

Посвящается 60-летию академика В. Н. Чарушина

**Г. В. Зырянов^{а,б*}, И. С. Ковалев^а, И. Н. Егоров^а, В. Л. Русинов^а,
О. Н. Чупахин^{а,б}**

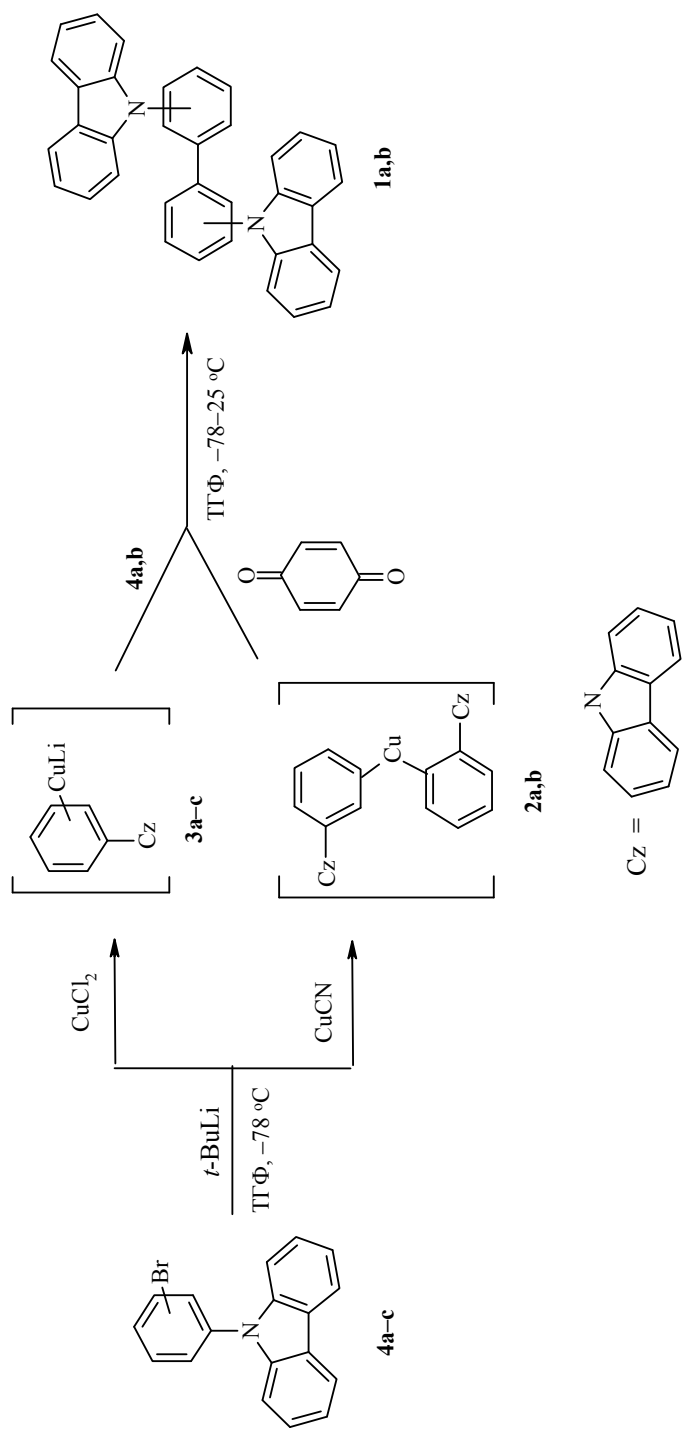
**СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ДИКАРБАЗОЛДИФЕНИЛОВ –
КОМПОНЕНТОВ ФОСФОРЕСЦЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ (PHOLED) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОРГАНОКУПРАТОВ**

Предложен эффективный одностадийный способ получения симметричных дифенилдикарбазолов – компонентов фосфоресцентных органических светоизлучающих диодов через органокупраты соответствующих N-(бромфенил)карбазолов. Продукты реакции получены с выходами от умеренных до высоких.

Ключевые слова: дикарбазолдифенил, купрат Гильмана, купрат Липшутца, кросс-сочетание, литиирование, энергия триплетного состояния.

В последнее время фосфоресцентные органические светоизлучающие диоды (PHOLED) привлекают значительное внимание, благодаря теоретической возможности достигать высокой (до 100%) квантовой эффективности через одновременное электрогенерирование триплетных и синглетных экситонов [1–4]. С целью достижения высокоэффективной электрофосфоресценции и снижения таких нежелательных факторов, как триплет-триплетная аннигиляция или концентрационное тушение люминесценции, фосфоресцентные эммитеры, как правило комплексы тяжелых металлов, внедряются в основной материал [5–7]. 4,4'-Дикарбазолдифенилы традиционно используются в качестве основного материала для PHOLED благодаря высокому значению энергии триплетного состояния и высокой способности по транспорту "дырок" [8–10]. Кроме того изомерные дикарбазолдифенилы, такие как 3,3'- и, в особенности, 2,2'-дикарбазолдифенил, теоретически являются более перспективными материалами для PHOLED в связи с потенциально более высокими значениями энергии триплетного состояния, вследствие меньшей степени сопряжения (гетеро)-ароматических колец. Использование традиционных методов синтеза, хорошо зарекомендовавших себя для синтеза 4,4'-дикарбазолдифенила, а именно кросс-сочетание коммерчески доступных диодо- или дибромодифенила по Ульману или по Бухвальду, существенно ограничено коммерческой доступностью исходных 3,3'- и 2,2'-дигалогендифенилов, а также низкими выходами, вследствие значительных стерических препятствий [11].

В настоящей работе нами предложен высокоэффективный одностадийный способ получения симметричных 2,2'-, 3,3'-дикарбазолдифенилов **1a,b**, а также 4,4'-дикарбазолдифенила (**1c**), заключающийся в прямом



кросс-сочетании соответствующих ароматических купратов Гильмана [12] **2a–c** и Липшутца [13, 14] **3a–c** в растворе ТГФ в атмосфере аргона при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим повышением температуры до комнатной. Продукты кросс-сочетания были получены с выходами 50–76%. Купраты были генерированы *in situ* действием хлорида меди(II) или цианида меди(I)/бензохинона на растворы литиевых солей, полученных при взаимодействии соответствующих N-(бромфенил)карбазолов **4a–c** с раствором *t*-BuLi в растворе ТГФ в атмосфере аргона при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **1a–c** наблюдаются характерные сигналы карбазольного фрагмента в виде мультиплетов в областях 8.10–8.19, 7.60–7.90, 7.24–7.34 наряду с резонансом протонов ароматического фрагмента в виде мультиплета в области 7.30–7.60 м. д. В масс-спектрах ЭУ соединений **1a–c** присутствует пик молекулярного иона.

Теоретические расчёты и предварительные экспериментальные данные демонстрируют высокую перспективность использования дикарбазолдифенилов **1a–c** в качестве компонентов PHOLED.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе Bruker DRX-400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. ТСХ анализ выполняли на пластинках Merck silica gel 60F₂₅₄ с применением УФ света. Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля Merck silica gel 60. Температуры плавления измеряли на приборе Voetius. Масс-спектры электронного удара регистрировали на приборе Varian MAT-311A. Все синтетические процедуры проводили в атмосфере сухого аргона.

Исходные вещества синтезированы по известным методикам или коммерчески доступны.

Дикарбазолдифенилы 1a–c. А. К раствору 0.32 г (1 ммоль) соединений **4a–c** в 30 мл сухого свежеперегнанного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ по каплям добавляют 0.4 мл (0.6 ммоль) 1.5 моль/л раствора *t*-BuLi в пентане в течение 30 мин. Полученный раствор оставляют на 1 ч при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего прибавляют 0.067 г (0.5 ммоль) свежепрокаленного CuCl_2 . Перемешивают до полного растворения осадка. После чего перемешивают 12 ч при комнатной температуре. Добавляют 30 мл воды и экстрагируют этилацетатом (3×10 мл). Органические экстракты промывают водой (2×10 мл), 10% водным раствором лимонной кислоты (2×10 мл), 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушат Na_2SO_4 в течение 24 ч. Раствор фильтруют, упаривают досуха в вакууме, остаток перекристаллизовывают из ацетонитрила.

Б. К раствору 0.32 г (1 ммоль) соединений **4a–c** в 30 мл сухого свежеперегнанного ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ по каплям добавляют 0.75 мл (1.1 ммоль) 1.5 моль/л раствора *t*-BuLi в пентане в течение 30 мин. Полученный раствор оставляют на 1 ч при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего прибавляют 0.045 г (0.5 ммоль) CuCN . Нагревают до комнатной температуры и перемешивают до полного растворения осадка. После чего добавляют 1.5 ммоль 1,4-бензохинона или 2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохинона при комнатной температуре и перемешивают полученный раствор 3 ч. Реакционную смесь обрабатывают по методу А.

2,2'-Дикарбазол-1,1'-дифенил (1a) [11]. Выход 0.1 г (41%, метод А), 0.3 г (62%, метод Б). Т. пл. $242\text{--}244\text{ }^{\circ}\text{C}$ (т. пл. $243\text{--}244.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11]).

3,3'-Дикарбазол-1,1'-дифенил (1b). Выход 0.15 г (61%, метод А), 0.41 г (85%, метод Б). Т. пл. $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (из ацетонитрила). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 7.24–7.34 (8H, м, ($\text{ArH}+\text{CDCl}_3$); 7.39–7.53 (8H, м, $2\text{C}_6\text{H}_4$); 7.60–7.90 (8H, м,

2C₆H₄); 8.19 (4H, д, $J = 7.6$, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 109.8; 120.0; 120.3; 123.4; 125.7; 126.0; 126.3; 126.7; 130.3; 134.5; 140.9; 142.8. Масс-спектр (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 484 [M]⁺ (100). Найдено, %: С 89.01; Н 5.05. С₃₆H₂₄N₂. Вычислено, %: С 89.23; Н 4.95.

4,4'-Дикарбазол-1,1'-дифенил (1с) [15, 16]. Выход 0.22 г (91%, метод А), 0.45 г (93%, метод Б), т. пл > 250 °С (т. пл. 272 °С [17]).

Работа выполнена при поддержке гранта Государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-65261.2010.3) и Государственного контракта Минобрнауки РФ № 02.740.11.0260.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. A. Baldo, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998)
2. K. Brunner, A. Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kikken, B. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6035 (2004).
3. X. Yang, D. Neher, in: *Organic Light Emitting Devices*, K. Mullen, U. Scherf (Eds.), VCH, Weinheim, 333 (2006)
4. C. L. Yang, X. W. Zhang, H. You, L. Y. Zhu, L. Q. Chen, L. N. Zhu, Y. T. Tao, D. G. Ma, Z. G. Shuai, J. G. Qin, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 651 (2007).
5. S. J. Su, H. Sasabe, T. I. Takeda, J. Kido, *Chem. Mater.*, **20**, 1691 (2008).
6. C. Adachi, P. Kwong, S. R. Forrest, *Org. Electron.*, **2**, 37 (2001).
7. H. Kanai, S. Ichinosawa, Y. Sato, *Synth. Met.*, **91**, 195 (1997).
8. Y. Dyvayana, S. Liu, A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, *Org. Electron.*, **12**, 1 (2011).
9. M. G. Helander, G. E. Morse, J. Qiu, J. S. Castrucci, T. P. Bender, Z. H. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3147 (2010).
10. N. Blouin, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1110 (2008).
11. K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H. Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2051 (2003).
12. B. H. Lipshutz, B. James, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6689 (1993).
13. B. H. Lipshutz, in: *Organometallics in Synthesis: A Manual*, 2nd Ed., M. Schlosser (Ed.), Wiley, New York, 665 (2002).
14. M. J. Rahman, J. Yamakawa, A. Matsumoto, H. Enozawa, T. Nishinaga, K. Kamada, I. Masahiko, *J. Org. Chem.*, **73**, 5542 (2008).
15. H. Matsushima, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, *Curr. Appl. Phys.*, **5**, 305 (2005).
16. T. Watanabe, K. Nakamura, S. Kawami, Y. Fukuda, T. Tsuji, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, M. Yahiro, M. J. Yang, T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **122**, 203 (2001).
17. H. Gilman, J. Honeycutt, *J. Org. Chem.*, **22**, 226 (1957).

^aУральский федеральный университет
им. первого Президента Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: gvzyryanov@gmail.com

Поступило 29.03.2011

^bИнститут органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20,
Екатеринбург 620041, Россия
e-mail: churakhin@ios.uran.ru