

УДК 547.759.32

## СИНТЕЗ N-(4-(9H-КАРБАЗОЛ-9-ІЛ)ФЕНІЛ)-N-АЦЕТИЛАЦЕТАМІДУ

С. Бутенко\*, М. Станіцька, Ю. Горак, Є. Біла, Р. Литвин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: Serhii.Butenko@lnu.edu.ua*

За допомогою реакції нуклеофільного ароматичного заміщення атома фтору карбазольним фрагментом у молекулі 1-фторо-4-нітробензену отримано (4-нітрофеніл)-9H-карбазол, подальше відновлення якого каталітичною системою  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$  веде до утворення 9-(4-амінофеніл)-9H-карбазолу. Останню сполуку обробляли оцтовим ангідридом й одержали N-(4-(9H-карбазол-9-іл)феніл)-N-ацетилацетамід.

*Ключові слова:* фосфоресценція, крос-сполучення, карбазол, нуклеофільне ароматичне заміщення, хлорид нікелю.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.252>

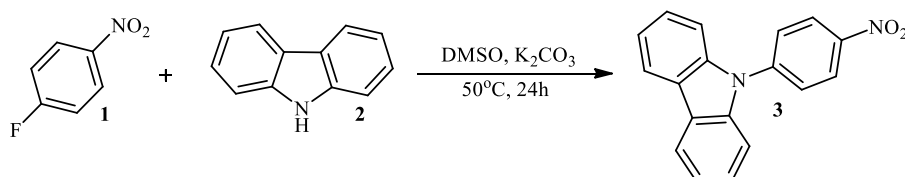
### 1. Вступ

Коли йдеться про люмінесцентні органічні матеріали, то здебільшого мають на увазі матеріали, які виявляють флуоресценцію. Натомість фосфоресцентні сполуки відомі значно менше. За визначенням IUPAC, фосфоресценція – це світловипромінювальний перехід з вищого енергетичного рівня на нижчий, що супроводжується зміною спіна електрона. У класичному випадку відбувається перехід зі збудженого триплетного рівня ( $T_1$ ) на основний синглетний ( $S_0$ ) [1]. Сьогодні явище фосфоресценції досліджено не так детально, як явище флуоресценції, тому дизайн фосфоресцентних сполук є важливим завданням. Окрім того, фосфоресцентні сполуки часто використовують у світлодіодах [2], хемосенсорах [3] та для біовізуалізації [4]. Відомо багато найрізноманітніших фосфоресцентних органічних сполук [5–7], однак особливу увагу приділяють сполукам, які у своїй структурі містять карбазол [8, 9], що є звичним білдінг-блоком у дизайні органічних фосфоресцентних сполук. У цій роботі ми одержали нові фосфоресцентні сполуки з фрагментом карбазолу.

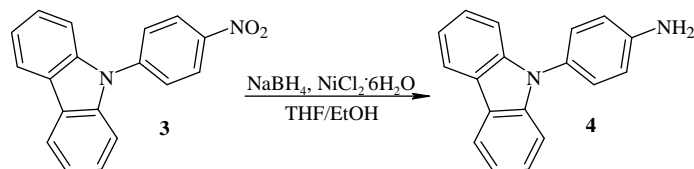
### 2. Результати та їх обговорення

Для синтезу фосфоресцентних сполук з карбазольним ядром потрібно формувати зв'язок N–C. З цією метою використовують реакції крос-сполучення, зокрема реакції Ульмана та Бухвальда. Такі синтетичні підходи забезпечують високий вихід цільових продуктів, проте, зазвичай, вони потребують використання важких металів як каталізаторів та практично незручних умов проведення реакцій. Ми звернули увагу на реакцію нуклеофільного ароматичного заміщення, яку можна використати для таких цілей. Як реагент обрали 1-фторо-4-нітробензен **1** з метою заміщення фтору карбазольним фрагментом. З'ясовано, що така реакція відбувається

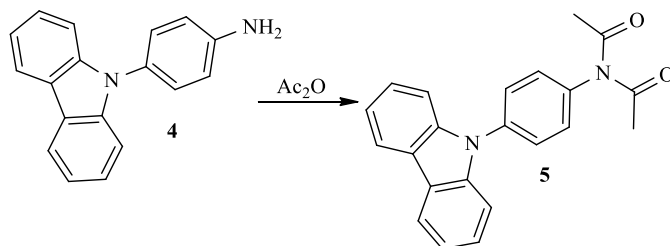
за нагрівання 1-фторо-4-нітробензену **1** з карбазолом **2** у диметилсульфоксиді із використанням карбонату калію як основи. Реакцію проводили при 50 °С та неперервному перемішуванні протягом 24 год, її перебіг контролювали методом ТШХ.



Для одержання цільового продукту потрібно було відновити нітрогрупу у сполуці **3**. З цією метою використали борогідрид натрію та NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Звісно, ми намагалися уникнути застосування важких металів, однак інші методи не давали задовільного результату. Сполуку **3** та NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O розчиняли у тетрагідрофурані, додаючи невелику кількість етилового спирту (для кращої розчинності NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) до повного розчинення. Далі невеликими порціями та за постійного перемішування додавали борогідрид натрію. Після того, як весь NaBH<sub>4</sub> додали у реакційну суміш, її залишали на півгодини. Після завершення реакції отриману реакційну суміш екстрагували етилацетатом. Амін **4** за такою методикою отримали практично з кількісним виходом.



Сполуку **4** ацилювали оцтовим ангідридом. Після чотиригодинного кип'ятіння реагентів одержали продукт **5**. Останній виділили за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі, використовуючи як елюент суміш гексан–метилен хлористий (2:1). Після перекристалізації з етанолу отримували блідо-жовті кристали сполуки **5**, за опромінення якої УФ-лампю (365 нм) простежували фосфоресценцію за кімнатної температури. Будову сполуки **5** підтвердили даними <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії.



### 3. Висновки

Унаслідок проведених досліджень синтезовано сполуку, яка фосфоресцює за кімнатної температури. Розроблена синтетична схема відкриває можливості для синтезу інших подібних сполук, які можуть знайти застосування в органічній оптоелектроніці та медицині.

### 4. Експериментальна частина

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  отримано на приладі Varian з робочою частотою 400 МГц, внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Тонкошарову хроматографію виконували на алюмінієвих пластинках, покритих силікагелем 60 (0,02 мм) Alugram<sup>®</sup> Xtra SIL G/UV<sub>254</sub>; візуалізація – УФ-лампюю з робочими довжинами хвиль 254 та 365 нм.

#### 9-(4-Нітрофеніл)-9H-карбазол 3

У круглодонну колбу ємністю 50 мл з мішалкою поміщали 3,3 г (0,02 моль) карбазолу **2** та 2,7 г (0,02 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , після чого доливали 15 мл ДМСО і перемішували. Після розчинення карбазолу **2** у колбу вносили 1,4 г (0,01 моль) 1-фторо-4-нітробензену **1**. Суміш нагрівали до 50 °С та перемішували впродовж 24 год. Після завершення реакції отриманий розчин виливали у воду. Осад відфільтровували, перекристалізували з крижаної оцтової кислоти й одержували 1,64 г (57 %) світло-жовтого порошкового осаду 9-(4-нітрофеніл)-9H-карбазолу **3**.

#### 9-(4-Амінофеніл)-9H-карбазол 4

Суміш 1,64 г (5,7 ммоль) 9-(4-нітрофеніл)-9H-карбазолу **3** та 1,35 г (5,7 ммоль) гексагідрату хлориду нікелю розчиняли у 35 мл метанолу та 10 мл етанолу. До одержаної суміші протягом 15 хв поступово додавали 1 г (28,5 ммоль) борогідриду натрію, після чого перемішування продовжували ще 30 хв за кімнатної температури. Одержану суспензію екстрагували етилацетатом та промивали трьома порціями води по 50 мл, сушили безводним сульфатом натрію. Після відгонки розчинника одержували 1,45 г (97 %) аміну **4**.

#### N-(4-(9H-Карбазол-9-іл)феніл)-N-ацетилацетамід 5

Одержаний за попередньою методикою амін переносили у колбу на 50 мл, оснащену зворотним холодильником та мішалкою, і додавали 15 мл оцтового ангідриду. Суміш доводили до кипіння і перемішували впродовж 4 год. Після завершення реакції реакційну суміш виливали у воду та відфільтровували отриманий осад. Його очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (l = 25 см; d = 3 см; елюент – дихлорометан–гексан, 1:2). Після перекристалізації з етанолу одержали 0,32 г (17 %) біло-жовтих кристалів сполуки **5** ( $T_{\text{пл}} = 167$  °С). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 8,24 (д,  $J = 7,7$  Гц, 2H), 7,72 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H), 7,58 (д,  $J = 8,6$  Гц, 2H), 7,47–7,41 (м, 4H), 7,29 (д,д,  $J = 8,6, 7,9$  Гц, 2H), 2,27 (с, 6H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 172,86, 140,37, 138,99, 137,24, 131,35, 127,86, 126,79, 123,32, 121,03, 120,73, 110,13, 27,28.

1. Baryshnikov G., Minaev B., Agren H. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, No. 9. P. 6500–6537.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00060>

2. *Minaev B., Baryshnikov G., Agren H.* Principles of phosphorescent organic light emitting devices // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 1719–1758.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP53806K>
3. *Zhao Q., Li F., Huang C.* Phosphorescent chemosensors based on heavy-metal complexes // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 3007–3030.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B915340C>
4. *Hoi-Yan S., Hiu-Chi C., Yun-Chung L., Taotao Z., Chi-Ming C.* Phosphorescent proteins for bio-imaging and site selective bio-conjugation of peptides and proteins with luminescent cyclometalated iridium(III) complexes // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 4375–4378. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC48376B>
5. *Alam P., Leung N. L. C., Liu J., Cheung T. S., Zhang X., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Sung H. H. Y., Williams I. D., Tang B. Z.* Two Are Better Than One: A Design Principle for Ultralong-Persistent Luminescence of Pure Organics // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, Iss. 22. 2001026. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202001026>
6. *Li M., Ling K., Shi H., Gan N., Song L., Cai S., Cheng Z., Gu L., Wang X., Ma C., Gu M., Wu Q., Bian L., Liu M., An Z., Ma H., Huang W.* Prolonging Ultralong Organic Phosphorescence Lifetime to 2.5 s through Confining Rotation in Molecular Rotor // *Adv. Optical Mater.* 2019. Vol. 7, Iss. 10. 1800820.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201800820>
7. *Thilagar P., Mukherjee S.* Recent advances in purely organic phosphorescent materials // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 10988–11003.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC03114A>
8. *Narushima K., Kiyota Y., Mori T., Vacha M.* Suppressed Triplet Exciton Diffusion Due to Small Orbital Overlap as a Key Design Factor for Ultralong-Lived Room-Temperature Phosphorescence in Molecular Crystals // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, Iss. 10. 1807268. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201807268>
9. *She P. F., Yu Y. X., Qin Y. Y., Zhang Y. J., Li F. Y., Ma Y., Liu S. J., Huang W., Zhao Q.* Controlling Organic Room Temperature Phosphorescence through External Heavy-Atom Effect for White Light Emission and Luminescence Printing // *Adv. Optical Mater.* 2019. Vol. 8, Iss. 4. 1901437.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201901437>

## SYNTHESIS OF N-(4-(9H-CARBAZOL-9-YL)PHENYL)-N-ACETYLACETAMIDE

**S. Butenko<sup>\*</sup>, M. Stanitska, Yu. Horak, Ye. Bila, R. Lytvyn**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: SerhiiButenko@lnu.edu.ua*

When talking about luminescent organic materials, in most cases the main attention is paid to materials that have fluorescence, while phosphorescent compounds are given relatively less attention. According to IUPAC, phosphorescence can be represented as a light-emitting transition from a higher energy level to a lower one, and is accompanied by a change in the electron spin, thus in the classical case there is a transition from excited triplet level (T1) to basic singlet (S0) [1]. Today, the

phenomenon of phosphorescence has not been studied in as much detail as the phenomenon of fluorescence, hence the design of phosphorescent compounds is an important task. In addition, phosphorescent compounds are often used in OLEDs [2], chemosensors [3] and bioimaging [4]. To date, there are a huge amount of different phosphorescent organic compounds [5–7], but special attention is paid to compounds that contain carbazole in their structure [8, 9], which is often used as a building block for the design of organic phosphorescent compounds. Finally, we decided to choose carbazole for the synthesis of new phosphorescent compounds. In order to obtain the target molecule, we started from reaction of nucleophilic aromatic substitution between 1-fluoro-4-nitrobenzene **1** and carbazol **2**, the resulting compound was reduced to 9-(4-aminophenyl)-9H-carbazole **4** by using nickel chloride hexahydrate with sodium borohydride in THF/EtOH under mild conditions. Eventually, the according amine **4**, interreacted with acetic anhydride, after purification of resulting mixture by the column chromatography on silica gel using as eluent a mixture of hexane/DCM 2/1 and the following recrystallization from EtOH gave us the terminal N-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-N-acetylacetamide **5** as a white-yellow crystals. After UV-irradiation (365 nm) of compound **5** we saw the long room temperature phosphorescence. The structure of compound **5** we approve by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

*Keywords:* phosphorescence, cross-coupling, carbazole, nucleophilic aromatic substitution, nickel chloride.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021  
Прийнята до друку 10.06.2022