

Новые 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащие 2,1,3-бензотиадиазолы донорно-акцепторного типа: синтез, фотофизические и электролюминесцентные свойства*

П.С. Грибанов, А.Н. Филиппова, Д.В. Воробьева, С.Д. Токарев,
Д.А. Лыпенко, А.В. Дмитриев, Д.А. Логинов, С.Н. Осипов

Разработан эффективный подход к синтезу новых 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащих 2,1,3-бензотиадиазолов (BTDs) донорно-акцепторного (D-A) типа, метод сборки которых основан на палладий-катализируемых реакциях кросс-сочетания. Проведено первичное исследование фотофизических свойств полученных соединений, а также изготовлена серия органических светодиодов (OLED) с различным содержанием синтезированных D-A-D триад в светоизлучающем слое и изучены их электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики.

Ключевые слова: бензотиадиазолы, донорно-акцепторные соединения, катализ, кросс-сочетание, органические светодиоды, фотофизические свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-29-08038).

Введение

Исследования полигетероароматических систем донорно-акцепторного (D-A) типа вызывают значительный интерес в различных практически важных областях органической электроники [1–4]. Использование определенным образом расположенных друг по отношению к другу легко окисляемых донорных и легко восстанавливаемых акцепторных блоков в одной молекуле способствует возможности переноса заряда от донора к акцептору, расширяя их поглощение в видимой и ближней ИК областях, что, в свою очередь, может быть использовано для разработки эффективных оптоэлектронных устройств.

В последние годы использование 2,1,3-бензотиадиазола (BTD) и его производных в качестве акцепторного блока мультифункциональных D-A систем привлекает значительное внимание ученых благодаря его уникальным свойствам, например, таким, как благоприятный потенциал восстановления, заметный батохромный сдвиг полосы поглощения переноса заряда и сильное сродство к электрону. В настоящее время производные BTD широко



ГРИБАНОВ
Павел Сергеевич
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ФИЛИППОВА
Анна Николаевна
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ВОРОБЬЕВА
Дарья Владимировна
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ТОКАРЕВ
Сергей Дмитриевич
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ЛЫПЕНКО
Дмитрий Александрович
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ДМИТРИЕВ
Артем Владимирович
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ЛОГИНОВ
Дмитрий Александрович
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН



ОСИПОВ
Сергей Николаевич
Институт
элементоорганических
соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

используются в качестве π -сопряженных органических материалов для двухфотонного поглощения, фотоиндуцированной внутримолекулярной передачи заряда (ICT), органических светодиодов (OLED) и солнечных элементов [5, 6]. Природа донора и акцептора, а также геометрия мостика-линкера между ними являются важными факторами, влияющими на свойства таких соединений. Введение жестких хромофоров со скрученной молекулярной геометрией или алкильных заместителей в ароматический линкер может предотвратить образование неблагоприятных π -агрегатов в твердом состоянии, которые часто вызывают гашение флуоресценции. С другой стороны, было показано, что умеренное π -взаимодействие, присущее неплоским D-A системам, необходимо для улучшения скачкообразного переноса заряда в устройствах [7, 8].

В течение последних пяти лет особое внимание было сосредоточено на 5,6-дифторзамещенных производных бензотиадиазола из-за уникальных свойств атомов фтора. Введение фтора в этот акцепторный блок не только улучшает взаимодействия между богатыми электронами ароматическими участками (не содержащими атомов фтора) и электронодефицитными фторированными ароматическими группами, но также может понизить энергетические уровни ВЗМО и НСМО сопряженной D-A молекулы в целом. В связи с этим многие соединения на основе 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола были синтезированы и применены для создания высокоэффективных оптоэлектронных материалов. Несмотря на значительные достижения, демонстрирующие большой потенциал данных соединений, особый интерес представляет разработка новых производных, которые могли бы обеспечить улучшение их электронных или фотофизических

свойств. Введение дополнительных функциональных групп в Vz-ядро позволяет эффективно осуществлять тонкую настройку фотофизических свойств целевых молекул. Среди различных электроноакцепторных заместителей цианогруппа обладает наиболее сильным акцепторным эффектом и, как следствие, часто используется для снижения уровня НСМО потенциальных фотоактивных молекул [9]. В связи с этим, цианосодержащие 2,1,3-бензотиадиазолы (CN-BTD) и их новые производные являются важными объектами исследования в данной области. В качестве примера можно привести недавно опубликованные данные об эффективном использовании дициансодержащего BTD-блока в конструировании OLED устройств, демонстрирующих эффект термически активированной замедленной флуоресценции (TADF) [9].

Обсуждение результатов

Принимая во внимание упомянутые выше факты, а также продолжая наши собственные исследования в данной области [10–14], в настоящей работе мы хотим сообщить о разработке эффективного метода синтеза новых производных 2,1,3-бензотиадиазола (BTD), как симметричного, так и несимметричного строения с различной конфигурацией арильного мостика и регулируемой электронодефицитностью акцепторного блока (рис. 1). С этой целью нами было произведено варьирование донорной компоненты как в симметричном (BTD1 и BTD2), так и в ассиметричном варианте (BTD3), а также были дополнительно введены метильные группы (BTD4) в фенильный мостик между донорным и акцепторным блоками, что может принципиально менять геометрию конечной D-A структуры, позволяя контролировать орбитальные взаимодействия.

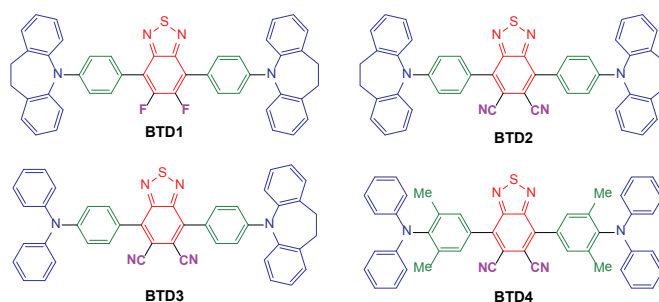


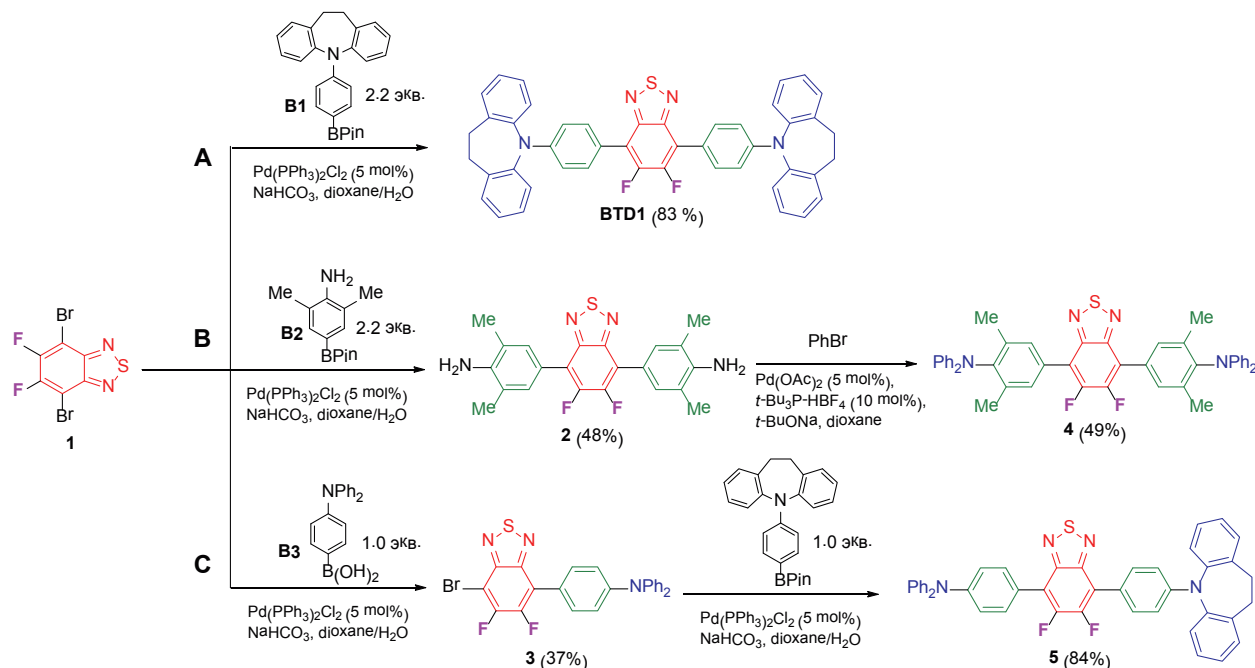
Рис. 1. Структуры синтезированных BTD-соединений.

На схеме 1 представлен синтетический подход к новым полигетероароматическим производным бензотиадиазола на основе легко доступного 5,6-дифторпроизводного 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола. Наличие двух атомов брома в акцепторном бензотиадиазольном ядре дает возможность введения разнообразных фрагментов донорного типа с помощью палладий-катализируемых

реакций кросс-сочетания с образованием новых связей «углерод-углерод» и «углерод-азот». В качестве донорных компонентов были использованы наиболее широко применяемые в оптоэлектронике производные дибензоазепина и трифениламина. Соединение **BTD1** было синтезировано палладий-катализируемой реакцией кросс-сочетания Сузуки между **1** и 2.2 экв. соответствующей арилбороновой кислотой (схема 1A). Для соединения **4** подход включает последовательность двух палладий-ка-

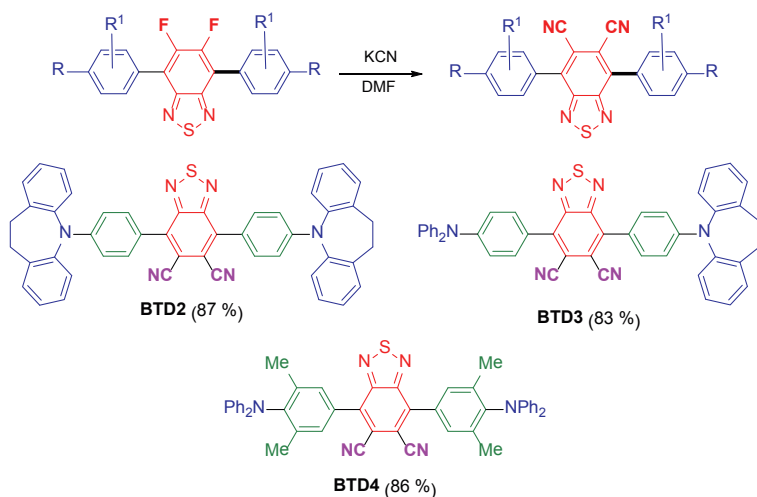
тализируемых реакций кросс-сочетания по реакции Сузуки и Бухвальду – Хартвигу (схема 1B). Для **5** – последовательность двух палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания по реакции Сузуки с последовательным замещением атомов брома различными арилборными реагентами (схема 1C).

Схема 1



Последующее нуклеофильное замещение атомов фтора в соединениях **BTD1**, **4** и **5** на цианогруппу (на схеме 2 представлен синтетический подход к 5,6-дицианопроизводным 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола) позволило получить соответствующие 5,6-дицианоизводные 2,1,3-бензотиадиазола (**BTD2**, **BTD3** и **BTD4**).

Схема 2



Все целевые соединения были полностью охарактеризованы стандартными физико-химическими методами. Кроме того, для них были проведены DFT расчеты (таблица 1), исследованы первичные оптические характеристики (рис. 2), получены значения уровней энергий ВЗМО и НСМО на основе ЦВА-измерений (рис. 3), а также вычислен квантовый выход (таблица 2). На основании этих данных производное **BTD2** было выбрано в качестве соединения-лидера, поскольку оно демонстрировало достаточно высокую люминесценцию в растворе (квантовый выход равен 26.7%), а также имело минимальную рассчитанную разницу между энергиями первых синглетного и триплетного возбужденных состояний ($\Delta E_{ST}=0.06$ эВ), что является одним из необходимых условий проявления TADF-эффекта.

Таблица 1. Энергии граничных молекулярных орбиталей и значения ΔE_{ST} , рассчитанные методами DFT и TDA-DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) в растворе хлористого метилена

Энергия, эВ	BTД1	BTД2	BTД3	BTД4
B3MO	-5.24	-5.35	-5.18	-5.21
HCMO	-2.49	-3.10	-3.02	-3.17
$\Delta E_{HCMO-B3MO}$	2.75	2.25	2.16	2.04
ΔE_{ST}	0.537	0.064	0.247	0.088

Таблица 2. Полученные первичные оптические характеристики синтезированных соединений

Соединение	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	QY_{dcm}^a air, r.t. %	E_{ox} vs. Ag/AgCl, В	E_{red} vs. Ag/AgCl, В	HOMO, эВ	LUMO, эВ	Gap, эВ
BTД1	444	615	76.5	1.08	-1.48	-5.42	-2.86	2.56
BTД2	526	692	26.7	1.20	-0.96	-5.54	-3.38	2.16
BTД3	528	746	2.6	1.17	-0.93	-5.51	-3.41	2.10
BTД4	492	806	0.2	1.24	-0.85	-5.58	-3.49	2.09

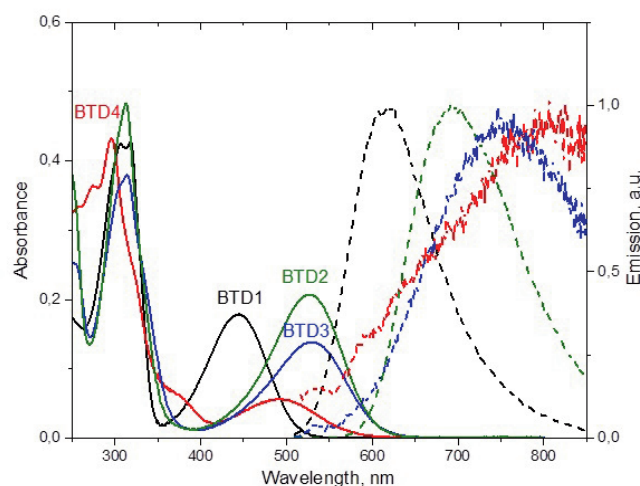


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции в дихлорметане ($C=0.2 \cdot 10^{-5}$ M).

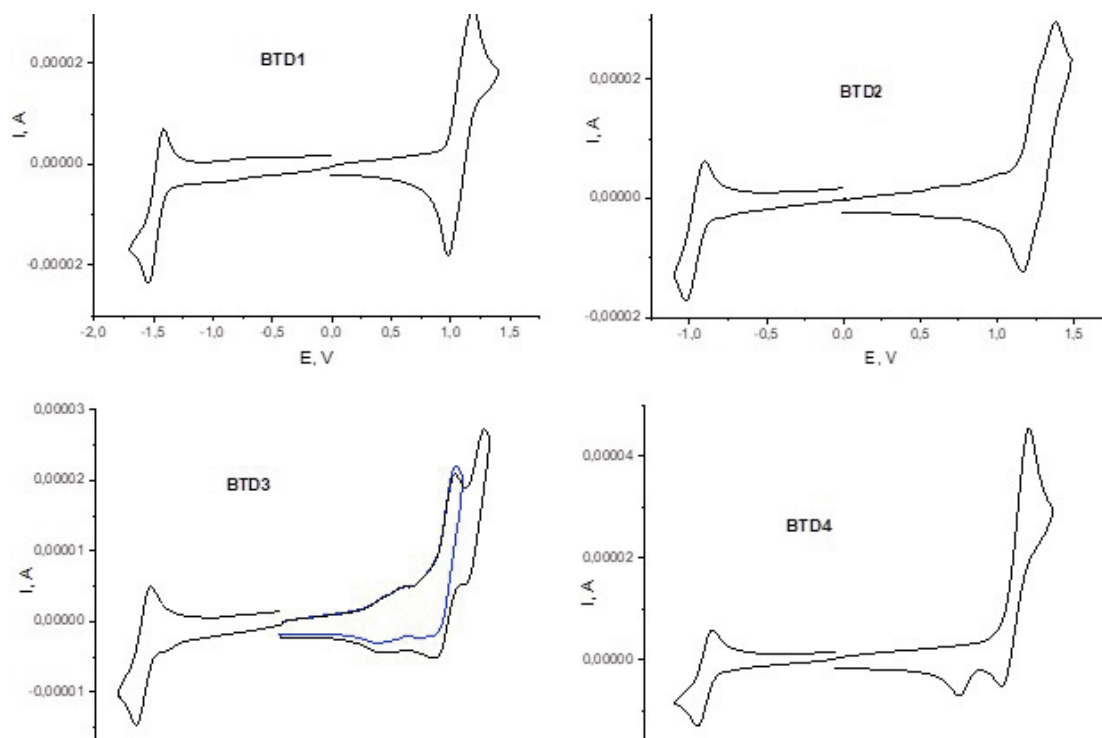


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы полученных соединений.

На следующем этапе работы с целью изучения возможности применения синтезированных соединений в светоизлучающих слоях на основе **ВТD2** было изготовлено OLED-устройство и исследованы его электролюминесцентные характеристики.

Для исследования электролюминесцентных (ЭЛ) свойств соединения **ВТD2** были изготовлены органические светоизлучающие диоды (ОСИД), имеющие следующую структуру: ITO/TAPC(50nm)/TCTA(8nm)/**ВТD2** (9 и 17%): CBP(30nm)/TmPyPb(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm), где 1,1'-бис[(ди-4-толиламино)фенил]циклогексан (ТАРС) и 4,4',4'-трис(N-карбазолил)трифениламин (ТСТА) – дырочные транспортные слои (ДТС), трис-(2,4,6-триметил-3-(пиридин-3-ил)фенил)боран (ЗТРУМВ) – электронный транспортный слой (ЭТС), ITO – анод, а LiF/Al – катод. Светоизлучающий слой (СИС) состоит из широкозонной матрицы 4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифенила (CBP) и добавки красителя **ВТD2**. Были исследованы ОСИД с СИС с содержанием красителя в матрице 9 и 17 масс.%. Оптимальные характеристики получены для ОСИД с содержанием красителя 17 масс.% (таблица 3). Все слои, входящие в структуры ОСИД, были сформированы методом термического вакуумного испарения (ТВИ).

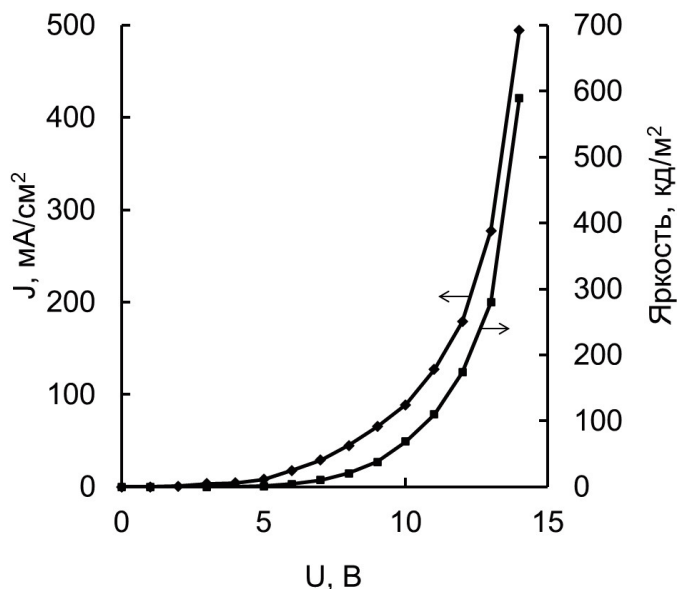


Рис. 4. Зависимость плотности тока и яркости от напряжения для устройства с содержанием 17 масс.% **ВТD2** в СИС.

Таблица 3. Электролюминесцентные характеристики исследованных ОСИД

Светоизлучающий слой	$U_{оп}$, В	Макс. яркость, кд/м²	Макс. токовая эффективность, кд/А	CIE		λ_{max} ЭЛ, нм
				x	y	
ВТD2 (9%):CBP	7.5	127 (20 В)	0.09	—	—	640
ВТD2 (17%):CBP	4.9	590 (14 В)	0.12	0.684	0.300	671

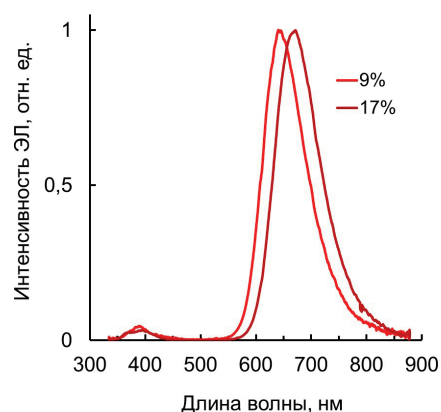


Рис. 5. Спектры ЭЛ ОСИД с содержанием 9 и 17 масс.% **ВТD2** в СИС.

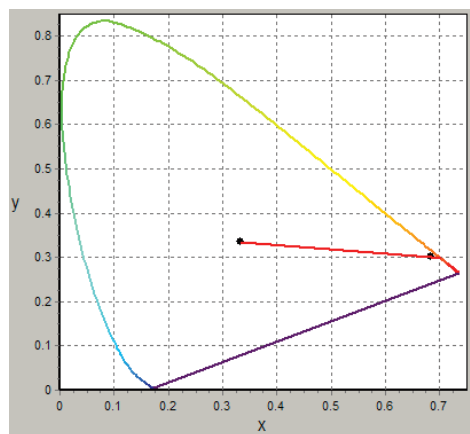


Рис. 6. Диаграмма цветности CIE ($X=0.684$; $Y=0.300$) для устройства с содержанием 17 масс.% **ВТD2** в СИС.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian Inova 400» (400 МГц ^1H , 101 МГц ^{13}C , 376 МГц ^{19}F). Химические сдвиги измеряли в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов растворителей (^1H : $\text{CDCl}_3=7.27$ м.д., ^{13}C : $\text{CDCl}_3=77.0$ м.д.) и пересчитывали в δ -шкалу с использованием стандартных формул. Мультиплетность сигналов обозначается как с, синглет; д, дублет; т, триплет; м, мультиплет; дд, дублет дублетов; тд, триплет дублетов. Значения констант спин-спинового взаимодействия (J) приведены в герцах (Гц).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировались на приборе «LCMS-9030». Спектры поглощения регистрировались на спектрофото-

метре Cary 300, для спектров флуоресценции использовался спектрофлуориметр Cary Eclipse. Все полученные спектры люминесценции были скорректированы с учетом зависимости чувствительности детектора от длины волны. Кумарин 343 ($\varphi_{\text{fl}} 0.63$) в этаноле использовался в качестве стандарта для измерения квантового выхода люминесценции. Квантовый выход люминесценции рассчитывали по уравнению (1):

$$\varphi_i = \varphi_0 \frac{(1 - 10^{-A_0}) \times S_i \times n_i^2}{(1 - 10^{-A_i}) \times S_0 \times n_0^2} \quad (1)$$

где φ_i и φ_0 – квантовые выходы люминесценции исследуемого раствора и стандартного соединения, соответственно; A_i и A_0 – оптическая плотность исследуемого раствора и стандарта на длине волны возбуждения, соответственно; S_i и S_0 – площади под кривыми спектров люминесценции исследуемого раствора и стандарта, соответственно; n_i и n_0 – показатели преломления растворителей для исследуемого вещества и стандартного соединения (n_i 1.4242, DCM; n_0 1.361, EtOH).

Электрохимические измерения проводили при 22 °C с помощью потенциостата Metrohm Autolab B.V. модели PGSTAT128N. Эксперименты по циклической вольтамперометрии проводили в трехэлектродной ячейке с рабочим электродом из стеклоуглерода (GC) (диаметр диска 2 мм), электродом сравнения Ag/AgCl/KCl_{насыщ.} и платиновым противоелектродом в виде спирали с большой площадью поверхности. Соединения растворяли в дегазированном сухом DCM (рабочая концентрация исследуемого соединения 10^{-3} М), содержащем ТВАНФР в качестве поддерживающего электролита (0.1 М). Перед проведением циклической вольтамперометрии растворы продували сухим газом аргоном в течение 10 мин. Применяемая скорость сканирования составляла 100 мВ·с⁻¹. Для расчетов уровней энергии ВЗМО и НСМО использовали внутренний стандарт Fc/Fc⁺ (4.8 В ниже энергии вакуума). Стандарт добавляли в ячейку после

проведения CV-экспериментов для каждого соединения. $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.46$ В относительно используемого электрода сравнения Ag/AgCl/KCl_{насыщ.}.

Энергия ВЗМО/НСМО = $-(E_{\text{ок. или вост.}} - 0.46 \text{ В}) - 4.8 \text{ эВ}$ [15].

Органические светоизлучающие диоды формировали на стеклянных подложках, покрытых прозрачным токопроводящим слоем оксидов индия-олова In₂O₃:SnO₂ (ITO) [11]. Далее осуществляли процесс последовательного нанесения дырочного транспортного, светоизлучающего, электронного транспортного слоев и т. д. при помощи термического вакуумного испарения (ТВИ) при остаточном давлении $4 \cdot 10^{-6}$ мбар. После чего образцы устанавливали в специальные маски, через которые наносили катод – LiF(1 нм)/Al (80 нм). Спектры электролюминесценции изготовленных OLED-устройств регистрировали при помощи оптоволоконного спектрофлуориметра Avantes 2048. Вольтамперные и яркостные характеристики OLED измеряли с использованием универсального источника/измерителя Keithley 2601 SourceMeter, пикоамперметра Keithley 6485 и люксметра яркомера ТКА-04/3. Изготовление образцов OLED, а также измерения их спектральных и оптоэлектрических характеристик проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона при содержании кислорода и воды не больше 10 ppm. Исходные 4,7-дигром-5,6-дифторбензо[с][1,2,5]тиадиазол **1** [16], арилбороновые кислоты **B1** [13] и **B2** [17] синтезировали по описанным ранее методикам. Остальные реагенты были получены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки. Все растворители, использовавшиеся для манипуляций в инертной атмосфере, очищались по стандартным методикам и перегонялись в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Контроль полноты протекания реакций и чистоты химических веществ осуществляли методом ТСХ (силикагель 60, F254, нанесенный на алюминий), хроматограммы проявлялись при помощи УФ-лампы (254 нм). Препаративная колоночная хроматография осуществлялась с использованием силикагеля 60 (230–400 меш, Merck). Все используемые растворители очищали по стандартным методикам.

Общая методика I синтеза 5,6-дифторпроизводных 2,1,3-бензотиадиазола – BTD1, 2, 3, 5

В круглодонной колбе объемом 25 мл к смеси 1,4-диоксан-вода (3:1, 16 мл) добавляли соответствующий бензотиадиазол (0.5 ммоль), арилбороновую кислоту (1.0 или 2.2 экв.), NaHCO₃ (3 экв.) и Pd(PPh₃)₂Cl₂ (5 мол.%). Реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона с обратным холодильником в течение 6 часов, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органическую фазу упаривали, чистый продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – гексан/EtOAc 10:1).

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол BTD1

Целевое соединение **BTD1** было получено согласно общей методике I из **1** и 2.2 экв. **B1** с выходом 83% в виде

оранжевого порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.61 (д, $J=8.5$, 4Н), 7.46 (д, $J=6.7$, 4Н), 7.32 – 7.21 (м, 12Н), 6.75 (д, $J=9.0$ Hz, 4Н), 3.04 (с, 8Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) – 134.87. ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 150.2 (дд, $J=256.0$, 20.6), 149.4, 143.2, 138.3, 131.4, 131.1, 130.0, 127.5, 127.3, 119.5, 112.5, 31.0. Масс-спектр: найдено m/z 710.2310 $[\text{M}]^+$, вычислено 710.2316 для $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{N}_4\text{S}$.

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 2

Промежуточное соединение **2** было получено согласно общей методике I из **1** и 2.2 экв. **B2** с выходом 48% в виде оранжевого порошка, структура была подтверждена при помощи ЯМР ^1H и ^{19}F , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.43 (с, 4Н), 3.82 (с, 4Н), 2.29 (с, 12Н) ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –134.67.

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 3

Промежуточное соединение **3** было получено согласно общей методике I из **1** и 1.0 экв. **B3** с выходом 37% в виде оранжевого порошка, структура была подтверждена при помощи ЯМР ^1H и ^{19}F , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики, аналитические данные согласуются с литературными [18]. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.67 (д, $J=8.6$, 2Н), 7.34 – 7.29 (м, 4Н), 7.23 – 7.17 (м, 5Н), 7.11 (дд, $J=7.3$, 1.4, 3Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –120.05 (д, $J=20.0$), –132.39 (д, $J=20.1$).

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 5

Промежуточное соединение **5** было получено согласно общей методике I из **3** и 1.0 экв. **B1** с выходом 84% в виде оранжевого порошка, структура была подтверждена при помощи ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.70 (д, $J=7.7$, 2Н), 7.64 (д, $J=8.2$, 2Н), 7.47 (д, $J=8.0$, 2Н), 7.32 – 7.26 (м, 10Н), 7.20 (дд, $J=8.2$, 4.5, 6Н), 7.08 (т, $J=7.3$, 2Н), 6.77 (д, $J=9.0$, 2Н), 3.06 (с, 4Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –133.87, –134.87. ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 149.5, 148.5, 147.4, 143.1, 138.3, 131.4, 131.2, 130.0, 129.6, 127.5, 127.3, 125.4, 123.7, 122.0, 112.6, 31.0.

5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол 4

В колбе Шленка смешивали в сухом 1,4-диоксане (4 мл) бензотиадиазол **2** (0.35 ммоль), бромбензол (2.2 экв.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 мол.%), $t\text{-Bu}_3\text{P-BF}_4$ (10 мол.%), $t\text{-BuONa}$ (2.4 экв.). Полученную реакционную смесь поместили в предварительно разогретую масляную баню (110 °С) и перемешивали при данной температуре в течение 24 часов в атмосфере аргона. Затем сосуд Шленка охладили до комнатной температуры и упарили растворитель в вакууме, чистый продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии (элюент – гексан/ EtOAc 10:1). Выход 49% в виде ярко-желтого порошка, структура была подтвер-

ждена при помощи ЯМР ^1H и ^{19}F , использовалось на следующей стадии без дополнительной характеристики. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.59 (с, 4Н), 7.21 (т, $J=7.1$, 8Н), 7.04 (д, $J=7.7$, 8Н), 6.90 (т, $J=6.9$, 4Н), 2.11 (с, 12Н). ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) –132.42.

Общая методика II синтеза

5,6-дицианопроизводных[2,1,3]-бензотиадиазола BTD2, BTD3 и BTD4

В колбе Шленка смешивали 5,6-дифторбензо[с][2,1,3]тиадиазол (0.2 ммоль), KCN (7.0 экв.) и 18-краун-6 (10 мол.%) в 10 мл сухого ДМФА. Полученную реакционную смесь поместили в предварительно разогретую масляную баню (60 °С) и перемешивали при данной температуре в течение 24 часов в атмосфере аргона, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3×20 мл), органическую фазу упарили, чистый продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент – гексан/ EtOAc 5:1).

5,6-дицианобензо[с][2,1,3]тиадиазол BTD2

Целевое соединение **BTD2** было получено согласно общей методике II из **BTD1** с выходом 8 % в виде темно-фиолетового порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.61 (д, $J=8.4$, 4Н), 7.44 (д, $J=7.0$, 4Н), 7.29 – 7.24 (м, 12Н), 6.77 (д, $J=8.4$, 4Н), 3.04 (с, 8Н). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 154.8, 150.8, 142.8, 140.5, 138.1, 131.7, 131.2, 129.7, 127.8, 127.4, 121.7, 116.7, 112.6, 30.9. Масс-спектр: найдено m/z 725.2472 $[\text{M}+\text{H}]^+$, вычислено 725.2482 для $\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{S}$; найдено m/z 747.2306 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, вычислено 747.2301 для $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{SNa}$.

5,6-дицианобензо[с][2,1,3]тиадиазол BTD3

Целевое соединение **BTD3** было получено согласно общей методике II из **5** с выходом 83% в виде темно-

фиолетового порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.66 (т, $J=8.4$, 4H), 7.47 (д, $J=7.9$, 2H), 7.33 (д, $J=7.5$, 5H), 7.29 (д, $J=6.8$, 4H), 7.25 – 7.22 (м, 5H), 7.18 (д, $J=8.7$, 2H), 7.13 (д, $J=7.2$, 2H), 6.80 (д, $J=8.9$, 2H), 3.07 (с, 4H). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 150.9, 150.1, 146.8, 142.7, 140.0, 138.1, 131.8, 131.5, 131.3, 129.8, 129.7, 129.0, 127.8, 127.4, 127.2, 126.1, 124.5, 121.6, 120.5, 112.7, 30.9. Масс-спектр: найдено m/z 699.2 314 $[\text{M}+\text{H}]^+$, вычислено 699.2 326 для $\text{C}_{46}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{S}$; найдено m/z 721.2154 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, вычислено 721.2 145 для $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{SNa}$.

5,6-дицианобензо[с][2,1,3]тиадиазол **BTd4**

Целевое соединение **BTd4** было получено согласно общей методике II из **4** с выходом 86% в виде темно-красного порошка. ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 7.59 (с, 4H), 7.27 – 7.25 (м, 8H), 7.06 (д, $J=7.9$, 8H), 6.96 (т, $J=7.2$, 4H), 2.15 (с, 12H). ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., Дж/Гц) 154.4, 145.8, 145.4, 138.9, 131.4, 131.2, 129.5, 129.2, 121.6, 120.3, 115.6,

19.3. Масс-спектр: найдено m/z 728.2702 $[\text{M}]^+$, вычислено 728.2 722 для $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{S}$.

Выводы

В результате проведенных исследований нами был разработан эффективный метод синтеза новых 5,6-дифтор- и 5,6-дицианосодержащих 2,1,3-бензотиадиазолов (BTd) донорно-акцепторного (D-A) типа, как симметричного, так и несимметричного строения. Метод основан на комбинации палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания по Сузуки и Бухвальду – Хартвигу с последующим нуклеофильным замещением атомов фтора на цианогруппу. С целью определения потенциала полученных соединений для использования в оптоэлектронике были исследованы их фотофизические и электролюминесцентные свойства.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-29-08038) в рамках Государственного задания №075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Измерения электролюминесцентных свойств выполнены в рамках Государственного задания по теме ИФХЭ РАН №122011300052-1.

Литература

1. S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger *Nat. Photonics*, 2009, 3, 297. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69.
2. J.E. Anthony *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(3), 452. DOI: 10.1002/anie.200604045.
3. M.D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Mullen *Chem. Rev.*, 2001, 101(5), 1267. DOI: 10.1021/cr990322p.
4. U. Mitschke, P. Bäuerle *J. Mater. Chem.*, 2000, 10(7), 1471. DOI: 10.1039/a908713c.
5. F. Ni, Z. Wu, Z. Zhu, T. Chen, K. Wu, C. Zhong, K. An, D. Wei, D. Ma, C. Yang *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6), 1363. DOI: 10.1039/c7tc00025a.
6. Y. Rout, Y. Jang, H.B. Gobeze, R. Misra, F. D'Souza *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(38), 23382. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06632.
7. L.S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J.U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(6), 1571. DOI: 10.1002/anie.201609459.
8. M. Ke, X. Tan, Y. Wang, B. Li, X. Zeng, X. Miao, X. Cheng, W. Deng *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(35), 19325. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06012.
9. J. Kumsampao, C. Chaiwai, P. Chasing, T. Chawanpunyawat, S. Namuangruk, T. Sudyoadsuk, V. Promarak *Chem. Asian J.*, 2020, 15(19), 3029. DOI: 10.1002/asia.202000727.
10. P.S. Gribanov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, D.A. Loginov, S.N. Osipov *Mendeleev Commun.*, 2021, 31(1), 33. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.01.009.
11. P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, I.L. Martynov, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Molecules*, 2021, 26(24), 7596. DOI: 10.3390/molecules26247596.
12. P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.D. Tokarev, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Mendeleev Commun.*, 2023, 33(5), 701. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.035.
13. P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Petropavlovskikh, D.A. Loginov, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, S.N. Osipov *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, 2022(13), e202101572. DOI: 10.1002/ejoc.202101572.
14. P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Loginov, A.A. Danshina, S.M. Masoud, S.N. Osipov *Asian J. Org. Chem.*, 2022, 11(12), e202200603. DOI: 10.1002/ajoc.202200603.
15. J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch *J. Daub. Adv. Mater.*, 2004, 7(6), 551. DOI: 10.1002/adma.19950070608.
16. R.N. Bennett, A.D. Hendsbee, J.H.L. Ngai, A. Ganguly, Y. Li, T.L. Kelly *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(7), 2039. DOI: 10.1021/acsaelm.0c00305.
17. A.R. Davalos, E. Sylvester, S.T. Diver *Organometallics*, 2019, 38(11), 2338. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00152.
18. N. Niu, Y. Yu, Z. Zhang, M. Kang, L. Wang, Z. Zhao, D. Wang, B.Z. Tang *Chem. Sci.*, 2022, 13(20), 5929. DOI: 10.1039/d2sc01260j.

English

New 5,6-Difluoro- and 5,6-Dicyano Containing 2,1,3-Benzothiadiazoles of the Donor-Acceptor Type: Synthesis, Photophysical and Electroluminescent Properties*

Pavel S. Gribanov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 gribanovps@mail.ru

Dmitry A. Lypenko

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
 31 bld. 4, Leninsky Ave., Moscow, 119071, Russia
 dalypenko@gmail.com

Anna N. Philippova

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 anyfil96@gmail.com

Artem V. Dmitriev

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
 31 bld. 4, Leninsky Ave., Moscow, 119071, Russia
 oleduff@mail.ru

Daria V. Vorobyeva

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 vorobyeva-daria@yandex.ru

Dmitry A. Loginov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 dloginov@ineos.ac.ru

Sergey D. Tokarev

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 tokarev@ineos.ac.ru

Sergey N. Osipov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS
 28-1 Vavilov Str., Moscow, 119334, Russia
 osipov@ineos.ac.ru

Abstract

An effective synthetic approach to new 5,6-difluoro- and 5,6-dicyano-containing 2,1,3-benzothiadiazoles (BTDs) of the donor-acceptor (D-A) type has been developed, the assembly method of which is based on palladium-catalyzed cross-coupling reactions. An initial study of the photophysical properties of the compounds obtained was performed. A trial series of organic light-emitting diodes (OLED) with different contents of synthesized D- π -A- π -D triads in the light-emitting layer was made and their electroluminescent (EL) characteristics were studied as well.

Keywords: benzothiadiazoles, donor-acceptor compounds, catalysis, cross-coupling, OLEDs, photophysical characteristics.

*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-08038).

Images & Tables

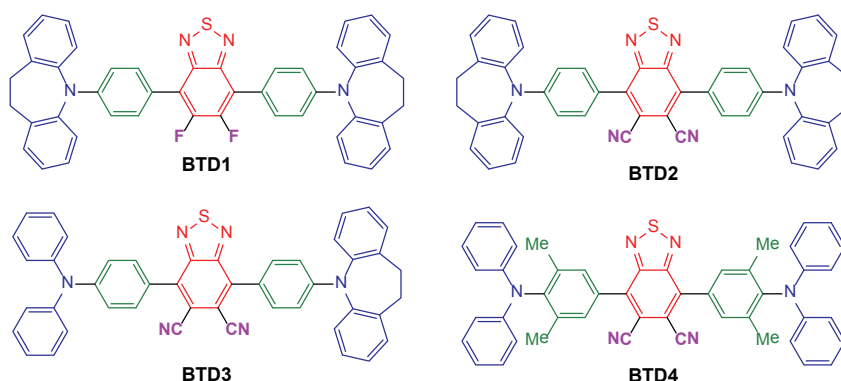
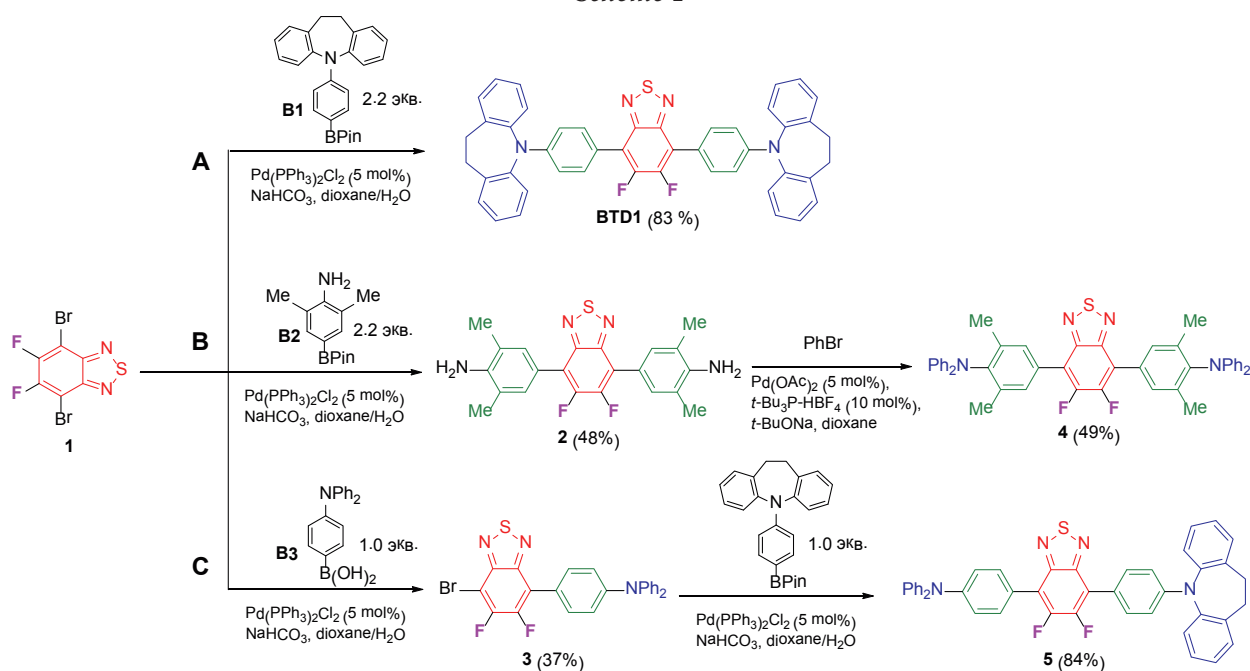


Fig. 1. Structures of BTDs.

Scheme 1



Scheme 2

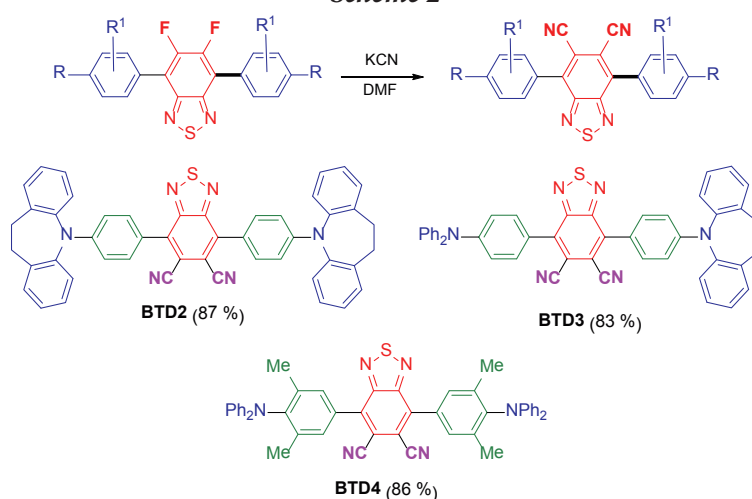


Table 1. The energies of the frontier molecular orbitals and ΔE_{ST} values calculated by DFT and TDA-DFT methods at B3LYP/6-31G(d) level in a solution of methylene chloride

Energy, eV	BTD1	BTD2	BTD3	BTD4
HOMO	-5.24	-5.35	-5.18	-5.21
LUMO	-2.49	-3.10	-3.02	-3.17
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	2.75	2.25	2.16	2.04
ΔE_{ST}	0.537	0.064	0.247	0.088

Table 2. The long-wavelength absorption and emission bands, quantum yields, the frontier molecular orbitals (FMO's) energies for compounds BTD1, BTD2, BTD3, BTD4 in DCM

Compound	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm	QY_{dcn} , air, r.t. %	E_{ox} vs. Ag/AgCl, V	E_{red} vs. Ag/AgCl, V	HOMO, eV	LUMO, eV	Gap, eV
BTD1	444	615	76.5	1.08	-1.48	-5.42	-2.86	2.56
BTD2	526	692	26.7	1.20	-0.96	-5.54	-3.38	2.16
BTD3	528	746	2.6	1.17	-0.93	-5.51	-3.41	2.10
BTD4	492	806	0.2	1.24	-0.85	-5.58	-3.49	2.09

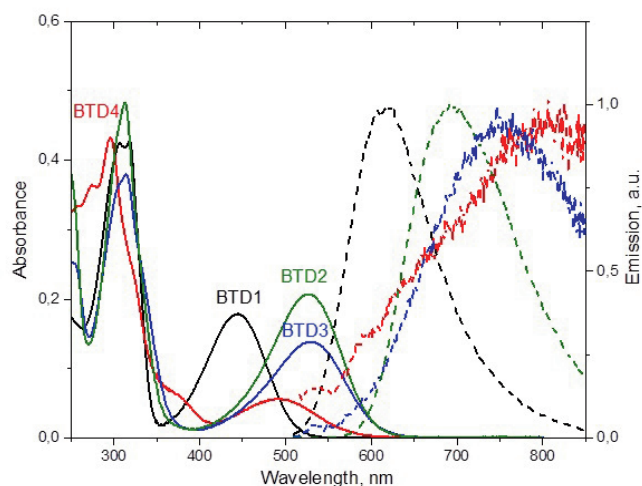


Fig. 2. Electronic absorption and emission spectra in dcm, $C=2 \cdot 10^{-5}$ M.

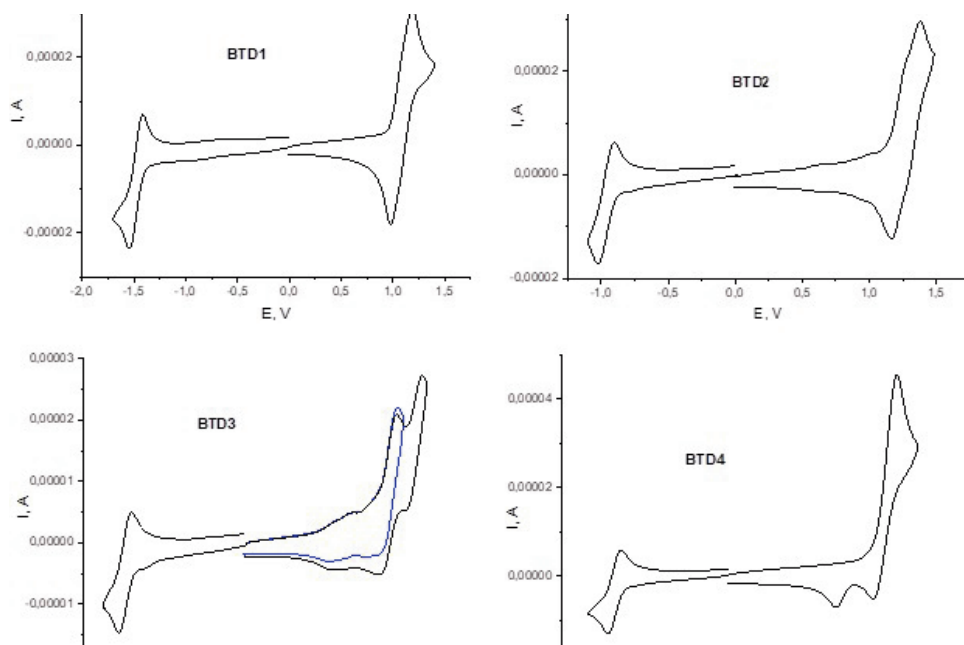


Fig. 3. Cyclic voltammograms for compounds BTD1, BTD2, BTD3, BTD4.

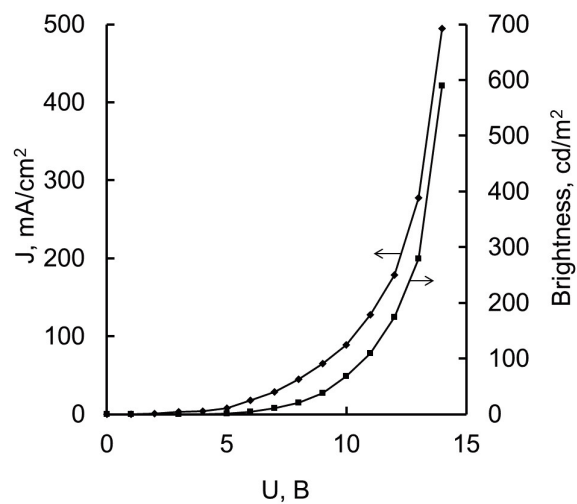


Fig. 4. Current density-voltage dependence and voltage-brightness characteristics of the OLED based on EML with the BTD2 (17 wt%).

Table 3. EL characteristics of the studied OLEDs

Light-emitting layer	U_{on} , B	Max. brightness, cd/m^2	Max. efficiency, cd/A	CIE		EL, λ_{max} nm
				x	y	
BTD2 (9%):CBP	7.5	127 (20 B)	0.09	—	—	640
BTD2 (17%):CBP	4.9	590 (14 B)	0.12	0.684	0.300	671

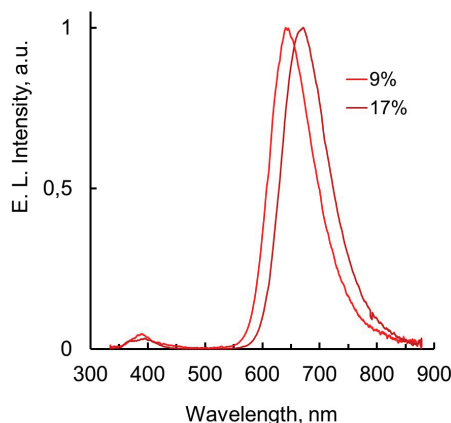


Fig. 5. Normalized EL spectra of the OLED based on EML with the BTD2 (9 and 17 wt%).

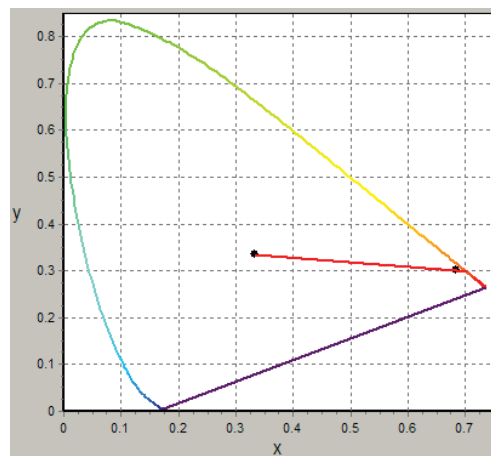


Fig. 6. The CIE chromaticity diagram of the OLED based on EML with the BTD2 (17 wt%).

References

- S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger *Nat. Photonics*, 2009, 3, 297. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69.
- J.E. Anthony *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(3), 452. DOI: 10.1002/anie.200604045.
- M.D. Watson, A. Fechtenkotter, K. Mullen *Chem. Rev.*, 2001, 101(5), 1267. DOI: 10.1021/cr990322p.
- U. Mitschke, P. Bäuerle *J. Mater. Chem.*, 2000, 10(7), 1471. DOI: 10.1039/a908713c.
- F. Ni, Z. Wu, Z. Zhu, T. Chen, K. Wu, C. Zhong, K. An, D. Wei, D. Ma, C. Yang *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(6), 1363. DOI: 10.1039/c7tc00025a.
- Y. Rout, Y. Jang, H.B. Gobeze, R. Misra, F. D'Souza *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(38), 23382. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06632.
- L.S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J.U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(6), 1571. DOI: 10.1002/anie.201609459.
- M. Ke, X. Tan, Y. Wang, B. Li, X. Zeng, X. Miao, X. Cheng, W. Deng *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(35), 19325. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06012.
- J. Kumsampao, C. Chaiwai, P. Chasing, T. Chawanpunyawat, S. Namuangruk, T. Sudyoasuk, V. Promarak *Chem. Asian J.*, 2020, 15(19), 3029. DOI: 10.1002/asia.202000727.
- P.S. Gribanov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, D.A. Loginov, S.N. Osipov *Mendeleev Commun.*, 2021, 31(1), 33. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.01.009.
- P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.I. Pozin, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, I.L. Martynov, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Molecules*, 2021, 26(24), 7596. DOI: 10.3390/molecules26247596.
- P.S. Gribanov, D.A. Loginov, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, S.D. Tokarev, A.E. Aleksandrov, A.R. Tameev, A.Y. Chernyadyev, S.N. Osipov *Mendeleev Commun.*, 2023, 33(5), 701. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.035.
- P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Petropavlovskikh, D.A. Loginov, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, S.N. Osipov *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, 2022(13), e202101572. DOI: 10.1002/ejoc.202101572.
- P.S. Gribanov, D.V. Vorobyeva, S.D. Tokarev, D.A. Loginov, A.A. Danshina, S.M. Masoud, S.N. Osipov *Asian J. Org. Chem.*, 2022, 11(12), e202200603. DOI: 10.1002/ajoc.202200603.
- J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch *J. Daub. Adv. Mater.*, 2004, 7(6), 551. DOI: 10.1002/adma.19950070608.
- R.N. Bennett, A.D. Hendsbee, J.H.L. Ngai, A. Ganguly, Y. Li, T.L. Kelly *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(7), 2039. DOI: 10.1021/acsaem.0c00305.
- A.R. Davalos, E. Sylvester, S.T. Diver *Organometallics*, 2019, 38(11), 2338. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00152.
- N. Niu, Y. Yu, Z. Zhang, M. Kang, L. Wang, Z. Zhao, D. Wang, B.Z. Tang *Chem. Sci.*, 2022, 13(20), 5929. DOI: 10.1039/d2sc01260j.