

*На правах рукописи*



ЛАТЫПОВА ЛЯЙСАН РАМИЛЕВНА

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ИНДОЛЬНОГО РЯДА НА ОСНОВЕ  
АЛКЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛАМИНОВ**

1.4.3. Органическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (в лабораториях органических функциональных материалов и фармакофорных циклических систем Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН))

**Научный руководитель:** **Салихов Шамиль Мубараквич**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**Официальные  
оппоненты:**

**Краснов Виктор Павлович**

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией асимметрического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

**Султанова Римма Марсельевна**

доктор химических наук, профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технической университет»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет», г. Уфа

Защита диссертации состоится 8 июня 2022 года в 14 час 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347)2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.com.

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

[http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/03/2022\\_3\\_LatypovaLR\\_disser.pdf](http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/03/2022_3_LatypovaLR_disser.pdf).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Цыпышева И.П.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Азотсодержащие гетероциклические соединения индольного ряда играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов и растений. Следует отметить, что среди индольных производных найдено значительное количество природных и синтетических биологически активных веществ, например, триптофан является незаменимой аминокислотой, ее производные триптамин и серотонин играют роль нейромедиатора и нейротрансмиттера в головном мозге млекопитающих. Индольные структуры входят в состав таких известных лекарственных препаратов как, индометацин (противовоспалительный эффект), пиндолол (бета-адреноблокатор), индольный алкалоид винбластин или катардин (противораковое средство). 3-Индолилуксусная кислота присутствует в составе растений и является фитогормоном или ауксином. Также индольные соединения используются для получения пигментов, парфюмерных компонентов и др. В связи с этим разработка эффективных методов получения гетероциклических соединений индольного ряда, создание новых и модификация известных способов синтеза, изучение их химических и физико-химических свойств является актуальным направлением в синтетической органической химии.

В настоящее время существует множество подходов к синтезу индольных соединений, некоторые из них уже стали классическими. Известно, что в основном способы получения 5- и 6-членных азотсодержащих гетероциклов, в частности, индолов и хинолинов, основаны на построении гетероциклического фрагмента образованием новой С-С-связи. С развитием эффективных способов синтеза *орто*-алкенилариламинов стала возможной разработка методов циклизации указанных соединений с образованием новой С-N-связи. Реакции внутримолекулярной гетероциклизации *орто*-алкенилариламинов с получением различных гетероциклических систем протекает под действием кислот Льюиса и Бренстеда, металлокомплексных катализаторов, УФ-облучения и некоторых других реагентов.

В то же время существует проблема синтеза соединений индольного ряда в мягких условиях с использованием доступных исходных материалов. С этой точки зрения N- и *орто*-алкенилариламины являются универсальными и доступными соединениями. Для предлагаемых трансформацией используются ариламины и галогеналкенильные субстраты. Часто эти соединения образуются в качестве отходов различных производств, например, пиперилен который образуется в значительных количествах при промышленном получении изопрена.

Диссертация выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в Уфимском институте химии УФИЦ РАН по темам: «Направленный синтез азотсодержащих ароматических систем и их трансформации в соединения с потенциально полезными свойствами» (Гос. рег. № 01201458013) (2014-2016 г), «Дизайн, направленный синтез и исследование биологической активности функционализированных бензконденсированных гетероциклов и производных урацила» (Гос. рег. №АААА-А17-117011910024-9) (2017-2019 г), «Создание материалов с заданными свойствами: электропроводность, антикоррозионность и биологическая активность» (Гос. рег. №АААА-А19-119020890014-7) (2019-2021 г).

**Степень разработанности темы.** Несмотря на многочисленные исследования методов синтеза и реакционной способности функционализированных индолов, 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индол остается наименее изученной областью этого класса соединений.

Сведения о приложении способов внутримолекулярной гетероциклизации для полимераналогичных превращений производных полианилина с получением полииндолов в литературе отсутствуют.

**Целью работы** является разработка способов получения на основе *N*- и *орто*-(цикло)алкениланилинов новых производных индола, обладающих различными видами функциональной активности.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Разработка региоселективных способов получения азот-, кислород- и галогенсодержащих производных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола, проведение химических трансформаций введенных функциональных групп.

2. Разработка способов внутримолекулярной гетероциклизации *N*-(2-хлоралкенил)-*N*-фениланилинов и *орто*-(цикло)алкениланилинов с аллильным или винильным положением двойной связи в условиях взаимодействия с полифосфорной кислотой, трифторидом бора и хлористым тиоилом.

3. Синтез поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина], осуществление его трансформации в поли(2-этил-3-метилендол) и изучение физико-химических свойств полученных полимеров.

4. Изучение антибактериальной, антиоксидантной, рострегулирующей, антикоррозионной активности полученных соединений.

**Научная новизна.** В работе впервые получены следующие результаты:

Предложен эффективный подход к синтезу нитро-, amino- и галогенпроизводных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола, основанный на реакциях нитрования, каталитического гидрирования и окислительного галогенирования; получены новые производные, содержащие карбонильные и иминные группы в положении С-3 индольного кольца.

Разработан способ получения соединений ряда индола из *N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)- и *N*-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)-*N*-фениланилина, а также *орто*-циклогексен-1-ил- и 1-метилбутен-1-ил-анилина.

Предложен практичный синтез базового соединения для полимераналогичных превращений с получением новых производных ряда полианилина – поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина], растворимого в органических растворителях. На его основе впервые разработан новый эффективный метод получения поли(2-этил-3-метилендола) с содержанием 1,5-присоединенных мономерных звеньев.

**Теоретическая и практическая значимость.** В результате проведенных исследований предложены подходы к синтезу азот-, кислород- и галогенсодержащих производных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола.

Впервые показана возможность получения индольных и метилсульфанил(цикло)алкильных производных из *орто*-(цикло)алкениланилинов с аллильным или винильным положением двойной связи.

Впервые предложен синтез новых производных поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] и на его основе разработан эффективный

синтез нового поли(2-этил-3-метилиндола) с 1,5-сочлененными индольными фрагментами.

В ряду производных 2-метил-2-этилиндолина выявлены соединения, обладающие антиоксидантной, антибактериальной, рострегулирующей и антикоррозионной активностью. Установлено, что производные полианилина, содержащие алкенильные заместители в аминогруппе полимера, обладают антибактериальной активностью в отношении различных штаммов. На основании данных фотофизических и электрохимических исследований показана потенциальная возможность применения поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] и поли(2-этил-3-метилиндола) в качестве резистивных датчиков влажности.

**Методология и методы исследования.** Установление состава и структуры полученных соединений осуществлено с использованием методов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , двумерных гомо- и гетероядерных корреляций, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа и ВЭЖХ анализа. Контроль за ходом реакции полученных веществ осуществляли методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии. Фотофизические и электрохимические свойства синтезированных молекул исследованы методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии.

**Положения, выносимые на защиту.** Функционализация пространственно-затрудненного 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола. Разработка способов получения и расширение ряда новых соединений индольного ряда гетероциклизацией *N*- и *орто*-(цикло)алкенилариламинов. Разработка синтеза поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] – базового соединения полимераналогичных превращений для получения новых производных ряда полианилина. Разработка нового способа получения поли(2-этил-3-метилиндола).

**Степень достоверности результатов и апробация работы.** Высокая степень достоверности результатов обеспечена применением современных и стандартных методов исследования, а также воспроизводимостью результатов экспериментов. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного использования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Результаты работы представлены и обсуждены с опубликованием тезисов в рамках XX Молодежной школы-конференции по органической химии (Казань, 2017), Всероссийской конференции молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений» (Уфа, 2017), III, IV, VI Всероссийских молодежных конференций «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2017, 2018, 2021), II, III Всероссийских молодежных конференций «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2017, 2018), XIII Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2019), V Всероссийской научно-практической молодежной конференции «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, 2020), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020), VI Междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020), The XII International conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021»

(Saint Petersburg, 2021), IX Международной конференции-конкурса «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» «Polymer material contest-2021» (Воронеж, 2021).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 9 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 7 статей – в журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, получены 3 патента РФ на изобретения, издана 1 коллективная монография, а также 15 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части. Материал диссертации изложен на 170 страницах машинописного текста. Работа содержит 100 схем, 13 таблиц, 19 рисунков и 1 приложение. Список литературы включает 216 наименований.

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовал в проведении научных экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, в апробации результатов исследования, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность и признательность д.х.н. проф. Мустафину А.Г., д.х.н. проф. Абдрахманову И.Б. за постоянное внимание, помощь в выборе направления и всестороннее содействие в выполнении этой работы, научному руководителю к.х.н. Салихову Ш.М. за консультации, ценные советы и рекомендации, к.х.н. Андрияновой А.Н. за ценные советы, помощь и поддержку, своим соавторам за плодотворное сотрудничество.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко сформулированы актуальность, цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. **Первая глава** представляет собой обзор литературы о методах построения *N*- и *орто*-алкениланилинов, а также анализ примеров гетероциклизации данных алкениланилинов различными методами. Во **второй главе** обсуждаются результаты собственных исследований автора. **Третья глава** содержит описание методик эксперимента, физические и спектральные характеристики полученных соединений.

### 1. Синтез и модификация 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола

Известно, что 2-метил-2-этилиндолин (**2**), полученный внутримолекулярной гетероциклизацией *орто*-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина (**1**) нагреванием в полифосфорной кислоте (ПФК) (схема 1), обладает целым рядом ценных свойств. Это соединение является эффективным ингибитором окисления, имеет высокие рострегулирующие свойства, образует стабильные нитроксильные радикалы и др.

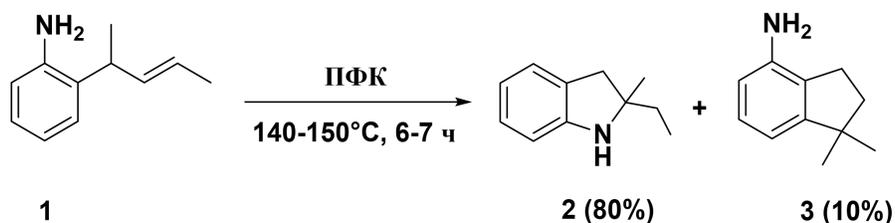


Схема 1

Учитывая вышесказанное, данная часть работы посвящена модификации 2-метил-2-этилиндолина с целью возможного усиления этих свойств. Химическая модификация указанного соединения осуществлялась по разным фрагментам молекулы (рисунок 1). Во-первых, получение новых продуктов с заместителями в бензольном кольце индолина **2**. Во-вторых, это реакции, направленные на модификацию индолинового ядра.

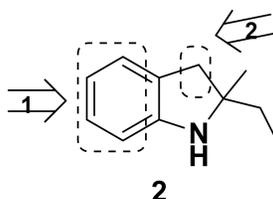


Рисунок 1 – Основные направления химических трансформаций 2-метил-2-этилиндолина.

### 1.1 Реакции модификации бензольного кольца 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1H-индола

Нитрование индолина **2** проводили по классической методике – действием 2 экв.  $\text{NaNO}_3$  в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$ . В этих условиях наблюдается образование 6-нитроиндолина **3a** и 1,6-динитроиндолина **3b** с выходами 48 и 14% соответственно. Увеличением количества  $\text{NaNO}_3$  до 3 экв., кроме продуктов **3a** и **3b**, удалось получить 4,6-динитроиндолин **3c** с выходом 19% (схема 2).

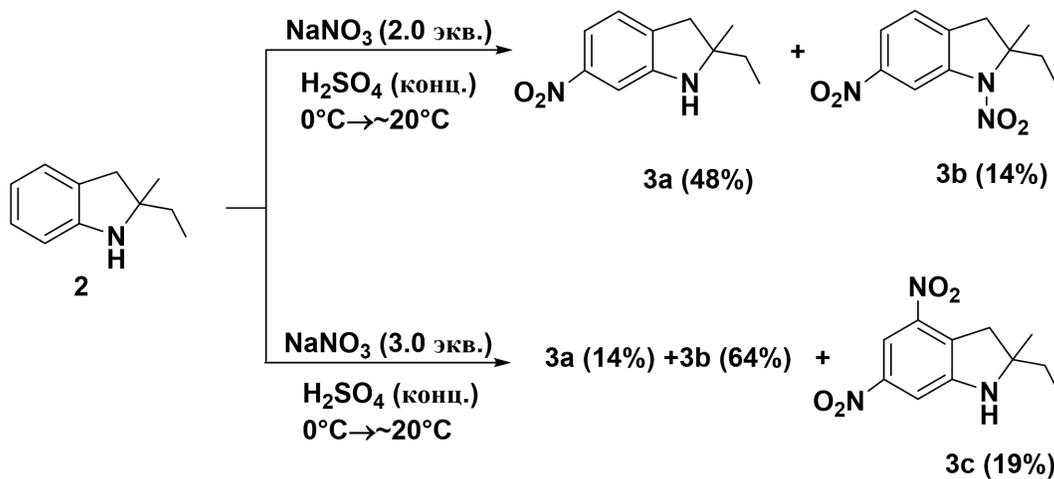


Схема 2

Для получения 5-нитроиндолина **6** нами был использован подход, представленный на схеме 3. Так, ацилирование исходного соединения **2** уксусным ангидридом в 1,2-дихлорэтане при комнатной температуре позволило получить N-ацетилиндолин **4**. Его взаимодействие с 2 экв.  $\text{NaNO}_3$  привело к соответствующему N-ацетил-5-нитроиндолину **5**, щелочной гидролиз N-ацетильной группы позволил получить целевое соединение **6** с выходом 85%.

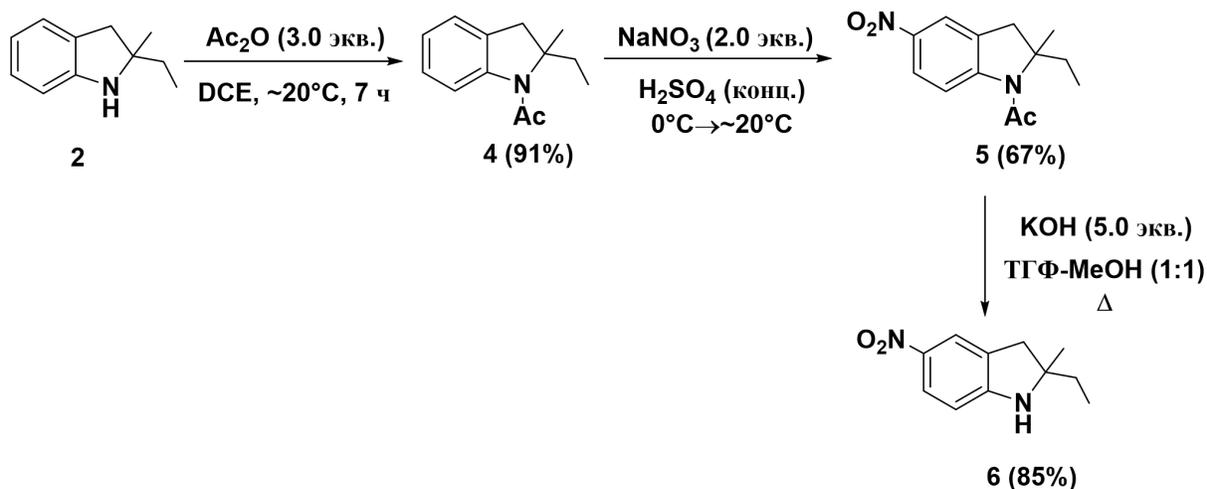


Схема 3

Амины **7** и **8** были получены восстановлением нитросоединений **3a** и **6** с высокими выходами в условиях, представленных на схеме 4.

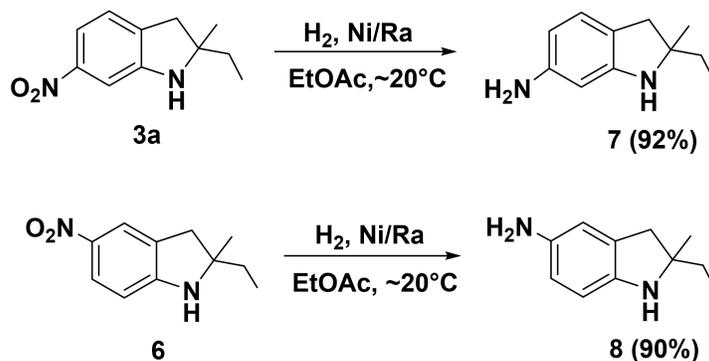


Схема 4

Далее для получения галогенпроизводных индолина **2** были реализованы два варианта синтеза. В первом случае был осуществлен региоселективный синтез окислительного галогенирования. Так, бромирование индолина **2** действием 1.5 экв.  $\text{KBr}$  в 50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  привело к смеси 5-бромпроизводного **9a** и 5,7-дибромпроизводного **9b** в соотношении 1:1 с общим выходом 90%. При увеличении количества  $\text{KBr}$  до 2.5 экв. образуется только 5,7-дибромзамещенный продукт **9b** с выходом 89%. Повышение температуры этой реакции до комнатной сопровождается образованием димера **10** с выходом 22%. Примечательно, что хлорирование индолина **2** в аналогичных условиях не привело к положительному результату. Эту реакцию удалось осуществить только при увеличении конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 80% и при трехкратном избытке  $\text{KCl}$ ,

причем хлорирование идет в положении 6 с образованием продукта **11** с выходом 57%. При увеличении количества KCl до 5 экв. удалось получить 4,6-дихлорпроизводное **12** с выходом 43% (схема 5).

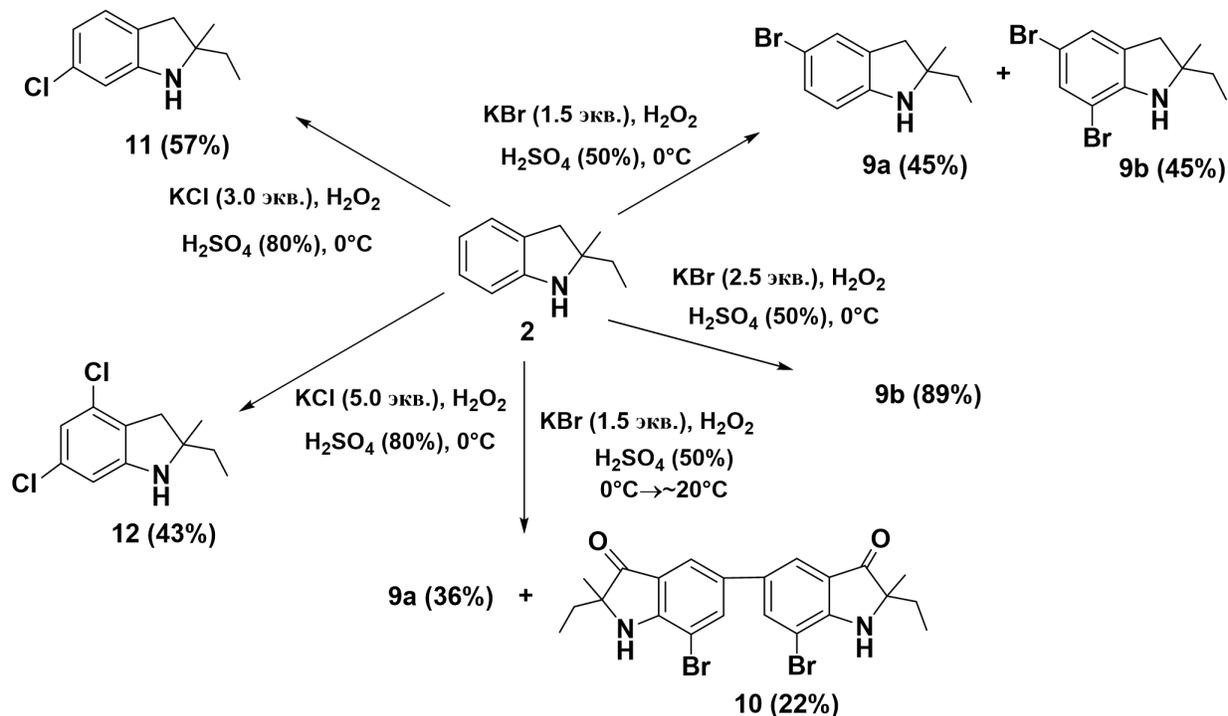


Схема 5

В ходе реализации второго варианта модификации нами было изучено радикальное бромирование и хлорирование индолина **2** *N*-галогенсукцинимидами. Реакция с эквимолярным количеством NBS в 1,4-диоксане протекает с образованием смеси бромпроизводных **9a** и **9b** в соотношении 1.5:1 с общим выходом 89%. При использовании 2 экв. NBS в тех же условиях получили дибромзамещенный продукт **9b** с выходом 72%. Хлорирование индолина **2** эквимолярным количеством NCS приводит к монохлорзамещенному продукту **13** с выходом 61%, при двукратном избытке NCS был выделен 5,7-дизамещенный продукт **14** с выходом 42% (схема 6).

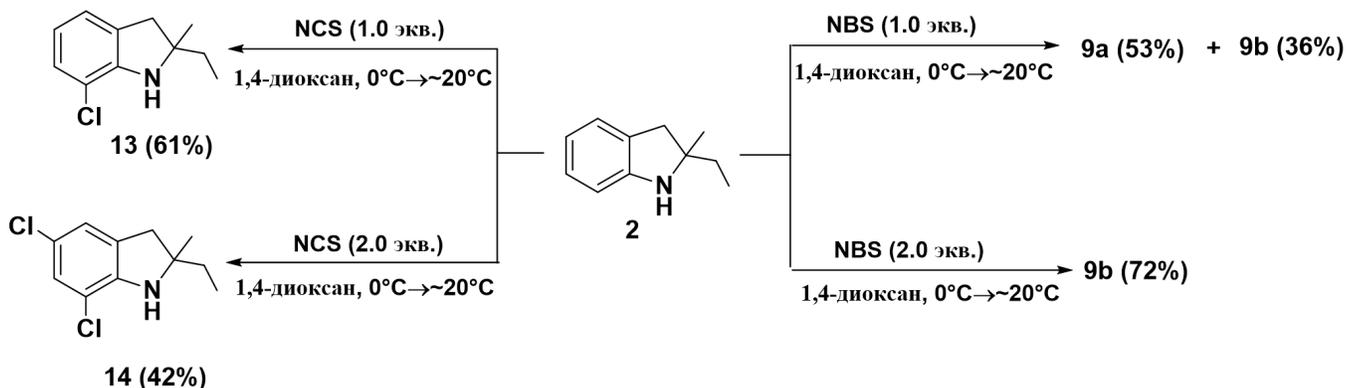


Схема 6

Нами также предложен синтетический подход к получению нового алкенилированного индолина. Установлено, что при нагревании индолина **2** и пиперилена в бензоле при 130 °С в присутствии каталитических количеств хлорида алюминия образуется 2-метил-2-этил-5,7-ди-(1-метилбут-2-ен-1-ил)-2,3-дигидро-1*H*-индол (**15**) с выходом 61% (схема 7).

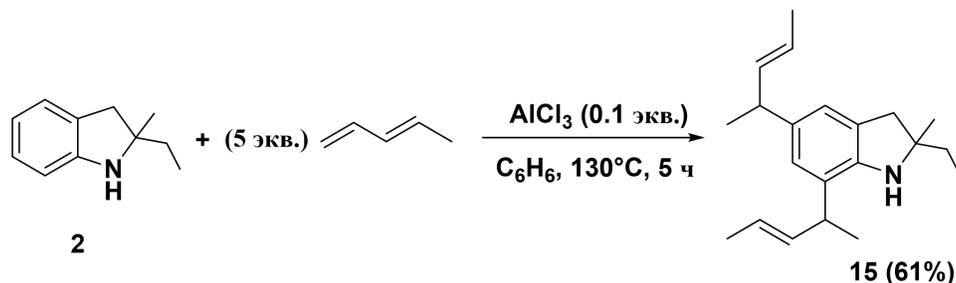


Схема 7

Таким образом, путем электрофильного нитрования, бромирования и хлорирования в серной кислоте, а также радикального бромирования и хлорирования молекулы 2-метил-2-этил-индолина (**2**) удалось получить 5-нитро-, 6-нитро-, 4,6-динитро-, 5-бром-, 5,7-дибром-, 6-хлор-, 4,6-дихлор-, 7-хлор-, 5,7-дихлорпроизводные соединения. Установлено, что состав продуктов реакции нитрования, бромирования, хлорирования индолина **2** зависит от соотношения исходного соединения и нитрующих, бромирующих и хлорирующих реагентов.

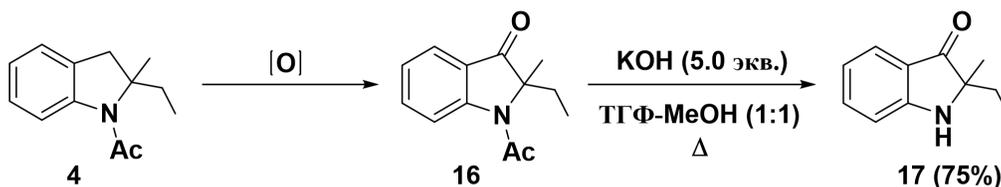
## 1.2 Реакции модификации индолинового ядра 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола

Согласно литературным данным, важное место в химии индола занимают оксииндолы. Среди соединений этого ряда найдено значительное количество биологически активных веществ и эффективных лекарственных препаратов, что, несомненно, стимулирует исследования, направленные на синтез индолин-3-она. Используя литературные данные по синтезу кетосоединений, была проведена оптимизация условий реакции для *N*-ацетилиндолина **4** (таблица 1).

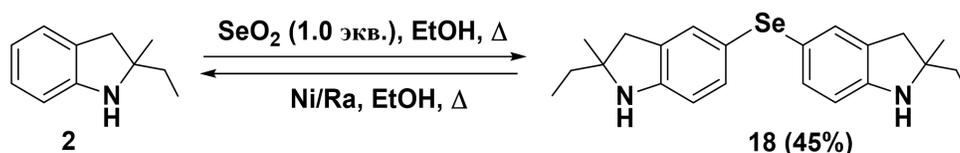
Таблица 1 – Оптимизация условий реакции *N*-ацетилиндолина **4** с хлорхроматом пиридиния (PCC), дихроматом пиридиния (PDC) и CrO<sub>3</sub>

№	Условия реакции			Время (часы)	Выход 16 (%)
	Реагент	Эквивалент	Растворитель		
1	PCC	1.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12	10
2	PCC	4	-	20	30
3	PCC	4	-	30	36
4	PDC	1.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12	21
5	PDC	4	-	20	33
6	PDC	4	-	30	45
7	CrO <sub>3</sub>	1	AcOH	8	85
8	CrO <sub>3</sub>	1	-	12	73

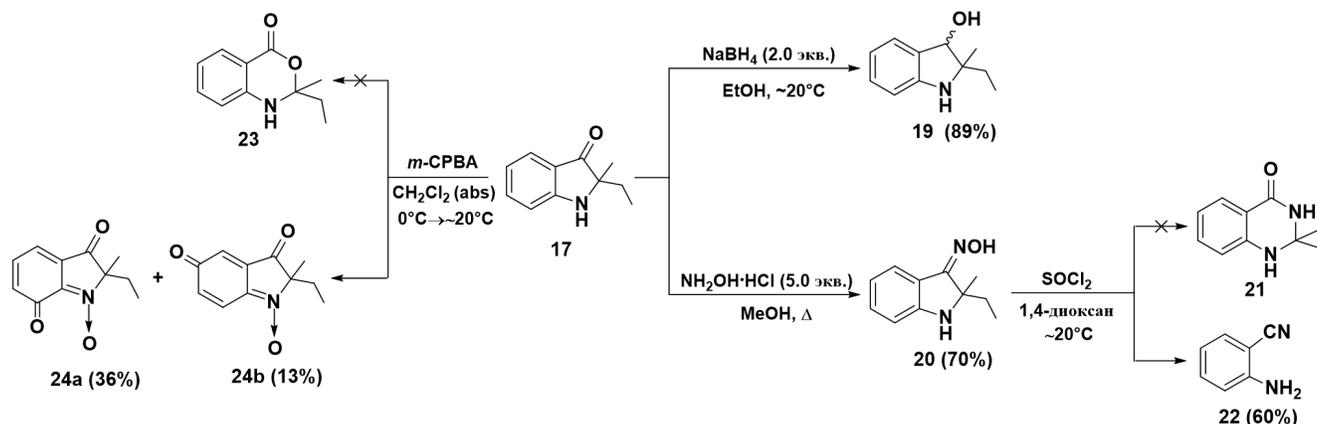
При использовании оптимальных условий (таблица 1, строка 7) был получен новый индолин-3-он **17** (схема 8).



При взаимодействии индолина **2** с  $\text{SeO}_2$  в этаноле при кипячении, вместо продукта аллильного окисления, образуется селен-содержащий продукт **18** с выходом 45% (схема 9). Следует отметить, что аналогичная реакция с N-ацетилиндолином **4** не протекает. Взаимодействие продукта **18** с никелем Ренея в кипящем этаноле приводит к отщеплению селена с образованием исходного индолина **2**.



Индолин-3-он **17** легко восстанавливается боргидридом натрия в этаноле при комнатной температуре до индолин-3-ола **19** с высоким выходом 89%. Для синтеза оксима **20** из гидрохлорида гидросиламина и кетопроизводного **17** оптимальным во всех отношениях оказалось проведение реакции в метаноле при 65 °С. В указанных условиях в течение 6 ч был получен индолин-3-имин **20** с выходом 70%. Под действием тионилхлорида оксим **20** претерпевает перегруппировку Бекмана второго рода с образованием нитрила **22**. При окислении соединения **17** с помощью реакции Байера-Виллигера в дихлорметане под действием *meta*-хлорнадбензойной кислоты были получены региоизомеры 2-метил-2-этил-2*H*-индол-3,7-дион-1-оксидов (**24a**, **24b**) с выходами 36 и 13% соответственно (схема 10).



Таким образом, разработан синтез индолин-3-она **17** путем окисления 2-метил-2-этилиндолина. Кроме того, на основе соединения **17** синтезированы индолин-3-ол **19** и индолин-3-имин **20**.

## 2. Взаимодействие N-тозил-орто-(цикло)алкениланилинов с тионилхлоридом

Согласно литературным данным, *орто*-алкениланилины широко используются в синтезе азотсодержащих гетероциклов, что связано с наличием в их структуре благоприятного расположения аминогруппы и *орто*-алкенильного фрагмента с реакционноспособной двойной связью. Необходимость поиска новых методов синтеза индольных структур на основе *орто*-алкениланилинов в мягких условиях с выходом на новые биологически активные соединения обуславливает актуальность работ данного раздела. С целью создания новых удобных способов синтеза производных индолов была исследована реакционная способность N-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с заместителями аллильного и винильного типа с  $\text{SOCl}_2$ . Продукты реакции N-толуолсульфонильных производных **25-29** с тионилхлоридом зависят от строения реагирующих аминов.

В реакциях соединений **25-27** с аллильным расположением двойной связи с  $\text{SOCl}_2$  в ДМСО при комнатной температуре образуются метилсульфанил(цикло)алкильные производные **30-32** с хорошими выходами от 75 до 85% соответственно (схема 11).

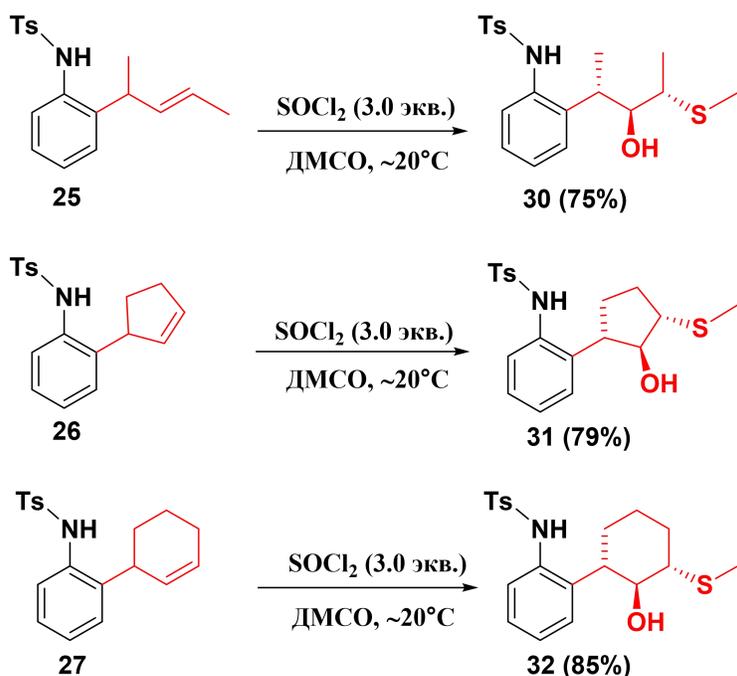
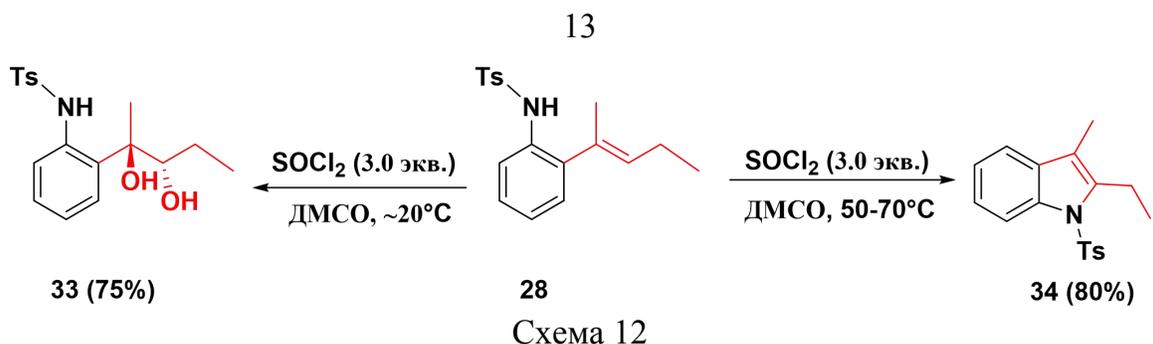
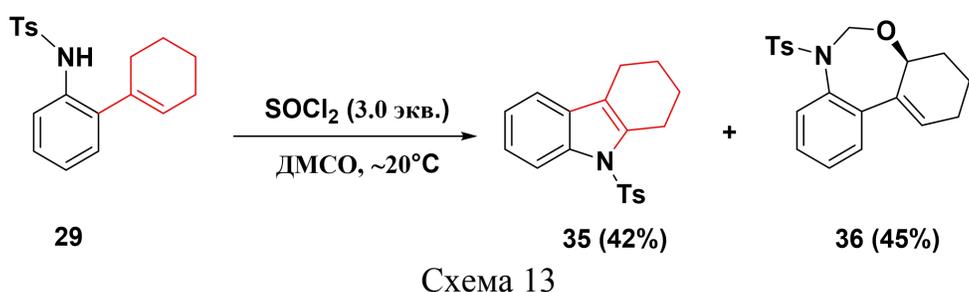


Схема 11

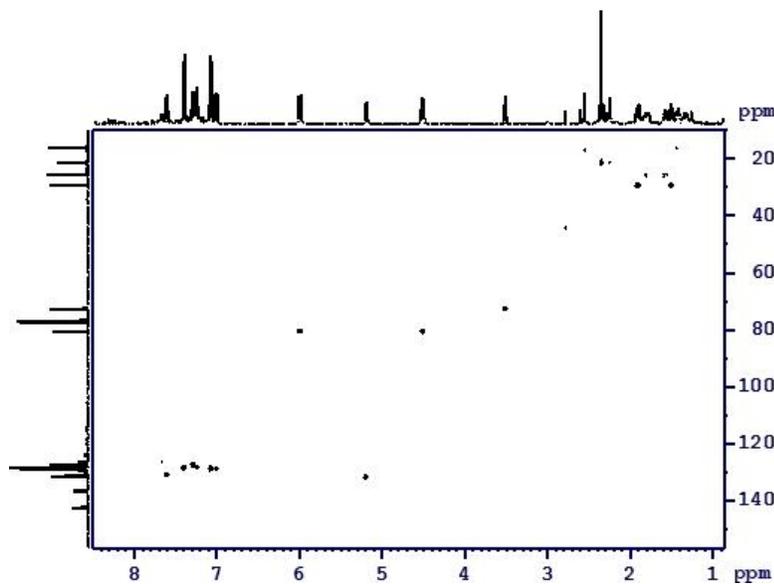
Взаимодействие N-тозил-*орто*-пентениланилина **28** с винильным расположением двойной связи с  $\text{SOCl}_2$  при тех же условиях, как уже было описано выше, привело к образованию диастереомерного диола **33** с выходом 75%. Повышение температуры реакции до  $50-70^\circ\text{C}$  ведет к ожидаемому индолу **34** с выходом 80% (схема 12).



Реакция N-(2-циклогекс-1-ен-1-илфенил)-4-метилбензолсульфонамида (**29**) с  $\text{SOCl}_2$  сопровождается циклизацией с образованием стабильного 9-[(4-метилфенил)сульфонил]-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола (**35**) и (4*aS*)-7-[(4-метилфенил)сульфонил]-2,3,4,4*a*,6,7-гексагидродibenзо[d,f][1,3]оксазепина (**36**) (схема 13).



В масс-спектре соединения **36** имеется молекулярный ион с  $m/z$  356.3, соответствующий  $M+H$ . В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре в сильном поле при 1.35-1.96 м.д. наблюдаются сигналы метиленовых протонов Н-9, Н-10 и Н-11. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре этим протонам соответствуют сигналы углеродов при 25.73, 16.07 и 29.26 м.д. соответственно.



Атом углерода С-12, связанный с кислородом, проявляется при 72.60 м.д., его протон при 3.50 м.д. в виде дублет-дублета по данным корреляционных спектров HSQC связан с метиленовым углеродом С-14 при 72.60 м.д. Анализ спектра HSQC показал, что протоны Н-14 коррелируют только с углеродами С-1 и С-12, что является доказательством образования оксоазепиновой структуры (рисунок 2).

Рисунок 2 – 2D ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) спектр продукта **36**.

На схеме 14 представлен предполагаемый механизм образования индола **34**. Вероятно, реакция протекает через взаимодействия N-толуолсульфонильного производного **28** с реакционноспособным соединением метионилхлоридом **B**, который получается через промежуточный сульфоний **A**. Далее электрофильное присоединение **B** к двойной связи образует трехчленный циклический катион сульфония **C**. Последующая 5-экзо-тетра-циклизация промежуточного продукта **C** приводит к образованию соединения **D**, который в результате отщепления протона преобразуется в индолин **E**. Далее элиминирование группы  $\text{-SMe}$  индолина **E** ведет к получению продукта **F**, и депротонирующая ароматизация завершает синтез целевого продукта **34**.

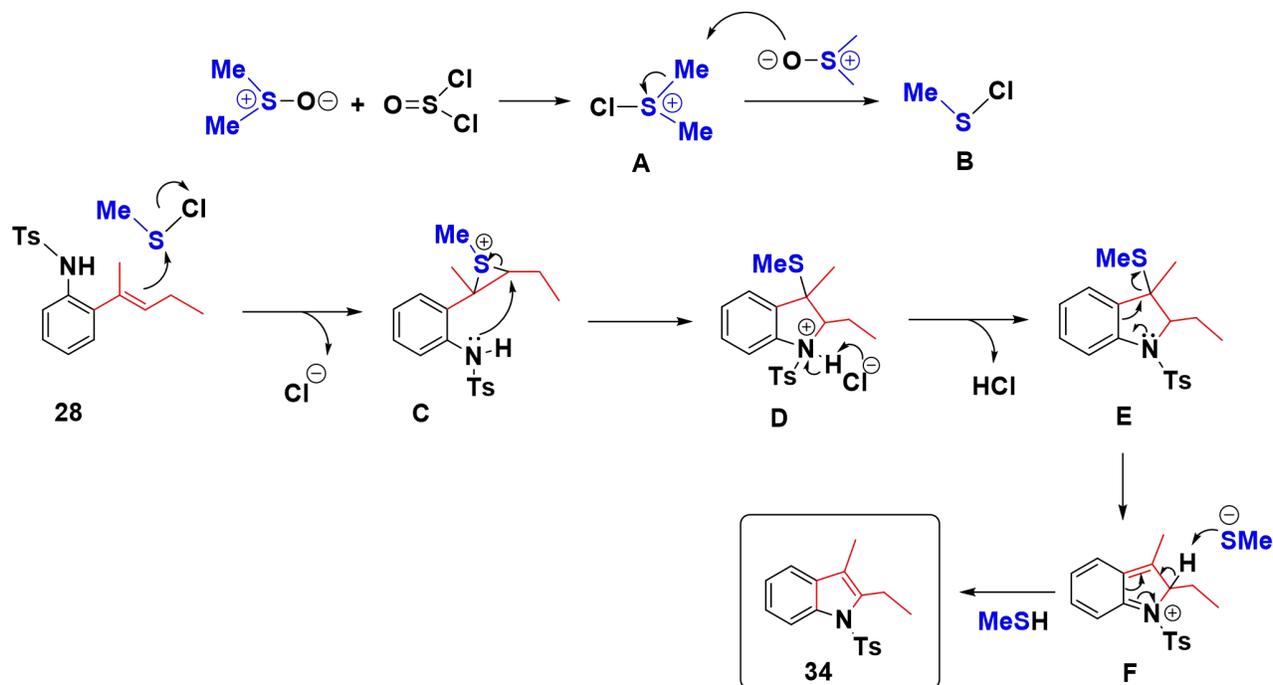


Схема 14

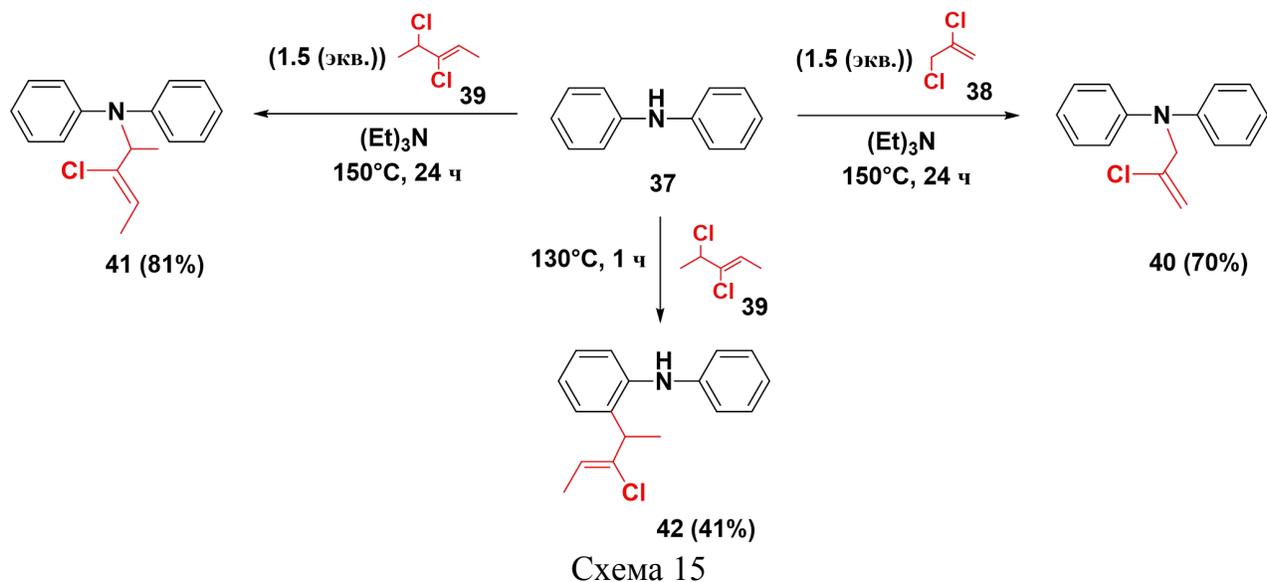
Таким образом, изучение реакции N-тозил-орто-(цикло)алкениланилинов с тионилхлоридом показало, что в зависимости от структуры исходных аминов и условий реакции могут быть получены продукты гетероциклизации (индол, карбазол и оксазепин) или метилсульфанил(цикло)алкильные производные.

### 3. Синтез производных 1-фенил-1H-индолов

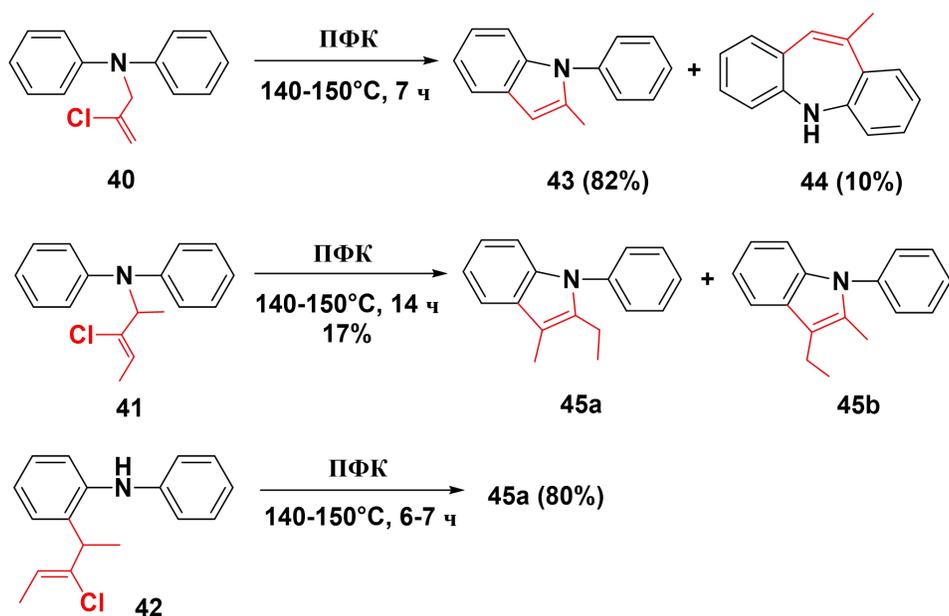
В последнее время полииндолы (ПИ) привлекают все возрастающее внимание химиков за счет своих фотофизических, электронных и термических свойств, что наглядно демонстрирует быстрый рост числа публикаций, посвященных их получению и потенциальному применению. Именно поэтому создание новых высокоэффективных способов синтеза этих соединений является актуальным и востребованным.

На первом этапе работы нами была поставлена задача разработать эффективный подход к ПИ на модельных реакциях.

Для оптимизации условий реакции в качестве модельных субстратов были выбраны производные дифениламина **40-42**, полученные из дифениламина **37** и легкодоступных аллилгалогенидов **38** и **39** (схема 15).



Синтезированные производные N-фениланилина **40-42** являются перспективными кандидатами для дальнейшей циклизации молекулы и получения индолов. Так, реакция соединения **40** с ПФК приводит к индолу **43** с выходом 82% за 7 ч при 140-150 °С, также из реакционной смеси был выделен неожиданный продукт – 10-метил-5*H*-добензо[*b,f*]азепин (**44**) с выходом 10%. Оптимизированные условия были применены к соединению **42** для получения соответствующего индола **45a**. Циклизация субстрата **41** оказалась проблематичной, индол **45a,b** был выделен в виде хроматографически неразделимых изомеров с общим выходом 17% (схема 16).



На схеме 17 представлен предполагаемый механизм образования соединений **43**, **44** и **45a,b**. В *N*-(2-хлоралкенил)-*N*-фениланилинах **40** и **41** наблюдается реализация двух направлений циклизации. Взаимодействие соединения **40** с ПФК приводит к образованию индола **43** (путь А) и азепина **44** (путь Б). Соединение **41** аналогично вступает в реакцию с ПФК с образованием смеси двух изомеров **45a** (путь А) и **45b** (путь Б).

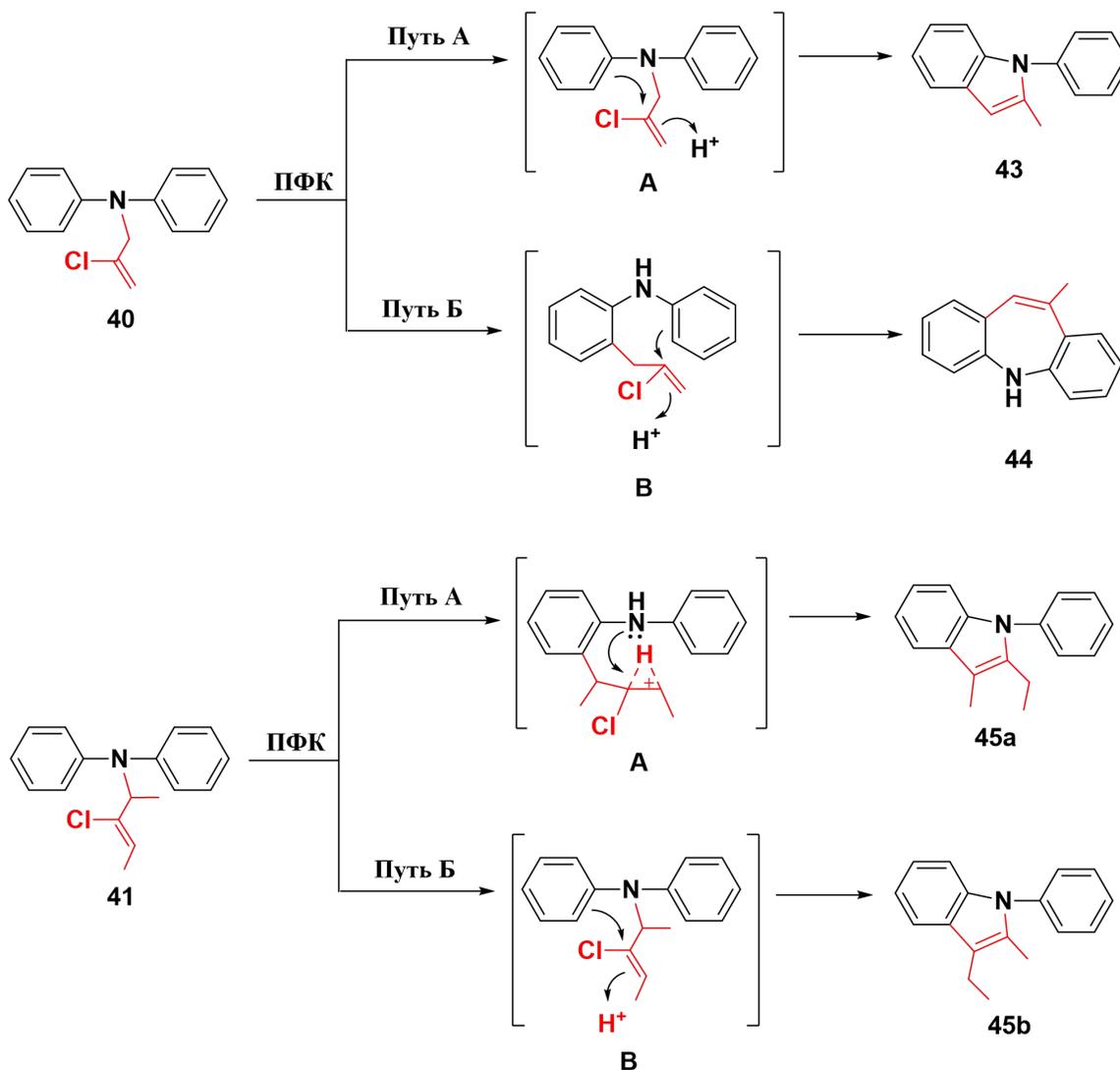


Схема 17

Применение ПФК в реакциях гетероциклизации с *N*-алкенилдифениламинами оказалось неэффективным: конверсия исходного соединения **41** в продукт **45** не превышала 20%, по данным ГЖХ анализа, даже в результате очень длительного нагревания.

С целью увеличения выхода индолов **43** и **45a** нами были использованы мягкие кислоты Льюиса –  $BF_3 \cdot Et_2O$  и  $BF_3 \cdot MeOH$ . Мы обнаружили, что при нагревании  $BF_3 \cdot Et_2O$  с *N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)анилином (**46**) при 145-150 °С вместо целевого 2-метил-1*H*-индола (**49**) были получены продукты перегруппировки **47** и **48**. В то же

время при использовании  $\text{BF}_3\text{-MeOH}$  с соединением **46** с высоким выходом образуется целевой индол **49** (схема 18).

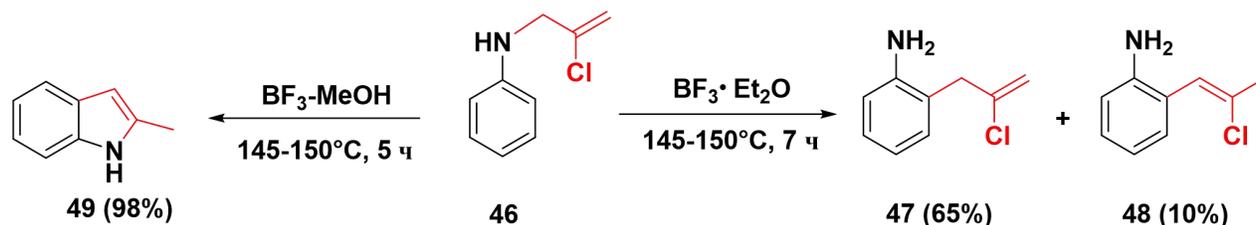


Схема 18

Разработанный метод был распространен на соединения **40**, **41**, и соответствующие индолы **43** и **45a** были выделены с выходами 90% и 50% соответственно (схема 19). При обработке соединения **42**  $\text{BF}_3\text{-MeOH}$  соединение **45a** образуется с выходом 90%.

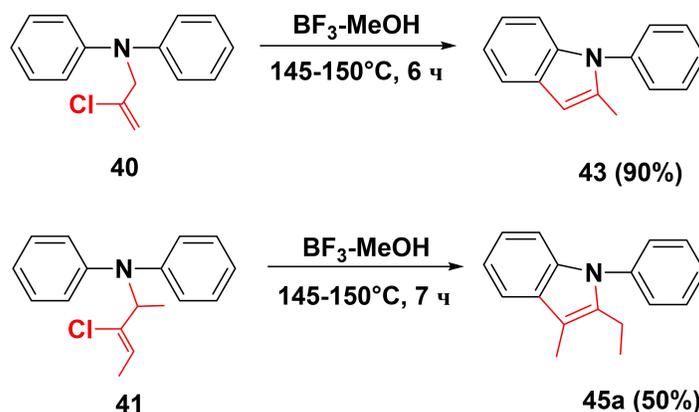


Схема 19

Таким образом, для оптимизации условий реакций образования индольных производных был проведен ряд экспериментов путем нагревания соединений **40-42** в присутствии различных катализаторов. Далее представлялось целесообразным исследовать превращения подобного рода для замещенных полианилинов (ПАНИ) с дальнейшим выходом на их основе на полииндолы.

#### 4. Синтез и свойства нового поли(2-этил-3-метилиндола)

Начальной целью работы было получение полиалкениланилинов **53-55** методом окислительной полимеризации. Химический синтез ПАНИ проводили путем смешения раствора  $\text{HCl}$  и производных анилинов **50-52** с последующим добавлением окислителя (персульфат аммония). Выход полимеров **53-55** составил 50-89% (схема 20).

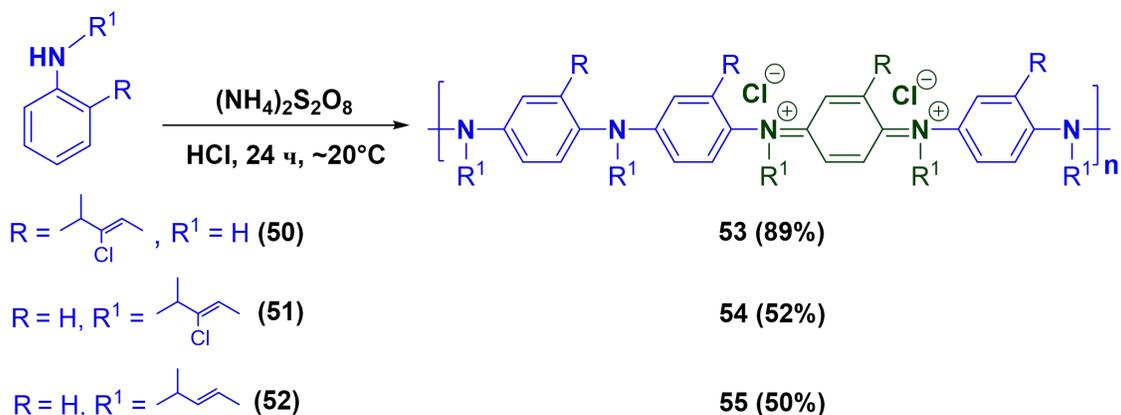


Схема 20

На следующем этапе работы было реализовано превращение поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] (**53**) в поли(2-этил-3-метилиндол) (**56**) под действием ПФК при 140-150 °С, как уже было выше описано в рамках работы (схема 21).

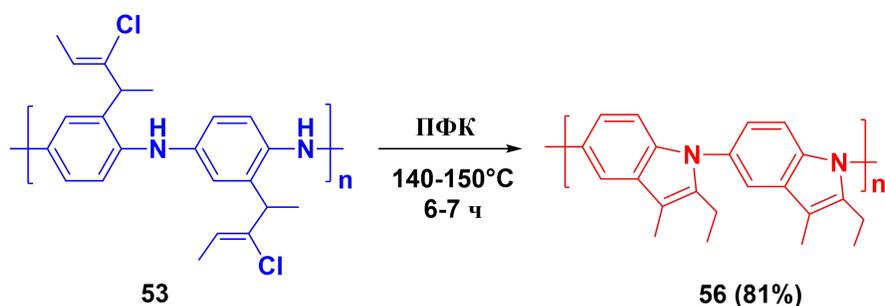


Схема 21

Для подтверждения строения полученного полииндола **56** были зарегистрированы спектры ЯМР. Так, фрагмент 2D-спектра  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC модельного индола **45a** в  $\text{CDCl}_3$  и полииндола **56** в  $\text{DMSO-d}_6$  представлен на рисунке 3. Показано, что значения характерных сигналов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  у индола **45a** и у полииндола **56** схожи и регистрируются в одинаковых областях.

Так, сигнал протонов метила Н-2' полимера **56** проявляется при 0.95-1.30 м.д., метиленовые протоны Н-1' – при 2.52-2.75 м.д., протоны метила Н-1'' – при 1.99-2.21 м.д., а ароматические протоны детектируются в области 6.28-8.13 м.д. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  атом углерода С-1'' проявляется при 8.37 м.д., С-2' – при 14.67 м.д., С-1' – при 19.31 м.д., а углероды двойной связи и ароматические – при 104.21-143.70 м.д.

Можно утверждать, что результаты модельной реакции и ее спектральные характеристики могут быть применимы при сравнительной идентификации полииндола.

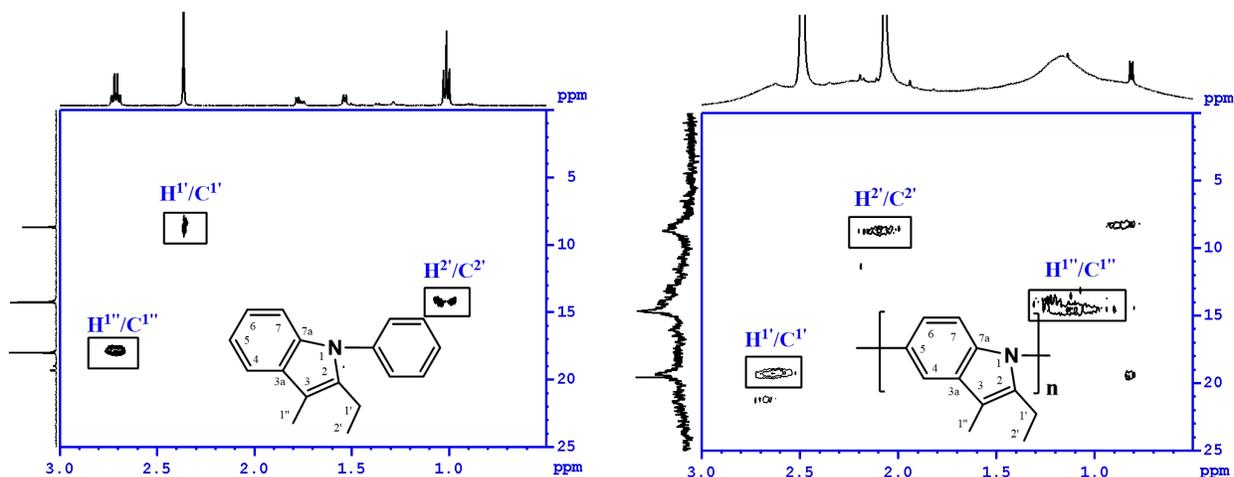


Рисунок 3 – Фрагмент 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC-спектра **45a** (в  $\text{CDCl}_3$ ) и **56** (в  $\text{DMSO-d}_6$ ).

В УФ-спектрах раствора исходного полимера **53** в ДМСО наблюдаются два максимума поглощения при 293 нм и 523 нм. В то время как в спектрах полииндола **56** наблюдается один максимум поглощения в области 269 нм. Кроме того, модельное соединение **45a** также обладает поглощением в области 270 нм (рисунок 4а). В спектрах флуоресценции разбавленных растворов соединений **53** и **56** в ДМСО наблюдаются пики эмиссии в области 500–520 нм. Для полииндола **56** наблюдается красное смещение на 16 нм и значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции относительно полиалкениланилина **53** (рисунок 4б).

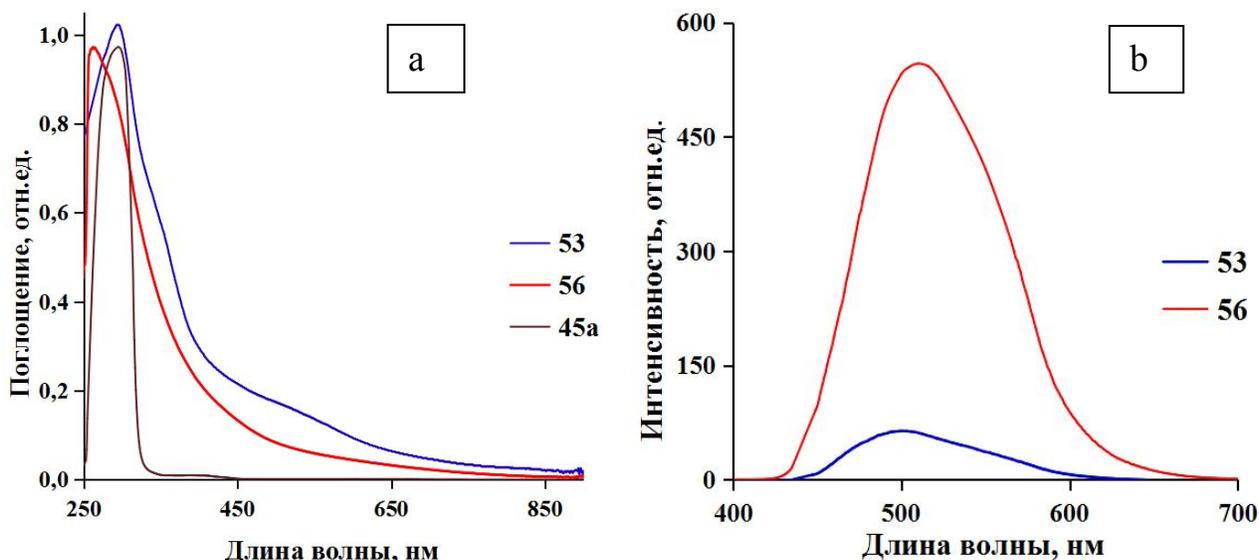


Рисунок 4 – а) УФ-спектры и б) спектры флуоресценции синтезированных полимеров **53** и **56** ( $10^{-2}$  г/л) в растворе ДМСО.

Морфология полимеров **53** и **56** изучалась с помощью растрового электронного микроскопа. Результаты представлены на рисунке 5. Морфология полиалкениланилина **53** представляет собой иерархическую неоднородную структуру, частицы которой обладают разными размерами и формой, что характерно для производных ПАНИ с

галогенсодержащими заместителями. Полииндол **56** демонстрирует мелкопористую структуру, напоминающая форму «губки».

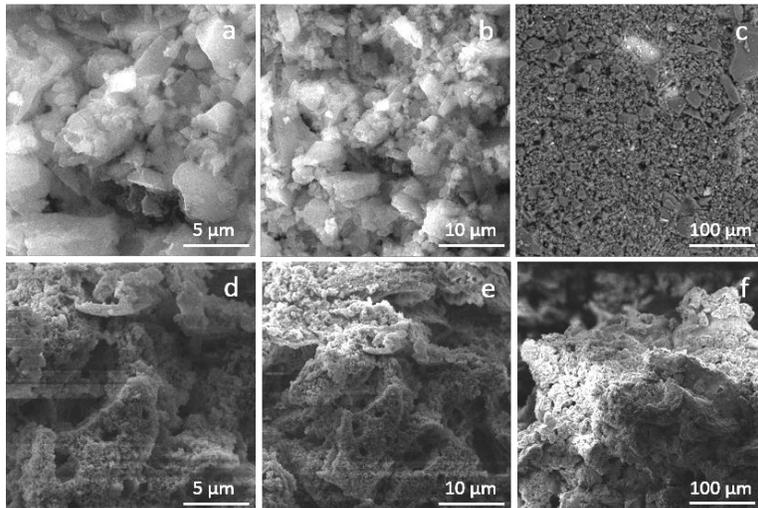


Рисунок 5 – СЭМ изображения соединений **53** (a,b,c) и **56** (d,e,f).

Таким образом, впервые было показано полимераналогичное превращение полиалкениланилина **53** с образованием нового полииндола **56** с содержанием 1,5-присоединенных мономерных звеньев и изучены физико-химические свойства полученных полимеров.

## 5. Практическое применение полученных соединений

В данном разделе представлены результаты испытаний синтезированных нами соединений, которые были направлены на исследование антибактериальной, антикоррозионной, антиоксидантной и рострегулирующей активности, а также в качестве резистивных датчиков влажности.

**Антибактериальная активность<sup>1</sup>.** Изучена антибактериальная активность синтезированных соединений **2, 3a, 6, 7, 8, 9a, 9b, 11, 12, 13, 14, 17, 19, 20, 53, 54** и **55**. Тесты проводились в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* и грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aureofaciens*. Обобщая полученные результаты, можно сказать, что среди синтезированных нами веществ, выявлены соединения-хиты, показавшие наилучшие результаты антибактериальной активности. Производные ПАНИ **54** и **55** оказали не только бактерицидное, но и бактериостатическое действие в отношении тест-микроорганизмов.

**Антикоррозионная активность.** По результатам исследований антикоррозионной активности ряда синтезированных веществ соединение **15** обладает наиболее высокой защитной способностью и может рассматриваться как перспективная добавка к ингибиторам коррозии.

<sup>1</sup>Выражаю признательность к.т.н. Василовой Л.Я. (УГНТУ) за помощь в исследовании антибактериальной активности синтезированных нами соединений.

**Антиоксидантная активность<sup>2</sup>.** Антиоксидантные свойства соединений **2**, **3a**, **7**, **9a**, **9b**, и **15** изучали на модельной реакции инициированного радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в кинетическом режиме при температуре 75 °С в присутствии классического инициатора окисления – азодиизобутиронитрила. Так, наибольшей эффективностью обладает соединение **3a**, для которого константа скорости ингибирования составляет  $(24.10 \pm 1.81) \cdot 10^{-3}$  л/моль·с.

**Рострегулирующая активность<sup>3</sup>.** Оценку рострегулирующей активности соединений **2**, **3a** и **7** проводили на растениях яровой пшеницы сорта Ватан. Степень стимулирования роста и массы проростков определяли в процентах по отношению к контролю. Лучшее стимулирующее действие показало соединение **3a**.

**Применение полученных соединений в качестве резистивных датчиков влажности.** В проведенном исследовании рассматриваются тонкие пленки полимеров **53** и **56** в качестве чувствительного элемента для создания датчиков влажности в виде тонкопленочных резисторов. Для получения полимерных пленок применялось центрифугирование из растворов. В работе исследованы зависимости тока, протекающего через датчик влажности на основе тонких пленок – полимеров **53** и **56** от относительной влажности воздуха и проведена оценка бысродействия этих структур.

На рисунке 6 видно, что с ростом влажности окружающей среды величина тока, протекающего через пленку растет, т.е. увеличивается электропроводность образцов. Полииндол **56** демонстрирует большую активность к изменению влажности относительно производного ПАНИ **53**. Предположительно, изменение электропроводности может быть связано с процессом протонирования полимерной цепи, что приводит к росту электропроводности исследуемых образцов.

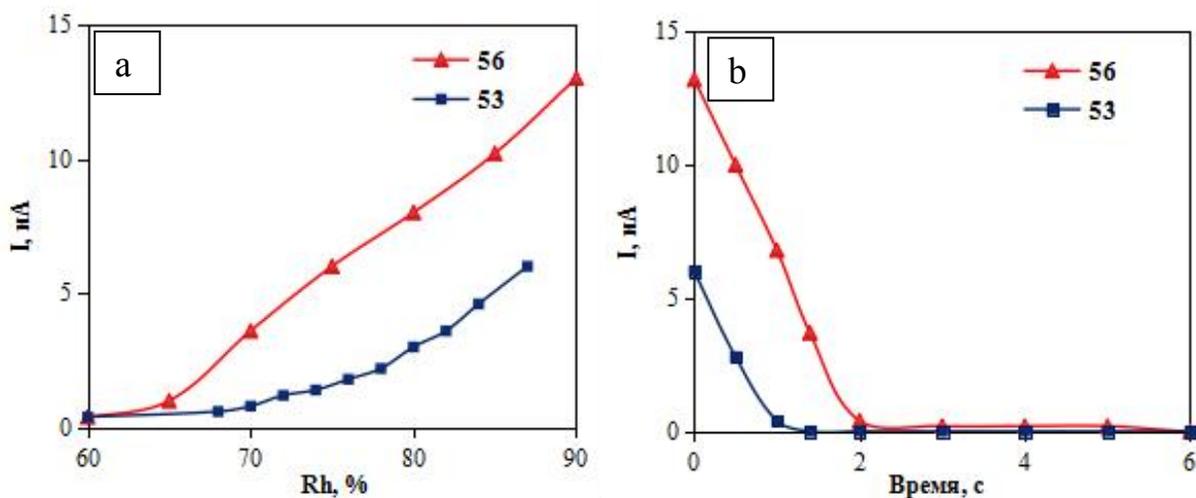


Рисунок 6 – Зависимость тока от относительной влажности воздуха для резистивных датчиков на основе полимеров **53** и **56**.

<sup>2</sup>Выражаю признательность к.х.н. Гарифуллиной Г.Г. (БашГУ) за помощь в исследовании антиоксидантной активности синтезированных нами соединений.

<sup>3</sup>Выражаю признательность к.с.-х.н. Аюпову Д.С. (БашГАУ) за помощь в исследовании рострегулирующей активности полученных производных индолина.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы получены новые производные пространственно-затрудненного 2-метил-2-этилиндолина с использованием реакций электрофильного и радикального замещения в ароматическом ядре и окисления индольного кольца. Исследована реакция *орто*-(цикло)алкениланилинов с аллильным и винильным расположением двойной связи с хлористым тионилем. Установлено, что взаимодействие *N*-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с винильным расположением двойных связей с тионил хлористым приводит к образованию индольных гетероциклов. Реакция указанных соединений с аллильным расположением двойных связей в этих условиях дает продукты линейного строения – метилсульфанил(цикло)алкильные производные.

Предложен эффективный способ получения соединений ряда индола из *N*-(2-хлорпроп-2-енил)- и *N*-(2-хлор-1-метилбут-2-енил)-*N*-фениланилина, а также *орто*-(циклогексен-1-ил)- и *орто*-(1-метилбутен-1-ил)анилина. Предложен практичный синтез базового соединения для полимераналогичных превращений с получением новых производных ряда полианилина – поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина], растворимого в органических растворителях. На его основе впервые разработан новый эффективный метод получения поли(2-этил-3-метилиндола). В ряду синтезированных производных индолина выявлены соединения, обладающие выраженной антиоксидантной, антибактериальной, рострегулирующей и антикоррозионной активностью. Установлена перспективность полученных образцов производных полианилина и полииндола для создания химических датчиков влажности в виде тонкопленочных резисторов.

## ВЫВОДЫ

1. На основе реакций циклизации *N*- и *орто*-(цикло)алкениланилинов и химической модификации пространственно-затрудненного 2-этил-2-метил-2,3-дигидро-1*H*-индола получен ряд индольных производных с различной функциональной активностью. Окислительной полимеризацией указанных алкениланилинов синтезированы новые полианилины. Внутримолекулярная циклизация поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] приводит к полииндольным соединениям.

2. Синтезированы новые нитро-, amino- и галоидпроизводные 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола его нитрованием, окислительным и радикальным галогенированием. Установлено, что в зависимости от способа галогенирования могут быть получены 6- или 7-галогензамещенные индолины. Предложен эффективный способ получения 2-метил-2-этил-1,2-дигидро-3*H*-индол-3-она реакцией окисления *N*-ацетил-2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола с хромсодержащими реагентами с высоким выходом (до 85%).

3. Установлено, что взаимодействие *N*-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с винильным расположением двойных связей с тионил хлористым приводит к образованию индольных гетероциклов – 2-этил-3-метил-1-[(4-метилфенил)сульфонил]-1*H*-индола, 9-[(4-метилфенил)сульфонил]-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола и

(4a*S*)-7-[(4-метилфенил)сульфонил]-2,3,4,а,6,7-гексагидродибензо[d,f][1,3]оксазепина. Реакция *N*-тозил-*орто*-(цикло)алкениланилинов с аллильным расположением двойных связей в этих условиях приводит исключительно к метилсульфанил(цикло)алкильным производным.

4. При взаимодействии *N*-(2-хлорпроп-2-ен-1-ил)-*N*-фениланилина, *N*-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)-*N*-фениланилина и *орто*-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)-*N*-фениланилина с полифосфорной кислотой или  $\text{BF}_3\text{-MeOH}$  образуются соответствующие индолы. Предложен механизм образования указанных продуктов.

5. Методом окислительной полимеризации *N*- и *орто*-алкениланилинов в мягких условиях ( $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\sim 20^\circ\text{C}$ , 24 ч) впервые получены новые производные полианилина – поли[*N*-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин], поли[*N*-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] и поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] с выходами 50-89%.

6. Разработан новый эффективный метод получения поли(2-этил-3-метилиндола), содержащий 1,5-присоединенные мономерные звенья, реакцией внутримолекулярной гетероциклизации поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина]. Выход целевого полииндола составляет 81%. Изучены физико-химические свойства полученных полимеров.

7. Найдены соединения-хиты, обладающие антиоксидантной, антибактериальной, рострегулирующей и другими свойствами.

#### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Гарифуллина, Г.Г. Реакционная способность новых ароматических аминов в качестве ингибиторов окисления 1,4-диоксана / Г.Г. Гарифуллина, **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, Р.Н. Насретдинова, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 4. – С. 1042-1050.

2. Салихов, Ш.М. Синтез нитро-, amino-, и галогенпроизводных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола / Ш.М. Салихов, **Л.Р. Латыпова**, А.Г. Мустафин, Д.С. Аюпов, Л.Я. Василова, В.В. Зорин, И.Б. Абдрахманов // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55. – № 10. – С. 1592-1600.

3. Mustafin, A.G. Synthesis and Physicochemical Properties of Poly(2-ethyl-3-methylindole) / A.G. Mustafin, **L.R. Latypova**, A.N. Andriianova, S.M. Salikhov, A.F. Sattarova, I.N. Mullagaliev, R.B. Salikhov, I.B. Abdrakhmanov // Macromolecules. – 2020. – V. 53. – № 18. – P. 8050-8059.

4. **Latypova, L.R.** Synthesis and physicochemical properties of poly[2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl)aniline] obtained with various dopants / **L.R. Latypova**, A.N. Andriianova, S.M. Salikhov, I.N. Mullagaliev, R.B. Salikhov, I.B. Abdrakhmanov, A.G. Mustafin // Polymer International. – 2020. – V. 69. – № 9. – P. 804-812.

5. **Латыпова, Л.Р.** Превращения 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола по положению  $\text{C}^3$  / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56. – № 1. – С. 97-102.

6. **Латыпова, Л.Р.** Эффективный метод синтеза поли(2-этил-3-метилиндола) / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, А.Г. Мустафин // Журнал органической химии. – 2021. – Т. 57. – № 7. – С. 1031-1035.

7. Andriianova, A.N. Antibacterial properties of polyaniline derivatives / A.N. Andriianova, **L.R. Latypova**, L.Y. Vasilova, S.V. Kiseleva, V.V. Zorin, I.B. Abdrakhmanov, A.G. Mustafin // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – V. 138. – № 47. – P. 51397.

8. Хуснитдинов, Р.Н. Прогноз и синтез соединений в ряду 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола с выраженной антикоррозийной активностью / Р.Н. Хуснитдинов, С.Л. Хурсан, **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, Р.Р. Гатауллин, Р.М. Султанов, И.В. Озден // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28. – № 3. – С. 33-36.

9. Salikhov, R.B. Photoconductivity of Thin Films Obtained from a New Type of Polyindole / R.B. Salikhov, A.G. Mustafin, I.N. Mullagaliev, T.R. Salikhov, A.N. Andriianova, **L.R. Latypova**, I.F. Sharafullin // Materials. – 2022. – V. 15. – № 1. – P. 228.

10. Патент Российской Федерации 2627836, МПК C23F11/14. Способ защиты стали от коррозии в минерализованных водно-нефтяных средах, содержащих сероводород / Р.Р. Зарипов, **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, Н.М. Губайдуллин, Р.Н. Хуснитдинов, Р.А. Хуснутдинов, Р.Р. Зубаиров, И.Б. Абдрахманов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Башкирский государственный аграрный университет. – №20161450092017; заявлен. 16.11.2016; опублик. 11.08.2017, Бюл. №23. – 7 с.

11. Патент Российской Федерации 2633681, МПК C23F11/14. Способ защиты стали от сероводородной коррозии / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, Р.А. Хуснутдинов, Р.Н. Хуснитдинов, И.Б. Абдрахманов; заявитель и патентообладатель ФГБУН УФИХ РАН. – №2016143815; заявлен. 08.11.2016; опублик. 16.10.2017, Бюл. №29. – 6 с.

12. Патент Российской Федерации 2749958, МПК C23F11/14. Способ защиты стали от коррозии в минерализованных водно-нефтяных средах, содержащих сероводород / **Л.Р. Латыпова**, А.Н. Андриянова, Ш.М. Салихов, Р.Н. Хуснитдинов, Р.А. Хуснутдинов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов; заявитель и патентообладатель ФГБУН УФИХ РАН. – №2019135149; заявлен. 31.10.2019; опублик. 21.06.2021, Бюл. №18. – 7 с.

13. Красько С.А. Прогресс химии пиперилена / С.А. Красько, **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, С.С. Злотский, И.Б. Абдрахманов. – Уфа:Издательство «Нефтегазовое дело», 2017. – 83-103 с.

14. **Латыпова, Л.Р.** Синтез новых нитро- и бромпроизводных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, И.Б. Абдрахманов, Р.Н. Хуснитдинов, А.Г. Мустафин // XX Молодежная школа-конференция по органической химии. Казань, 2017. – С. 48.

15. **Латыпова, Л.Р.** Синтез новых производных индолинов и исследование их антикоррозионных свойств / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, Э.Р. Латыпова, Р.Н. Хуснитдинов, И.Б. Абдрахманов // Всероссийская конференция молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 156.

16. Красько, С.А. Синтез биологически активных гетероциклических соединений на основе орто-алкенилариламинов / С.А. Красько, **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, С.С. Злотский, И.Б. Абдрахманов // Всероссийская конференция молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 165.

17. Куракбаева, А.Д. Влияние производных индолинов на окисление 1,4-диоксана / А.Д. Куракбаева, **Л.Р. Латыпова**, Г.Г. Гарифуллина // Всероссийская конференция

молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 186.

18. Петрова, А.В. Синергический эффект ингибирующей композиции «Производные индолина и мочевины» / А.В. Петрова, **Л.Р. Латыпова**, Г.Г. Гарифуллина // III Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 254-255.

19. **Латыпова, Л.Р.** Нитро- и аминопроизводные 2-этил-2-метил-2,3-дигидро-1*H*-индола / **Л.Р. Латыпова**, Л.Р. Махмутова, Ш.М. Салихов, Э.Р. Латыпова, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // II Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2017. – С. 72.

20. **Латыпова, Л.Р.** Синтез новых хлорпроизводных 2-этил-2-метил-2,3-дигидро-1*H*-индола / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // IV Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2018. – С. 167.

21. **Латыпова, Л.Р.** Функционализация 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола по положению С-3 / **Л.Р. Латыпова**, Ш.М. Салихов, Э.Р. Латыпова, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // III Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2018. – С. 58-59.

22. **Латыпова, Л.Р.** Превращение 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола по положению С-3 / **Л.Р. Латыпова**, Э.Р. Латыпова, Ш.М. Салихов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // XIII Всероссийская интернет-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2019. – С. 73-74.

23. **Латыпова, Л.Р.** Химические сенсоры на основе тонких пленок поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] / **Л.Р. Латыпова**, А.Н. Андриянова, А.Г. Мустафин // VI Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. тезисов докладов. Москва, 2020. – С. 313-314.

24. Андриянова, А.Н. Влияние условий синтеза на морфологию нового производного полианилина / А.Н. Андриянова, **Л.Р. Латыпова**, А.А. Мубаряков, А.Г. Мустафин // XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»: сб. тезисов докладов. Томск, 2020. – С. 555-556.

25. **Латыпова, Л.Р.** Синтез растворимого поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] / **Л.Р. Латыпова**, А.Н. Андриянова, Э.Р. Латыпова, А.А. Мубаряков, А.Г. Мустафин // V Всероссийская научно-практическая молодежная конференция с международным участием «Современные технологии композиционных материалов»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2020. – С. 150-153.

26. Усманова, Г.С. Антибактериальные свойства полианилина и его производных / Г.С. Усманова, **Л.Р. Латыпова**, А.Н. Андриянова, А.Г. Мустафин // IX международная конференция «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» «Polymer material contest – 2021»: сб. тезисов докладов. Воронеж, 2021. – С. 80-83.

27. **Latypova, L.R.** Polumer analogous transformations of new soluble high-molecular derivatives of polyanilines / **L.R. Latypova**, G.S. Usmanova, A.G. Mustafin // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2021». Saint Petersburg, 2021. – P. 730.

28. **Латыпова, Л.Р.** Новый удобный метод получения поли(2-этил-3-метилендола) / **Л.Р. Латыпова**, А.А. Мубаряков, Г.С. Усманова, А.Г. Мустафин // VI Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки»: сб. тезисов докладов. Уфа, 2021. – С. 86-87.