

УДК 547.759.32

## МОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН ТА СИНТЕЗ КАРБАЗОЛ/ХРОМЕН-4-ОНІВ, ПОЄДНАНИХ ЧЕРЕЗ ФЕНІЛЕНОВИЙ $\pi$ -СПЕЙСЕР

С. Бутенко<sup>1</sup>, М. Станіцька<sup>1</sup>, Х. Піткович<sup>1</sup>, І. Єфімов<sup>1</sup>, М. Аксьонова<sup>1</sup>,  
В. Кальмук<sup>1</sup>, О. Скрипська<sup>2</sup>, В. Соловійов<sup>3</sup>, Ю. Горак<sup>1</sup>, Р. Литвин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Лесі Українки, 25, 58012 Чернівці, Україна;

<sup>3</sup>Рівненський НДЕКЦ МВС,  
вул. Гагаріна, 39, 33003 Рівне, Україна;  
e-mail: roman.lytvyn@lnu.edu.ua

Проведено молекулярний дизайн та необхідні теоретичні розрахунки на рівні теорії функціонала густини для 2-[2/4-(9H-карбазол-9-іл)феніл]-4H-хромен-4-онів. Розроблено оптимальні підходи до синтезу таких сполук, які ґрунтуються на стратегії раннього уведення карбазольного фрагмента у відповідні білдінг-блоки та наступним конструюванням на їх основі хромен-4-онового фрагмента через стадію перегрупування Бейкера-Венкатарамана. Підхід з попереднім конструюванням йодовмісного хромен-4-онового прекурсору та фінальним уведенням карбазольного фрагмента виявився малопродатним через низький вихід цільового продукту. Натомість схеми з раннім уведенням карбазольного фрагмента синтетично зручні й дали змогу отримувати цільові сполуки у грамових кількостях.

*Ключові слова:* карбазол, хромен-4-он, термоактивована уповільнена флуоресценція, молекулярний дизайн, донорно-акцепторні кон'югати.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.239>

### 1. Вступ

Термоактивована уповільнена флуоресценція, ТАУФ (thermally activated delayed fluorescence, TADF) – це флуоресцентний процес, у якому перший збуджений синглетний стан заселяється з термічно активованих безвипромінювальних переходів з триплетних станів. Такий фотофізичний ефект широко застосовують у OLED-пристроях, оскільки дає можливість залучати до емісії “темнові” триплетні екситони, які зазвичай перетворюються на теплову енергію [1]. З цієї причини нові сполуки з ТАУФ-ефектом привернули значну увагу дослідників у сфері синтезу матеріалів для органічних світлодіодів, насамперед через високу ефективність пристроїв, отриманих на їх основі [2]. Щоб зробити енергетично вигідний перехід з найнижчого триплетного збудженого стану  $T_1$  у найнижчий синглетний збуджений стан  $S_1$ , вкрай необхідною є невелика різниця енергій синглетних та триплетних рівнів [3]. Загалом кількість відомих матеріалів, які характеризуються ТАУФ, є мізерною порівняно з загальною кількістю відомих сьогодні органічних сполук.

Це пов'язано з тим, що в звичайних флуоресцентних матеріалах різниця між енергіями перших синглетних та триплетних рівнів є надто великою і перехід електрона з триплетного рівня на синглетний є просто енергетично не вигідним [4].

Сучасний підхід, який всюди застосовують для цілеспрямованого синтезу нових ТАУФ-матеріалів, для зменшення різниці енергій  $S_1$  та  $T_1$  рівнів, полягає в максимально можливому розділенні в молекулі органічного барвника вищої зайнятої (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярних орбіталей (НВМО) [5]. Практично це реалізується поєднанням у одній молекулі об'ємних донорних та акцепторних фрагментів, часто з'єднаних через  $\pi$ -лінкер [6]. Проте лише просте поєднання донорів та акцепторів в одній молекулі з розділеними у ній ВЗМО та НВМО не забезпечує загального успіху. Потрібно, щоб було виконано ще чимало умов. Зокрема, донорні та акцепторні фрагменти, з яких конструюють ТАУФ молекулу, повинні володіти високими енергіями триплетних рівнів (більшими, ніж у результуючій структурі), відповідними значеннями енергії іонізації (для донора) та спорідненості до електрона (для акцептора), хорошою напівпровідністю, термічною та електрохімічною стабільністю [1–3]. Крім того, для застосування в OLED-пристроях перспективних сполук важливою умовою є високий квантовий вихід флуоресценції з твердого стану речовини, що зараз украй важко передбачити заздалегідь [7]. З переліченого стає очевидно, що порівняно невелика кількість уже відомих ТАУФ емітерів укупі з деякими обмеженнями, окресленими вище, є головною причиною широкого інтересу наукової спільноти до цієї теми і проявляється лавиноподібною кількістю публікацій на сторінках топ видань з хімії та фізики [8].

Сьогодні серед донорних фрагментів, що використовують при конструюванні сполук для потреб органічної оптоелектроніки, найчастіше вживаними та найбільш дослідженими є похідні карбазолу [9]. Водночас, незважаючи на значну кількість публікацій у цьому напрямі, дизайн та синтез нових, зручних та дешевих акцепторів є основною рушійною силою прогресу у створенні високопродуктивних OLEDів і є актуальним завданням [10]. Хромен-4-они є важливим у практичному відношенні класом сполук, оскільки їхні похідні проявляють широкий спектр біологічної активності [11]. З іншого боку, хроменони могли б бути цікавими акцепторами для створення донорно-акцепторних кон'югатів, які, своєю чергою, є перспективними в плані застосування їх до потреб органічної оптоелектроніки. У такому ракурсі ці сполуки ще не вивчали.

## 2. Результати досліджень та їх обговорення

Як уже було зазначено, найбільш вживаними донорами у донор-акцепторних структурах є фрагменти карбазолу, ди- та трифеніламіну, фенотіазину, феноксазину тощо. Карбазол є найбільш доступним серед згаданих донорів, тому ми і застосовували його для конструювання донор-акцепторних сполук. З іншого боку, хромен-4-они раніше не досліджували у синтезі напівпровідників. Тому спершу ми провели молекулярний дизайн сполук, які б містили донорний фрагмент карбазолу та акцепторний – хромен-4-ону. Добре відомо, що поєднувати донорний та акцепторний компоненти найбільш оптимально через *орто*- та *пара*-положення феніленового  $\pi$ -спейсера, а отже, саме такий підхід ми використали для наших сполук [12]. Натомість хромофори, розміщені в *мета*-положеннях, взаємодіють між собою вкрай слабо, тому такий підхід є малоперспективним у дизайні нових флуорофорів [13].

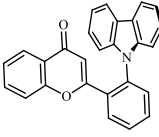
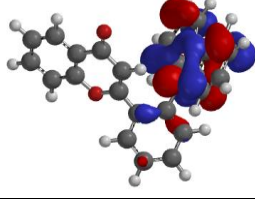
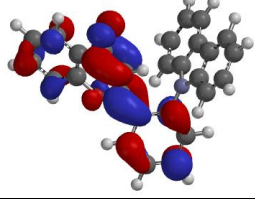
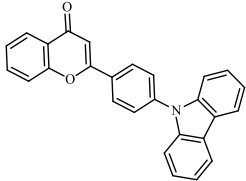
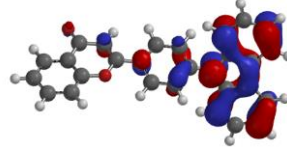
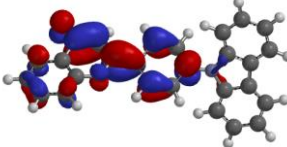
Для обраних структур, у яких донорний карбазольний фрагмент та акцепторний – хромен-4-оновий – поєднані в одній молекулі через *орто*- та *пара*-положення феніленового  $\pi$ -спейсера, виконали квантово-хімічні розрахунки рівноважної геометрії молекул в основному стані методом DFT/B3LYP/6.31G\* (табл. 1). Отримані таким способом рівноважні геометрії молекул використали для розрахунку енергій вищих зайнятих (ВЗМО) та нижчих вакантних молекулярних орбіталей (НВМО) і значень енергій синглетних та триплетних рівнів, використовуючи метод TDDFT/B3LYP/6.31+G\* із застосуванням апроксимації Тамма–Данцоффа [14].

Таблиця 1.

Теоретично розраховані значення енергій периферійних орбіталей 2- та 4-феніл-(9-карбазоліл)флавонів, їх розподіл та різниці енергії синглетних та триплетних рівнів (TDDFT/B3LYP/6.31+G\*).

Table 1.

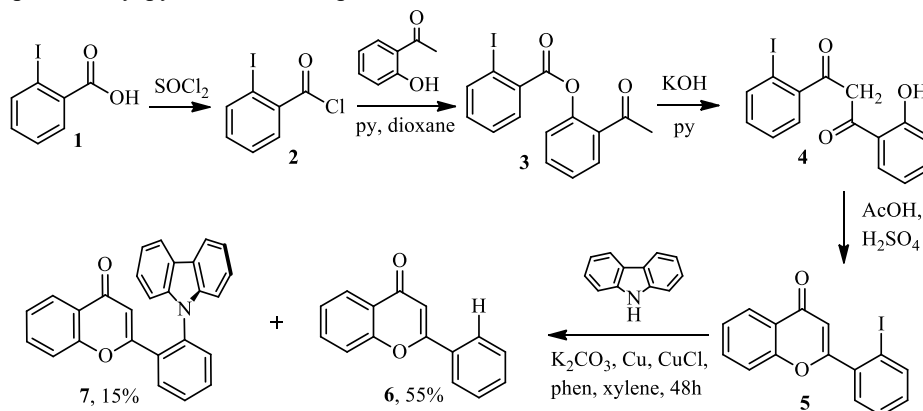
Theoretically calculated values of the energies of peripheral orbitals of 2- and 4-phenyl-(9-carbazolyl)flavones, their distribution and energy differences of singlet and triplet levels (TDDFT/B3LYP/6.31+G\*)

		
	BЗМО = -5,7 eV	НВМО = -2,1 eV
$\Delta E(S_1-T_1) = 0,11 \text{ eV}$		
		
	BЗМО = -5,8 eV	НВМО = -2,2 eV
$\Delta E(S_1-T_1) = 0,42 \text{ eV}; \Delta E(S_1-T_2) = 0,02 \text{ eV}$		

В обох структурах ВЗМО та НВМО є доволі добре розділеними. Так, ВЗМО переважно локалізується на донорному фрагменті карбазолу та частково на феніленовому  $\pi$ -спейсері. Водночас НВМО обох молекул локалізовано на 2-фенілхромен-4-оновому фрагменті. Для 2-[2-(9Н-карбазол-9-іл)феніл]-4Н-хромен-4-ону розрахована різниця енергій синглетних та триплетних рівнів становить 0,11 eV. Низькі значення різниці енергій  $\Delta E(S_1-T_1)$  ( $> 0,3 \text{ eV}$  [1–3, 8]) свідчать про можливість реалізації реверсних інтерсистемних переходів між збудженими синглетними та триплетними станами та, відповідно, ефекту термоактивованої уповільненої флуоресценції (TADF) для цієї молекули. Більше того, низьке значення  $\Delta E(S_1-T_1)$

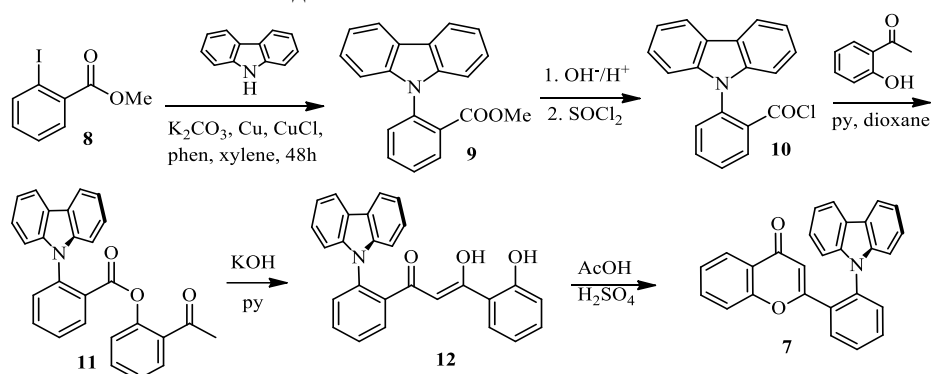
ймовірно обумовлено просторовою взаємодією хромофорів за ексиплексним типом [15]. Водночас для 2-[4-(9*H*-карбазол-9-іл)феніл]-4*H*-хромен-4-ону, в якому донор та акцептор розміщені в *para*-положеннях феніленового фрагмента,  $\Delta E(S_1-T_1)$  є доволі високим і сягає 0,42 eV. Проте різниця енергій між рівнями  $S_1$  та  $T_2$  є вкрай малою –  $\Delta E(S_1-T_2) = 0,02$  eV – і, відповідно, RISC процес можливий саме між цими рівнями, що також може бути передумовою для появи TADF ефекту для такої молекули. Отже, з огляду на отримані теоретичні дані, можна стверджувати, що карбазолілфлаволи є перспективними для дизайну та синтезу сполук із феноменом TADF.

Керуючись обнадійливим теоретичним підґрунтям, ми опрацювали схеми синтезу цільових сполук. З метою пошуку найбільш зручних у практичному відношенні способів конструювання таких гетероциклічних сполук апробували два синтетичні підходи. Спершу з'ясували можливість реалізації найкоротшого шляху – через попереднє конструювання 2-(2-йодфеніл)флавонового синтону з реакцією Ульмана на кінцевій стадії. Як вихідний реагент використовували комерційно доступну *ortho*-йодобензойну кислоту **1**. При дії на **1** тіонілхлориду отримали хлорангідрид кислоти **2**, яким ацилювали 2-гідроксиацетофенон у піридині. Далі, використовуючи перегрупування Бейкера-Венкатарамана, отриманий на попередній стадії продукт **3** перетворили у 1,3-дикарбонільну сполуку **4**. Реакція відбувається в піридині за наявності ретельно перетертого гідроксиду калію. Дикетон **4**, як з'ясувалось, легко циклізується за нетривалого нагрівання в оцтовій кислоті за наявності каталітичних кількостей сірчаної кислоти до 2-йодофлаволи **5**. Реагент **5** ми випробували у реакції Ульмана з карбазолом. Проте у цьому випадку вихід цільового продукту **7** становив лише 15 %, а основним продуктом реакції був 2-фенілхромен-4-он **6** (55 %). Очевидно, такий результат реакції пов'язаний зі стеричними утрудненнями в перехідних комплексах.

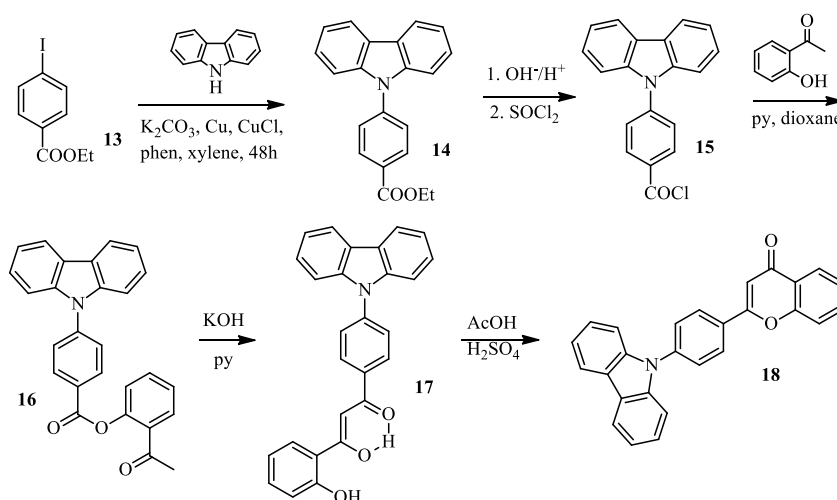


Урахувавши це, ми вдалися до іншого підходу, який передбачає введення карбазольного фрагмента на початкових стадіях синтетичної схеми з наступним конструюванням флавонового циклу. Для цього метиловий естер 2-йодобензойної кислоти **8** ввели у реакцію Ульмана з карбазолом й отримали естер **9**. Варто зазначити, що сполуку **9** вдається очистити без використання колонкової хроматографії, що, загалом, трапляється зрідка для реакції Ульмана.

Подальша синтетична логіка формування хромен-4-онового циклу наслідуює попередню схему. Так, з естеру **9** послідовно отримали відповідні кислоту та хлорангідрид **10**, реакцією якого з 2-гідроксиацетофеноном отримали продукт ацилювання **11**. Далі провели стадію перегрупування до дибензоїлметанового похідного **12** та фінальну стадію – дегідроциклізацію до флавону **7**. Такий підхід виявився синтетично зручним і дав змогу отримувати сполуку **7** у грамових кількостях з загальним виходом 49 %.



Оскільки синтетичний шлях з раннім введенням карбазольної структурної одиниці виявився ефективним, ми застосували його до синтезу *para*-карбазоліл заміщеного флавону **18**. У цьому випадку як вихідний реагент ми використовували етиловий естер 4-йодобензойної кислоти **13**. Подальша логіка синтетичних перетворень була аналогічною до попередньої схеми. Зазначимо лише, що естер **14** теж вдається очистити без застосування колонкової хроматографії, а вихід кінцевого флавону **18** є дещо нижчий, ніж для його *ortho*-заміщеного аналога (38 %). Проте, незважаючи на загальний успіх, очистка сполуки **18** потребувала додатково колонкової хроматографії. Цікавим є те, що в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **17**, записаному в розчині  $\text{CDCl}_3$ , простежуємо широкий синглет при 15,62 м.ч., що свідчить про утворення міцного внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.



Розчини отриманих флавонів **7** та **18** флуоресціюють за опромінення УФ-лампюю. Крім того, демонструють позитивний сольватохромізм, тобто флуоресціюють різним кольором у розчинниках з різною полярністю. Крім того, під час барботування азоту у розчини синтезованих сполук простежували зростання інтенсивності флуоресценції, яке видно неозброєним оком, що свідчить про участь триплетних станів в емітивних процесах і є опосередкованим підтвердженням TADF ефекту для цих сполук. На жаль, сполуки **7**, **18**, на відміну від проміжних сполук **11** та **16**, дуже слабо флуоресціюють у твердому стані, що ймовірно, обумовлено агрегаційно-спровокованим гасінням флуоресценції (aggregation-caused quenching, ACQ).

### 3. Висновки

Отже, ми провели молекулярний дизайн та теоретичні розрахунки для структур, у яких донорний карбазольний фрагмент та акцепторний – хромен-4-оновий – поєднані в одній молекулі через *орто*- та *пара*-положення феніленового  $\pi$ -спейсера, та розробили оптимальні синтетичні підходи до конструювання таких сполук.

### 4. Матеріали та методика експерименту

Спектри  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР, наведені у роботі, отримано на приладі Varian з робочою частотою 400 МГц, розчинник –  $\text{CDCl}_3$ , внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Тонкошарову хроматографію проводили на алюмінієвих пластинках, покритих силікагелем 60 (0,02 мм) Alugram<sup>®</sup>XtraSILG/UV<sub>254</sub>, візуалізацію – УФ-лампюю з робочими довжинами хвиль 254 та 365 нм.

#### Загальна методика синтезу хлорангідридів **2**, **10**, **15**

Суміш 0,01 моль відповідної кислоти та двократну кількість (0,02 моль) тіонілхлориду нагрівали у сухому бензолі (15 мл) з хлоркальцієвою трубкою. Хід реакції контролювали за ТПХ. Після закінчення реакції реакційну суміш охолоджували та фільтрували через сантиметровий шар силікагелю. Леткі компоненти відганяли у вакуумі водоструминного насосу. Отримані таким способом хлорангідриди **2**, **10**, **15** вводили у наступну реакцію без додаткової очистки.

#### Загальна методика ацилювання 2-гідроксиацетофенону хлорангідридами кислот (сполуки **3**, **11**, **16**)

Суміш 0,01 моль відповідного хлорангідриду (**2**, **10** або **15**), 0,01 моль 2-гідроксиацетофенону, піридину (5 мл) та діоксану (20 мл) кип'ятили у круглодонній колбі за інтенсивного перемішування протягом 3 год. Після охолодження реакційну масу виливали у 100 мл холодної води. Екстрагували кілька разів метиленом хлористим (порціями по 20 мл). Екстракт послідовно промивали розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та ропо і сушили протягом доби над безводним сульфатом натрію. Розчинник відганяли. Продукти **3**, **11** та **16** перекристалізували зі спирту.

**2-Ацетилфеніл 2-йодобензоат(3)** отримано у вигляді білих кристалів.

**2-Ацетилфеніл-2-(9Н-карбазол-9-іл)бензоат (11)** отримано у вигляді білих голкоподібних кристалів.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.26 (dd,  $J = 7.8, 1.3$  Hz, 1H,  $\text{CzC}_6\text{H}_4$ ), 8.01 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Cz), 7.75 (td,  $J = 7.7, 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CzC}_6\text{H}_4$ ), 7.64–7.55 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 7.49 (dd,  $J = 7.7, 1.6$  Hz, 1H,  $\text{CzC}_6\text{H}_4$ ), 7.31 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Cz), 7.18

(t,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Cz), 7.16 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Cz), 7.10 (td,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, 1H,  $C_6H_4$ ), 7.02 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H,  $C_6H_4O$ ), 5.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $C_6H_4O$ ), 2.15 (s, 3H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 197.33, 164.54, 148.64, 141.79, 137.25, 134.16, 133.28, 132.75, 130.79, 130.36, 129.87, 129.75, 128.84, 126.22, 125.97, 123.54, 123.13, 120.55, 120.12, 109.62, 29.46.

**2-Ацетилфеніл-4-(9H-карбазол-9-іл)бензоат (16)** отримали у вигляді білого порошку.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 8.18 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Cz), 7.99–7.85 (m, 3H), 7.81 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $p-C_6H_4$ ), 7.69–7.52 (m, 4H), 7.51–7.21 (m, 5H), 2.56 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 197.33, 164.52, 149.31, 140.21, 138.08, 133.47, 132.13, 131.63, 131.02, 130.38, 128.86, 127.71, 126.59, 126.30, 123.99, 120.69, 120.47, 109.82, 29.51.

#### **Загальна методика перегрупування Бейкера-Венкатарамана (сполуки 4, 12, 17)**

Отримані у попередньому синтезі 2-ацилоксиацетофенони **3**, **11**, **16** (0,005 моль) розчиняли у безводному піридині та повільно додавали 0,0075 моль KOH, розтертого в порошок за інтенсивного перемішування при 50 °С. Після закінчення реакції (контроль за ТШХ) охолоджували льодом та додавали 30 мл 10 % оцтової кислоти. Отриману жовту масу відфільтровували, а продукт реакції перекристалізовували зі спирту.

**1-(2-Йодофеніл)-3-(2-гідроксифеніл)-1,3-пропандіон (4)** отримали у вигляді жовтого порошку.

#### **1-(2-(9H-Карбазол-9-іл)феніл)-3-(2-гідроксифеніл)-1,3-пропандіон (12)**

отримали у вигляді яскраво-жовтого дрібно-кристалічного порошку.

#### **1-(4-(9H-Карбазол-9-іл)феніл)-3-(2-гідроксифеніл)-1,3-пропандіон (17)**

отримано у вигляді яскраво-жовтих кристалів.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 15.62 (br.s, 1H, OH), 12.09 (s, 1H,  $HO-C_6H_4$ ), 8.22–8.14 (m, 4H, Cz +  $p-C_6H_4$ ), 7.84 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $o-C_6H_4$ ), 7.74 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H,  $p-C_6H_4$ ), 7.52–7.42 (m, 5H, Cz +  $o-C_6H_4$ ), 7.34 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, Cz), 7.04 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $o-C_6H_4$ ), 7.00–6.90 (m, 2H,  $o-C_6H_4$  +  $CH=$ ).  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 195.74, 176.29, 162.59, 141.58, 140.28, 136.00, 132.10, 128.53, 128.51, 126.77, 126.22, 123.87, 120.63, 120.49, 119.17, 119.00, 118.92, 109.77, 92.48.

#### **Загальна методика синтезу флавонів 5, 7, 18**

До суспензії 0,003 моль відповідного дикетону **4**, **12**, **17** у 15 мл оцтової кислоти додавали дві краплини концентрованої сульфатної кислоти. Нагрівали зі зворотним холодильником декілька годин (контроль за ТШХ). Після охолодження до кімнатної температури суміш виливали на 100 г льоду. У випадку флавону **5** випадала масляниста речовина, яка з часом затвердівала, в інших випадках формувалася осад. Промивали декілька разів водою та перекристалізовували зі спирту. Сполуку **18** очищали за допомогою колонкової хроматографії, використовуючи як елюент дихлорометан.

**2-(2-Йодофеніл)-4H-хромен-4-он (5)** отримано у вигляді світло-сірого порошку.  $T_{пл} = 80$  °С.

**2-(2-(9H-Карбазол-9-іл)феніл)-4H-хромен-4-он (7)** отримано у вигляді світло-жовтої дрібнокристалічної маси.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.98 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H, Cz), 7.86 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H, Cz), 7.71 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H,  $C_6H_4$ ), 7.65–7.57 (m, 2H, flavone),

7.32–7.00 (m, 8H), 6.31 (s, 1H, flavone), 6.13 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H, flavone).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 178.16, 162.93, 155.87, 141.60, 136.04, 133.53, 132.62, 132.32, 131.11, 130.83, 129.22, 126.14, 125.26, 124.97, 123.50, 123.28, 120.40, 120.21, 117.63, 110.99, 109.68.

**2-(4-(9H-Карбазол-9-іл)феніл)-4H-хромен-4-он (18)** отримано у вигляді білих голкоподібних кристалів.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.33–8.13 (m, 3H), 7.89 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.82–7.25 (m, 10H), 6.85–6.79 (m, 2H).

#### **Загальна методика проведення реакції Ульмана (сполуки 6, 9, 14)**

У посудину Шленка (25 мл), оснащену зворотним холодильником, поміщали 0,3 г 2-(2-йодофеніл)-4H-1-бензопіран-4-ону **5**, 0,2 г карбазолу, 0,18 г карбонату калію, 0,005 г порошкоподібної міді, 0,008 г купрум(I) хлориду, 0,03 г фенантроліну та 7 мл *para*-ксилолу. Систему продували азотом протягом 15 хв. Реакцію проводили під тиском азоту. Отриману суспензію кип'ятили за інтенсивного перемішування (температура бані  $\approx 150$  °C) протягом 48 год (контроль за ТШХ). Реакційну суміш фільтрували на скляному фільтрі через сантиметровий шар очищеного піску. Фільтр промивали чотирма порціями по 10 мл метиленхлориду, розчинник відганяли. Залишок розділяли за допомогою препаративної колонкової хроматографії на силікагелі, використовуючи як елюент метиленхлорид. Розчинник відганяли, сухий залишок перекристалізували зі спирту, отримавши жовті кристали продукту **7** ( $R_f = 0.3$ ) з виходом 15 % та з іншої частини виділили флавіон **6** ( $R_f = 0.2$ , 55%). Для синтезу сполук **9** та **14** використали аналогічну методику з тією різницею, що після відгонки розчинника сирі продукти реакції перекристалізували зі спирту.

#### **Загальна методика гідролізу естерів 9 та 14**

До гарячого розчину відповідного естеру **9**, **14** (0,05 моля) в етанолі поступово додавали гарячий етанольний розчин калій гідроксиду (4,2 г; 0,075 моля). Суміш залишали на ніч. Після підкислення соляною кислотою осад відфільтрували, промивали водою та перекристалізували зі спирту.

#### **5. Подяка**

Робота підтримана фінансово Міністерством освіти і науки України та Simons Foundation (Award No 1037973).

1. Yang Zh., Mao Zh., Xie Z., Zhang Yi, Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Zh., Aldred M. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46 (3). P. 915–1016. DOI: [10.1039/C6CS00368K](https://doi.org/10.1039/C6CS00368K)
2. Wong M. Y., Zysman-Colman E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes // Adv. Mater. 2017. Vol. 29, Iss. 22. 1605444. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>
3. Liang X., Tu Zh.-L., Zheng Y.-X. Thermally activated delayed fluorescence materials: towards realization of high efficiency through strategic small molecular design // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25, Iss. 22. P. 5623–5642. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201805952>
4. Nakanotan H., Furukawa T., Hosokai T., Hatakeyama T., Adachi Ch. Light amplification in molecules exhibiting thermally activated delayed fluorescence // Adv. Optical Mater. 2017. Vol. 5, Iss. 12. 1700051. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201700051>



5. *Im Y., Kim M., Cho Y. J., Seo J.-A., Yook K. S., Lee J. Y.* Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29 (5). P. 1946–1963. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324>
6. *Xu Y., Li C., Li Z., Wang Q., Cai X., Wei J., Wang Y.* Constructing charge transfer excited state based on frontier molecular orbital engineering: narrowband green electroluminescence with high color purity and efficiency // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59, Iss. 40. P. 17442–17446. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202007210>
7. *Humbert-Droz M., Pigué C., Wesolowski T. A.* Fluorescence quantum yield rationalized by the magnitude of the charge transfer in *p*-conjugated terpyridine derivatives // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18 (42). P. 29387–29394. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6cp04252j>
8. *Shi Y.-Z., Wu H., Yu J., Ou X.-M., Zhang X.-H.* Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for nondoped organic light-emitting diodes // *Chem. Sci.* 2022. Vol. 13. P. 3625–3651. DOI: <http://doi.org/10.1039/d1sc07180g>
9. *Reig M., Gozalvez C., Bujaldon R., Bagdziunas G., Ivaniuk K. et al.* Easy accessible blue luminescent carbazole-based materials for organic light-emitting diodes // *Dyes and Pigments.* 2017. Vol. 137. P. 24–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.062>
10. *Reig M., Bagdziunas G., Volyniuk D., Grazulevicius J. V., Velasco D.* Tuning the ambipolar charge transport properties of tricyanovinyl-substituted carbazole-based materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19 (9). P. 6721–6730. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CP08078B>
11. *Emami S., Ghanbarimasir Z.* Recent advances of chromen-4-one derivatives: synthetic approach and bioactivities // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 93. P. 539–563. DOI: [10.1016/j.ejmech.2015.02.048](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.02.048)
12. *Zhang Z., Dising S., Crovini E., Gupta A. K., Spuling E. et al.* Molecular design and synthesis of dicarbazolophane-based centrosymmetric through-space donors for solution-processed thermally activated delayed fluorescence OLEDs // *Org. Lett.* 2021. Vol. 23 (17). P. 6697–6702. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c02273>
13. *Hladka I., Lytvyn R., Volyniuk D. et al.* W-shaped bipolar derivatives of carbazole and oxadiazole with high triplet energies for electroluminescent devices // *Dyes and Pigments.* 2018. Vol. 149. P. 812–821. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.043>
14. *Hirata S., Head-Gordon M.* Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 314 (3–4). P. 291–299. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(99\)01149-5](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(99)01149-5)
15. *Stanitska M., Mahmoudi M., Pokhodylo N., Lytvyn R., Volyniuk D. et al.* Exciplex-forming systems of physically mixed and covalently bonded benzoyl-1*H*-1,2,3-triazole and carbazole moieties for solution-processed white OLEDs // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87(6). P. 4040–4050. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02784>

**MOLECULAR DESIGN AND SYNTHESIS OF CARBAZOLE/CHROMEN-4-ONES  
CONNECTED THROUGH PHENYLENE  $\pi$ -SPACER****S. Butenko<sup>1</sup>, M. Stanitska<sup>1</sup>, Ch. Pitkovych<sup>1</sup>, I. Yefimov<sup>1</sup>, M. Aksionova<sup>1</sup>, V. Kalmuk,  
O. Skrypska<sup>2</sup>, V. Solovjov<sup>3</sup>, Yu. Horak<sup>1</sup>, R. Lytvyn<sup>1\*</sup>**<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*<sup>2</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
Kotsiubynskogo Str., 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine;*<sup>3</sup>*Rivne Expert center for scientific research  
Ministry of Internal Affairs of Ukraine in Rivne region,  
Gagarina Str., 39, 33003 Rivne, Ukraine  
e-mail: roman.lytvyn@lnu.edu.ua*

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is a fluorescence process in which the first excited singlet state is populated from thermally activated non-radiative transitions from triplet states. This photophysical effect has been widely used in construction of organic light-emitting diodes (OLED), as it allows the emission of “dark” triplet excitons, which, in the usual case, are converted into thermal energy. For this reason, new compounds with the TADF phenomenon have attracted considerable attention of researchers in the field of synthesis of materials for OLEDs, primarily due to the high efficiency of devices obtained on their basis. Carbazole is the most available donor for design of TADF molecules. While, chromen-4-ones could be interesting acceptors for the creation of donor-acceptor conjugates but these type of compounds have not been studied. We designed two new molecules namely: 2-[2/4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]-4*H*-chromen-4-ones in which the donor carbazole fragment and the acceptor – chromen-4-one are combined in one molecule through the *ortho*- and *para*-positions of the phenylene  $\pi$ -spacer. For these two molecules TD DFT calculations have been performed. According to obtained theoretical data for *ortho*-substituted compound  $\Delta E(S_1-T_1)$  is relatively low – 0.11 eV, while for *para*-substituted molecule  $\Delta E(S_1-T_1) = 0.42$  eV and  $\Delta E(S_1-T_2) = 0.02$  eV, which means that both compounds are perspective. Based on the promising theoretical background, we worked out schemes for the synthesis of the target compounds. In order to find the most practical ways of constructing such heterocyclic compounds, we tested two synthetic approaches. First, we found out the possibility of implementing the shortest path – through the preliminary construction of the 2-(2-iodophenyl)flavone synthon with the Ullmann reaction at the final stage. However, such approach was inconvenient because of low yield of final compound. Taking this into account, we resorted to another approach, which involves the introduction of the carbazole moiety at the initial stages of the synthetic scheme, followed by the construction of the chromen-4-one cycle. This approach turned out to be synthetically convenient and made it possible to obtain desired compounds in gram scale.

In conclusion, we designed and performed theoretical calculations for structures in which the donor carbazole fragment and the acceptor – chromen-4-one are combined in one molecule through the *ortho*- and *para*-positions of the phenylene  $\pi$ -spacer, and found convenient synthetic approach to the construction of desired compounds.

*Keywords:* carbazole, chromen-4-one, thermally activated delayed fluorescence, molecular design, donor-acceptor conjugates.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022  
Прийнята до друку 17.05.2023