

УДК 547.835.1

СИНТЕЗ 3,6,8,11-ТЕТРАМЕТИЛ-5*H*,9*H*-ХІНО[3,2,1-*de*]АКРИДИН-5,9-ДІОНУ

М. Аксьонова*, В. Кальмук, Х. Піткович, Ю. Горак, Р. Литвин

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

Реакцією Ульмана між 3,5-диметил-2,6-диціаноаніліном та 4-йодтолуолом отримано 2-(біс(4-метилфеніл)аміно)-4,6-диметилізофталонітрил, під час нагрівання якого у середовищі поліфосфорної кислоти протягом 4 годин відбувається внутрішньомолекулярна електрофільна циклізація за участю обидвох нітрильних груп з утворенням 3,6,8,11-тетраметил-5*H*,9*H*-хіно[3,2,1-*de*]акридин-5,9-діону.

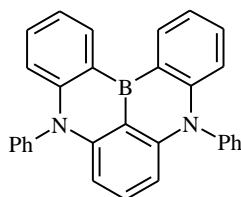
Ключові слова: 3,5-диметил-2,6-диціаноанілін, 5*H*,9*H*-хіно[3,2,1-*de*]акридин-5,9-діон, реакція Ульмана, циклізація, поліфосфорна кислота.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.225>

1. Вступ

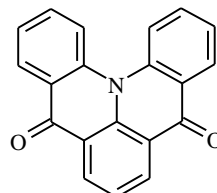
Прогрес у конструюванні новітніх органічних світловипромінювальних діодів (organic light-emitting diodes, OLEDs) створив попит на розробку нових, зручних та ефективних методів синтезу повністю органічних люмінофорів з подовженою π -системою та заданим комплексом електрохімічних і фотофізичних властивостей [1]. Сьогодні останнім (третім) поколінням органічних емітерів для створення високоєфективних OLED-пристроїв є матеріали, які володіють ефектом термоактивованої уповільненої флуоресценції (thermally activated delayed fluorescence, TADF) [2]. Такі матеріали дають змогу перетворювати у світлову енергію як емітивні синглетні так і темнові – триплетні екситони, отже, внутрішня ефективність OLED-пристроїв на основі таких сполук сягає 100 % [3]. Для цілеспрямованого синтезу органічних TADF матеріалів розроблено два основні підходи. Перший і найбільш досліджений з них полягає у синтезі кон'югатів донор-акцептор, чи складніших архітектур, у яких донорні та акцепторні фрагменти розміщені один відносно іншого під значним кутом, близьким до 90° [4]. Такий підхід дає можливість ефективно розділити вищі зайняті (ВЗМО) та нижчі вакантні молекулярні орбіталі (НВМО), що дає можливість, своєю чергою, максимально зменшити різницю енергій синглетних та триплетних рівнів, яка є необхідною для реалізації TADF феномену [5]. Проте органічні TADF матеріали, отримані за допомогою такого підходу, мають низку оборотних С–С чи С–N-зв'язків, довкола яких хромофори у молекулі можуть обертатися, зазвичай це призводить до широкого безструктурного спектра емісії з шириною смуги $fwhm \approx 90\text{--}100$ нм, що загалом погано впливає на чистоту кольору кінцевого OLED-пристрою [6]. Другий підхід до молекулярного дизайну TADF матеріалів, покликаний уникнути таких проблем,

полягає у конструюванні поліядерних гетероциклічних сполук з жорстким каркасом, у яких ВЗМО та НВМО локалізуються на атомах циклів через один [7]. Першим прикладом успішної реалізації такої стратегії була боро-азо-гетероциклічна сполука DABNA-1, синтез та характеристики якої вперше опубліковано 2016 р. [8]:



DABNA-1

FWHM = 30 nm



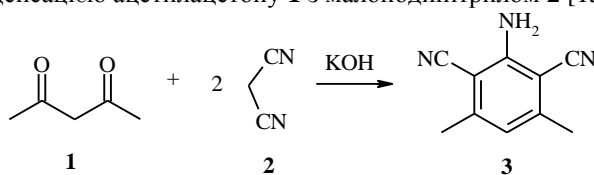
5H,9H-quin[3,2,1-de]acridine-5,9-dione

FWHM = 32 nm

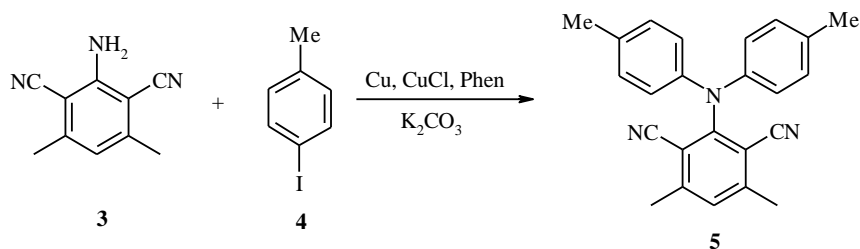
З цього часу з'явилося чимало праць на цю тематику, в яких систематично синтезували та досліджували нові гетероциклічні боро-азо- та боро-оксидні системи [9–11]. Варто відмітити, що у цих випадках ширина смуги дійсно була значно меншою $fwhm \approx 30\text{--}40$ нм [12], проте молекулярний дизайн таких сполук суттєво обмежений, а синтез боро-гетероциклічних сполук дороговартісний та багатостадійний. Згодом з'ясувалось, що акцепторні атоми бору за дизайну таких сполук можна з успіхом замінити на карбонільні фрагменти і так спростити їх синтез. Тому увагу дослідників привернула 5H,9H-хіно[3,2,1-de]акридин-5,9-діонова гетероциклічна система [13]. Основний підхід до синтезу таких бісакридонів полягає у циклізації орто-дикарбоксиалкіл трифеніламінів, які отримують з похідних аніліну та естерів 2-йодобензойної кислоти [14]. У цій праці ми отримали новий представник 5H,9H-хіно[3,2,1-de]акридин-5,9-діонової системи, використовуючи при цьому альтернативний синтетичний підхід.

2. Результати досліджень та їх обговорення

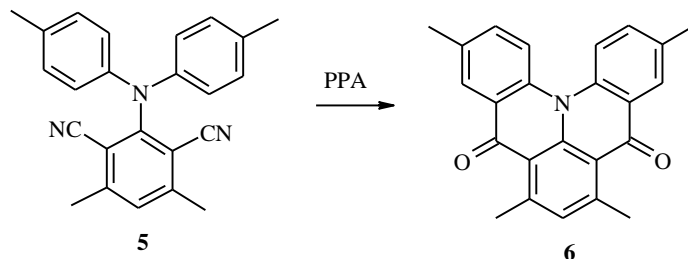
Вихідний реагент для нашої роботи – 3,5-диметил-2,6-диціаноанілін **3** отримували конденсацією ацетилацетону **1** з малонодинітрилом **2** [15].



Одержаний амін **3** вводили у реакцію Ульмана зі значним надлишком (10 еквівалентів) пара-йодотолуєну **4**. Як з'ясувалось, під час проведення реакції у ксилолі за кип'ятіння протягом 48 год очікуваний триариламін **5** отримали з виходом лише 2 %. Для оптимізації умов отримання сполуки **5** ми провели чимало експериментів. Зокрема, реакцію проводили за вищої температури (розчинник – *o*-дихлоробензен, вихід 2%), використовували сильнішу основу – *tert*-бутоксид калію (продукту **5** не виділили), як розчинник і реагент використовували 4-йодтолуєн **4** (вихід **5** – 10 %). Невисокі виходи цільової сполуки можна пояснити стеричними перешкодами, спричиненими ціаногрупами, які розміщені в *орто*-положеннях.



Ми розробили метод циклізації сполуки **5** в бісакридон **6**. Як з'ясувалось, ця реакція йде добре у середовищі поліфосфорної кислоти за нагрівання до 150 °С протягом 4 год з виходом 67 %. Найімовірніше, реакція відбувається так: на першій стадії протонується атом азоту нітрильної групи, утворений резонансний карбокатион нітрильної групи як електрофіл атакує електронозбагачений толільний фрагмент із замиканням акридинового циклу, а далі відбувається кислотний гідроліз іміногрупи. Такі перетворення відбуваються з обидвома нітрильними групами, у результаті чого утворюється бісакридон **6**. Варто зауважити, що таку циклізацію можна проводити і в середовищі концентрованої сульфатної кислоти за нагрівання до 100 °С протягом 4–5 год, проте за таких умов вихід бісакридону **6** є невисоким (20 %). Очевидно, у цьому випадку низький вихід пов'язаний з окисними властивостями концентрованої сульфатної кислоти.



3. Висновок

Уперше отримано 2-[(4-бісметилфеніл)аміно]-4,6-диметилізофталонітрил, циклізацією якого синтезовано 3,6,8,11-тетраметил-5H,9H-хіно[3,2,1-de]акридин-5,9-діон. Розроблено альтернативний підхід до конструювання 5H,9H-хіно[3,2,1-de]акридин-5,9-діонової гетероциклічної системи.

4. Експериментальна частина

Сpektри ЯМР ^1H та ^{13}C , наведені у праці, записано на приладі Varian з робочою частотою 400 МГц, розчинник – ДМСО- d_6 або CDCl_3 , внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Тонкошарову хроматографію проводили на алюмінієвих пластинках, покритих силікагелем 60 (0,02 мм) Alugram[®]XtraSILG/UV₂₅₄, візуалізацію – УФ-лампою з робочими довжинами хвиль 254 та 365 нм.

3,5-Диметил-2,6-диціаноанілін (**3**) [15]

До розчину 1,12 г КОН у 15 мл метанолу додавали 2 г ацетилацетону **1** і розчин 2,8 г малонітрилу **2** у 5 мл метанолу і перемішували 2 год при 20 °С. Осад відфільтровували і розчиняли в 20 мл ДМФА, фільтрували та доливали

100 мл гарячої води (50 °C) і перемішували до повного випадання осаду. Виділяли 1,9 г (55 %) аміну **3** з $T_{пл} = 211-213$ °C. Світло-сірий порошок, вихід 63 %. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 6.59 (s, 1H, Ar-H), 6.53 (br. s, 2H, NH_2), 2.34 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 153.24, 148.13, 119.78, 116.06, 94.71, 21.22.

2-[(4-Бісметилфеніл)аміно]-4,6-диметилізофталонітрил **5**

У посудину Шленка (25 мл), оснащену магнітною мішалкою, поміщали 5,1 г (23,4 ммоль) 4-йодотолуену **4**, 0,4 г (2,34 ммоль) 3,5-диметил-2,6-диціаноаніліну **3**, 1,5 г (10,8 ммоль) карбонату калію, 0,04 г (0,63 ммоль) порошкоподібної міді, 0,06 г (0,60 ммоль) CuCl , та 0,1 г (0,56 ммоль) фенантроліну. Систему продували азотом протягом 15 хв. Реакцію проводили під незначним тиском азоту. Суміш нагрівали за інтенсивного перемішування (температура бані ≈ 170 °C) протягом 48 год. Після завершення реакції (контроль за ТШХ), реакційну суміш розводили ксилолом (15 мл), фільтрували на скляному фільтрі через сантиметровий шар очищеного піску. Фільтр промивали трьома порціями по 10 мл етилацетату. З об'єднаного фільтрату під вакуумом відганяли на роторному випарювачі леткі компоненти (етилацетат, ксилол, та, частково, непрореагований 4-йодотолуен). Залишок очищали за допомогою препаративної колонкової хроматографії на силікагелі ($l = 30$ см, $d = 3$ см), елюент – дихлорметан-гексан (1:1) ($R_f = 0,4$). Сполуку **5** отримали у вигляді великих жовтих голок, вихід 10 %. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 7.11 (s, 1H, Ar-H), 7.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, C_6H_4), 6.93 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, C_6H_4), 2.48 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 2.21 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 149.25, 148.87, 140.65, 131.02, 129.76, 125.68, 118.51, 115.72, 104.73, 21.36, 20.89.

3,6,8,11-Тетраметил-5Н,9Н-хіно[3,2,1-де]акридин-5,9-діон (6**)**

У колбу з термостійкого скла поміщали 0,3 г сполуки **5** та 10 мл поліфосфорної кислоти. Отриману суспензію нагрівали за перемішування при 150 °C протягом 4 год. У процесі реакції сполука **5** розчинялася й утворювалася брудно-коричневий розчин. Після завершення реакції (контроль за ТШХ) реакційну масу охолоджували і виливали у 40 мл води. Утворений осад відфільтровували, промивали водою до нейтральної реакції промивних вод і висушували у сушильній шафі. Сирий продукт очищали колонковою хроматографією на силікагелі ($l = 25$ см, $d = 3$ см, елюент – дихлорметан) і додатково перекристалізували з гексану. Сполуку **6** отримали у вигляді яскраво-жовтого порошку. Вихід 67 %. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ : 8.13 (s, 2H), 7.81 (d, $J = 8.6$, 2H), 7.40 (d, $J = 8.3$, 2H), 7.15 (s, 1H), 2.95 (s, 6H), 2.49 (s, 6H).

1. *Byeon S. Y., Lee D. R., Yook K. S., Lee J. Y.* Recent progress of singlet-exciton-harvesting fluorescent organic light-emitting diodes by energy transfer processes // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31. Iss. 34. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201803714>
2. *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: <http://dx.doi.org/10.1039/c6cs00368k>

3. 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: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201605444>
4. 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: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324>
5. 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: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201805952>
6. Im Y., Byun S. Y., Kim J. H., Lee D. R., Oh Ch. S., Yook K. S., Lee J. Y. Recent progress in high-efficiency blue-light-emitting materials for organic light-emitting diodes // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27. 1603007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201603007>
7. Madayanad Suresh S., Hall D., Beljonne D., Olivier Y., Zysman-Colman E. Multiresonant thermally activated delayed fluorescence emitters based on heteroatom-doped nanographenes: recent advances and prospects for organic light-emitting diodes // *Adv. Funct. Mater.* 2020. Vol. 30, Iss. 33. 1908677. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201908677>
8. Hatakeyama T., Shiren K., Nakajima K., Nomura Sh., Nakatsuka S., Kinoshita K., Ni J., Ono Y., Ikuta T. Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: efficient HOMO–LUMO separation by the multiple resonance effect // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28, Iss. 14. P. 2777–2781. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201505491>
9. Zhang Y., Zhang D., Wei J., Liu Z., Lu Y., Duan L. Multi-resonance induced thermally activated delayed fluorophores for narrowband green OLEDs // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 1–7. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201911266>
10. 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: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202007210>
11. Meng G., Chen X., Wang X., Wang N., Peng T., Wang S. Isomeric bright sky-blue TADF emitters based on bisacridine decorated DBNA: impact of donor locations on luminescent and electroluminescent properties // *Adv. Optical Mater.* 2019. Vol. 7, Iss. 11. 1900130. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201900130>
12. 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: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201700051>
13. Yuan Y, Tang X., Du X.-Y., Hu Y., Yu Y.-J., Jiang Z.-Q., Liao L.-Sh., Lee Sh.-T. The design of fused amine/carbonyl system for efficient thermally activated delayed fluorescence: novel multiple resonance core and electron acceptor // *Adv. Optical Mater.* 2019. Vol. 7, Iss. 7. 1801536. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adom.201801536>

14. Sun D., Madayanad Suresh S., Hall D., Zhang M., Si Ch., Cordes D. B., Slawin A. M. Z., Olivier Y., Zhang X., Zysman-Colman E. The design of extended multiple resonance TADF emitter based on polycyclic amine/carbonyl system // Mater. Chem. Front. 2020. Vol. 4, Iss. 7. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D0QM00190B>
15. Pat. 521260 (USSR). Method for obtaining 2,6-dicyano-3,5-dimethylaniline / Gudrinietse E., Rigorte B., publ., 1976. № 26 (in Russian).

SYNTHESIS OF 3,6,8,11-TETRAMETHYL-5*H*,9*H*-QUINO[3,2,1-*de*]ACRIDINE-5,9-DIONE

M. Aksionova*, V. Kalmuk, Kh. Pitkovych, Yu. Horak, R. Lytvyn

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

The latest progress in the construction of organic light-emitting diodes (OLEDs) has created a demand for the development of new, convenient and efficient methods of synthesis of completely organic phosphors with an elongated π -system and a set of electrochemical and photophysical properties. Nowadays, the last generation of organic emitters for high-performance OLEDs is materials that demonstrate thermally activated delayed fluorescence (TADF) phenomenon. Such materials can convert into light energy, both emitting singlet and dark triplet excitons and, thus, the internal efficiency of OLEDs, based on such compounds, reaches 100 %. Two main approaches have been developed for a targeted synthesis of organic TADF materials. The first and most studied of these is the synthesis of donor-acceptor conjugates, in which the donor and acceptor units are placed relative to each other at a significant angle, close to 90°. The second approach to the molecular design of TADF materials is to construct polynuclear heterocyclic compounds with a rigid framework, in which HOMO and LUMO are localized on the atoms of the cycles through one. The first example of a successful implementation of such strategy was the boro-azo-heterocyclic compound DABNA-1, the synthesis and characterization of which was first published in 2016. It was later discovered that boron acceptor atoms in the design of such compounds can be successfully replaced by carbonyl moieties, and, thus, it can simplify the synthesis and design of such compounds. Therefore, the attention of researchers was attracted by 5*H*,9*H*-quino[3,2,1-*de*]acridine-5,9-dione heterocyclic system. The Ullmann reaction between 3,5-dimethyl-2,6-dicyanoaniline and 4-iodotoluene gave 2-(bis(4-methylphenyl)amino)-4,6-dimethylisophthalonitrile, which was heated in polyphosphoric acid for 4 hours. As a result intramolecular electrophilic cyclization involving both nitrile groups with the formation of 3,6,8,11-tetramethyl-5*H*,9*H*-quino[3,2,1-*de*]acridine-5,9-dione take place.

Keywords: 3,5-dimethyl-2,6-dicyanoaniline, 5*H*,9*H*-quino[3,2,1-*de*]acridine-5,9-dione, Ullmann reaction, cyclization, polyphosphoric acid.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021
Прийнята до друку 10.06.22