

УДК 547.748.3

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИ(2-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИНДОЛА)

© 2021 г. Л. Р. Латыпова*, Ш. М. Салихов, А. Г. Мустафин

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,
Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 71
*e-mail: Lesa06091991@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.
После доработки 10.03.2021 г.
Принята к публикации 12.03.2021 г.

Поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] при нагревании в полифосфорной кислоте подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием неопisanного ранее полимера индольного ряда поли(2-этил-3-метилиндола) с 1,5-присоединением мономерных звеньев.

Ключевые слова: поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин], полифосфорная кислота, внутримолекулярная циклизация, полииндол

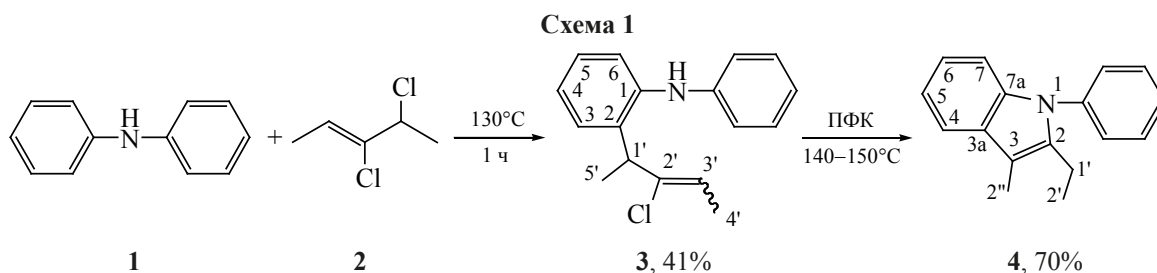
DOI: 10.31857/S0514749221070144

Разработка препаративных способов осуществления ароматической амино-перегруппировки Кляйзена позволила ввести в синтетическую практику широкий набор разнообразных *орто*-алкенилированных ариламинов. Эти соединения – удобные реагенты для получения азотсодержащих гетероциклических соединений, обладающих высокой биологической активностью [1–3]. В настоящее время *орто*-алкениланилины используются для получения замещенных полианилинов (ПАНИ). ПАНИ обладает уникальным комплексом свойств: окислительно-восстановительной активностью, электронной и ионной проводимостью, парамагнитными свойствами, а также высокой термостабильностью. Полимер используется в энергосберегающих устройствах, применяется для экранирования электромагнитного излучения, для получения антистатических и электропроводящих покрытий, служит ингибитором коррозии. Высок потенциал использования ПАНИ в медицине и гетерогенном катализе [4–6].

Полимераналогичные превращения высокомолекулярных соединений широко используются для получения материалов с новыми свойствами и направлениями применения [7]. В последние годы в связи с использованием в электронике полимеров, обладающих фото- и электролюминесцентной активностью, большое внимание уделяют получению полииндолов (ПИ). Указанным веществам свойственна также термическая стабильность, высокая окислительно-восстановительная активность и электропроводность [8]. В связи с этим синтез и исследование свойств новых полииндолов – одна из актуальных задач синтетической химии.

Основные методы синтеза ПИ основаны на окислительной, электрохимической или металлокатализируемой поликонденсации гетероциклов и их производных [8].

Цель настоящей работы – изучение возможности проведения полимераналогичного превращения поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)-



анилина], описанного ранее в работе [9], нагреванием в полифосфорной кислоте (ПФК), т.е. гетероциклизация *орто*-алкенилированных мономерных звеньев полианилинового соединения.

На первом этапе работы внутримолекулярная кислотнo-катализируемая циклизация была изучена на примере модельной реакции. В качестве модели исходного соединения был взят 2-[2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил]-*N*-фениланилин (3), который действием в ПФК при 140°C был превращён в 2-этил-3-метил-1-фенил-1*H*-индол (4) (схема 1). Структуры синтезированных соединений полностью охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ и $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ НМВС, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC и COSY. Анализ спектров ЯМР ^1H индола 4 показал, что характеристичным является появление при 1.01 м.д. триплетного сигнала протонов метила $\text{H}^{2'}$ с 3J 7.5 Гц, квартета протонов $\text{H}^{1'}$ при 2.71 м.д. с 3J 2.7 Гц и синглета протонов метила $\text{H}^{1''}$ при 2.36 м.д., указывающие на внутримолекулярную циклизацию. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода $\text{C}^{1''}$ проявляется при 8.69 м.д., $\text{C}^{2'}$ – при 14.27 м.д., $\text{C}^{1'}$ – при 18.0 м.д., а четвертичные атомы C^2 и C^3 проявляются при 138.94 и 107.27 м.д. соответственно. Сравнительный анализ спектра $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ НМВС исходного соединения 3 и продукта гетероциклизации 4 показал, что химический сдвиг вторичного азота 3 равен 83.09 м.д., а у индола 4 третичный атом азота регистрируется при 145.94 м.д., что согласуется с литературными данными [10].

Вероятно, каталитическое действие кислот объясняется протонированием двойной связи галогеналлильной группы, вследствие чего генерируется карбениевый катион типа А. Внутримолекулярная атака неподделенной электронной парой атома азота по хлорированному β -углероду карбокатиона приводит к образованию промежуточного соединения В. Реакция завершается отщеплением HCl с образованием более стабильного индола 4 (схема 2).

Исследование модельной реакции, показало, что взаимодействие 2-[2-хлор-1-метилбут-1-ен-1-ил]-*N*-фениланилина с ПФК приводит к индольной структуре. Далее условия этой реакции были распространены на полимер 5, причём соотношение исходных компонентов и температура, подобранные для модельного соединения, оказались оптимальными (схема 3). Выход целевого поли(2-этил-3-метилиндола) 6 составляет 81%.

В ИК спектре полииндола 6 наблюдаются характеристические пики внеплоскостных (1115, 697–545 cm^{-1}) деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей ароматического кольца. Присутствие алкилзаместителей подтверждается поглощением $\text{C}-\text{H}$ связей в области 2965–2875 cm^{-1} . Пики поглощения в области 1621–1510 и 1455–1231 cm^{-1} соотносятся с валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$. ИК спектры полученного полимера идентичны со спектрами модельного 2-этил-3-метил-1-фенил-1*H*-индола (4), что подтверждает образование поли(2-этил-3-метилиндола). В спек-

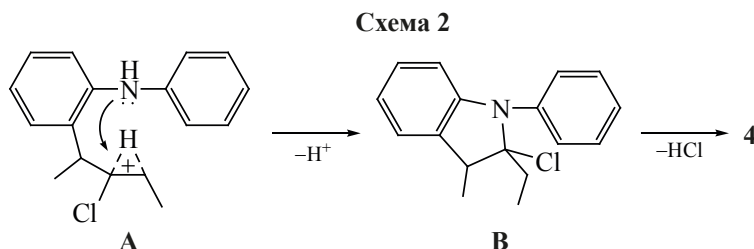
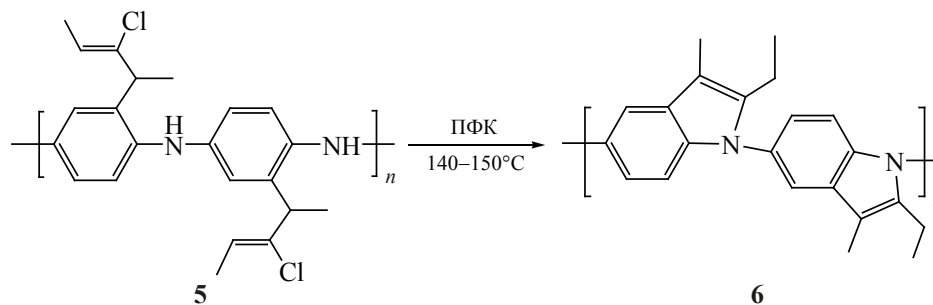


Схема 3



тре ЯМР ^1H полииндола сигналы протонов ароматических колец наблюдаются в области 6.28–8.13 м.д., а сигналы протонов алкильных заместителей – при 0.95–2.75 м.д., что свидетельствует о полноте циклизации полиалкениланилина в полииндольную структуру.

Полученный полииндол представляет собой порошок чёрного цвета, хорошо растворимый в ДМСО, ДМФА и *N*-метилпирролидоне (N-МП).

Молекулярная масса исходного полимера **5**, составляющая M_w 79 144 г/моль, была установлена методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), элюентом выступал ТГФ. Степень полимеризации равна 405. После реакции полигетероциклизации в реакционной смеси не было обнаружено фрагментов исходного полимера, этот факт позволяет предположить, что средняя молекулярная масса полииндола **6** составляет M_w 64 213 г/моль.

3,4-Дихлорпентен-2-ен (2) получен по методике [11].

2-[2-Хлор-1-метилбут-1-ен-1-ил]-*N*-фениланилин (3). Смесь 5.0 г (29.6 ммоль) дифениламина и 2.7 г (9.8 ммоль) 3,4-дихлорпент-2-ена нагревали при 130°C в течение 1 ч. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и реакционную смесь разбавляли 100 мл EtOAc, промывали H_2O (3×50 мл) и сушили над MgSO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир). Выход 3.3 г (41%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.56 д (3H, H^5 , 3J 7.0 Гц), 1.81 д (3H, H^4 , 3J 6.5 Гц), 4.01 к (1H, H^1 , 3J 7.0 Гц), 5.69 к (1H, H^3 , 3J 6.5 Гц), 6.90–6.95 м (3H, H^n , H^o , H^o), 7.13 т (1H, H^4 , 3J 7.5 Гц), 7.23–7.29 м (3H, H^5 , H^n , H^n),

7.34–7.39 м (2H, H^3 , H^6). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.15 (C^4), 19.11 (C^5), 43.16 (C^1), 116.74 (C^n), 120.12 (C^o , C^o), 120.18 (C^3), 121.61 (C^3), 123.11 (C^4), 127.57 (C^5), 128.02 (C^6), 129.36 (C^m , C^m), 134.36 (C^2), 139.21 (C^2), 140.89 (C^1), 144.64 (C^n). Найдено, %: С 75.10; Н 6.66; Cl 13.02; N 5.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}$. Вычислено, %: С 75.13; Н 6.68; Cl 13.04; N 5.15.

2-Этил-3-метил-1-фенил-1*H*-индол (4). Нагревали 3.0 г соединения **3** при перемешивании в ПФК (30 г, 20 г H_3PO_4 и 10 г P_2O_5) при 140–150°C. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и разбавляли в 50 мл CHCl_3 , промывали H_2O (3×20 мл) и сушили над MgSO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – петролейный эфир). Выход 1.8 г (70%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.01 т (3H, H^2 , 3J 7.5 Гц), 2.36 с (3H, H^1), 2.71 к (1H, H^1 , 3J 7.5 Гц), 7.06 д (1H, H^7 , 3J 7.7 Гц), 7.10 т (1H, H^6 , 3J 7.7 Гц), 7.15 т (1H, H^5 , 3J 7.7 Гц), 7.36 д (2H, H^o , H^o , 3J 7.4 Гц), 7.46 т (1H, H^n , 3J 7.4 Гц), 7.52–7.55 м (2H, H^n , H^n , 3J 7.4 Гц), 7.54 д (1H, H^4 , 3J 7.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 8.69 (C^1), 14.27 (C^2), 18.01 (C^1), 107.27 (C^3), 109.81 (C^7), 117.91 (C^4), 119.40 (C^5), 121.12 (C^6), 127.61 (C^n), 128.39 (C^o , C^o), 128.76 (C^{3a}), 129.37 (C^m , C^m), 137.56 (C^n), 138.46 (C^{7a}), 138.94 (C^2). Найдено, %: С 86.75; Н 7.26; N 5.93. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено, %: С 86.77; Н 7.28; N 5.95.

Поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] (5) получен по методике [9].

Поли[2-этил-3-метилиндол] (6). Нагревали 1 г соединения **5** в 10 г ПФК (6.5 г H_3PO_4 и 3.5 г P_2O_5) при перемешивании в течение 5–6 ч при 140–150°C. Температуру реакционной смеси доводили

до комнатной и разбавляли в 40 мл CHCl_3 , промывали H_2O (3×20 мл). Полученный фильтрат сушили при пониженном давлении. Выход 0.6 г (81%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 0.95–1.30 м (H^2), 1.99–2.21 м (H^1), 2.52–2.75 м (H^1), 6.28–8.13 м ($\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 8.37 ($\text{C}^{1''}$), 14.67 ($\text{C}^{2'}$), 19.31 ($\text{C}^{1'}$), 104.21–143.70 (C^2 , C^3 , $\text{C}_{\text{аром}}$). Найдено, %: С 82.64; Н 6.23; N 8.88. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_4$. Вычислено, %: С 84.00; Н 7.00; N 9.00.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N записаны на спектрометре Bruker Avance III 500 МГц (Bruker, Германия) в CDCl_3 и $\text{DMCO}-d_6$ с рабочей частотой 500, 125 и 51 МГц для ядер ^1H , ^{13}C и ^{15}N соответственно. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C приведены в м.д. относительно сигнала внутреннего стандарта тетраметилсилана (ТМС), химические сдвиги ^{15}N представлены относительно жидкого аммиака. Элементный анализ выполнен на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. ИК спектры зарегистрированы на приборе Specord M80 в таблетках КВг. Для аналитической ТСХ использованы пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (Краснодар, Россия). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macheray–Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.2 мм).

ВЫВОДЫ

Таким образом, циклизация поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] под действием ПФК может рассматриваться как удобный одностадийный метод синтеза поли(2-этил-3-метилиндола) с 1,5-присоединением мономерных звеньев.

БЛАГОДАРНОСТИ

Химический анализ соединений выполнен на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме госзадания № АААА-А19-119020890014-7 и АААА-А20-120012090029-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманов И.Б., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. *Амино-перегруппировка Кляйзена и превращения орто-алкенилариламинов*. Ред. Л.В. Филиппова. М.: Наука, **2020**, 57–67.
2. Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М., Абдрахманов И.Б., Зимин Ю.С. *Бутлеров. сооб.* **2019**, 58, 22–33. [Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M., Abdrakhmanov I.B., Zimin Y.S. *Butlerov Com.* **2019**, 58, 22–33.] doi 10.37952/ROI-jbc-01/19-58-4-22
3. Зарипов Р.Р., Салихов Ш.М., Латыпова Л.Р., Абдрахманов И.Б. *ХТС.* **2019**, 55, 660–664. [Salikhov S.M., Zaripov R.R., Latypova L.R., Abdrakhmanov I.B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 660–664.] doi 10.1007/s10593-019-02513-6
4. Andriianova A.N., Biglova Y.N., Mustafin A.G. *RSC Adv.* **2020**, 10, 7468–7491. doi 10.1039/c9ra08644g
5. Andriianova A., Shigapova A., Biglova Y., Salikhov R., Abdrakhmanov I., Mustafin A. *Chinese J. Polym. Sci.* **2019**, 378, 774–782. doi 10.1007/s10118-019-2261-9
6. Биглова Ю.Н., Салихов Р.Б., Абдрахманов И.Б., Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н., Мустафин А.Г. *ФТТ.* **2017**, 59, 1228–1233. [Biglova Y.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B., Salikhov T.R., Safargalin I.N., Mustafin A.G. *Phys. Solid State.* **2017**, 59, 1253–1259.] doi 10.1134/S106378341706004X
7. Русанов А.Л., Солодова Е.А., Булычева Е.Г., Абди М., Войтекунас В.Ю. *Усп. хим.* **2007**, 76, 1145–1156. [Rusanov A.L., Solodova E.A., Bulycheva E.G., Abady M., Voitenkunas V. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 1073–1083.] doi 10.1070/RC2007v076n11ABEN003725
8. Zhou W., Xu J. *Polym. Rev.* **2017**, 57, 248–275. doi 10.1080/15583724.2016.12231301
9. Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G. *Polym. Int.* **2020**, 69, 804–812. doi 10.1002/pi.6016
10. Witkowski M., Stefaniak L., Webb G.A. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* Ed. G.A. Webb. London: Academic Press, **1993**, 25, 1–82. doi 10.1016/S0066-4103(08)60067-8
11. Ewing D.F., Parry K.A.W. *J. Chem. Soc. B, Phys. Org.* **1970**, 970–974. doi 10.1039/J29700000970

Effective Method for Synthesis of Poly(2-ethyl-3-methylindole)

L. R. Latypova*, Sh. M. Salikhov, and A. G. Mustafin

*Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Science,
prosp. Oktyabrya, 71, Ufa, 450054 Russia
e-mail: Lesa06091991@yandex.ru

Received February 25, 2021; revised March 10, 2021; accepted March 12, 2021

Poly[2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl)aniline], when heated in polyphosphoric acid, undergoes intramolecular cyclization to form an hitherto unknown indole polymer of the poly(2-ethyl-3-methylindole) with 1,5-addition of monomer units.

Keywords: poly[2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl)aniline], polyphosphoric acid, intramolecular cyclization, polyindole