^+$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Тухбатуллину А.А. за помощь в проведении спектрально-люминесцентных исследований и обсуждение результатов. Структурные исследования соединений были выполнены с использованием уникального оборудования в Региональном центре коллективного пользования «Агидель» при Институте Нефтехимии и Катализа УФИЦ РАН.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-43-020676 р\_а). Структурные исследования соединений были выполнены при поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП № 2019-05-595-000-058.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khafizova L.O., Shaibakova M.G., Rikhter N.A., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron*. **2019**, 75, 906–911. doi 10.1016/j.tet.2019.01.006

- O'Hagan D. *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 435–446. doi 10.1039/a707613d
- Walsh C.T., Gameau-Tsodikova S., Howard-Jones A.R. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, 23, 517–531. doi 10.1039/b605245m
- Reisser M., Maas G. *J. Org. Chem.* **2008**, 69, 4913–4924. doi 10.1021/jo049586o
- Denny W.A., Rewcastle G.W., Baguley B.C. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 814–819. doi 10.1021/jm00164a054
- Davis F.A., Bowen K.A., Xu H., Velvadapu V. *Tetrahedron*. **2008**, 64, 4174–4182. doi 10.1016/j.tet.2008.02.102
- O'Malley D.P., Li K., Maue M., Zografos A.L., Baran P.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4762–4775. doi 10.1021/ja069035a
- Hughes C.C., Prieto-Davo A., Jensen P.R., Fenical W. *Org Lett.* **2008**, 10, 629–631. doi 10.1021/ol702952n
- Biava M., Porretta G.C., Deidda D., Pompei R., Tafic A., Manettic F. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, 12, 1453–1458. doi 10.1016/j.bmc.2003.12.037
- Protopopova M., Bogatcheva E., Nikonenko B., Hundert S., Einck L., Nacy C.A. *Med. Chem.* **2007**, 3, 301–316. doi 10.2174/157340607780620626
- Nissen S.E., Nicholls S.J., Sipahi I., Libby P., Raichlen J.S., Ballantyne C.M., Davignon J., Erbel R., Fruchart J.C., Tardif J.C., Schoenhagen P., Crowe T., Cain V., Wolski K., Goormastic M., Tuzcu E.M. *JAMA*. **2006**, 295, 1556–1565. doi 10.1001/jama.295.13.jpc60002
- Teixeira C., Barbault F., Rebehmed J., Liu K., Xie L., Lu H., Jiang S., Fan B., Maurel F. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 3039–3048. doi 10.1016/j.bmc.2007.12.034
- Ramanavicius A., Ramanaviciene A., Malinauskas A. *Electrochem. Acta*. **2006**, 51, 6025.
- Pu S., Liu G., Shen L., Xu J. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2139–2142. doi 10.1021/ol070622q
- Liu G., Chen D., Kong L., Shi J., Tong B., Zhi J., Fengband X., Dong Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8555–8558. doi 10.1039/c5cc02054a
- Feng X., Tong B., Shen J., Shi J., Han T., Chen L., Zhi J., Lu P., Ma Y., Dong Y. *J. Phys. Chem. B*. **2010**, 114, 16731–16736. doi 10.1021/jp108254g
- Han T., Feng X., Tong B., Shi J., Chen L., Zhi J., Dong Y. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 416–418. doi 10.1039/c1cc15681k
- Shi X.Y., Wang H., Han T.Y., Feng X., Tong B., Shi J.B., Zhi J.G., Dong Y.P. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 19296–19302. doi 10.1039/c2jm33393g
- Grotkopp O., Mayer B., Müller T.J.J. *Front. Chem.* **2018**, 6, article 579. doi 10.3389/fchem.2018.00579
- Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishic S., Tobita S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9850–9860. doi 10.1039/b912178a

# Synthesis of 2,3,5-Substituted 1*H*-Pyrroles via the Multicomponent Reaction of Terminal Alkynes with Nitriles and EtAlCl<sub>2</sub>, Catalyzed by Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>

L. O. Khafizova\*, M. G. Shaibakova, N. A. Richter, and U. M. Dzhemilev

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, 4500075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141*  
*\*e-mail: leilakh@mail.ru*

Received July 31, 2019; revised November 10, 2019; accepted November 27, 2019

A one-pot method for the synthesis of 2,3,5-substituted 1*H*-pyrroles with yields of 37–77% has been developed by the interaction of terminal alkynes with aromatic and heteroaromatic nitriles in the presence of EtAlCl<sub>2</sub> and a Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> catalyst. Spectral-luminescent properties were studied and intense photoluminescence of 2,3,5-triphenyl-1*H*-pyrrole, 3-phenylethyl-2,5-diphenyl-1*H*-pyrrole, and 2,5-diphenyl-3-pyridyl-1*H*-pyrrole has been detected.

**Keywords:** 1*H*-pyrroles, terminal alkynes, nitriles, EtAlCl<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> catalyst