

В. Гятаутис, М. Дашкявичене, А. Станишаускайте

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИПРОПИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА С 2-ФЕНИЛИНДОЛОМ

Исследованы реакции 9-(2,3-эпоксипропил)карбазола и глицидилового эфира 1,3-ди(карбазол-9-ил)-2-пропанола с 2-фенилиндолом. Установлено, что при комнатной температуре присоединение эпоксипропильных производных карбазола к 2-фенилиндолу в метилэтилкетоне в присутствии щелочи происходит к атому азота, в то время как при нагревании указанных эпоксисоединений с 2-фенилиндолом — к атому углерода в положение 3.

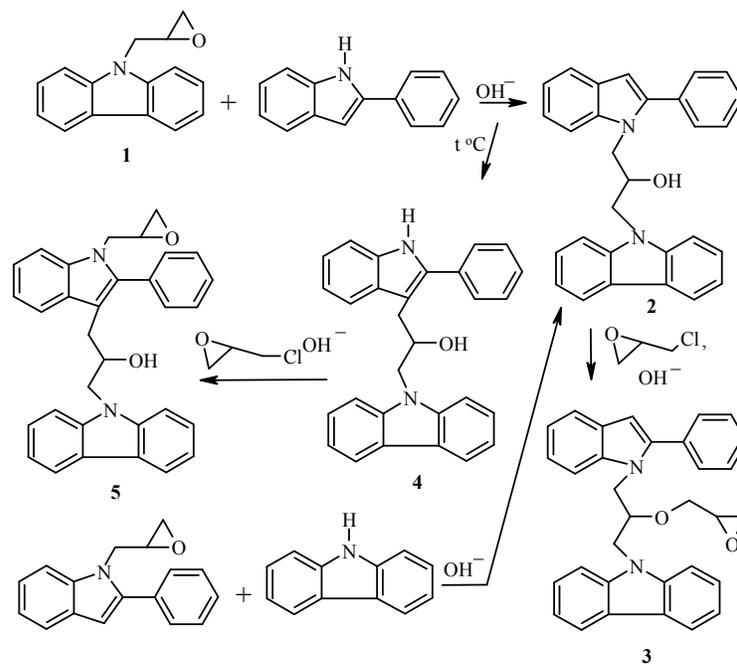
Ключевые слова: 9-(2,3-эпоксипропил)карбазол, глицидиловый эфир 1,3-ди(карбазол-9-ил)-2-пропанола, 2-фенилиндол, алкилирование.

С открытием фотополупроводимости поли(винилкарбазола) [1] производные карбазола привлекли к себе значительное внимание исследователей в области их практического применения, особенно в электрофотографии [2, 3]. Ранее мы сообщали о синтезе разветвленных карбазолилсодержащих фотополупроводников, являющихся перспективными соединениями для разработки электрофотографических носителей записи [4–7]. Общая схема синтеза таких индивидуальных органических фотополупроводников — соединение двух молекул глицидилового эфира 1,3-ди(карбазол-9-ил)-2-пропанола (DCPGE) разными связывающими агентами, например производными анилина [4], дигидрокси- [6, 7] или димеркапто-соединениями [7], позволяет получить разнообразные соединения с широким спектром полупроводниковых свойств.

В настоящей работе исследовано взаимодействие эпоксипропильных производных карбазола с 2-фенилиндолом с целью использования последнего в качестве соединяющего фрагмента для получения разветвленного карбазолилсодержащего фотополупроводника.

При нуклеофильном раскрытии оксиранового цикла 2-фенилиндол в зависимости от условий может выступать в роли как C-, так и N-нуклеофила. В основных средах (в присутствии гидроксида калия) образующийся индолил-анион реагирует с 9-(2,3-эпоксипропил)карбазолом **1** как N-нуклеофил с образованием 1-(карбазол-9-ил)-3-(2-фенилиндол-1-ил)-2-пропанола (**2**), строение которого подтверждено превращением его в соответствующий глицидиловый эфир **3**. Надо отметить, что соединение **2** также было получено и при взаимодействии 1-(2,3-эпоксипропил)-2-фенилиндола с карбазолом в тех же условиях, но с более низким выходом.

При нагревании 9-(2,3-эпоксипропил)карбазола с 2-фенилиндолом при 190–195 °С было выделено вещество, температура плавления которого не соответствовала таковой для соединения **2**. По данным ИК и спектров ЯМР ¹H, полученное соединение является производным 3-замещенного 2-фенилиндола, т. е. 1-(карбазол-9-ил)-3-(2-фенилиндол-3-ил)-2-пропанолом (**4**).

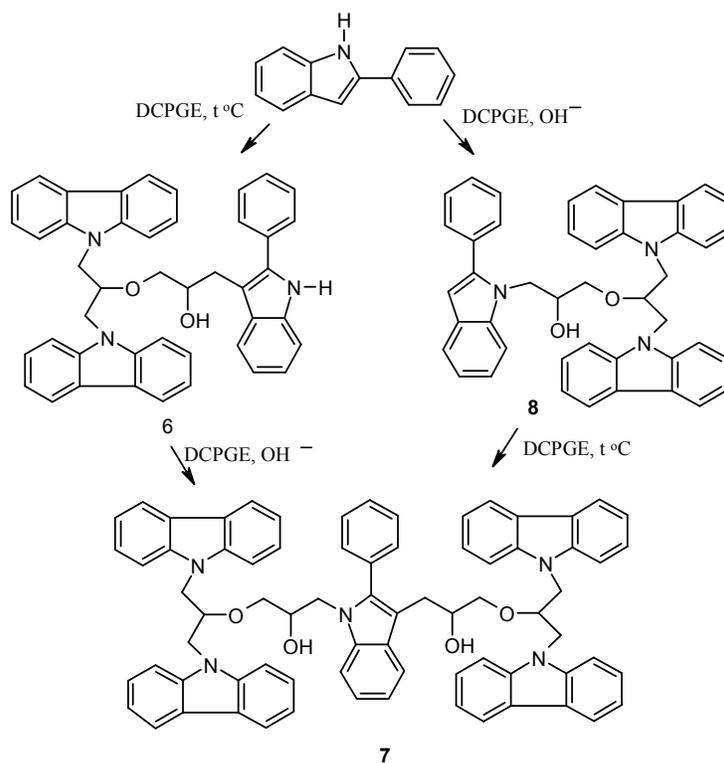


В ИК спектре имеется полоса поглощения при 3495 см^{-1} , характерная для валентных колебаний гидроксильной группы, а также полоса поглощения при 3310 см^{-1} валентных колебаний группы NH. Наличие последней подтверждает и синглет протона при 11.13 м. д. в спектре ЯМР ^1H , в котором отсутствует сигнал в области 6.30–6.50 м. д. протона 3-Н 2-фенилиндола. Кроме того, строение соединения **4** подтверждено щелочным раскрытием гидроксидом калия и последующей обработкой 1-хлор-2,3-эпоксипропаном, а также взаимодействием его с хлорэпоксипропаном в органическом растворителе в присутствии щелочи. При этом образуется 1-(карбазол-9-ил)-3-[1-(2,3-эпоксипропил)-2-фенилиндол-3-ил]-2-пропанол (**5**), структуру которого подтверждает отсутствие в ИК спектре полос валентных колебаний для группы NH и появление полос поглощения оксирановой группы при $1230, 930, 870\text{ см}^{-1}$, а также проявлением в спектрах ЯМР ^1H сигналов системы ABX в виде дублетов при 2.09, 2.15 м. д. с $J = 2.5$ Гц и триплета при 2.48 м. д. с $J = 4.0$ Гц. Полоса поглощения при 3540 см^{-1} в ИК спектре свидетельствует о присутствии гидроксильной группы. Это указывает, что в реакции с хлорэпоксипропаном участвует водород, находящийся у атома азота, а не гидроксильной группы.

Для получения веществ с увеличенным числом карбазолильных хромофоров далее было использовано соединение DCPGE и разработанные методики. При нагревании соединения DCPGE с 2-фенилиндолом, как и следовало ожидать, образуется 6-(карбазол-9-ил)-5-(карбазол-9-илметил)-1-(2-фенилиндол-3-ил)-4-окса-2-гексанол (**6**). При взаимодействии соединений **1** и **5** в присутствии щелочи был синтезирован 1,3-бис[2-гидрокси-6-(карбазол-9-ил)-5-(карбазол-9-илметил)-4-оксагексил]-2-

фенилиндол (7), который нами был получен и другим способом, а именно, взаимодействием соединения DCPGE с 2-фенилиндолом в присутствии щелочи с последующим нагреванием 6-(карбазол-9-ил)-5-(карбазол-9-илметил)-1-(2-фенилиндол-1-ил)-4-окса-2-гексанола (8) и карбазола DCPGE при 210–215 °С.

Схема 2



Таким образом, синтез целевого соединения 7 был осуществлен как с применением 3-замещенного 2-фенилиндола 6, так и с использованием N-замещенного производного 8. Причем более перспективным оказался метод с применением N-замещенного производного, так как образование соединения 8 происходит гладко и с хорошим выходом, в то время как для выделения продукта 3-замещения 2-фенилиндола необходимо хроматографирование реакционной массы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный 1-(2,3-эпоксипропил)-2-фенилиндол [8] получен при взаимодействии 2-фенилиндола с хлорэпоксипропаном по методике [9], глицидиловый эфир 1,3-ди-(карбазол-9-ил)-2-пропанола DCPGE — по методике [10]. Спектры ЯМР ^1H соединений 2–6, 8 зарегистрированы на спектрометре Tesla BS-487 (80 МГц), внутренний стандарт ГМДС; соединения 7 — на спектрометре Bruker AC 250, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol в толуоле с проявлением парами иода для соединений 2, 4, 6, 8, а также на Silufol UV-254 в системах ацетон–гексан, 1 : 7, для соединения 3, и 1 : 3, для соединения 7, эфир–гексан, 1 : 1, для соединения 5 с проявлением в УФ свете. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 40/100 (Chemapol).

1-(Карбазол-9-ил)-3-(2-фенилиндол-1-ил)-2-пропанол (2). А. К раствору 19.3 г (0.1 моль) 2-фенилиндола, 22.3 г (0.1 моль) 9-(2,3-эпоксипропил)карбазола в 100 мл метилэтилкетона добавляют 6.6 г (0.1 моль) 85 % порошкообразного КОН и интенсивно встряхивают при комнатной температуре в течение 13 ч. По окончании реакции метилэтилкетон отгоняют, остаток обрабатывают эфиром, эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции. Органический слой сушат безводным сульфатом магния, обрабатывают активированным углем и фильтруют. Эфир удаляют и остаток растворяют в этаноле. Образовавшиеся при стоянии кристаллы отфильтровывают и промывают этанолом. Выход 31.0 г (74 %). Т. пл. 136.5—137.5 °С (из толуола). ИК спектр, см⁻¹: 3543, 3460 (ОН, ш); 3055, 3030 (СН_{аром}); 2935, 2910, 2870 (СН_{алиф}). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), м. д.: 1.59 (1Н, с, ОН); 3.50—4.38 (5Н, м, N-CH₂CHCH₂-N); 6.46 (1Н, с, 3-Н 2-фенилиндола); 6.75—7.75 (15Н, м, СН_{аром}); 7.93 (2Н, м, 4-Н, 5-Н карбазола). Найдено, %: С 83.51; Н 5.79; N 6.90. C₂₉H₂₄N₂O. Вычислено, %: С 83.62; Н 5.81; N 6.73.

Б. Соединение **2** получают из 12.5 г (0.05 моль) 1-(2,3-эпоксипропил)-2-фенилиндола и 8.4 г (0.05 моль) карбазола в присутствии 3.3 г (0.05 моль) 85% порошкообразного КОН по методу А. Продолжительность реакции 35 ч. Соединение выделяют хроматографированием реакционной массы в системе ацетон—гексан, 1 : 4. Выход 9.8 г (47%). Проба, смешанная с образцом **2**, полученным по методу А, плавится без депрессии.

Глицидиловый эфир 1-(карбазол-9-ил)-3-(2-фенилиндол-1-ил)-2-пропанола (3). Смесь 25.0 г (0.06 моль) соединения **2**, 28 мл (0.36 моль) хлорэпоксипропана, 7.9 г (0.12 моль) 85% порошкообразного КОН и 2.1 г (0.015 моль) безводного K₂CO₃ интенсивно перемешивают в 150 мл метилэтилкетона при комнатной температуре в течение 25 ч. По окончании реакции соединение выделяют аналогично соединению **2** (метод А). Выход **2** 25.0 г (88%). Т. пл. 135.5—136.5 °С (из ацетона). ИК спектр, см⁻¹: 3055, 3040, 2995 (СН_{аром}); 2960, 2935, 2920, 2875 (СН_{алиф}); 1250, 920, 850 (колебания оксиранового кольца). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), м. д.: 1.53—2.43 (3Н, м, протоны оксиранового кольца); 2.63 (2Н, м, O-CH₂); 3.40—4.75 (5Н, м, N-CH₂CHCH₂-N); 6.38—8.50 (18Н, м, СН_{аром}). Найдено, %: С 81.34; Н 6.01; N 5.85. C₃₂H₂₈N₂O₂. Вычислено, %: С 81.33; Н 5.97; N 5.93.

1-(Карбазол-9-ил)-3-(2-фенилиндол-3-ил)-2-пропанол (4). Смесь 33.5 г (0.15 моль) 9-(2,3-эпоксипропил)карбазола и 29.0 г (0.15 моль) 2-фенилиндола нагревают при 190—195 °С в течение 35 ч. Соединение выделяют хроматографированием реакционной массы, элюируя системой эфир—гексан, 1 : 3. После удаления элюента образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Выход соединения **4** 22.4 г (36 %). Т. пл. 201—202.5 °С (из толуола). ИК спектр, см⁻¹: 3495 (ОН), 3310 (NH), 3065, 3055, 3030 (СН_{аром}); 2970, 2940, 2920, 2885 (СН_{алиф}). Спектр ЯМР ¹Н (DMCO-d₆), м. д.: 3.08 (2Н, м, 3-CH₂ 2-фенилиндола); 4.38 (3Н, м, N-CH₂CH); 5.23 (1Н, м, ОН); 6.75—7.75 (15Н, м, СН_{аром}); 8.0 (2Н, м, 4-Н, 5-Н карбазола); 11.13 (1Н, с, NH). Найдено, %: С 83.49; Н 5.80; N 6.62. C₂₉H₂₄N₂O. Вычислено, %: С 83.63; Н 5.81; N 6.73.

1-(Карбазол-9-ил)-3-[1-(2,3-эпоксипропил)]-2-фенилиндол-3-ил)-2-пропанол (5). А. К раствору 4.2 г (0.01 моль) соединения **4** в 50 мл ксилола добавляют 1.3 г (0.02 моль) 85% порошкообразного КОН и смесь кипятят с азеотропной отгонкой воды до прекращения ее выделения. После охлаждения реакционной массы ксилол декантируют, добавляют 10 мл хлорэпоксипропана и интенсивно перемешивают. По окончании реакции реакционную массу разбавляют толуолом и промывают водой до нейтральной реакции. Органический слой сушат сульфатом магния, обрабатывают активированным углем и фильтруют. После удаления растворителей остаток очищают хроматографированием, элюируя системой ацетон—гексан, 1 : 4. Выход **5** 2.8 г (60%). Т. пл. 169—170.5 °С (из толуола). ИК спектр, см⁻¹: 3540 (ОН); 3050, 3005 (СН_{аром}); 2940, 2920 (СН_{алиф}); 1230, 930, 870 (колебания оксиранового кольца). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), м. д.: 1.73 (1Н, с, ОН); 2.12 (1Н, д, д, система АВХ, Н_А-транс оксирановой группы, J_{АВ} = 5.0, J_{ВХ} = 2.5); 2.48 (1Н, т, система АВХ, Н_В-цис оксирановой группы, J_{ВХ} = 4.0); 2.90 (3Н, м, Н_Х СН группы оксиранового кольца и 3-CH₂ 2-фенилиндола); 4.09 (5Н, м, N-CH₂CH(OH), N-CH₂); 6.95—7.82 (15Н, м, СН_{аром}); 7.94 (2Н, м, 4-Н, 5-Н карбазола). Найдено, %: С 81.25; Н 5.89; N 5.78. C₃₂H₂₈N₂O₂. Вычислено, %: С 81.33; Н 5.97; N 5.93.

Б. К раствору 4.2 г (0.01 моль) соединения **4** в 30 мл метилэтилкетона добавляют 2.0 г (0.03 моль) 85% порошкообразного КОН, 0.7 г (5 ммоль) безводного K₂CO₃, 5 мл хлорэпоксипропана и смесь интенсивно перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Соединение выделяют аналогично методу А. Выход **5** 3.0 г (64%). Проба, смешанная с образцом **5**, полученным по методу А, плавится без депрессии.

6-(Карбазол-9-ил)-5-(карбазол-9-илметил)-1-(2-фенилиндол-3-ил)-4-окса-2-гексанол (6). Получают из 8.9 г (0.02 моль) соединения DCPGE и 4.0 г (0.02 моль) 2-фенилиндола и выделяют аналогично выделению соединения **4**. Выход 4.8 г (37%). Т. пл. 188.5–190 °С (из толуола). ИК спектр, см⁻¹: 3540 с плечом при 3520 (ОН); 3255 (NH, ш), 3050, 3030 (CH_{аром}); 2930, 2910, 2880, 2860 (CH_{алиф}). Найдено, %: С 82.05; Н 5.81; N 6.53. С₄₃Н₃₇Н₃О₂. Вычислено, %: С 82.27; Н 5.94; N 6.69.

1,3-Бис[2-гидрокси-6-(карбазол-9-ил)-5-(карбазол-9-илметил)-4-оксагексил]-2-фенилиндол (7). А. К раствору 2.5 г (4 ммоль) соединения **6** и 1.8 г (4 ммоль) соединения DCPGE в 20 мл метилэтилкетона добавляют 0.8 г (12 ммоль) 85% порошкообразного КОН, 0.3 г (2 ммоль) безводного К₂СО₃ и интенсивно перемешивают при комнатной температуре 22 ч. По окончании реакции образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и метилэтилкетаном. Выход 2.8 г (65%). Т. пл. 223–224.5 °С (из хлорбензола). ИК спектр, см⁻¹: 3500 с плечом при 3550 (ОН); 3050, 3030 (CH_{аром}); 2940, 2880, 2830 (CH_{алиф}). Спектр ЯМР ¹Н (ДМФА-d₇), м. д.: 2.10–3.95 (12Н, м, 2×О-СН₂СН(ОН)СН₂ у N и С-3 2-фенилиндола); 4.20–4.85 (10Н, м, 2×N-СН₂СНСН₂-N); 6.80–7.75 (33Н, м, CH_{аром}); 8.15 (8Н, м, 4-Н, 5-Н карбазола). Найдено, %: С 81.71; Н 5.80; N 6.57. С₇₄Н₆₃Н₅О₄. Вычислено, %: С 81.82; Н 5.85; N 6.45.

Б. Смесь 5.0 г (8 ммоль) соединения **6** и 3.6 г (8 ммоль) соединения DCPGE нагревают 50 ч при 210–215 °С. По окончании реакции охлажденную до 150 °С смесь медленно при перемешивании выливают в 50 мл хлорбензола. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают метилэтилкетаном. Выход 3.2 г (37%). Проба, смешанная с образцом **7**, полученным по методу А, плавится без депрессии.

6-(Карбазол-9-ил)-5-(карбазол-9-илметил)-1-(2-фенилиндол-1-ил)-4-окса-2-гексанол (8). Получают из 13.4 г (0.03 моль) соединения DCPGE и 5.8 г (0.03 моль) 2-фенилиндола в присутствии 4.0 г (0.06 моль) 85% порошкообразного КОН и 2.1 г (0.015 моль) безводного К₂СО₃ в 50 мл метилэтилкетона аналогично соединению **2** (А). Продолжительность реакции 24 ч. Выход 13.9 г (72 %). Т. пл. 152–153.5 °С (из толуола). ИК спектр, см⁻¹: 3510 (ОН); 3050, 3030 (CH_{аром}); 2950, 2920, 2880 (CH_{алиф}). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), м. д.: 1.85 (1Н, м, ОН); 2.50 (2Н, м, О-СН₂); 3.35 (1Н, м, О-СН₂СНСН₂-N); 3.50–4.38 (7Н, м, N-СН₂СНСН₂-N, N-СН₂); 6.35 (1Н, м, 3-Н 2-фенилиндола); 6.88–8.70 (25Н, м, CH_{аром}). Найдено, %: С 82.15; Н 5.85; N 6.75. С₄₃Н₃₇Н₃О₂. Вычислено, %: С 82.27; Н 5.94; N 6.69.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Hoegl, *J. Phys. Chem.*, **69**, 755 (1965).
2. Р. Stroghriel, J. V. Gražulevičius, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Ed. H. S. Nalwa, John Wiley and Sons, Chichester, 1997, 1, 553.
3. Г. В. Авилов, *Органическая электрофотографическая пленка*, Искусство, Москва, 1985.
4. С. Н. Усс, В. С. Будрене, А. А. Станишаускайте, И. Б. Сидаравичюс, А. И. Ундзенас, С. А. Недужий, Ю. Е. Радугина, *Общие вопросы радиоэлектроники*, **7**, 82 (1986).
5. С. Н. Усс, В. И. Гайдялис, А. И. Ундзенас, Л. А. Миколайтене, А. А. Станишаускайте, в кн. *Полимерные органические полупроводники и регистрирующие среды на их основе. Тез. докл. I Всесоюз. конф.*, Киев, 1989, 70.
6. С. Усс, В. Усс, В. Будрене, А. Станишаускайте, С. Куткявичюс, *Электрография 91. Тез. докл. Межд. конф.*, Москва, 1991, 2, 119.
7. S. Kutkevicius, A. Stanisauskaite, V. Getautis, A. Railaite, S. Uss, *J. prakt. Chem.*, **337**, 315 (1995).
8. G. Buchman, K. H. Graul, *Die Pharmazie*, **1**, 21 (1971).
9. А. А. Станишаускайте, В. М. Гетаутис, *Науч. тр. вузов ЛитССР. Химия и хим. технология*, **25**, 127 (1984).
10. А. А. Станишаускайте, В. М. Гятаутис, Л. А. Миколайтене, Деп. в ЛитНИИ-НТИ, 1986, № 1708-Ли.

Каунасский технологический университет,
Каунас LT-3028, Литва
e-mail: vgetaut@ctf.ktu.lt

Поступило в редакцию 08.03.2000