



摘要

由有机电致发光材料做成的有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLED) 具有低压驱动、高亮度、高效率, 视角广以及能实现大面积彩色显示、可与集成电路驱动电压相匹配等优点, 在平板显示领域具有广阔的应用前景, 将会逐渐取代传统的显示器件。有机电致发光材料作为有机电致发光器件的物质基础, 是决定器件性能的关键因素, 因此, 研制发光性能优良, 量子效率高, 以及热稳定性好的有机发光材料, 是解决 OLED 器件存在的发光效率低, 寿命低等问题的重要途径。

本论文设计合成了两类新型的分子内电荷转移有机小分子化合物和一种超支化共轭聚合物 **P1**, 确定了它们的结构, 分别初步测试了小分子化合物的光致发光和聚合物 **P1** 的电致发光性能。本论文的研究包括三部分的内容。第一、二部分分别选取 1, 2, 4-三唑并[1,5-*a*]嘧啶和二苯甲酰甲烷作为电荷受体, 引入供电子能力不同的芳香基团为电荷供体, 采用 Knoevenagel 缩合反应, 合成了一系列 D- π -A 型和 D-A-D 型的共轭有机化合物。通过 ^1H NMR、IR、UV-Vis、MS 以及元素分析等对这些化合物的结构进行了表征, 测试了它们的光致发光性质, 讨论了分子结构对光学性质的影响, 研究表明这些共轭化合物发出较强的荧光, 发光颜色覆盖绿色到橙色区域, 部分化合物的荧光量子产率较高, 是很有潜力的小分子发光材料, 它们的电致发光性能的测试正在进行中。第三部分采用 Suzuki 偶联反应合成了超支化聚合物 **P1**, 其结构用 ^1H NMR, IR 和元素分析予以鉴定。**P1** 的溶解性较好, 能溶解于甲苯、氯仿等较多的有机溶剂中, 其重均分子量较高, 热分解温度高达 340°C。通过对其溶液和薄膜的光致荧光性能的研究以及对其电致发光性能的研究, 发现该聚合物发出较强的荧光, 由其良好的发光性能表明它可以作为潜在的红光有机器件的发光材料。

关键词: 有机发光二极管; 电致发光; Knoevenagel 缩合反应; Suzuki 偶联反应; 超支化聚合物



Abstract

Organic light-emitting diodes (Organic light-emitting diodes, OLED) have already carried out to commercialize in small first step inside the scope with the industry turn and will show still in flat display white light source and telecommunication in the future. Organic light-emitting diodes (OLED) have been a little bit hot and focus in the last decade due to their advantages over inorganic counterparts and potential applications.

This thesis describes the design, synthesis as well as photoluminescence and electroluminescence properties of two varieties of new organic small molecules and a hyperbranched polymer. The thesis divides into three parts. The first and second parts select 1, 2, 4- triazolo[1,5- α]pyrimidine and dibenzoylmethane (DBM) as charge acceptor, for the introduction of electronic capabilities of different aromatic group for the donor of using Knoevenagel coupling reaction. A series of D- π -A-type structure of the conjugated compounds are synthesized. They are characterized by ^1H NMR、IR、Elemental analysis and UV-Vis. By the measurement of photoluminescence based method, some compounds have shown relatively strong fluorescence properties and high fluorescent quantum yield. The above study is demonstrated that those 1, 2, 4- triazolo[1, 5- α]pyrimidine and dibenzoylmethane derivatives exhibit interesting photoluminescent property. In the third part a hyperbranched polymer is prepared by Suzuki coupling reaction and it is also characterized by ^1H NMR、IR and elemental analysis. The polymer is soluble in common organic solvents. It has high molecular weight and high glass transition temperature. By the measurement of photoluminescence and electroluminescence of its film and solid based method, the polymer has shown relatively strong fluorescence properties and high colour purity and relatively good electroluminescent properties. The above study indicates that this hyperbranched polymer is promising as an orange red emitter in polymer light-emitting displays.

Key Words : Organic light-emitting diodes; Electroluminescence; hyperbranched polymer; Suzuki coupling reaction; Knoevenagel condensation reaction



华中师范大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：张彬

日期：2008年6月2日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中师范大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名：张彬
日期：2008年6月2日

导师签名：王岩里
日期：2008年6月2日

本人已经认真阅读“CALIS 高校学位论文全文数据库发布章程”，同意将本人的学位论文提交“CALIS 高校学位论文全文数据库”中全文发布，并可按“章程”中的规定享受相关权益。同意论文提交后滞后： 半年； 一年； 二年发布。

作者签名：张彬
日期：2008年6月2日

导师签名：王岩里
日期：2008年6月2日



第一章 有机电致发光材料的研究综述

1.1 有机电致发光的研究背景

有机电致发光 (Electroluminescence, 简称 EL) 是借助化学发光材料, 将电能直接转换成光能的一种新型技术, 在信息显示, 信息储存, 光信息处理, 光通讯及其它光电子领域有着广泛而重要的应用价值。由有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLED) 制成的平板显示器, 具有低压直流驱动、高亮度、高效率、制作工艺简单及易实现全色大面积显示等优点, 被普遍认为是新一代平板显示技术的最有力的竞争者。有机 EL 器件具有与集成电路相匹配的直流低电压驱动的特性, 且易于实现大面积显示。与 LCD 相比, 其响应速度快; 与无机器件相比, 其具有易处理, 可加工成各种形状、机械性能良好以及成本低等优点。

有机电致发光是在上世纪六十年代初期开始研究的。1963 年, Pope 等人^[1]首先报道了蒽单晶的电致发光现象, 他们用蒽晶体作为发光层, 在两端施加 400V 的驱动电压, 观察到蒽的蓝色发光。之后, Helfrich^[2], Williams^[3]等人继续进行了研究, 并将电压降低到约 100 V 左右, 获得了高达 5% 光子外量子效率; 接着, Lohmann^[4]等分别报道了关于萘等稠环芳香族化合物的电致发光研究结果, 并对电极材料的选择与改进, 载流子的注入, 复合和发光机理进行了系列研究。1982 年, Vincett^[5]等人采用真空热蒸发技术制成了 50 nm 厚的蒽薄膜, 器件在低于 30 V 的电压下有电致发光现象, 外量子效率 0.05%。此外, 人们对各种有机材料的电致发光进行了大量研究, 如二苯多烯、并四苯、苝、卟啉和酞菁等, 一直没有得到较理想的结果。1983 年, Partridge 等^[6]发表了聚合物电致发光的文章, 但是由于得到的器件亮度低, 他们的工作并没有引起广泛的重视。直到二十世纪八十年代后期, 有机电致发光研究才有了突破性的进展, 1987 年, 柯达公司的 C.W.Tang 等^[7]用 8-羟基喹啉铝(Alq_3) 的无定型薄膜实现了高亮度、高效率、低驱动电压的有机小分子双层结构电致发光器件, 驱动电压仅为 10 V, 效率 1.51 m/W, 而亮度高达 1000 cd/m^2 , 在氢气气氛中器件的寿命为 100 h。这一突破性进展引起了各国学者的极大关注。1989 年 Tang 等^[8]又研究了在 Alq_3 中掺杂吡喃类染料 DCM1 和 DCM2 的薄膜电致发光, 而且改变了发光颜色, 它为制备多色显示的有机薄膜 EL 器件开辟了新的途径。1990 年, Broughes^[9]等人报道了用聚对苯乙炔 (PPV) 制作的高分子发光二极管, 它具有制作简单、能量效率高等优点。这些工作都极大地推动了有机发光器件的发展, 从而使有机电致发光的研究在世界范围内广泛开展。



在新型发光材料与器件的探索研究中，有机及高分子发光材料与器件的探索成为目前国际上一个十分活跃的领域，很多科研机构和国际公司都开展了这方面的研究。目前，全球有 100 多家公司都投入巨大的人力物力进行研究开发，其中包括 Sony, NEC, Pioneer, Philips, Kodak, LG, Intel 等著名的大公司。在国内，很多科研单位也从事 OLED 方面的研究，并取得了一定的成果，目前，中科院，清华大学，复旦大学，华东理工大学等在这方面做了较多的工作。

1.2 有机电致发光的原理

1.2.1 有机电致发光器件的结构

有机 EL 器件的基本结构属于夹层式结构，即发光层被两侧电极像三明治一样夹在中间，并且一侧为透明电极以便获得面发光。一般使用的阳极多为氧化铟锡玻璃毛极(ITO)。在 ITO 上再用真空蒸镀法或旋转涂层法制备单层或多层有机膜，膜上面是金属阴极。根据有机膜的功能，器件结构可以分为以下几类：

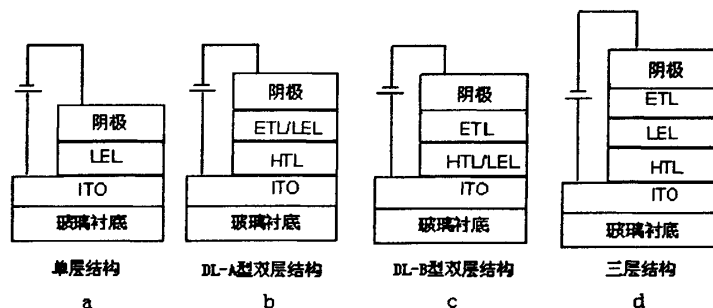


图 1-1 有机电致发光器件结构图 (HTL-空穴传输层; LEL-发光层; ETL-电子传输层; HTL-空穴注入层; EIL-电子注入层)

一：单层器件结构

在器件的正极和负极间，制作由一种或数种物质组成的发光层，这种结构在聚合物 EL 器件中较为常见 (如图 1-1a)。

二：双层器件结构

这种器件结构也叫 DL-A 型双层器件结构，它的主要特点是发光层材料具有电子传输性，通过加入一层空穴传输材料去调节空穴和电子注入到发光层的速率，这层空穴传输材料还起着阻挡电子的作用，使注入的电子和空穴在发光层处发生复合 (如图 1-1b)。如果发光层材料具有空穴传输性质，就需要使用 DL-B 型双层器件结构，即通过加入电子传输层以调节载流子的注入速率，使注入的电子和空穴在发光



层处复合(如图 1-1c)。Kodak 公司首先提出了双层有机器件结构,有效地解决了电子和空穴的复合区远离电极和平衡载流子注入速率问题,提高了有机 EL 器件的效率。

三: 三层器件结构

由空穴传输层(HTL)、电子传输层(ETL)和将电能转化成光能的发光层组成的三层器件结构是由日本的 Adachi 首次提出的^[10,11]。这种器件结构的优点是使三层功能层各自发挥自己的功能,对于选择材料和优化器件结构性能十分方便,是目前有机 EL 器件中最常采用的器件结构(如图 1-1d)。

另外还有多层器件结构,为了使有机 EL 器件的各项性能最优,充分地发挥各个功能层的作用,通常采用多层器件结构。这种器件结构不但保证了有机 EL 功能层与玻璃间的良好附着性,而且还使得来自阳极和金属阴极的载流子更容易注入到有机功能薄膜中。

1.2.2 有机电致发光机理

有机 EL 属载流子双注入型发光器件,所以又称为有机发光二极管。其发光的机理一般认为如下:在外界电压的驱动下,由电极注入的电子与空穴在有机物中复合而释放出能量,并将能量传递给有机发光物质的分子,使其受到激发从基态跃迁到激发态,当受激分子从激发态回到基态时辐射跃迁而产生发光现象^[12]。具体来说,有机 EL 过程通常由以下 5 个阶段完成:

(1)载流子的注入。在外加电场的条件下,电子和空穴分别从阴极和阳极向夹在电极之间的有机功能薄膜层注入;

(2)载流子的迁移。注入的电子和空穴分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移;

(3)载流子的复合。电子和空穴结合产生激子(exciton);

(4)激子的迁移。激子在电场作用下迁移,将能量传递给发光分子,并激发电子从基态跃迁到激发态;

(5)电致发光。激发态能量通过辐射失活,产生光子,释放出光能。

在外界电压的驱动下,电子从阴极注入到有机物中即认为是电子向有机物的最低未占分子轨道(LUMO)注入的过程;而空穴从阳极注入到有机物中即认为是空穴由阳极向有机物的最高占据轨道(HOMO)迁移的过程。载流子在有机分子薄膜中的迁移被认为是跳跃运动和遂穿运动,并认为这两种运动是在能带中进行的。当载流子一旦从两极注入到有机分子中,有机分子就处在离子基状态,并与相邻的分子通过



传递的方式向对面电极运动。此种跳跃运动是靠电子云的重叠来实现的，从化学的角度说，就是相邻的分子通过氧化—还原的方式使载流子运动。而对于多层有机结构来讲，在层与层之间的注入过程被认为是隧道效应使载流子跨越一定的势能而进入复合区的。

当电子和空穴在某一复合区复合后，形成了分子激子，激子在有机固体薄膜中不断地做自由扩散运动，并以辐射或无辐射的方式失活。当激子由激发态以辐射跃迁回到基态时，我们就可以观察到电致发光现象。而发射光的颜色是由激发态到基态的能级差所决定的。

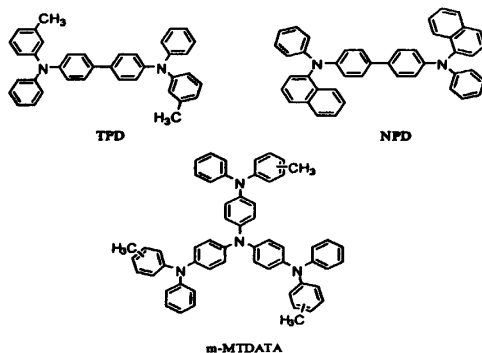
1.3 有机电致发光材料的分类

由 OLED 器件结构可以看出，不同层的材料在整个器件的发光过程中所起的作用是不同的，根据这一点，可将电致发光材料分为：空穴传输材料，电子传输材料和发光材料。其中，电子传输材料和空穴传输材料又可兼作发光材料^[13]。

1.3.1 空穴传输材料

空穴传输材料应具有如下性质^[14]：①高的热稳定性；②较高的空穴迁移率；③良好的成膜性，能真空蒸镀形成无针孔的薄膜；④较小的电离能，较高的激发能量。

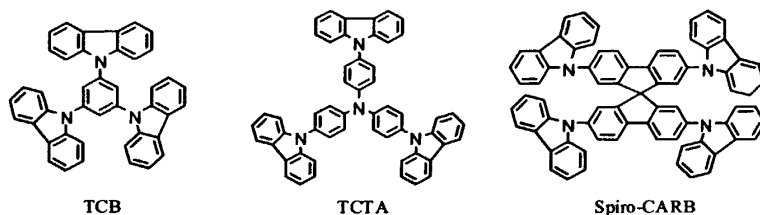
大多数用于有机 EL 的空穴传输材料为芳香胺类化合物，咔唑类化合物及吡唑啉类化合物，因为三级胺上的氮原子具有很强的给电子能力而显示出正电性，在电子的不间断给出过程中表现出空穴的迁移性能，也就是这类材料通常具有较高的分子占据轨道(HOMO)能级，空穴从阳极能够很容易的注入到该分子的 HOMO 轨道，同时这类化合物具有高的空穴迁移率(在 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 数量级)。



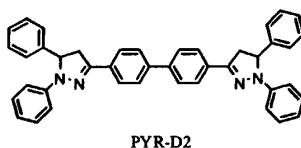
目前，常用的芳香胺类空穴传输材料有：TPD^[15-18]，NPD^[19-20]，m-MTDATA^[21]。它们的空穴传输性能优良，但是热稳定性较差，玻璃化温度较低。



咪唑类衍生物，具有很好的热稳定性，其玻璃化温度高，表现出良好的空穴传输性能以及良好的蓝色发射性能，如 TCB^[22]，TCTA^[23]等。具有螺环结构的咪唑化合物 Spiro-CARB^[24]有很好的成膜性，熔点高达 538℃

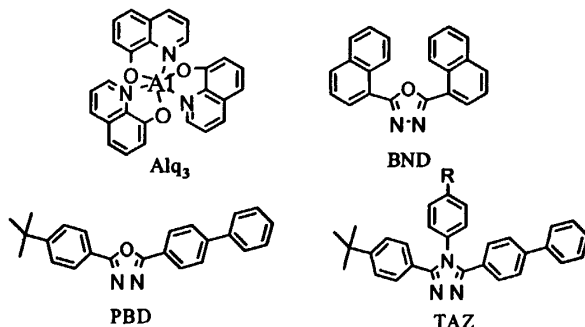


吡啶啉化合物早已作为空穴传输材料广泛的应用在静电复印等领域。在有机电致发光领域，吡啶啉化合物由于其良好的空穴传输性能，在有机电致发光器件上用作作为蓝光发光材料^[25]和空穴传输材料^[26]。但其低的热稳定性限制了相应电致发光器件上的性能。Sano 等人^[27]设计吡啶啉的二聚体分子(PYR-D2)来提高了吡啶啉的熔点，取得了较好的结果。



1.3.2 电子传输材料

电子传输材料应具有以下特点：①较高的电子亲和能，利于电子注入；②较高的电子迁移率，易于电子传输；③较大的电离能，较高的激发能；④良好的热稳定性和成膜性。

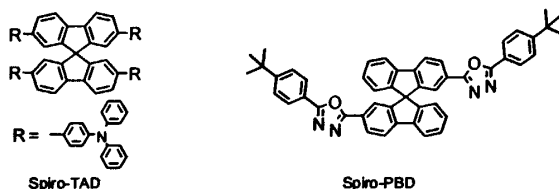


大多数电子传输材料都是具有大的共轭平面的芳香族化合物，它们大都有较好的接受电子能力，同时在一定正向偏压下又可以有效地传递电子。8-羟基喹啉铝(Alq₃)^[28]，1,3,4-噁二唑类衍生物(BND, PBD)^[29-30]和1,2,4-三唑类衍生物(TAZ)^[31]



是目前应用最广泛的电子传输材料，这些物质具有高光致发光量子效率、较好的热稳定性和化学稳定性，广泛的用于电致发光器件中。

为了提高材料的稳定性以及进一步提高材料的电子传输性能，枝形、星形和螺结构的材料被发展出来（如 Spiro-TAD 和 Spiro-PBD）。



1.3.3 发光材料

发光材料是电致器件中最重要的材料。发光材料必须具备以下的特点^[32]：

- (1) 固体薄膜状态下应具有高的荧光量子效率；
- (2) 具有一定的载流子传输性能，具有良好的半导体特性，具有高的导电率，或能传导电子，或能传导空穴，或两者兼有；
- (3) 具有良好的成膜特征，即易于通过真空蒸发或旋转涂覆等手段制成均质薄膜；
- (4) 良好的热稳定性；
- (5) 它们的能级应该与相应的电极匹配。

到目前为止，人们已对大量的有机化合物作为发光材料进行了研究。按化合物的分子量可以分为两大类：小分子化合物和高分子聚合物。小分子发光材料又分为有机小分子化合物和金属有机配合物两类。小分子化合物的分子量约为 500-2000，能够用真空蒸镀的方法成膜，而高分子聚合物的分子量约为 10000-100000，通常是导电共轭聚合物或半导体共轭聚合物，用旋涂的方法成膜。无论是小分子化合物还是高分子聚合物，它们制成的器件的发光机理类似，即通电时，分别从正极和负极注入空穴和电子，这两种载流子在电场作用下发生迁移，而后复合成激子，激子发生衰减而发光。

1.4 有机电致发光材料的研究现状

1.4.1 有机小分子电致发光材料

有机小分子发光材料种类繁多，主要为具有刚性结构的芳香稠环化合物，杂环化合物和具有共轭结构的分子内电荷转移化合物。它们的发光波长覆盖了从红光到



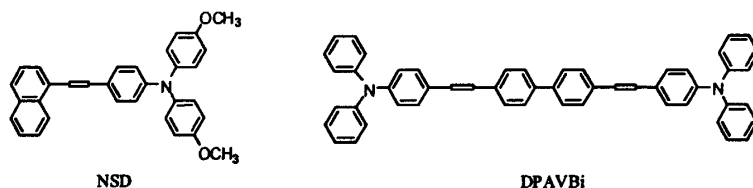
紫光的整个可见光范围，它们的化学修饰性强，选择范围广，易于提纯，荧光量子效率高，可以作为主体发光材料或客体掺杂在小分子 EL 材料或聚合物 EL 材料主体中，得到主体或客体的发光，并能显著提高器件的效率^[33,34]。主发光材料是发光体本身已具有载流子传输性质，它又可分为具有电子传输性能和具有空穴传输性能的发光体。前面介绍的空穴传输材料和电子传输材料，均可作为主发光体材料，用于电致发光器件中。另外一种为客发光体材料，通常是一些强荧光的有机染料，掺杂于主发光体中。

1.4.1.1 主体发光材料

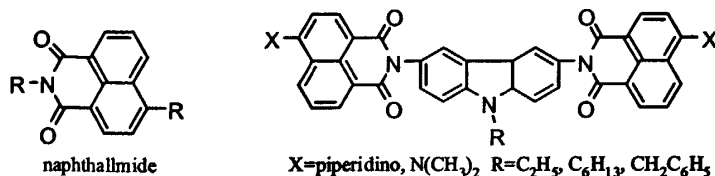
应用最早的有机小分子主体发光材料是 8-羟基喹啉铝(Alq_3)，它同时具有较好的电子传输性能和发光性能，既能用作电子传输材料，也能作为主发光体，同时具有相当高的玻璃化温度(T_g)，且能用真空蒸镀法生成很好的无瑕薄膜，是目前普遍使用的主体发光材料^[35-37]。

噁二唑类和三唑类也均是目前研究较多的发光效率较好的材料。从材料结构上看，噁二唑及三唑都是接受电子能力很强的基团，对它们的结构进行一定的修饰，来改善它们的发光性能，以及成膜型和热稳定性。

用于空穴传输的小分子主体发光材料最早的是三芳基胺取代的苯乙烯，如二(4-甲氧基-苯基)-(4-(2-萘基-1-乙烯基)-苯基)胺(NSD^[38])和 DPAVBi^[39]，它们同时具有空穴传输性能和较好的发光性能，且稳定性较好。



1, 8-萘酰亚胺 (Naphthalimide) 是一种高性能的绿光电子传输型的发光材料，发射峰在 540 nm 左右，其发光波长可以通过分子结构改变来调节。田禾等人^[40]创新地将咔唑与 1, 8-萘酰亚胺通过共价键键连合成了含载流子传输的扭曲型电致发光材料，其发光亮度可达到 4000 cd/m²。

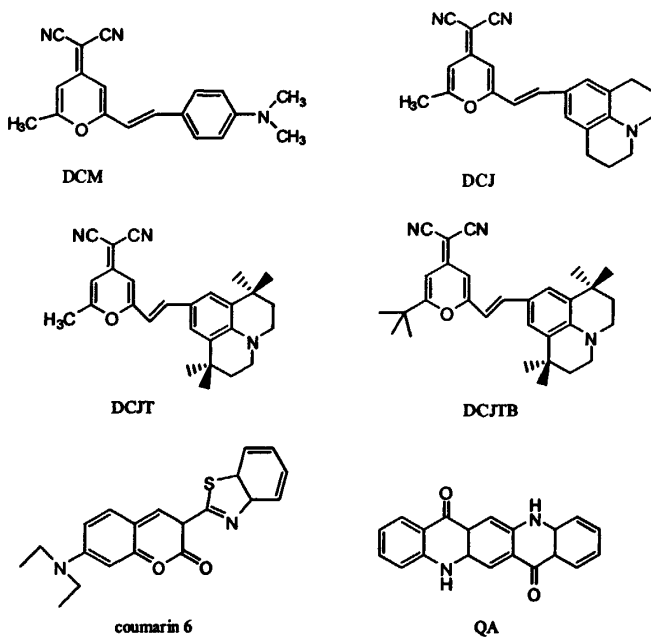


1.4.1.2 客体发光材料



作为客体发光的小分子材料主要是有机荧光染料，它们具有高的荧光量子效率，吸收光谱与主体的发射光谱有很好的重叠，并且发射峰窄，热稳定性好，易蒸镀。但是其在固态时存在浓度淬灭等问题，导致发射峰变宽或红移，所以一般将它们以低浓度的方式掺杂在具有某种载流子性质的主体中。

常用的有机染料包括罗丹明类、吡喃类、酰亚胺类和稠环芳香类等，其中吡喃类染料是应用最为广泛的、数量最多的，如 DCM^[8,41]，DCJ^[8,42]等是具有较高光致发光效率的红色荧光染料，Kodak 公司首次将它们掺杂在主发光体 Alq₃ 中应用于有机 EL 器件。目前 DCJT 和 DCJTB 已成为红色染料的最佳候选者。香豆素 6^[8,19]是 Kodak 公司首次用作绿光领域的客分子，它的发射峰在 500nm 左右，荧光效率趋近 100%。喹吖啶酮 (QA) 是一类重要的绿色荧光物质，当它以 0.47% 的浓度掺杂于 Alq₃ 的双层器件中，可观察到在 540nm 的绿色发射峰。此外，茈萘类、苯并噁唑类化合物也可作为掺杂剂用于电致发光器件中。



1.4.2 有机高分子电致发光材料

自 1990 年，有机共轭高分子材料聚苯撑乙烯 (PPV) 电致发光性能首次被报道以来，有机高分子电致发光材料的研究和应用进入了一个新的领域。高分子电致发光材料具有价廉、器件制作工艺简单、启动电压较低、亮度效率较高、可调制色彩 (红、绿、蓝三原色均已获得)、具有较好的稳定性、可制作柔性器件等优点，这些

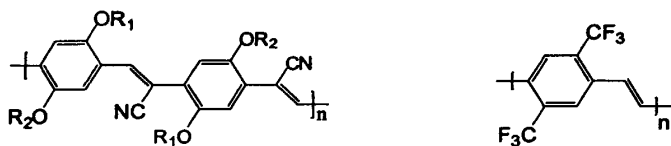


突出的优点无疑使高分子聚合物将成为最具有商业化前景的电致发光首选材料。

高分子发光材料可根据其结构分为共轭型和非共轭型两类。现在发展的共轭型高分子材料按其单元结构主要包括聚苯撑乙烯(PPV)、聚噻吩(PT)、聚对苯撑(PPP)和聚芴(PF)、聚乙炔(PA)、聚苯乙炔撑(PAE)以及一些含氮杂环的共轭高分子如聚吡啶(PPy)、聚喹啉(PQ)、聚喹喔啉(PQx)、聚噁二唑、聚咔唑(PCz)等等。随着 OLED 工业的发展,单一功能、单一结构的高分子材料越来越满足不了需要,而一些多功能、复合结构的共轭高分子材料越来越引起人们的兴趣和重视,以得到更多发光性能优良的材料。

1.4.2.1 共轭高分子材料

聚苯撑乙烯是高分子电致发光材料的典型代表,是目前研究最多、最广泛、最深入,也被认为最有前途的一类高分子电致发光材料。经典聚苯撑乙烯是亮黄色发光聚合物,但是不溶、不熔、难加工,不能满足器件制作的需求,但采用预聚体路线可以解决加工问题,如 PPV 的合成。PPV 衍生物具有较好的电致发光性能。1990 年 Friend 小组^[43]制作的器件(ITO/PPV/Al)在 14V 下开始发射黄绿光,外量子效率为 0.05%。PPV 结构的材料大部分都具有较强的空穴传输能力,因此为了平衡电荷的传输,常引入电子传输单元,如噁二唑结构以及其他的取代基如三氟甲基^[44]、氟代基^[45]、腈基^[46]等拉电子基团。如聚合物 1 是一类很好的红色发光材料,如双层器件 ITO/PPV/MEH-CN-PPV/Al 在 6V 下的亮度达到 1000 cd/m²,效率为 2.5 lm/W,内量子效率超过 10%,器件寿命达到几千个小时。这种性能的器件完全可以用在电脑显示器中。另外,腈基取代的此类高分子还具有很好的电子传输性能,也可应用作电子传输层材料。含氟原子的化合物具有很高的光和热稳定性,如聚合物 2 的薄膜在紫外辐射下 2 小时后荧光强度没有衰减,而 PPV、PF 等高分子的薄膜则衰减的非常厉害,这对于发展高稳定性的发光材料提供了很好的思路。



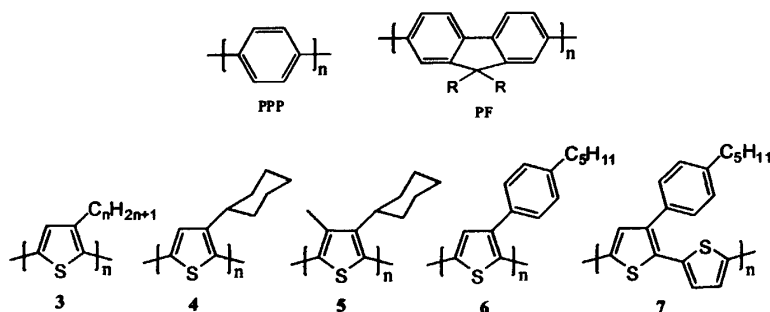
1 $R_1=Me, R_2=CH_2CH_2(Et)Bu, MEH-CN-PPV(a),$
 $R_1=R_2=C_6H_{13}(b)$

2

聚对苯撑(PPP)及其衍生物具有很高的热稳定性和氧化稳定性,但器件的效率较低。PF(聚芴)由于其高的固态荧光效率和高的热和化学稳定性,极大地引起人们的研究兴趣^[47,48]。如 CDT^[49]公司报道了基于聚芴的器件流明效率超过 20 lm/W。



另外聚噻吩 (PTh) 也是研究较多的一类杂环聚合物发光材料。由于噻吩环比苯环的电子云密度大, 噻吩环上的 H 更容易被取代, 所以以噻吩为骨架的聚合物更容易通过侧链修饰来调节电子能级, 并且导致不同的空间构型, 从而调节发光链段的有效共轭长度, 实施对发光波长 (颜色) 的有效调节。例如用不同的聚噻吩衍生物 3-7 作发光层^[50], 可分别制作出发蓝光 (440 nm)、绿光 (520 nm)、橙光 (590 nm) 和红光 (660 nm) 的器件, 其外量子效率可达 0.1%-1%。



1.4.2.2 非共轭高分子发光材料

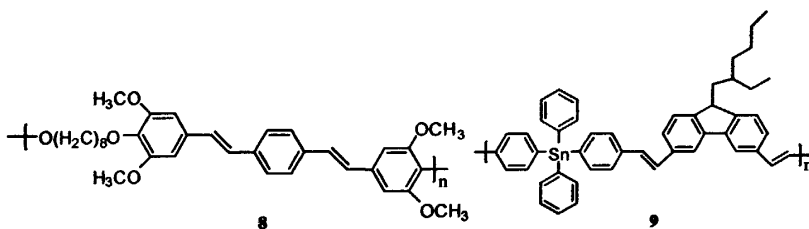
为了综合利用小分子化合物和共聚物的优点, 将共轭长度的控制和聚合物材料的易加工性能结合起来, 人们开始合成由不同功能单元组成的多功能聚合物电致发光材料。在这类特殊的聚合物中, 特定的电荷传输或发射基团可以直接连在非共轭聚合物的骨架上或是连接在非共轭聚合物骨架上作为侧基。这种方法的优点是可以确保控制共聚物发光颜色以及共轭长度, 并且由于可以形成非晶态聚合物, 对于小分子的噻二唑与三芳胺类重结晶过程同样可以得到抑制。非共轭型的高分子发光材料按结构可分为: 主链连有功能基团的聚合物电致发光材料和侧链连有功能基团的聚合物电致发光材料。

在聚合物骨架上引入非共轭结构-合适的功能基团或间隔基团可以将 π 电子局限于共轭部分, 又因为发光颜色取决于聚合物的 π - π 带隙能, 从而能够达到有效调节共聚物的共轭长度和发光颜色的目的。醚基、酯基、酰胺基、硅烷基、六氟代亚丙基、锡烷基等基团均可作为包含电子或空穴传输基团的聚合物的隔离基团。它使共轭单元处于分散和孤立的状态, 在一定程度上阻止了激子系间穿越等非辐射复合的发生, 从而提高了器件的量子效率。

将功能基团引入非共轭聚合物的侧链对于晶态电致发光材料转变为非晶态衍生物具有重要的意义。这种方法可以获得一系列功能型非晶态聚合物, 可以避免应用过程中的重结晶。因为聚合物的光电性质可以通过改变分子结构和共聚合方



法进行修改,因此使用这种方法可以获得 EL 器件的特制材料。遵循这样的思路,主链为乙烯、降冰片烯、异丁烯酸、苯乙烯、硅氧烷、酯和醚等侧链带有不同功能基团的多功能聚合物也被合成出来,例如聚合物 **8** 和 **9**, 均有多功能的性质。PPV、齐聚苯乙烯、齐聚噻吩、空穴传输基团三苯胺类以及电子传输空穴阻碍基团噁二唑类均可作为聚合物的侧基。



1.5 本论文的设计思想

有机电致发光器件已经在小范围内初步实现了商品化和产业化,未来还会在平面显示、特种光源、通讯等领域得到广泛应用。由于其巨大的商用应用前景和价值,有机电致发光器件一直是全球各大厂商和研究机构研究的热点和焦点。虽然有机电致发光取得了令人瞩目的发展,许多高性能的电致发光材料被发展出来,产品化的有机 EL 显示器件也不断出现,但是要想同时具备效率高、成本低、稳定性高、寿命长的优点,还有不少的困难。尤其是研究具有更好的发光性能的新型材料仍然目前有机电致发光研究的热点之一。正是在这一研究背景之下,本论文在合成新型的发光材料方面做了一些研究,开发了几类具有较强发光性能,具有潜在应用价值的有机电致发光新材料。

本论文具体的设计思想和有关具体章节的主要内容如下:

1. 选用了 1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶为研究对象,将带不同的电荷供体的芳香醛与之反应,合成了一系列 D- π -A 和 D-A-D 型的发光小分子化合物。中心基团 1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶是很强的吸电子基团,在 D- π -A 型或 D-A-D 型分子结构中可做强受体。

2. 选用二苯甲酰甲烷为中心受体,将含有供电子基团的三苯胺单醛和双溴三苯胺单醛与之反应,合成了两个发光小分子化合物。二苯甲酰甲烷含有两个酮基,中间的亚甲基有较强的活性,很容易发生 Knoevenagel 缩合反应,由此引入供电子基团,生成具有 D- π -A 共轭体系的化合物,具有较强的发光性能。

3. 超支化聚合物与线型聚合物相比,在物理性能上有明显优点,它们的发光



效率较高，性能较易调节，故我们设计合成了一种超支化聚合物 **P1**，研究了该聚合物的光致发光和电致发光性能。



参考文献

1. PoPe, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* 1963, 38, 2042.
2. Helfrich, W.; Schneider, W. G. Recombination radiation in anthracene crystal. *Phys.Re. Lett.* 1965, 14, 229.
3. Williams, D. F.; Sehad, M. A simple organic electroluminescent diodes. *Proc. IEEE.* 1970, 58, 476.
4. Lohmann, F.; Mehl, W. Dark injection and radiative recombination of electrons and holes in naphthalene crystal. *J. Chem. Phys.* 1969, 50(1), 500~503.
5. Vineett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R.A.; Roberts, G. G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin. Solid. Films.* 1982, 94, 171.
6. Partridge, R. H. Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 4. Electroluminescence using higher work function cathodes. *Polymer.* 1983, 24, 755.
7. Tang, C. W.; VanSylek, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.
8. Tang, C. W.; Vanslylek, S. A.; Chen, H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.* 1989, 65, 3610.
9. Burroughs, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Maekay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting Diodes Based on Conjugate Polymer. *Nature.* 1990, 347, 539.
10. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui et al., T. Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *J. Appl. Phys. Part 2.* 1988, 27, L269.
11. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui and, T.; Saito, S. Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *J. Appl. Phys. Part 2.* 1988, 27, L713.
12. Chen, C. H.; Tang, C. W.; Shi, J. et al. Carrier tunneling and devices characteristics in polymer light-emitting diodes. *Thin. solid. Films.* 2000, 363(1-2), 327.
13. 邱勇, 胡晓明, 清华大学材料科学论坛, 1999, 13(4), 56~59.
14. 王建营, 李银奎, 胡文祥, 半导体光电, 1998, 19, 283~286.
15. Koene, B.E.; Loy, D.F.; Thompson, M.E. Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers of Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.*



- 1998, 10, 2235~2250.
16. Yamashita, K.; Mori, T.; Mizutani, T, et al. EL properties of organic light-emitting diode using TPD derivatives with diphenylstyryl groups as hole transport layer. *Thin. Solid. Films.* **2000**, 363, 33~36.
 17. Shirota, Y.; Kuwabara, Y.; Inada, H. et al. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4,4-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine, as a hole transport material. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 807~809.
 18. Adachi, C.; Tkito, S.; Tsutsui, T. et al. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule 4,4,4 tris(3-methylphenylamino) triphenylamine as a hole transport material. *J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L7123.
 19. Kido, J.; Iizumi, Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2721~2722.
 20. Ko, C. W.; Tao, Y. T. 9,9-Bis{4-[di-(p-biPhenyl)aminoPhenyl]} fluorene: a high T_g and efficient hole-transporting material for electroluminescent devices. *Synth. Met.* **2002**, 126, 37~41.
 21. Shirota, Y.; Kobata, T.; Noma, N. *Chem. Lett.* **1989**, 1145~1148.
 22. Tokito, S.; Tanaka, H.; Okada, A. High temperature operation of electroluminescent device fabricated using an triphenylamine derivative. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 878~880.
 23. Shirota, Y.; Kuwabara, K.; Okuda, D.; et al. Starburst molecules based on pi-electron systems as materials for organic electroluminescent devices. *J. Lumin.* **1997**, 72, 985~991.
 24. Brien, D. F.; Burrows, P. E.; Foerrst, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1108.
 25. Gao, X. C.; Cao, H.; Zhang, L. Q.; Zhang, B. W.; Cao, Y.; Huang, C. H. Properties of a new pyrazoline derivative and its application in electroluminescence. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9(5), 1077~1080.
 26. Wu, F.; Tian, W.; Zhang, Z.; Ma, Y.; Li, G.; Shen, J.; Zhang, L.; Zhang, B.; Cao, Y. Organic electroluminescent device based on balanced carriers injection and transportation. *Thin. Solid. Films.* **2000**, 363(1-2), 214~218.
 27. Sano, T.; Fuji, T.; Nishio, Y.; Hamada, Y.; Shibata, K.; Kuroki, K. Pyrazoline dimmers for hole transport materials in organic electroluminescent devices. *J. Appl. Phys. Part1.* **1995**, 34, 3124~3126.



28. Male, N.A.H.; Salata, O.V.; Christou, V. Enhanced electroluminescent efficiency from spin-coated europium(III)organic light-emitting device. *Synth. Met.* **2002**, *126(1)*, 7~10.
29. Zhu, W.H.; Hu, C.; Chen, K.C.; Tian, H. Luminescent properties of copolymeric dyad compounds containing 1,8-naphthalimide and 1,3,4-oxadiazole. *Synthetic Metals.* **1998**, *96*, 151~154.
30. Song, S.Y.; Ahn, T.; Shim, H.K.; et al. Synthesis and electroluminescence properties of ortho-, meta-, and para-linked polymers containing oxadiazole unit. *Polymer.* **2001**, *42*, 4803~4811.
31. Kido, J.; Ontaki, C.; Hongawa, K.; Ohnyama, K.; Nagai, K. 1,2,4-Triazole derivatives as an electron transport layer in organic electroluminescent devices. *Jap. J. Appl. Phys.* **1993**, *32(7)*, 1917~1920.
32. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *J. Appl. Phys. part 2.* **1988**, *27*, L231.
33. Nollau, A.; Hofhllallll, M.; Koe, K. et al. Dissociation of excitons in organic dye layers of perylene derivatives. *Thin. Solid. Films.* **2000**, *368*, 130.
34. Yamaguchi, M.; Nagatomo, T. Processes for high efficiency of organic EL devices with dopants. *Thin. Solid. Films.* **2000**, *363*, 21.
35. Mitschke, U.; Bduerle, P. The electroluminescence of organic materials. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10(7)*, 1471~1507.
36. Kido, J.; Iizumi, Y. Efficient electroluminescent from tris(4-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III). *Chem. Lett.* **1997**, 963.
37. Kawamura, Y.; Wada, Y.; Hasegawa, Y.; Iwamuro, M.; Kitamura, T.; Yanagida, S. Observation of neodymium electroluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3245.
38. Saito, S.; et al. *USP.* **1995**, *538*, 2477.
39. Roland, F.; Boris, B.; Frank, L. et al. Synthesis of 1,4-divinylphenyl-bridged triphenylenes and application in OLEDs. *Synth. Met.* **2000**, *111~112*, 441.
40. Zhu, W. H.; Hu, M.; Yao, R.; Tian, H. A novel family of twisted molecular luminescent materials containing carbazole unit for single-layer organic electroluminescent devices. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **2003**, *154*, 169~177.
41. Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C.W. Recent developments in molecular organic electrolu-



- minescent materials. *Macromol. symp.* **1997**, *125*, 1~49.
42. Chen, C. H.; Tang, C. W.; Shi, J. et al. Recent developments in molecular organic electroluminescent materials. *Macromol. symp.* **1997**, *125*, 49~58.
43. Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature.* **1990**, *347*, 539.
44. Kim, Y.; Swager, T.M. Ultra-photostable n-type PPVs. *Chem. Commun.* **2005**, *3*, 372.
45. Riehn, R.; Morgado, J.; Iqbal, R.; Moratti, S.C.; Holmes, A.B.; Volta, S.; Cacialli, F. Electrochemical and Electroluminescent properties of random copolymers of fluorine- and alkoxy-substituted poly(p-phenylene vinylene)s. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 3337.
46. Greenham, N.C.; Moratti, S.C.; Bradley, D.D.C.; Friend, R.H.; Holmes, A.B. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinity. *Nature.* **1993**, *365*, 628.
47. Klärner, G.; Davey, M.H.; Chen, W.D.; Scott, J.C.; Miller, R.D. Colorfast blue-light-emitting random copolymers derived from di-n-hexylfluorene and anthracene. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 993.
48. Hamaguchi, M.; Fujii, A.; Ohmori, Y.; Yoshino, K. Multilayer polymer electroluminescent devices: color-variable emission through charge carrier confinement. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 557.
59. Friend, R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B. Electroluminescence in conjugated Polymers. *Nature.* **1999**, *397*, 121.
50. Berggren, M.; Ingan, O.; Gustafsson, G.; Rasmussen, J.; Andersson, M.R.; Hjertberg, T.; Wennerstr, O. Light-emitting diodes with Variable colours from polymer blends. *Nature.* **1994**, *372*, 444.



第二章 1, 2, 4-三唑并[1,5- a]嘧啶-2-硫醚衍生物

的合成及其发光性质的研究

引 言

有机小分子电致发光材料具有化学修饰性强、选择范围广、易于提纯、荧光量子产率高以及可以产生红、绿、蓝等各种颜色的光等特点,被广泛的应用在有机电致发光器件中^[1,2]。有机小分子电致发光材料大多带有共轭杂环及各种生色基团,典型的有机小分子电致发光材料有吡喃系列^[3,4]、香豆素系列^[5]、萘酰亚胺类^[6]和并苯类等,它们的发光波长覆盖了从红到蓝紫几乎整个可见光范围,其荧光量子产率非常高,可以作为客体掺杂在小分子发光材料或聚合物发光材料中,达到显著提高器件的发光效率的目的^[7]。但是用有机小分子发光材料制作的器件在性能方面存在一些问题,因此研制和开发出新型的小分子电致发光材料成为有机电致发光技术的重点。

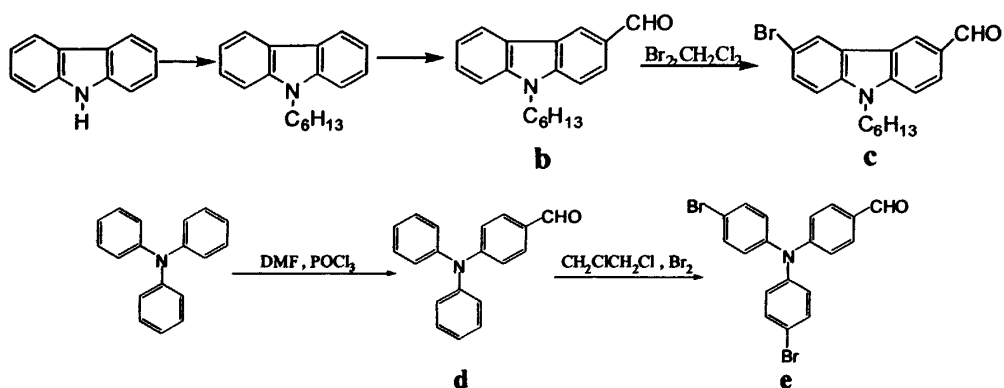
三唑并嘧啶类杂环衍生物由于其分子结构中同时含有三唑和嘧啶这两类重要的活性结构单元,因而表现出了广泛的生物活性^[8,9],在农药及医药等领域得到了广泛的应用^[10~12],是当今新农药研究与开发的热点领域。例如, Berecz 等人报道了 7-氯-5, 6-环己基-1, 2, 4-三唑并[1,5- a]嘧啶-2-硫甲醚具有抑制胃酸分泌的功能^[13],此外,有文献报道 1, 2, 4-三唑并[1,5- a]嘧啶具有优良的除草和杀菌活性^[14,15]。但是目前尚无研究报道 1, 2, 4-三唑并[1,5- a]嘧啶类衍生物在发光材料中的应用。本章设计和合成了一系列以 1, 2, 4-三唑并[1,5- a]嘧啶为中心受体的共轭结构的化合物,对它们的结构进行了表征,并研究了它们的光致发光性能。其设计思想是:以 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚为研究对象,以该三唑并嘧啶杂环作为强受体,利用中心基团上的两个甲基可以依次发生缩合反应,可设计合成 D- π -A 或 D- A-D 型分子结构的化合物,从而得到不同共轭程度的化合物,进而可研究化合物的发光性能与结构的关系;5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚中的两个甲基易于发生 Knoevenagel 缩合反应,可与不同的芳香醛反应,因而可得到结构易修饰的具有不同电子供体有机化合物。



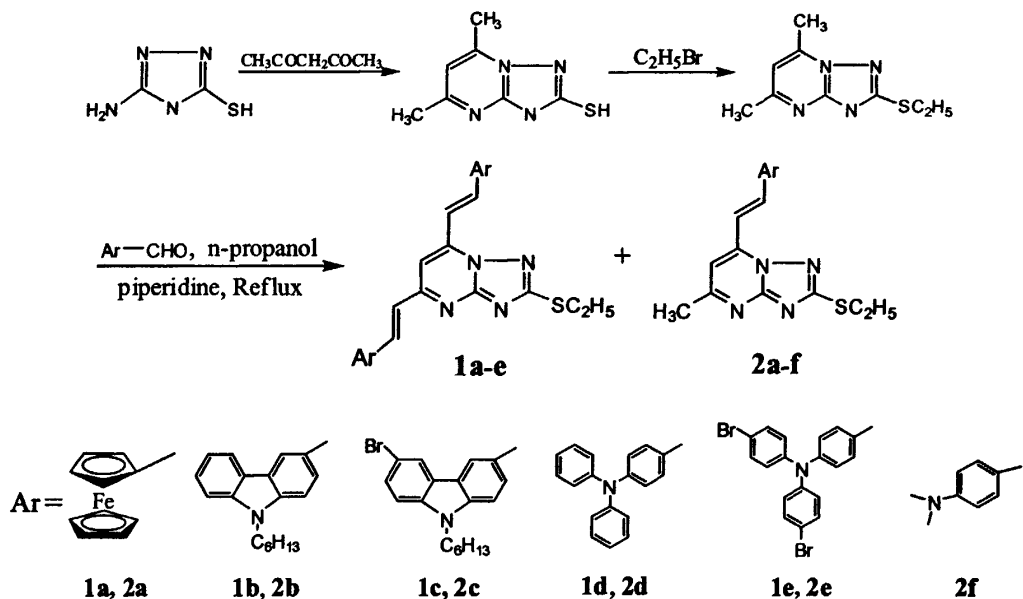
2.1 实验部分

2.1.1 合成路线

原料醛的合成路线:



目标化合物的合成路线:



2.1.2 仪器与试剂

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, CaH_2 干燥后, 减压蒸馏, 保存于干燥器中; 哌啶 (piperidine): 分析纯, Na 丝干燥后直接保存于干燥器中; 三氯氧磷 (POCl_3):



使用前蒸馏, 收集 107~108℃ 的馏分; 所有药品和溶剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$): Mercury-Plus 400 型超导核磁共振波谱仪 (美国 VARIAN 公司), 以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂, 以 TMS 为内标; 红外吸收光谱 (FT-IR): AVATAR 360 型傅立叶红外光谱仪 (NICOLET 公司), KBr 压片, 400-4000 cm^{-1} ; 质谱: TRACE MS 2000 型色谱-质谱联用仪 (美国 FINNIGAN 公司); 熔点仪: XT-4 显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂), 温度计未经校正; 元素分析: CARLO-ERBA-1106 型元素分析仪; 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis): SCINCO S-3100 型紫外-可见光谱仪; 荧光光谱: Fluoromax-P 型分子荧光仪 (HORIBA JOBIN YNON 公司)。

2.1.3 原料及中间体的合成

1 N-己基咪唑的合成^[16]

在 250 mL 的圆底烧瓶中加入咪唑 (5.00 g, 0.03 mol) 和研细的氢氧化钾 (13.00 g, 0.18 mol), 再加入 60 mL DMF, 在室温下搅拌 1 小时后, 滴加溴代正己烷 (8.5 mL, 0.06 mol)。室温下继续反应 12 小时。将反应液倾入大量的冰水中, 有沉淀析出, 静置过夜, 过滤, 收集白色沉淀, 水洗至中性, 用适量的乙醇重结晶得白色针状晶体。真空干燥即得产品 (6.21 g, 82%), m. p. 73~74℃。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})\delta$: 0.96(t, $J=6.9\text{Hz}$, 3H, CH_3), 1.40(m, 6H, CH_2), 1.82(t, 2H, CH_2), 4.30(t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, NCH_2), 7.24-7.40(m, 2H, Ar), 8.20(d, 2H, Ar)。

2 3-甲酰基-N-己基咪唑的合成 (b)^[17]

N-己基咪唑 (5.00 g, 0.02 mol) 溶于 12 mL 的 1,2-二氯乙烷中, 将溶液缓慢滴加到 DMF (3.9 mL, 0.02 mol) 和 POCl_3 (4.5 mL, 0.05 mol) 的混合液中, 反应体系用冰水浴冷却并隔绝潮气。室温搅拌 1 小时后, 再升温至 90 继续搅拌 12 小时, 将混合物倾入 200 mL 的冰水中, 用三氯甲烷萃取三次, 提取物用水洗涤两次后, 加无水硫酸镁干燥, 过滤, 溶剂用旋转蒸发仪除掉, 剩余物用硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 三氯甲烷), 得黄色固体, 再用 95% 乙醇重结晶得最终产物 (3.60 g, 65%), m. p. 68~69℃。 FT-IR(cm^{-1}): 1686。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})\delta$: 0.96(t, $J=6.9\text{Hz}$, 3H, CH_3), 1.24(m, 6H, CH_2), 1.78(t, 2H, CH_2), 4.45(t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H, NCH_2), 7.34~8.31(m, 7H, Ar), 9.89(s, 1H, CHO)。

3 6-溴 3-甲酰基-N-己基咪唑的合成 (c)

3-甲酰基-N-己基咪唑 (0.70 g, 2.51 mmol) 溶于 40 mL 的二氯甲烷中, 溴 (0.15



mL, 2.82 mmol) 在室温条件、剧烈搅拌下逐滴加入到二氯甲烷的溶液中。混合物在室温条件下继续搅拌一夜随后倒入 1 M 的 NaOH 的溶液中, 分离二氯甲烷层, 减压条件下将其蒸干, 粗产品用乙醇重结晶, 得黄色固体 (0.79 g, 87%)。m. p. 102~104°C。¹H NMR(CDCl₃, ppm) δ: 0.88(t, *J*=6.3Hz, 3H, CH₃), 1.33(m, 6H, CH₂), 1.87(t, 2H, CH₂), 4.32(t, *J*=6.9Hz, 2H, NCH₂), 7.25~8.54(m, 6H, Ar), 10.07(s, 1H, CHO)。

4 4-(N,N-二苯基)氨基苯甲醛 (d) ^[18]

将三氯氧磷 (2.96 mL, 0.02 mol) 逐滴加入到 DMF (3.1 mL, 0.04 mol) 中, 反应体系用冰水浴冷却并隔绝潮气。0°C 条件下混和搅拌 0.5 小时, 然后常温搅拌 0.5 小时后, 加入三苯胺 (2.45 g, 0.01 mol)。在 90°C 反应约一个小时, 将混合物倾入 100 mL 的冰水中, 加入 20% NaOH 水溶液中和, 有黄色固体析出, 过滤, 粗产品用硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 石油醚 = 1: 3, v/v), 收集第一色带, 浓缩得黄色固体 (2.7 g, 99.3%)。m. p. 121~122°C (文献值 120°C^[19])。

5 4-(N,N-双对溴二苯基)氨基苯甲醛 (e) ^[20]

4-(N,N-二苯基)氨基苯甲醛 (1.0g, 3.66mmol) 溶于 25.7 mL 的二氯甲烷中, 溴 (0.45 mL, 8.55 mmol) 在室温条件、剧烈搅拌下半小时内逐滴加入到二氯甲烷的溶液中。混合物在室温条件下继续搅拌 6 小时后, 将其倒入 1 M 的 NaOH 水溶液中, 分离出二氯甲烷层, 减压条件下将其蒸干后, 所得的残留物用甲醇洗涤。干燥后粗产品用硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 石油醚 = 2: 1, v/v), 收集第一色带得黄色固体 (1.04g, 65.8%)。m. p. 166~168°C (与文献值一致^[21])。¹H NMR (CDCl₃, ppm): 9.84 (1H, s), 7.72 (2H, d, *J*=8.7 Hz), 7.45 (4H, d, *J*=8.7 Hz), 7.03 (6H, d, *J*=6.6 Hz)。MS (m/z): 431。

6 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚的合成^[22]:

称取 11.6 g 3-巯基-5-氨基-1,2,4-三唑与 9.9 g 乙酰丙酮于 250 ml 烧瓶中, 加入 75 ml 冰醋酸和少量哌啶, 加热搅拌回流 15 h, 产品从冰醋酸中析出, 冷却至室温, 抽滤, 干燥, 得黄色固体 (2-巯基-5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶), 用水重结晶得纯品。

在 100 mL 反应瓶中, 加入 5 mmol 的 2-巯基-5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶, 5.6 mmol NaOH 及 15 mL 水, 搅拌使其溶解, 然后慢慢滴加 5.6 mmol 溴乙烷的甲醇/DMF 溶液, 室温反应 4 h, 抽滤, 固体水洗两次, 干燥, 得白色固体 (5,7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚), 丙酮/石油醚重结晶得纯品。¹H NMR (CDCl₃, ppm): 7.08(s, 1H, Py-H), 2.87 (s, 3H, Py-CH₃), 2.74 (s, 3H, Py-CH₃), 3.12 (m, 2H, *J*=7.2 Hz, CH₂), 1.28 (t, 3H, d, *J*=6.8 Hz, CH₃)。



2.1.4 目标化合物 1-2 的合成

2.1.4.1 化合物 1 (1a-1e) 和化合物 2 (2a-2e) 的合成

一般的步骤: 在 50 mL 装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 0.2 g 5,7-二甲基-1,2,4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚和 2.1 摩尔比芳香醛, 加入 20 mL 正丙醇溶解, 滴加哌啶 10 滴, 加热搅拌回流 2 天。将其冷却后, 减压蒸馏蒸去溶剂, 干燥, 用少量氯仿将其溶解, 采用硅胶色谱柱提纯, 一般第一色带为化合物 1 (1a-1e), 第二色带为化合物 2 (2a-2e)。

1a 和 2a: 粗产品在减压条件下将其蒸干, 少量氯仿溶解后硅胶色谱柱提纯(洗脱剂: 氯仿: 乙酸乙酯=1: 1 (体积比))。第一色带为紫红色固体化合物 **1a** (0.03 g, 产率 5%)。¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 8.00(d, 1H, $J=16.0$ Hz, -CH=CH-), 7.90(d, 1H, $J=15.6$ Hz, -CH=CH-), 7.09(d, 1H, $J=16.4$ Hz, -CH=CH-), 6.97(s, 1H, Py-H), 6.73(d, 1H, $J=15.6$ Hz, -CH=CH-), 4.66(s, 2H, Ar), 4.57(s, 2H, Ar), 4.53(s, 2H, Ar), 4.44(s, 2H, Ar), 4.19(d, 10H, $J=9.0$ Hz, Ar), 3.37(m, 2H, $J=7.6$ Hz, S-CH₂), 1.53(t, 3H, $J=6.8$ Hz, S-CH₂-CH₃)。IR(KBr) ν : 1632, 966(CH=CH)。Anal. calcd for C₃₁H₂₈Fe₂N₄S: C 62.45, H 4.67, N 9.02, S 5.21; found: C 62.02, H 4.70, N 9.33, S 5.34。第二色带为紫红色固体化合物 **2a** (0.28 g, 产率 78%)。¹HNMR(CDCl₃, 600MHz) δ : 7.96(d, 1H, $J=15.0$ Hz, -CH=CH-), 7.08(d, 1H, $J=15.0$ Hz, -CH=CH-), 6.94(s, 1H, Py), 4.65(s, 2H, Ar), 4.52(s, 2H, Ar), 4.20(s, 5H, Ar), 3.35(m, 2H, $J=4.8$ Hz, S-CH₂), 2.66(s, 3H, Py-CH₃), 1.51(t, 3H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂-CH₃)。IR(KBr) ν : 1657, 956(CH=CH)。Anal. calcd for C₂₀H₂₀FeN₄S: C 59.53, H 4.87, N 13.58, S 8.09; found: C 59.41, H 4.98, N 13.86, S 7.93。

1b 和 2b: 粗产品在减压条件下将其蒸干, 少量氯仿溶解后硅胶色谱柱提纯(洗脱剂: 氯仿: 乙酸乙酯=15: 1 (体积比))。第一色带为黄色固体化合物 **1b** (0.12 g, 产率 17%)。¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 8.29(m, 2H, Ar), 8.15(m, 3H, Ar and -CH=CH-), 7.65(dd, 2H, $J=8.4$ Hz, Ar), 7.36(m, 9H, Ar and -CH=CH-), 7.05(m, 3H, Py-H and Ar), 4.24(m, 4H, N-CH₂), 3.38(m, 2H, $J=7.6$ Hz, S-CH₂), 1.84(m, 4H, $J=6.8$ Hz, CH₂), 1.51(t, 3H, $J=4.4$ Hz, S-CH₂-CH₃), 1.31(m, 12H, CH₂), 0.86(t, 6H, $J=5.2$ Hz, CH₃)。IR(KBr) ν : 1625, 956(CH=CH)。Anal. calcd for C₄₇H₅₀N₆S: C 76.96, H 6.77, N 11.68, S 4.54; found: C 77.22, H 6.89, N 11.50, S 4.39。第二色带为黄色固体化合物 **2b** (0.11 g, 产率 26%)。¹HNMR CDCl₃, 400MHz) δ : 8.16(m, 2H, -CH=CH- and Ar), 7.78(d, 1H, $J=8.8$ Hz, Ar), 7.56(d, 1H, $J=16.4$ Hz, -CH=CH-), 7.43(m, 4H, Ar), 7.04(s,



1H, Py-H), 6.70(s, 1H, Ar), 4.29(m, 2H, $J=7.2$ Hz, N-CH₂), 3.37(m, 2H, $J=7.6$ Hz, S-CH₂), 2.65(s, 3H, Py-CH₃), 1.89(m, 2H, CH₂), 1.51(t, 3H, $J=7.6$ Hz, S-CH₂-CH₃), 1.30(m, 6H, CH₂), 0.87(t, 3H, $J=6.8$ Hz, CH₃)。IR(KBr) ν : 1632, 958(CH=CH)。MS (70 eV) m/z (%): 470.2(100)。Anal. calcd for C₂₈H₃₁N₅S: C 71.35, H 6.74, N 14.86, S 6.51; found: C 71.61, H 6.65, N 14.91, S 6.83。

1c 和 **2c** : 粗产品在减压条件下将其蒸干, 少量氯仿溶解后硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿)。第一色带为黄色固体化合物**1c** (0.09 g, 产率11%)。¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 8.25(m, 4H, -CH=CH- and Ar), 7.80(m, 2H, Ar), 7.55(m, 3H, -CH=CH- and Py-H), 7.3(m, 8H, -CH=CH- and Ar), 4.28(t, 4H, N-CH₂), 3.42(m, 2H, S-CH₂), 1.86(m, 4H, CH₂), 1.54(t, 3H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂-CH₃), 1.30(m, 12H, CH₂), 0.88(t, 6H, CH₃)。IR(KBr) ν : 1632, 962(CH=CH)。MS (70 eV) m/z (%): 887.9(77), 547.5(100)。Anal. calcd for C₄₇H₄₈Br₂N₆S: C 63.70, H 5.19, N 9.53, S 3.70; found: C 63.51, H 5.44, N 9.46, S 3.61。第二色带为黄色固体化合物**2c** (0.19 g, 产率36%)。¹HNMR(CDCl₃, 600MHz) δ : 8.28(m, 3H, -CH=CH- and Ar), 7.83(d, 1H, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 7.55(t, 2H, Py-H and Ar), 7.44(d, 1H, $J=6.0$ Hz, Ar-H), 7.30(d, 1H, $J=7.2$ Hz, Ar-H), 7.08(d, 1H, $J=13.2$ Hz, -CH=CH-), 4.29(d, 2H, $J=6.0$ Hz, N-CH₂), 3.38(d, 2H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂), 2.70(s, 3H, Py-CH₃), 1.87(t, 2H, $J=4.8$ Hz, CH₂), 1.53(t, 3H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂-CH₃), 1.30(m, 6H, CH₂), 0.87(t, 3H, $J=7.2$ Hz, CH₃)。IR(KBr) ν : 1631, 958(CH=CH)。MS (70 eV) m/z (%): 549.1(100)。Anal. calcd for C₂₈H₃₀BrN₅S: C 61.29, H 5.72, N 12.65, S 5.54; found: C 61.31, H 5.51, N 12.77, S 5.85。

1d 和 **2d** : 粗产品在减压条件下将其蒸干, 少量氯仿溶解后硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 乙酸乙酯=20: 1 (体积比))。第一色带为黄色固体化合物**1d** (0.06 g, 产率9%)。¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 7.98(t, 2H, Ar), 7.52(d, 2H, $J=8.8$ Hz, Ar), 7.47(d, 2H, $J=8.4$ Hz, Ar), 7.40(d, 1H, $J=16.4$ Hz, -CH=CH-), 7.29(m, 8H, Ar and -CH=CH-), 7.10(m, 17H, Ar and -CH=CH-), 6.99(s, 1H, Py-H), 3.36(m, 2H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂), 1.51(t, 3H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂-CH₃)。IR(KBr) ν : 1628, 959(CH=CH)。MS (70 eV) m/z (%): 719.2(99), 258.1(100)。Anal. calcd for C₄₇H₃₈N₆S: C 78.39, H 5.27, N 11.80, S 4.70; found: C 78.52, H 5.33, N 11.69, S 4.46。第二色带为黄色固体化合物**2d** (0.07 g, 产率15%)。¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 7.50(d, 1H, $J=8.8$ Hz, Ar), 7.37(d, 1H, $J=16.4$ Hz, -CH=CH-), 7.32(m, 3H, Ar), 7.18(m, 6H, -CH=CH- and Ar), 7.02(m, 4H, Ar and Py-H), 6.88(d, 1H, $J=7.6$ Hz, Ar), 6.74(t, 1H, Ar), 3.32(m, 2H, S-CH₂), 3.27(s, 3H,



Py-CH₃), 1.46(t, 3H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂-CH₃). IR(KBr) ν : 1627, 956(CH=CH). MS (70 eV) m/z (%): 463.5(100). Anal. calcd for C₂₈H₂₅N₅S: C 72.29, H 5.52, N 15.34, S 6.65; found: C 72.54, H 5.44, N 15.11, S 6.92.

1e 和 **2e** : 粗产品在减压条件下将其蒸干, 少量氯仿溶解后硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 乙酸乙酯=5: 1 (体积比)). 第一色带为黄色固体化合物 **1e** (0.06 g, 产率13%). ¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 8.02(d, 1H, $J=16.4$ Hz, -CH=CH-), 7.99(d, 1H, $J=15.6$ Hz, -CH=CH-), 7.54(d, 1H, $J=8.8$ Hz, Ar), 7.48(d, 1H, $J=8.4$ Hz, Ar), 7.41(m, 7H, Ar and -CH=CH-), 7.32(m, 3H, Ar), 7.13(s, 1H, Py-H), 7.02(m, 11H, Ar and -CH=CH-), 6.92(d, 3H, $J=8.4$ Hz, Ar), 3.37(m, 2H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂), 1.51(t, 3H, $J=7.6$ Hz, S-CH₂-CH₃). IR(KBr) ν : 1628, 958(CH=CH). Anal. calcd for C₄₇H₃₄Br₄N₆S: C 54.95, H 3.57, N 7.86, S 3.24; found: C 54.57, H 3.31, N 8.12, S 3.10. 第二色带为黄色固体化合物 **2e** (0.12 g, 产率40%). ¹HNMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 7.97(d, 1H, $J=16.0$ Hz, -CH=CH-), 7.52(d, 2H, $J=8.8$ Hz, Ar), 7.38(m, 4H, Ar and -CH=CH-), 7.01(m, 7H, Ar), 6.73(s, 1H, Py-H), 3.30(m, 2H, S-CH₂), 2.72(s, 3H, Py-CH₃), 1.49(t, 3H, $J=7.6$ Hz, S-CH₂-CH₃). IR(KBr) ν : 1628, 958(CH=CH). Anal. calcd for C₂₈H₂₃Br₂N₅S: C 54.48, H 3.01, N 10.96, S 5.35; found: C 54.12, H 3.37, N 11.27, S 5.16.

2.1.4.2 化合物 **2f** 的合成

在50 mL 装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入0.2 g 5,7-二甲基-1,2,4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚和2.1 摩尔比芳香醛, 加入20 mL 正丙醇溶解, 滴加哌啶10 滴, 加热搅拌回流2天. 将其冷却后, 减压蒸馏蒸去溶剂, 干燥, 用少量氯仿将其溶解, 采用硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 乙酸乙酯=2: 1 (体积比)). 第一色带为红色固体化合物 **2f** (0.34 g, 产率75%). ¹HNMR(CDCl₃, 600MHz) δ : 7.91(d, 1H, $J=16.2$ Hz, -CH=CH-), 7.56(d, 2H, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 7.33(d, 1H, $J=16.2$ Hz, -CH=CH-), 6.97(s, 1H, Py-H), 6.72(d, 2H, $J=8.4$ Hz, Ar-H), 3.34(m, 2H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂), 3.06(s, 6H, N-CH₃), 2.64(s, 3H, Py-CH₃), 1.50(t, 3H, $J=7.2$ Hz, S-CH₂-CH₃). IR(KBr) ν : 1629, 968(CH=CH). MS (70eV) m/z (%): 340.0(100). Anal. calcd for C₁₈H₂₁N₅S: C 63.48, H 6.53, N 20.94, S 9.62; found: C 63.69, H 6.24, N 20.63, S 9.45.



2.2 结果与讨论

2.2.1 原料与中间体的合成

在合成 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚时, 我们选择水为反应溶剂, 是因为生成的产物不溶于水, 反应完成后产物可以从体系中析出, 这样就简化了后处理过程。但是, 由于卤化物均不溶于水, 若将其直接加到反应液中, 则会形成非均相体系, 使反应难于进行。为此我们将卤化物溶于与水互溶的有机溶剂中, 如 CH_3OH 和 DMF 等, 然后将其缓缓滴加到反应液中, 尽量保持反应体系为均相, 这样反应的效果较好 (根据参考文献 22)。

所有原料醛的合成都是采用 Vilsmeier 反应所得。合成的 N-己基咪唑单醛 (c), 三苯胺单醛 (e) 的酰化试剂都是 DMF/POCl_3 , 由于原料的不同, 反应活性不一, 它们的投料比 (原料: POCl_3) 分别为 1:2.5 和 1:2, 反应物都是在冰浴条件下反应后再升温至 90°C 反应。投料比过大或者反应温度过高, 都容易影响反应的进行, 生成二醛副产物或其他副产物将增多。采用硅胶色谱柱纯化粗产物的过程中, N-己基咪唑单醛和三苯胺单醛作为第一组分收集, 其后还有它们的双醛做为副产物出现。

合成咪唑和三苯胺的溴代化合物时, 因苯环较活泼, 我们采用了溴的卤代反应。合成 6-溴-3-甲酰基-N-己基咪唑 (d) 的投料比 (3-甲酰基-N-己基咪唑:溴) 为 1:1.1, 溴的滴加速度较快, 在半小时内滴完即可, 并且在该反应条件下, 苯环上的活泼反应位只有 3 和 6 位, 而 3 位已被甲酰基取代, 故而其溴化反应产物中没有其它溴代副产物产生, 粗产物在乙醇之中重结晶即得到纯化。合成 4-(N,N-双对溴二苯基)氨基苯甲醛的投料比 (三苯胺单醛:溴) 为 1:2.3 (根据参考文献 20), 溴在半小时内滴加完毕, 如果滴加速度过慢, 则有单溴取代的副产物生成而影响产物的分离, 最后粗产物需要用甲醇洗。

2.2.2 化合物 1-2 的合成和表征

本章所有化合物的合成都是采用了 Knoevenagel 缩合反应进行的。Knoevenagel 缩合反应是含活泼亚甲基化合物与醛或酮在弱碱性催化剂 (氨、伯胺、仲胺、吡啶等有机碱) 存在下缩合得到碳碳双键化合物的反应。化合物 1、2 都是通过 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚和相应的醛之间的 Knoevenagel 缩合反应制备的, 其机理见图 2-1。5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚结构中含四个氮原子的杂环是较强的拉电子基团, 它们提高了化合物中的甲基在碱



性条件下生成的碳负离子的稳定性，继而碳负离子与醛发生亲核加成反应生成含烯基的目标产物。

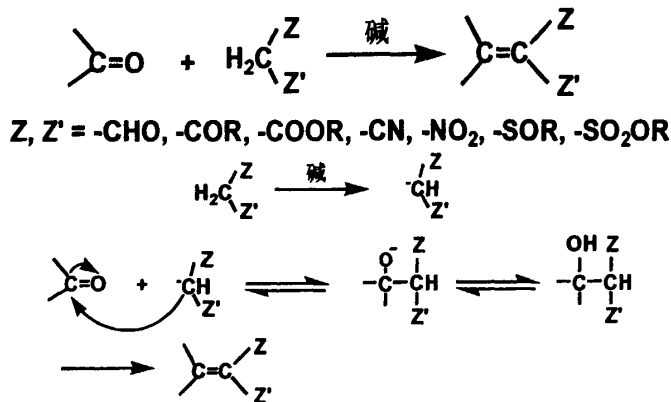


图 2-1 Knoevenagel 缩合反应类型和反应机理

反应中 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚与相应的醛的投料比是 1:2.1，生成化合物 1 和 2，并且大部分的主要产物为化合物 2，这主要是因为生成双取代化合物的位阻较大影响其产率。另外，2f 的合成采用了 1:1.1 的投料比，因为 4-二甲氨基苯甲醛与 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚反应得到的双取代化合物的产率太低，为使得到的主要化合物为单取代产物，采用了这一投料比。本章采用原料在正丙醇溶液中回流进行的，并加弱碱哌啶作为催化剂。采用 ^1H NMR、IR、UV-Vis 和元素分析对这些化合物的结构进行了表征，部分化合物的结构还经质谱进行了结构鉴定。

化合物 1a、2a、2c、2f 的 ^1H NMR 谱如图 2-2 所示。原料 5, 7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚杂环上的两个甲基在 2.87 ppm 和 2.74 ppm 处为两个单峰，而图中 1a 在该范围未出现甲基质子峰，说明它们的两个甲基均被取代了。2a、2c、2f 在 2.66 ppm 有一个单峰，说明它们的一个甲基被取代了。根据原料 5,7-二甲基-1, 2, 4-三唑并[1,5-a]嘧啶-2-乙基硫醚的核磁图，三唑并[1,5-a]嘧啶环上的 5-位甲基与 7-位甲基相比，处在较低场，说明 5-位甲基受到三唑并嘧啶杂环的拉电子作用更强，更容易生成碳负离子，发生 Knoevenagel 缩合反应，所以所有单取代化合物都是 5-位取代化合物，参考文献 23 可以为此提供佐证。二取代化合物 (1) 的四个双键氢质子裂分成四组，它们之间的耦合常数 J_{HH} 较大，在 15Hz 到 17Hz 之间，这说明与这些质子相连的碳碳双键为反式双键。单取代化合物 (2) 的 2 个双键氢质子裂分为两组，它们之间的耦合常数 J_{HH} 也较大，其双键也为反式双键。

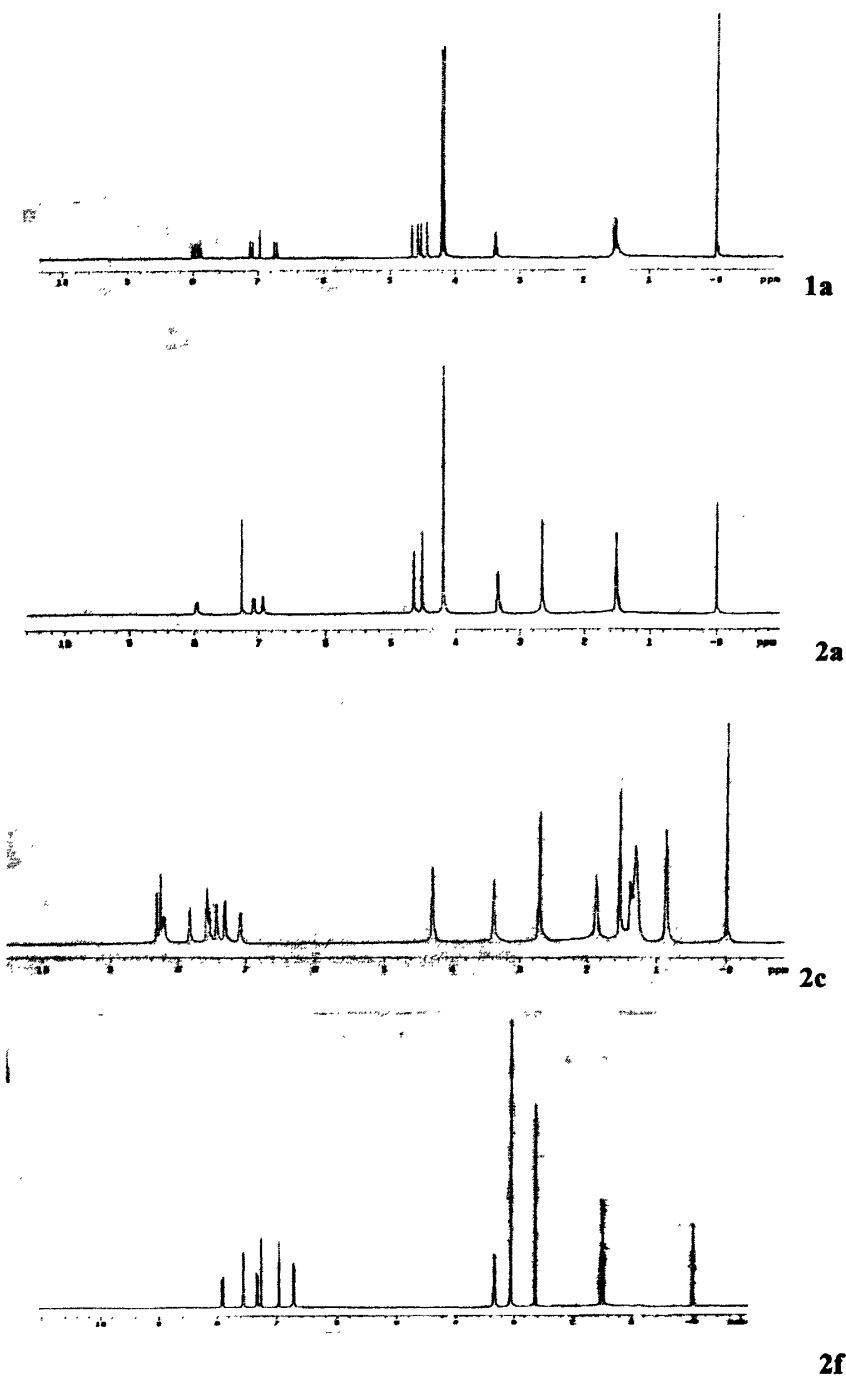
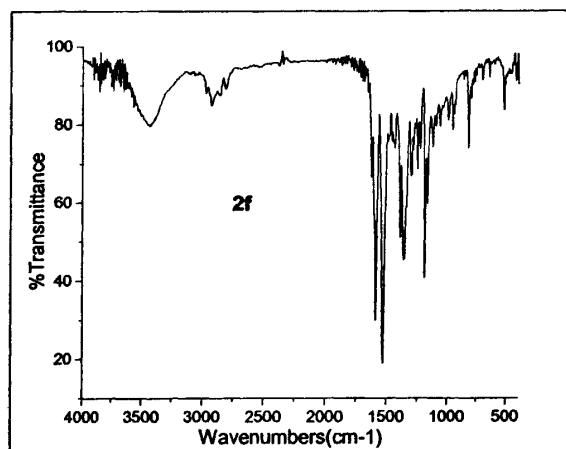
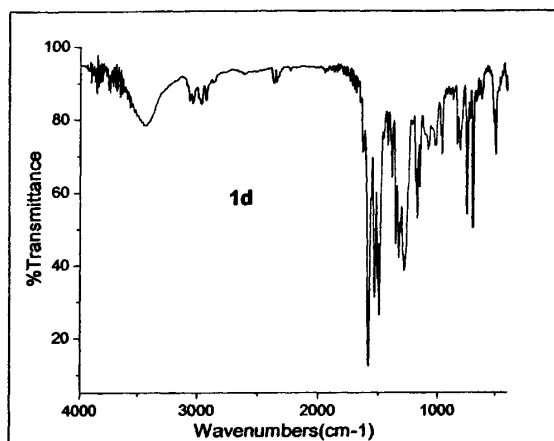


图 2-2 化合物 1a、2a、2c、2f 的 ^1H NMR 图
化合物 1d、2f 的红外图见图 2-3，由图可见， 1630 cm^{-1} 左右处存在 C=C 的伸



缩振动峰，在 960 cm^{-1} 左右处存在其弯曲振动峰，图中没有原料醛具有的羰基的红外吸收峰。



如图 2-3 化合物 1d 和 2f 的 IR 图

2.2.3 化合物 1-2 的光学性质

2.2.3.1 化合物的紫外-可见吸收光谱性质

化合物 1a-e 和 2a-f 的紫外-可见吸收光谱分别见图 2-4 和 2-5, 浓度均为 1×10^{-5} mol/L, 溶剂都是氯仿。

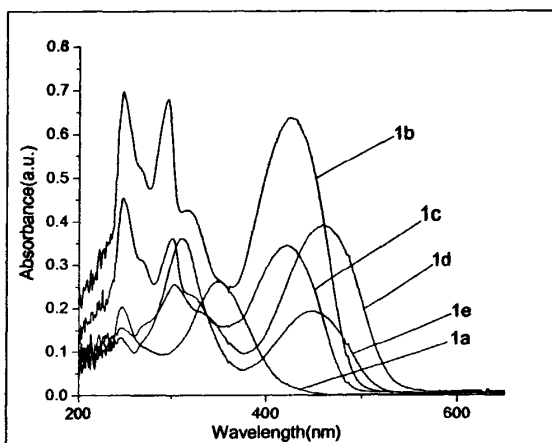


图 2-3 化合物 1 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收图

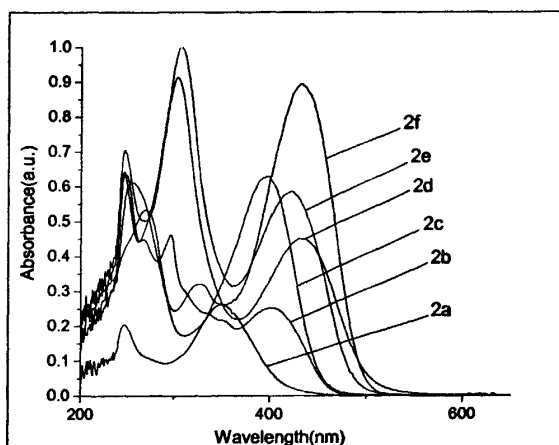


图 2-4 化合物 2 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收图

由图 2-3 我们可以看出, 由 1d 到 1a 的最大吸收波长 λ_{\max} 不相同, 其大小顺序为 $\lambda_{\max 1d} > \lambda_{\max 1e} > \lambda_{\max 1b} > \lambda_{\max 1c} > \lambda_{\max 1a}$, 这与它们取代基供电子能力的大小有关。同样, 在化合物 2 中, 最大吸收波长的顺序是 $\lambda_{\max 2f} > \lambda_{\max 2d} > \lambda_{\max 2e} > \lambda_{\max 2b} > \lambda_{\max 2c} > \lambda_{\max 2a}$ 。由于电子供体基团的供电子能力不同, 它们的紫外-可见最大吸收波长也不相同。供体基团的供电子基团的能力大小顺序为 N,N-二甲氨基苯甲基 > 三苯胺基 > 咪唑基 > 二茂铁基。从图 2-3 还可以看出, 1e 的衍生物 1d 较 1e 的紫外-可见最大吸收峰发生红移, 这是由于三苯胺基团上的氢被吸电子基团溴取代, 导致三苯胺基团的供电子能力下降, 最大吸收峰红移, 又由于溴是弱的拉电子基团, 故红



移程度不是很大, 仅为 12 nm。同样的, 2e 较之 2d, 其最大吸收峰也发生了红移, 为 12 nm。1b 和 1c, 2b 和 2c 也是同样的情况, 溴取代了咪唑基团上的氢, 使得咪唑基团的供电子能力下降, 最大吸收峰发生红移。表 2-1 列出了化合物 1 和 2 紫外-可见吸收最大吸收波长的具体数据。

表 2-1 化合物 1 和 2 在氯仿溶液中的光学特性

| 化合物 | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm) | $\lambda_{\max}^{\text{spf}}$ (nm) | Φ_f (%) |
|-----|------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| 1a | 367 | 454 | 18 |
| 1b | 423 | 527 | 85 |
| 1c | 421 | 521 | 80 |
| 1d | 459 | 578 | 89 |
| 1e | 447 | 563 | 79 |
| 2a | 349 | 449 | 13 |
| 2b | 402 | 500 | 81 |
| 2c | 398 | 490 | 78 |
| 2d | 430 | 553 | 82 |
| 2e | 422 | 536 | 73 |
| 2f | 432 | 522 | 28 |

($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ 为化合物的紫外-可见最大吸收波长, $\lambda_{\max}^{\text{spf}}$ 为化合物的荧光发射波长, Φ_f 为化合物在氯仿溶液中的荧光量子效率^[24])

2.2.3.2 化合物的荧光光谱性质

化合物 1a-e 和 2a-f 的荧光发射光谱分别见图 2-5 和 2-6, 具体数据见表 2-1 (溶剂都是氯仿)。由图可知, 随着化合物中引入供体基团的供电子能力不同, 其荧光最大发射波长也不相同。由三苯胺基、咪唑基到二茂铁基团, 它们的荧光发射峰明显蓝移, 最大的 $\lambda_{\max}^{\text{spf}}$ 为 1d 的 578 nm, 最小的 $\lambda_{\max}^{\text{spf}}$ 为 2a 的 449 nm。与其紫外-可见吸收图一样, 从 1b 到 1c, 其荧光发射峰红移。2b 到 2c、1d 到 1e、2d 到 2e 也是同样的情况。表 2-1 中列出了化合物 1 和 2 的荧光量子产率, 由表中可以看出, 化合物 1 的荧光发射波长和荧光量子产率都要高于化合物 2, 这是由于化合物 1 中有 2 个供电子的基团, 形成了 D-A-D 型分子内电荷转移的结构, 共轭程度要大于化合物 2 的 D- π -A 型结构, 故它们的荧光发射峰会较 2 发生红移, 发出的荧光也较强。三苯胺基和咪唑基取代的化合物的荧光量子产率较高, 二茂铁取代的化合物的量子产率较低。

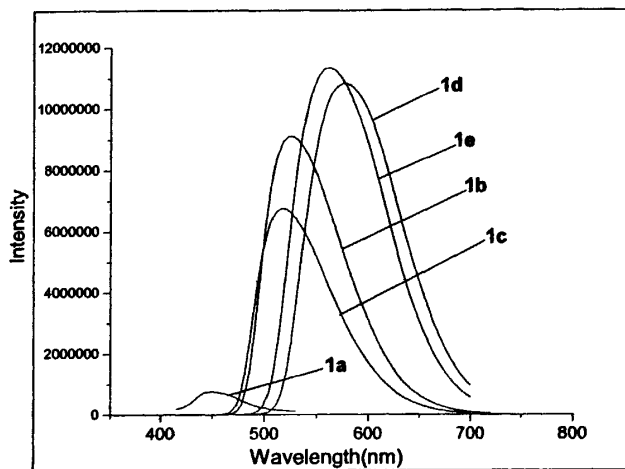


图 2-5 化合物 1 的荧光发射图

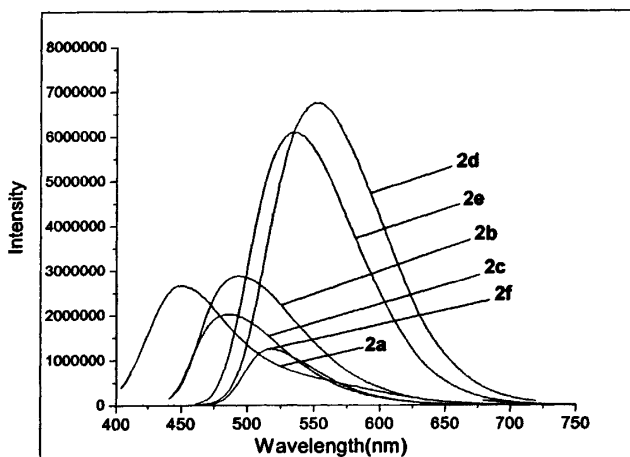


图 2-6 化合物 2 的荧光发射图

2.3 本章小结

本章设计并合成了一系列以 1, 2, 4-三唑并[1,5- a]嘧啶为中心受体, 连接呋唑、三苯胺、二茂铁等不同供电子基团的发光化合物。采用了 Knoevenagel 缩合反应, 其合成步骤少, 方法简单, 产物容易分离, 部分化合物产率较高。通过测试其紫外-可见吸收和光致荧光性能, 发现它们具有从绿色到黄色的荧光, 部分化合物荧光量



子产率较高，结果表明这些化合物可作为较好的发光材料。这些化合物的电致发光性能正在测试中。



参考文献

1. Kido, J.; Endo, J. A novel electroluminescent metal complex : tris(4-phenanthridinolato)aluminum(III). *Polym. Preprints. Jpn.* **1996**, *45*, 2142.
2. Chen, C. H.; Tang, C. W.; Shi, J. et al. Recent developments in molecular organic electroluminescent materials. *Macromol. symp.* **1997**, *125*, 49~58.
3. Tang, C. W.; Vanslylek, S. A.; Chen, H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys. J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
4. Kamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M. et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L514.
5. Kido, J.; Lizumi, Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices. *Appl. phys. lett.* **1998**, *73*, 2721.
6. Yin, Shougen.; Liu, Xingyuan. et al. Electroluminescence properties of naphthalimide derivative thin film devices. *Thin. Solid. Films.* **1998**, *325*, 268.
7. Nollau, A.; Hofhllallll , M. Koe, K. et al. Dissociation of excitons in organic dye layers of perylene derivatives *Thin. Solid. Films.* **2000**, *368*, 130.
8. Arndt, K. E.; Kleschick, W. A.; Reifschneider, W., et al. N-pyridinyl{1,2,4}triazolo{1,5-C}pyrimidine-2-sulfonamide herbicides. *USP 5614469.* **1997**, *1196*, 2666.
9. Shankar, R. B. Dimercapto-1,3-dithiolo-2-one or thione maleimides, compositions containing them and their use as antimicrobial and marine antifouling agents *J. Heterocyclic. Chem.* **1993**, *30(2)*, 169~171.
10. Kleschick, W. A.; Costales, M. J.; Gerwick, B. C. et al. *Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1016.
11. Compton, D. R.; Sheng, S.; Carlson, K. E.; Rebacz, N. A.; Lee, I. Y.; et al. Pyrazolo [1,5-*a*]pyrimidines: estrogen receptor ligands possessing estrogen receptor β antagonist activity. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 2724.
12. Tominaga, Y.; Sakai, S. Microbial mutagenicity of 3- and 4-ring polycyclic aromatic sulfur heterocycles. *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 962~970.
13. Kleschick, W. A.; Costales, M. J.; Dunber, J. E. et al, *Pesticsci.* **1990**, *29*, 341~355.
14. 孙国香, 蒋旭亮, 王煜华, 沈德隆, 现代农药, **2005**, *4(1)*, 14~16.
15. 龙德清, 汪焱钢, 李德江, 王锋尖, 有机化学, **2005**, *25*, 1498~1502.
16. Sukata, S. N-Alkylation of pyrrole, indole, and several other nitrogen heterocycles using potassium hydroxide as a base in the presence of polyethylene glycols or their dia-



- lkylethers. *Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 280.
17. Kim, D. W.; Moon, H.; Park, S. Y. Synthesis of photoconducting nonlinear optical side-chain polymer containing carbazole derivatives. *Reactive and Functional Polymer.* **1999**, *42*, 73.
18. Wang, X.; Zhou, Y.; Yu, W.; Wang, C.; Fang, Q.; Jiang, M.; Lei, H.; Wang, H. J. Two-photon pumped lasing stilbene-type chromophores containing various terminal donor groups: relationship between lasing efficiency and intermolecular charge transfer. *Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2698.
19. Watanabe, T.; Akiyama, M.; Totani, K.; Kuebler, S. M.; Stellacci, F.; Wenseleers, W.; Braun, K.; Marder, S. R.; Perry, J. W. Photoresponsive hydrogel microstructure fabricated by two-photo initiated polymerization. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 611.
20. Chung, J. S.; Lin, C. T.; Kim, K. S.; He, S. G.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N.; Baker, G. A.; Bright, F. V. Two-photon absorption and excited state energy transfer properties of a new multibranched molecule. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4071.
21. Lei, H.; Wang, H. Z.; Wei, Z. C.; Tang, X. J.; Wu, L. Z.; Tang, C. H.; Zhou, G. Y. Photophysical properties and TPA optical limiting of two new organic compounds. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 387.
22. 刘祖明, 杨光富, 徐晗, 项军, 华中师范大学学报, **2001**, *35(2)*, 180~182.
23. 王宏里, 武汉大学博士学位论文, **2005**.
24. Demas, J.N.; Crosby, G. A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.



第三章 二苯甲酰甲烷衍生物的合成及其发光性质的研究

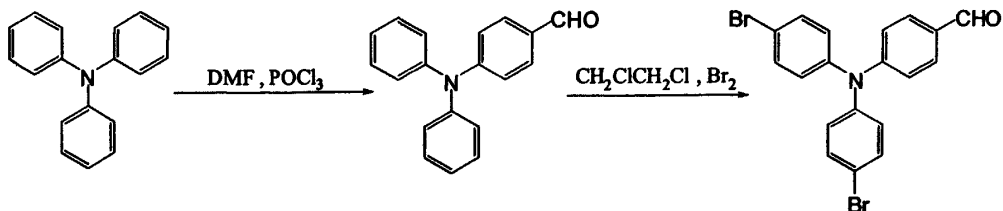
引言

二苯甲酰甲烷 (DBM) 及其衍生物作为一类良好的有机配体, 具有较大的共轭体系, 吸光系数高, 其与稀土离子形成的配合物具有稳定的化学性质和优异的发光性能, 在光纤传感器^[1], 光能转换农膜^[2], 荧光分析^[3], 光转换^[4]等领域有着广泛用途。近年来, 稀土配合物又在有机电致发光器件上得到了应用, 用其制作的有机电致发光器件已达到了实际应用的要求^[5,6]。Y. Kwamauar^[7]等人用 DBM 与菲罗啉做为配体与钕 (Nd) 离子合成的配合物 Nd (DBM)₃Bath (Bath: 5, 6-二苯基-1, 10-邻啡啉), 用作 OLED 的发射层材料, 观察到了近红外光致发光和电致发光, 具有较高量子产率。另外有研究表明, 二苯甲酰甲烷 (DBM) 由于其三重态能级能够与铈 (Eu) 离子的最低可发射的激发态能级较好地匹配, 它们形成的配合物具有较强的荧光强度、良好的荧光单色性及较长的荧光寿命^[8]。对于二苯甲酰甲烷类衍生物的研究都是集中在其作为有机配体的应用中, 而对其作为共轭主体在发光材料中的应用尚无报道。本章中我们利用二苯甲酰甲烷结构中的两个强吸电子的酮基, 使得两个酮基之间的亚甲基具有很强的活性, 容易发生 Knoevenagel 缩合反应的这一特点, 由此引入强的供电子基团, 形成具有 D- π -A 结构的共轭体系的分子, 合成出具有较强荧光和较高荧光量子产率的发光材料。

3.1 实验部分

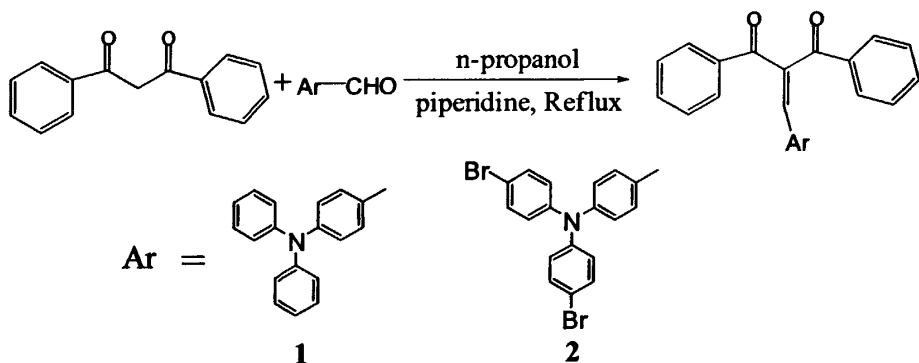
3.1.1 合成路线

原料醛的合成路线:





目标化合物的合成路线:



3.1.2 仪器与试剂

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, CaH₂干燥后, 减压蒸馏, 保存于干燥器中; 哌啶(piperidine): 分析纯, Na 丝干燥后直接保存于干燥器中; 三氯氧磷(POCl₃): 使用前蒸馏, 收集 107~108℃的馏分; 所有药品和溶剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

核磁共振氢谱 (¹HNMR): Mercury-Plus 400 型超导核磁共振波谱仪 (美国 VARIAN 公司), 以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂, 以 TMS 为内标; 红外吸收光谱 (FT-IR): AVATAR 360 型傅立叶红外光谱仪(NICOLET 公司), KBr 压片, 400-4000 cm⁻¹; 质谱: TRACE MS 2000 型色谱-质谱联用仪 (美国 FINNIGAN 公司); 熔点仪: XT-4 显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂), 温度计未经校正; 元素分析: CARLO-ERBA-1106 型元素分析仪; 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis): SCINCO S-3100 型紫外-可见光谱仪; 荧光光谱: Fluoromax-P 型分子荧光仪 (HORIBA JOBIN YNON 公司)。

3.1.3 原料及中间体的合成

3.1.3.1 4-(N,N-二苯基)氨基苯甲醛^[9]

将三氯氧磷 (2.96 mL, 0.02 mol) 逐滴加入到 DMF (3.1 mL, 0.04 mol) 中, 反应体系用冰水浴冷却并隔绝潮气。0℃条件下混和搅拌 0.5 小时, 然后常温搅拌 0.5 小时后, 加入三苯胺 (2.45 g, 0.01 mol)。在 90℃反应约一个小时, 将混合物倾入 100 mL 的冰水中, 加入 20%NaOH 水溶液中和, 有黄色固体析出, 过滤, 粗产品用硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 石油醚 = 1: 3, v/v), 收集第一色带, 浓缩得黄色固体 (2.7 g, 99.3%)。m. p. 121~122℃ (文献值 120℃^[10])。



3.1.3.2 4-(N,N-双对溴二苯基)氨基苯甲醛^[11]

4-(N,N-二苯基)氨基苯甲醛(1.0g, 3.66mmol)溶于25.7 mL的二氯甲烷中, 溴(0.45 mL, 8.55 mmol)在室温条件、剧烈搅拌下半小时内逐滴加入到二氯甲烷的溶液中。混合物在室温条件下继续搅拌6小时后, 将其倒入1 M的NaOH水溶液中, 分离出二氯甲烷层, 减压条件下将其蒸干后, 所得的残留物用甲醇洗涤。干燥后粗产品用硅胶色谱柱提纯(洗脱剂: 氯仿: 石油醚 = 2: 1, v/v), 收集第一色带得黄色固体(1.04g, 65.8%)。m. p. 166~168 °C(与文献值一致^[12])。¹H NMR(CDCl₃, ppm): 9.84(1H, s), 7.72(2H, d, *J*=8.7 Hz), 7.45(4H, d, *J*=8.7 Hz), 7.03(6H, d, *J*=6.6 Hz)。MS(*m/z*): 431。

3.1.4 化合物1-2的合成

化合物1的合成: 在50 mL 装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入0.2 g 二苯甲酰甲烷和0.39 g(0.9 摩尔比)芳香醛, 加入20 mL 乙醇溶解, 滴加哌啶10滴, 加热搅拌回流3天。将其冷却后, 用旋转蒸发器蒸去溶剂, 干燥, 粗产品用少量氯仿将其溶解, 采用硅胶色谱柱提纯(洗脱剂: 氯仿: 石油醚=1: 2(体积比)), 收集第一色带为黄色固体化合物1(0.29 g, 产率69%)。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz) δ: 8.01(d, 2H, *J*=7.2 Hz, Ar), 7.77(d, 1H, *J*=7.2 Hz, Ar), 7.56(t, 1H, *J*=7.8 Hz, Ar), 7.49(m, 4H, Ar), 7.39(s, 1H, CH), 7.32(m, 6H, Ar), 7.15(m, 5H, Ar), 7.11(t, 2H, *J*=7.8 Hz, Ar), 7.03(m, 3H, Ar)。IR(KBr) ν: 1687(C=O), 1657, 982(CH=CH)。Anal. calcd for C₃₄H₂₅NO₂: C 85.42, H 5.07, N 2.79; found: C 85.15, H 5.25, N 2.92。

化合物2的合成: 在50 mL 装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入0.2 g 二苯甲酰甲烷和0.51 g(0.9 摩尔比)芳香醛, 加入20 mL 乙醇溶解, 滴加哌啶10滴, 加热搅拌回流3天。将其冷却后, 用旋转蒸发器蒸去溶剂, 干燥, 粗产品用少量氯仿将其溶解, 采用硅胶色谱柱提纯(洗脱剂: 氯仿: 石油醚=1: 5(体积比)), 收集第一色带为棕黄色固体化合物2(0.29 g, 产率55%)。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz) δ: 7.98(m, 2H, Ar), 7.83(d, 1H, *J*=7.6 Hz, Ar), 7.4(m, 11H, Ar and CH), 7.18(d, 2H, *J*=8.4 Hz, Ar), 6.82(m, 7H, Ar)。IR(KBr) ν: 1674(C=O), 1638, 982(CH=CH)。MS(70 eV) *m/z* (%): 637.1(100)。Anal. calcd for C₃₄H₂₃NO₂Br₂: C 63.91, H 3.57, N 2.08; found: C 64.07, H 3.64, N 2.20。



3.2 结果与讨论

3.2.1 原料及中间体的合成

三苯胺单醛采用 Vilsmeier 反应合成，合成的酰化试剂是 DMF/POCl₃，投料比（原料:POCl₃）为 1:2，反应物在冰浴条件下反应后再升温至 90℃ 反应。投料比过大或者反应温度过高，都容易影响反应的进行，生成二醛副产物或其他副产物将增多。采用硅胶色谱柱纯化粗产物的过程中，三苯胺单醛作为第一组分收集，其后还有它们的双醛做为副产物出现。在合成双溴三苯胺单醛时，因苯环较活泼，我们采用了溴的卤代反应。合成 4-(N,N-双对溴二苯基)氨基苯甲醛的投料比（三苯胺单醛:溴）为 1:2.3（根据参考文献 11），溴在半小时内滴加完毕，如果滴加速度过慢，则有单溴取代的副产物生成而影响产物的分离，最后粗产物需要用甲醇洗。

3.2.2 化合物 1-2 的合成和表征

化合物 1、2 的合成都是采用了 Knoevenagel 缩合反应进行的，机理见第二章 2.2.2。反应中二苯甲酰甲烷与相应的醛的投料比是 1:0.9，生成化合物 1 和 2。采用原料在乙醇溶液中回流，并加弱碱哌啶作为催化剂。采用 ¹HNMR、FT-IR、元素分析和 UV-Vis 对这两个化合物的结构进行了表征，化合物 2 的结构还经过 MS 进行表征。

化合物 1 和 2 的 ¹HNMR 谱如图 3-1 所示。原料二苯甲酰甲烷的亚甲基在 3.81 ppm 处为一单峰，而图中均未出现该范围的亚甲基质子峰，这说明它们的亚甲基均被取代了。

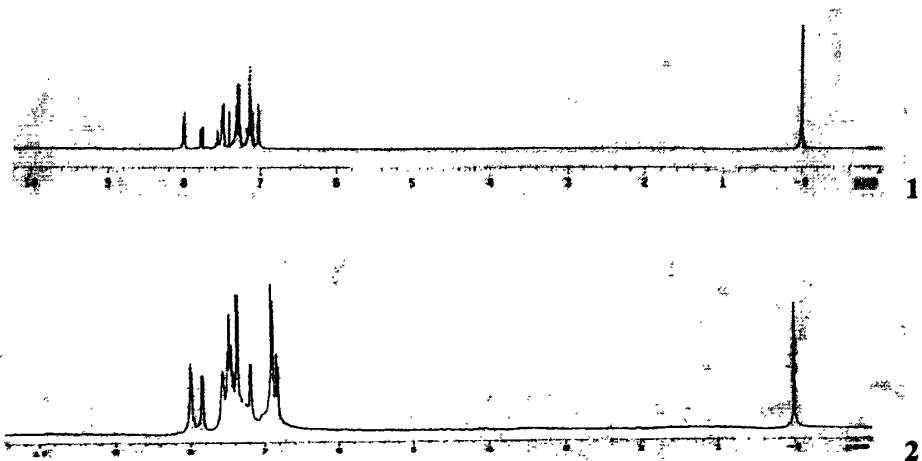
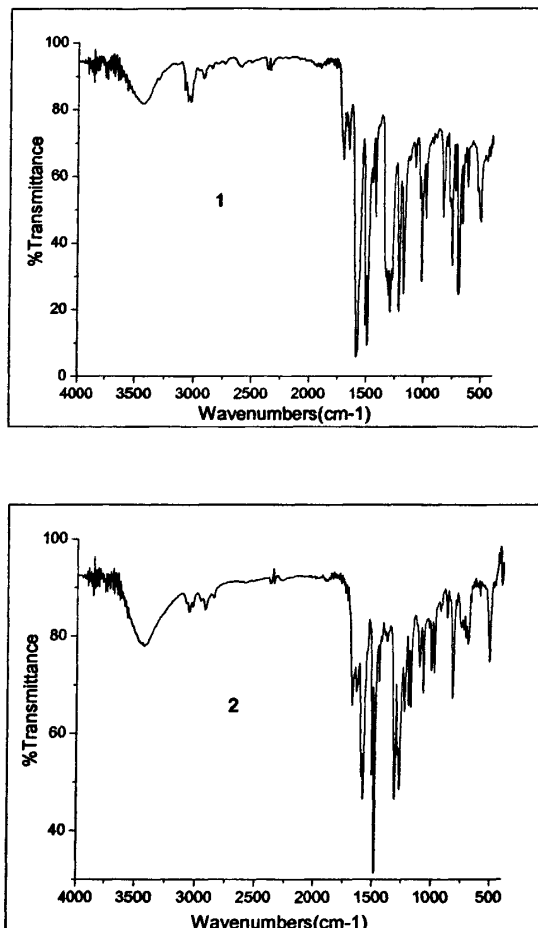


图 3-1 化合物 1 和 2 的 ¹HNMR 图



化合物 1 和 2 的红外图见图 3-2。由图可见，化合物 1、2 在 1675 cm^{-1} 左右处存在 C=O 的伸缩振动峰， 1640 cm^{-1} 左右处存在 C=C 的伸缩振动峰，在 980 cm^{-1} 左右处存在 C=C 的弯曲振动峰。



如图 3-2 化合物 1 和 2 的 IR 图

3.2.3 化合物 1-2 的光学性质

3.2.3.1 化合物的紫外-可见吸收性质

化合物 1 和 2 的紫外-可见吸收光谱见图 3-2，浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ，溶剂都是氯仿。由图可知，最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}1} > \lambda_{\text{max}2}$ ，1 比 2 的 λ_{max} 红移了 8 nm。具体数据见表 3-1。这是由于三苯胺基团上的氢被吸电子基团溴取代，导致三苯胺基团的供电子能力下降，最大吸收峰红移，又由于溴是弱的拉电子基团，故红移程度不是



很大。

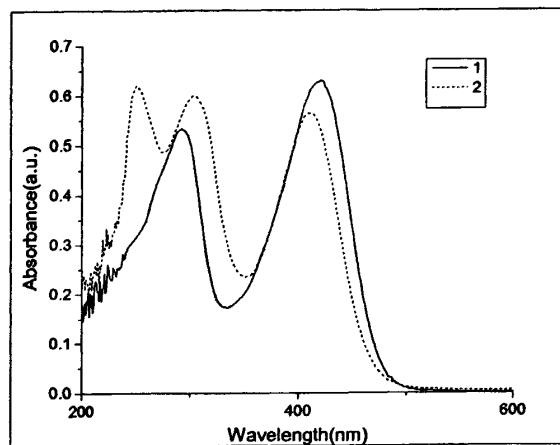


图 3-2 化合物 1, 2 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收图

表 3-1 化合物 1, 2 在氯仿溶液中的光学特性

| 化合物 | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}(\text{nm})$ | $\lambda_{\max}^{\text{spf}}(\text{nm})$ | $\Phi_f(\%)$ |
|-----|--|--|--------------|
| 1 | 421 | 546 | 88 |
| 2 | 413 | 536 | 57 |

($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ 为化合物的紫外-可见最大吸收波长, $\lambda_{\max}^{\text{spf}}$ 为化合物的荧光发射波长, Φ_f 为化合物在氯仿溶液中的荧光量子效率^[13])

3.2.3.2 化合物的荧光性质

化合物 1 和 2 的荧光发射光谱见图 3-4, 具体数据见表 3-1 (溶剂都是氯仿)。与紫外-可见吸收图一样, 1 与 2 的荧光发射峰相比较, 发生了红移, 1 的最大发射波长 $\lambda_{\max}^{\text{spf}}$ 为 546 nm, 2 的最大发射波长为 536 nm, 有 10 nm 的红移。同样, 这也是由于三苯胺基团的供电子能力大于双溴三苯胺基团, 使得其荧光发射峰发生红移。表 3-1 中列出了化合物 1 和 2 的荧光量子产率, 三苯胺基取代的化合物 1 的荧光量子产率较高, 在溶剂中表现出较强的光致荧光性能。

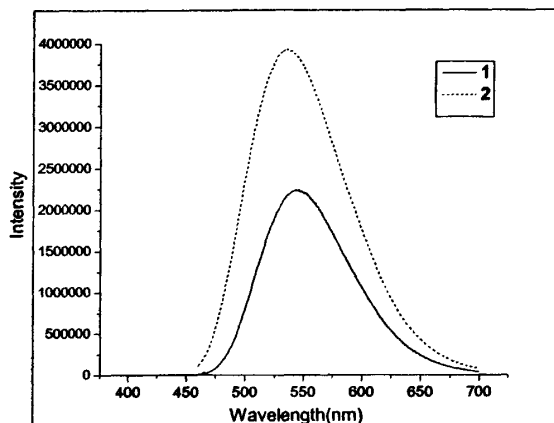


图 3-4 化合物 1, 2 在氯仿溶液中的荧光发射图

3.3 本章小结

本章以二苯甲酰甲烷为受体，以三苯胺和双溴三苯胺作为电荷供体，合成了两个具有较大的共轭体系的小分子发光化合物。采用了 Knoevenagel 缩合反应，其合成步骤少，方法简单，产物容易分离，产率较高。通过测试其紫外-可见吸收和光致荧光性能，从结构上对它们表现出来的性质进行了解释，发现它们发射出黄绿色的荧光，化合物 1 的荧光量子产率较高，具有较强的光致荧光性能，结果表明这两种化合物可作为较好的发光材料。化合物 1 和 2 的电致发光性能正在测试中。



参考文献

1. Saissy, A.; Ostrowsky, D. B.; Maze, G. Fluorescence in dual-wavelength pumped Ho^{3+} -fluorozirconate fibers. *J. Lightwave. Technology.* 1991, 9, 1467.
2. 余锡宾, 丁云峰, 王则民等, 中国塑料, 2001, 15(10), 75.
3. 程驿, 高等化学学报, 1998, 19(6), 876.
4. 李文连, 王庆荣, 卫革东等, 稀土学报, 1993, 14(1), 25.
5. Kido, J. Organic displays. *Physics. World.* 1999, 12(3), 27.
6. Tang, Ching. *Advance. Display.* 2001, 28(2), 18.
7. Kajnamura, Y.; Wada, Y.; Iwamuro, M.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *J. Appl. Phys.* 2000, 29, 280~282.
8. 王成云, 赵贵文, 化学工程师, 2002, 91(4), 6~9.
9. Wang, X.; Zhou, Y.; Yu, W.; Wang, C.; Fang, Q.; Jiang, M.; Lei, H.; Wang, H. Two-photon pumped lasing stilbene-type chromophores containing various terminal donor groups: relationship between lasing efficiency and intermolecular charge transfer. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2698.
10. Watanabe, T.; Akiyama, M.; Totani, K.; Kuebler, S. M.; Stellacci, F.; Wenseleers, W.; Braun, K.; Marder, S. R.; Perry, J. W. Photoresponsive hydrogel microstructure fabricated by two-photo initiated polymerization. *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 611.
11. Chung, J. S.; Lin, C. T.; Kim, K. S.; He, S. G.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N.; Baker, G. A.; Bright, F. V. Two-photon absorption and excited-state energy-transfer properties of a new multibranched molecule. *Chem. Mater.* 2001, 13, 4071.
12. Lei, H.; Wang, H. Z.; Wei, Z. C.; Tang, X. J.; Wu, L. Z.; Tang, C. H.; Zhou, G. Y. Photophysical properties and TPA optical limiting of two new organic compounds. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 333, 387.
13. Demas, J. N.; Crosby, G. A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 991.



第四章 超枝化聚合物的合成及其光学性能研究

引言

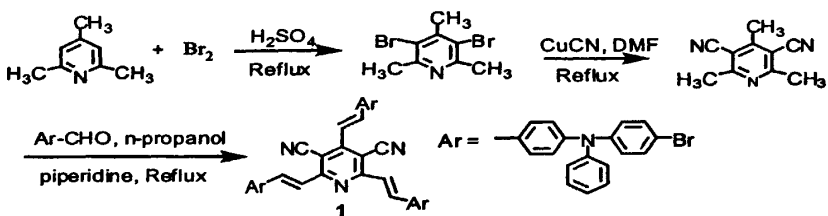
近年来,对作为电致发光材料的聚合物的研究引起了人们极大的兴趣,许多共轭聚合物被合成出来用于制作高效率的聚合物发光二极管^[1, 2]。已有研究表明,在聚合物结构中引入作为电子传输功能基团的共聚单体,如芳香杂环、咪唑、茚、噻吩等,它们可以影响链内分子电荷转移,调节荧光发射波长,可以得到不同颜色和各种电子传输功能的材料。茚由于其较好的平面性和较好的供电子能力,其聚合物材料具有较好的空穴传输能力及较高的荧光量子产率。曹镛^[3]等人合成的茚和苯并噻二唑的共聚物在外量子效率上得到了明显的提高,高达 1.7%,该聚合物的荧光发射峰为 663 nm,处于红光区域。同样,将 2, 6-二甲基-4-二氰基甲叉基吡喃 (PM) 引入聚茚的链中^[4],合成茚与 PM 的共聚物,其电致发光器件的亮度达 449 cd/m²,外量子效率达 0.27%。

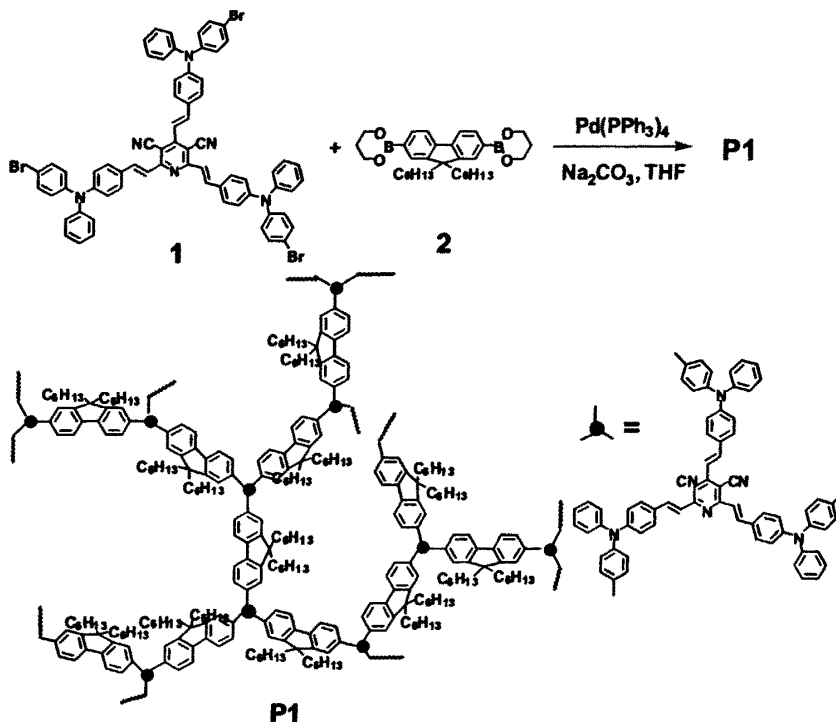
另外,超支化聚合物与现有的线型聚合物相比,在物理性能上有明显优点,它们的枝状和球状结构使聚合物不易发生聚集作用,发光效率较高,性能较易调节^[5, 6]。如 Tao 首先合成出了发荧光的以咪唑为单体的超支化聚合物^[7],Londergan 等人合成出了共轭超支化聚合物^[8],这些均具有较好的电致发光性能。本章将具有较高电子亲和势的 3, 5-二氰基吡啶作为超支化聚合物的中心,采用 Suzuki 偶联反应以茚为单体单元合成具有大共轭体系的超支化聚合物 P1,对其光致发光和电致发光性能进行了初步的研究,发现该超支化聚合物具有较好的橙红色光致发光和电致发光性能。

4.1 实验部分

4.1.1 合成路线

聚合物 P1 的合成路线:





4.1.2 仪器和试剂

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, CaH₂ 干燥后, 减压蒸馏, 保存于干燥器中; 哌啶 (piperidine): 分析纯, Na 丝干燥后直接保存于干燥器中; 所有药品和溶剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

核磁共振氢谱 (¹HNMR): Mercury-Plus 400 型超导核磁共振波谱仪 (美国 VARIAN 公司), 以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂, 以 TMS 为内标; 红外吸收光谱 (FT-IR): AVATAR 360 型傅立叶红外光谱仪(NICOLET 公司), KBr 压片, 400-4000 cm⁻¹; 质谱: TRACE MS 2000 型色谱-质谱联用仪 (美国 FINNIGAN 公司); 熔点仪: XT-4 显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂), 温度计未经校正; 元素分析: CARLO-ERBA-1106 型元素分析仪; 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis): SCINCO S-3100 型紫外-可见光谱仪; 荧光光谱: Fluoromax-P 型分子荧光仪 (HORIBA JOBIN YNON 公司); 玻璃化温度 (T_g): 采用 Pyris 1 示差扫描量热仪测定, 氮气下, 扫描速度为 20 °C/min; 热重分析: 采用 Shimadzu-DT 40 热分析仪, 氮气下, 扫描速度 20 °C/min; 分子量: DAWN[®]DSP 多角度静态光散射仪, 色谱柱 TSK-GEL G4000 HHR 型, 光折射率检测仪 RI-150, 测试温度 25°C, 流动相为四氢呋喃, 数据采集分析软件 Astra Software。



4.1.3 原料和中间体的合成

4.1.3.1 3, 5-二溴-2, 4, 6-三甲基吡啶^[9]

盛有 2, 4, 6-三甲基吡啶 (6.05 g, 0.05 mol) 的反应瓶装回流冷凝管、滴液漏斗、温度计和氩气导入管。在冰盐浴冷却下, 将 2.5 mL 的发烟硫酸 (50%发烟) 逐滴加入。当反应液的温度稳定后, 继续滴加 27.5 mL 50%的发烟浓硫酸。之后, 在 90℃ 氩气保护下, 逐滴加入溴 (2.6 mL, 0.05 mol), 反应液保持在 80℃ 回流 24 小时。反应液冷却后, 倒入冰水中, 用 5 M 的氢氧化钠水溶液中和, 有米黄色沉淀析出, 过滤, 用乙醇-水 (体积比 1: 1) 重结晶得到 3, 5-二溴-2, 4, 6-三甲基吡啶 (12.6 g, 产率 45%)。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 2.59(s, 3H), 2.60(s, 6H)。m.p. 87~89℃。

4.1.3.2 3, 5-二氰基-2, 4, 6-三甲基吡啶^[9]

3, 5-二溴-2, 4, 6-三甲基吡啶 (6.40 g, 0.0225 mmol) 和氰化亚铜 (5.00 g, 0.055 mol) 在 DMF (20 mL) 中形成悬浮液, 将反应液在搅拌的条件下回流 6 小时, 随后将其倒入搅拌着的 200 mL 的冰水中, 产生大量的褐色沉淀, 过滤收集沉淀, 依次用水、温热的氰化钠水溶液 (10%, 75 mL)、水洗涤, 干燥该粗产物后, 用二氯甲烷洗涤四次 (每次 60 mL)。收集二氯甲烷洗涤液, 蒸干溶剂, 得棕褐色产物 (3.09 g, 产率 79%)。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 2.70(s, 3H), 2.76(s, 6H)。与已知文献相符。

4.1.3.3 化合物 1 的合成^[10]

在 50 mL 装有回流冷凝管的圆底烧瓶中加入 0.20 g 3, 5-二氰基-2, 4, 6-三甲基吡啶和 3.1 摩尔比三苯胺单醛, 加入 20 mL 正丙醇溶解, 滴加哌啶 10 滴, 加热搅拌回流 3 天。将其冷却后, 粗产品从反应混合液中沉淀出来, 过滤, 干燥, 用少量氯仿将粗产品溶解, 采用硅胶色谱柱提纯 (洗脱剂: 氯仿: 石油醚=3: 1 (体积比)), 收集第一色带为红色固体化合物 1 (0.19 g, 产率 16%), m.p. 202~204℃。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 8.15(d, 2H, *J*=14.5 Hz, o-Py-CH=CH-), 7.88(d, 1H, *J*=15.5 Hz, p-Py-CH=CH-), 7.55(d, 2H, *J*=14.5 Hz, o-Py-CH=CH-), 7.51(d, 2H, *J*=8 Hz, Ar), 7.47(d, 2H, *J*=6.5 Hz, Ar), 7.41(d, 1H, *J*=15.5 Hz, o-Py-CH=CH-), 7.30(t, 18H, *J*=8 Hz, Ar), 7.10(m, 20H, Ar)。IR (KBr, cm⁻¹): 2214 (CN), 1623, 971 (CH=CH)。

4.1.4 聚合物 P1 的合成^[10]

氩气保护下, 在 50 mL 外包有锡纸避光的 Schlenk 管中加入化合物 1 (0.2000 g, 0.171 mmol)、化合物 2 (0.1284 g, 0.256 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (6.1 mg, 0.00519 mmol)



和 10%碳酸钠水溶液 (2.0 mL), 再加入 30 mL 新蒸 THF。控制外温为 60 °C, 加热反应, 四天后停止加热, 冷却, 倒入 300 mL 体积比为 10: 1 甲醇和水的混合物中, 有红色固体产生, 过滤, 滤饼用甲醇和水依次洗涤。将所得的聚合物在索氏提取器中用甲醇抽提 24 小时, 以除去低聚物和催化剂残渣。干燥后得红色固体为聚合物 **P1** (0.20 g), 产率 61%。¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ : 8.14(d, *J*=14.1 Hz, -CH=CH-), 7.85(d, *J*=14.0 Hz, -CH=CH-), 7.54-7.26(br, -CH=CH- and Ar-H), 7.11-7.00(br, -CH=CH- and Ar-H), 1.80(br, CH₂), 1.58-1.49(br, CH₂), 1.25(br, CH₂), 0.87(d, *J*=6.6 Hz, CH₃)。 ¹³CNMR (CDCl₃, 300MHz): 151.89, 146.90, 146.21, 140.13, 139.37, 137.34, 132.70, 129.79, 129.47, 128.30, 126.61, 125.71, 124.50, 122.27, 121.25, 120.24, 106.48, 55.61, 40.85, 31.84, 30.08, 25.28, 24.19, 22.96, 14.40。 IR (KBr) ν : 2217 (CN), 966 (CH=CH)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 聚合物 **P1** 的合成

本章采用了 Suzuki 偶联反应合成了高分子聚合物 **P1**, 其反应机制见图 4-1^[11]。Suzuki 偶联反应是指芳香硼酸 (或硼酸酯) 和卤代芳烃在零价钯 (如 Pd(PPh₃)₄) 催化下的碳碳交叉偶联反应。如图 4-1, 该反应也是一个循环催化过程, 反应经历了氧化加成、芳烃阴离子向金属中心迁移和还原消除三个过程^[12]。反应中产生的中间体的结构通过离析或分光光谱分析已被确认^[13]。在催化循环中, 氧化加成经常是决定反应速度的步骤。它们的反应活性按 I>OTf>Br>Cl 的顺序递减。通过邻近拉电子基团激活芳基的氧化加成反应, 因而具有拉电子基团的化合物比具有给电子能力基团化合物的氧化加成有更强的活性。钯 (0) 催化剂在交叉偶联反应中有较大的使用范围, 最普遍使用的是 Pd(PPh₃)₄, 其次是 PdCl₂(PPh₃)₂ 和 Pd(OAc)₂, 它们在空气中是稳定的, 反应中后两物易于被还原成活跃的带有有机金属 Pd(0)的配合物, 故其在交叉偶联反应中也被普遍使用^[14-17]。氧化加成和还原消除的作用机理对于金属有机所有交叉偶联反应来说是最基本的一般过程。在上图的反应中, 有机硼化合物和芳香卤化物的交叉偶联反应在碱性条件 (如钠或钾的碳酸盐、磷酸盐或氢氧化钠或钾的参与下) 发生有选择性的金属转移反应^[18-21]。这些碱可以溶在水、二噁烷或 DMF 后加入反应溶液中。一般地, 在有机硼化物和芳香卤化钯 (II) 的金属转移作用中, 由于硼原子的低亲核性, 反应不易发生。然而, 上反应中硼原子上的亲核性能够被硼的碱性负电荷的季铵化作用加强, 从而得出相应的酸根型配合物^[17]。该



反应具有反应条件温和、活性官能团的选择范围宽、空间位阻对反应过程影响不大、产物的产率高和芳香硼酸（或硼酸酯）易得，并且反应对潮气不敏感等优点。

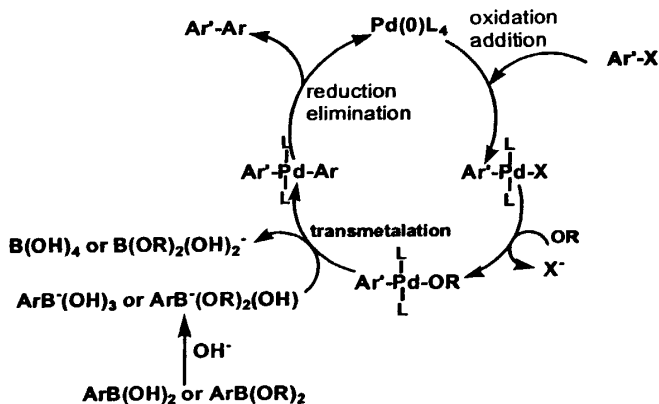


图 4-1 钯催化 Suzuki 偶联反应的反应机理^[25]

在生成超支化聚合物 **P1** 时，本章的溴代化合物 **1** 和 **2** 的投料比采用的是 1:1.5，为了防止零价的钯在反应中被氧气氧化，反应是在氩气的保护下进行的；并且由于该钯催化剂对光较为敏感，故 Schlenk 管外有锡纸包裹避光。超支化聚合物聚合反应的催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的投料为芳香溴的 0.03 倍，这也是因为催化过程首先是催化剂和溴代化合物 **1** 的氧化加成，继而才发生还原消除过程，所以超支化聚合物 **P1** 的投料也是以溴代化合物 **1** 为基本比例的。

4.2.2 聚合物 **P1** 的结构与表征

聚合物 **P1** 中烷基链上次甲基的化学位移在 1.80-1.25 ppm，其甲基氢质子在 0.87 ppm 出现。**P1** 红外图中在 2117 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 处存在氰基和反式双键的特征吸收峰。

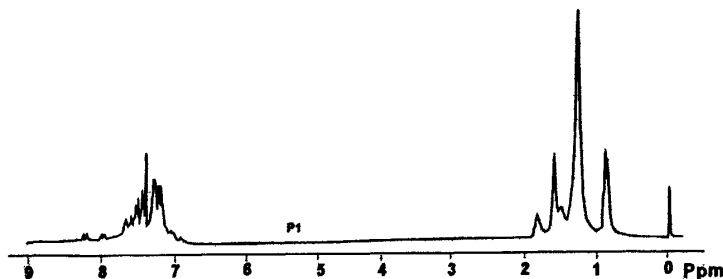


图 4-2 **P1** 的 ^1H NMR 图

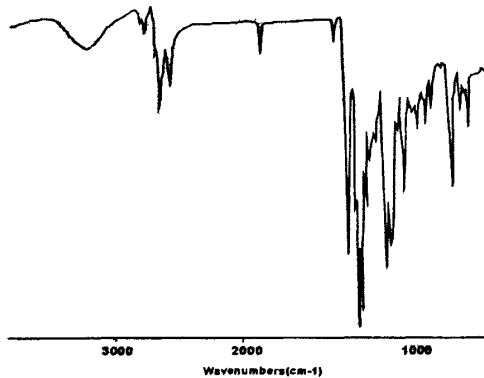


图 4-3 P1 的红外图

4.2.3 聚合物 P1 的分子量测定和热分析

采用 GPC 测定聚合物 P1 的重均和数均分子量，以聚苯乙烯为标准，THF 为流动相。它的分子量见表 4-1。聚合物 P1 有较高的分子量，达到 10 万以上。另外，P1 在氯仿，四氢呋喃，甲苯等溶剂中的均有很好的溶解度。

聚合物 TGA 和 GPC 的测定都是在氮气氛围下进行的，升温速度为 15 °C/min。TGA 测试结果见图 4-4。表 4-1 中有聚合物的失重 5% 所对应的温度和聚合物的玻璃化转变温度。P1 的热分解温度最高为 340 °C，它的玻璃化转变温度也都较高。

表 4-1 P1 的物性数据

| 聚合物 | $M_w (\times 10^4)$ | M_w/M_n | $T_d (^\circ\text{C})$ | $T_g (^\circ\text{C})$ |
|-----|---------------------|-----------|------------------------|------------------------|
| P1 | 14.8 | 1.54 | 340 | 108 |

(M_w 为聚合物的重均分子量； M_w/M_n 为分子量的分散度； T_d 为聚合物失重 5% 对应的温度； T_g 为聚合物的玻璃化转变温度)

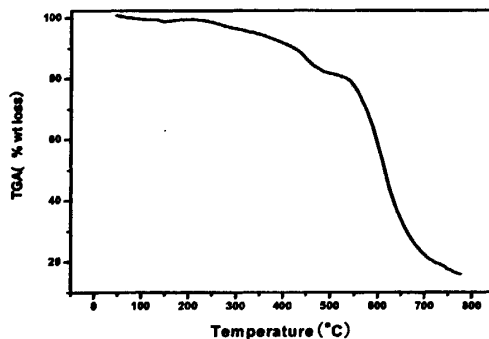


图 4-4 聚合物 P1 的热分解曲线



4.2.4 聚合物 P1 的光学性质

4.2.4.1 P1 的紫外-可见吸收特性

聚合物 P1 在氯仿中（浓度为 10^{-5} mol/L）的紫外-可见吸收谱见图 4-4。聚合物 P1 的紫外-可见吸收峰（见图 4-5）在 300-365 nm 之间的两个紫外-可见吸收峰为 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁导致的，分别归因于电子从基态到另一基态或从基态到第一激发态的跃迁，它的最大紫外-可见吸收峰在 480 nm 左右。

表 4-2 聚合物 P1 的光学性质

| 聚合物 | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm) | PL ($\lambda_{\text{smax}}^{\text{spf}}$, nm) | Φ_f | PL ($\lambda_{\text{fmax}}^{\text{spf}}$, nm) | FWHM (nm) |
|-----|------------------------------------|---|----------|---|-----------|
| P1 | 482 | 603 | 62% | 604 | 87 |

（ $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ 为聚合物在氯仿溶液中的紫外-可见最大吸收波长； $\lambda_{\text{smax}}^{\text{spf}}$ 为聚合物在氯仿溶液中的荧光发射波长； Φ_f 为聚合物在氯仿溶液中的荧光量子效率； $\lambda_{\text{fmax}}^{\text{spf}}$ 为聚合物薄膜的荧光发射波长；FWHM 为聚合物的薄膜的荧光发射峰的半峰宽）

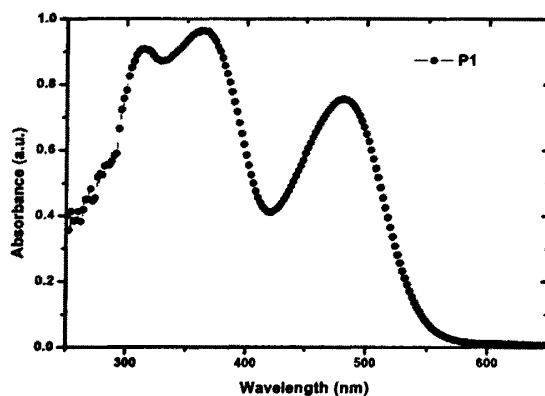


图 4-5 P1 的紫外-可见吸收图

4.2.4.2 P1 的荧光特性

聚合物 P1 在氯仿中（浓度为 10^{-5} mol/L）中和它的膜的光致发光图见图 4-6。膜的测试是将其以 10 mg/mL 的溶液溶于氯仿中，随后在石英玻璃上旋涂成膜，干燥一夜后在荧光仪上进行测试。P1 的荧光发射峰和其膜的荧光发射峰都在 600 nm 左右。其 FWHM（荧光发射峰峰高的一半所对应的峰宽，是荧光色纯的指标）值小于 100 nm，说明其发出的荧光具有较高的色纯度。

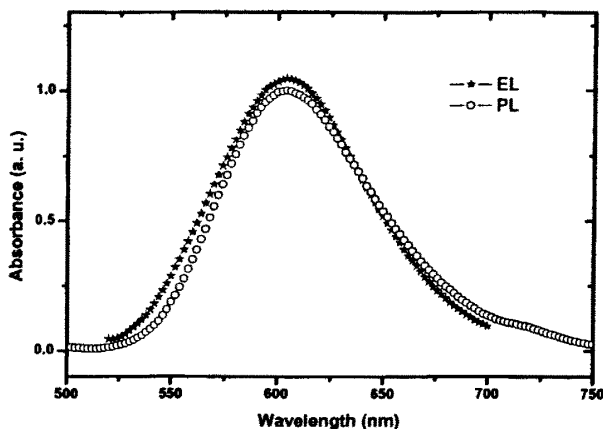


图 4-6 P1 在氯仿溶液中和膜的光致荧光光谱图

4.2.4.3 P1 器件的制作

PLED 器件的制作一般包括基片的清洗及表面预处理、有机功能膜的制备、电极的制备及封装等过程。在有机功能膜的制备中，聚合物最常用的成膜方法是旋涂法。

(1) 氧化锡铟 (ITO) 基片的清洗

ITO 玻璃基片切割成片光刻后，在盛有去离子水的容器中加入两滴基片清洗液后，放入 ITO 玻璃基片，超声清洗 30 分钟，再将其置于洗涤剂溶液中超声清洗 30 分钟，在乙醇中超声清洗 15 分钟后，用乙醇蒸气熏干基片，再把基片用臭氧处理 30 分钟备用。

(2) PLED 器件的制作方法

采用如图 4-7 所示的器件结构，聚合物发光材料 P1 的溶液（聚合物 P1 溶于氯仿，浓度为 10 mg/mL）匀胶成膜；Alq₃ 作电子传输层 (ETL) 材料；使用 BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲，商业化材料，在电致发光器件中广为应用) 作为电子传输 / 空穴阻挡材料；ITO 方块的发光面积为 4.8 mm²。具体的成膜方法为：将 P1 溶液滴满 ITO 玻璃基片，在转速 1500 转/分下旋转 10 秒，然后在转速 3000 转/分下旋转 1 分钟，再在 P1 膜上采用同样的方法旋涂 BCP 发光层。最后以真空蒸镀的方法蒸镀电子传输层 Alq₃，LiF 和金属电极 Al。

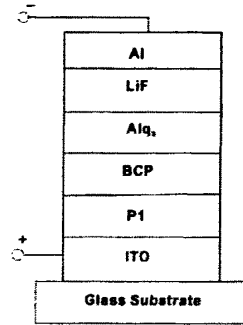


图 4-7 聚合物 P1 的器件结构示意图 (ITO/ P1/BCP/Alq₃/LiF/Al)

4.2.4.4 P1 器件的电致发光性能

本章以聚合物 P1 制作的 PLED 器件结构见图 4-7: ITO/ P1/BCP/Alq₃/LiF/Al。器件由电极、主体材料层、电子传输 / 空穴阻挡层、电子传输层组成。器件发橙红色的荧光, 其发射峰峰值为 604 nm。该结构的器件的电致发光性能的数据见表 4-3。图 4-8 为器件的电流-电压和亮度-电压曲线图, 由图可知, 该聚合物的器件都具有较好的二极管整流特性, 在反向电压驱动下, 没有观察到电流的增大和发光现象的产生; 在正向偏压下, 电流随电压的增大而增大, 发出橙红色光。器件的启亮电压为 4.0 V, 它在 11.0 V 时获得最大发光亮度 292 cd/m², 其外量子效率达到 0.12%。

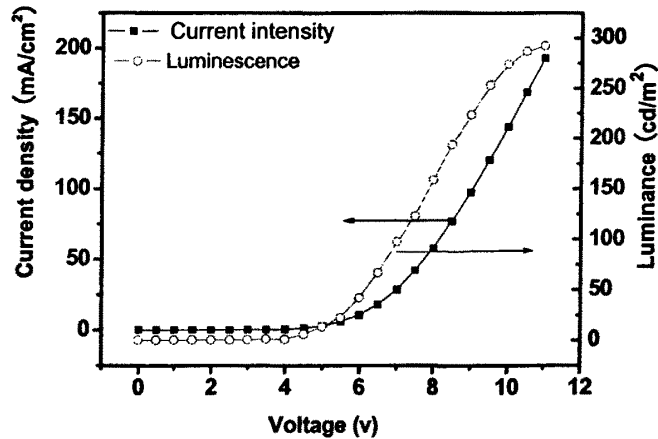


图 4-8 P1 的电流-电压和亮度-电压曲线图
(器件结构为 ITO/ P1/BCP/Alq₃/LiF/Al)



表 4-3 聚合物 P1 器件的电致发光性能数据

| 化合物 | $\lambda_{\max}^{\text{EL}}$ nm | L_{\max} cd/m ² | $J(L_{\max})$ mA/cm ² | $V_{\text{turn on}},$ $V(L_{\max})(V)$ | $I(L_{\max})$ (mA) | QE (%) |
|-----|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|-----------|
| 1 | 604 | 292 | 192.86 | 4.0, 11.0 | 9.58 | 0.12 |

($\lambda_{\max}^{\text{EL}}$ 为器件电致发光的荧光发射波长; L_{\max} 为器件的最大发光亮度; $J(L_{\max})$ 为器件的与最大发光亮度对应的电流密度; $V_{\text{turn on}}$ 为器件的启亮电压; $V(L_{\max})$ 为器件的与最大发光亮度对应的电压; $I(L_{\max})$ 为器件的与最大发光亮度对应的电流; QE 为器件的外量子效率)

4.3 本章小结

本章利用 Suzuki 偶联反应合成了一种新型的超支化聚合物, 产率较高, 其结构已经通过 ¹HNMR、FT-IR 等鉴定。GPC 测试表明 P1 具有较高的分子量, TGA 测试表明它们具有较好的热稳定性, 在常用的有机溶剂中, P1 均有良好的溶解性。本章将该聚合物运用于聚合物发光二极管, 将该聚合物做成了器件, 并对其进行了初步的电致发光研究。器件的电流-电压和亮度-电压曲线表明 P1 具有较好的二极管特性和电致发光性能。其电致发光为橙红色, 半峰宽较窄, 有较好的色纯度, 器件的启亮电压较低, 为 4.0 V, 器件的亮度达 292 cd/m²。器件电致发光性能表明超支化聚合物 P1 是具有潜力的共轭聚合物发光材料, 我们相信通过改进聚合物结构和优化器件的结构, 将获得更优良发光性能 of 聚合物发光材料。



参考文献

1. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402.
2. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. New well-defined poly(2,7-fluorene) derivatives: photoluminescence and base doping. *Macromolecules*. **1997**, *30*, 7686.
3. (a) Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W.; Yuan, M.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887. (b) Niu, Y. H.; Hou, Q.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2163. (c) Yang, W.; Hou, Q.; Liu, C.; Niu, Y.; Huang, J.; Yang, R.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1351.
4. Peng, Q.; Lu, Z. Y.; Huang, Y.; Xie, M. G.; Hua, S. H.; Peng, J. B.; Cao, Y. Synthesis and Characterization of New Red-Emitting Polyfluorene Derivatives Containing Electron-Deficient 2-Pyran-4-ylidene-Malononitrile Moieties. *Macromolecules*. **2004**, *37*, 260.
5. (a) Kim, Y. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1685. (b) Voit, B. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2505.
6. Meier, H.; Lehmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 643.
7. Tao, X. T.; Zhang, Y. D.; Wada, T.; Sasabe, H.; Suzuki, H. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 226.
8. Londergan, T. M.; You, Y.; Thompason, M. E.; Weber, W. P. Ruthenium catalyzed synthesis of cross-conjugated polymers and related hyperbranched materials: copoly (arylene/1,1-vinylene)s. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 2784.
9. Attias, A. J.; Cavalli, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Hapiot, P. Columnar mesophase from a new disc-like mesogen based on a 3,5-dicyano-2,4,6-tristyrylpyridine core. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 375.
10. 王宏里, 武汉大学博士学位论文, **2005**.
11. (a) Wallow, T. I.; Novak, B. M. Highly Efficient and accelerated Suzuki aryl couplings mediated by phosphine-free palladium sources. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5034. (b) Hensel, V.; Lützow, K.; Jacob, J.; Gessler, K.; Saenger, W.; Schlüter, A. D. Repetitive construction of macrocyclic oligophenylenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2654.
12. Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
13. Alipra, A. O.; Canary, J. W. J. Observation of Catalytic Intermediates in the Suzuki



- reaction by electrospray mass spectrometry. *Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985.
14. Vollmuller, F.; Magerlein, W.; Klein, S.; Krause, J.; Beller, M. Palladium-catalyzed reactions for the synthesis of fine chemicals, 16-highly efficient palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Adv.Synth. Cata.* **2001**, *343*, 29.
15. Amatore, C.; Jutand, A.; Mbarki, M.A. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)₂ and triphenylphosphine. *Organometallics*. **1992**, *11*, 3009.
16. Amatore, C.; Jutand, A.; Sutand, A.; Suarez, A. Intimate mechanism of oxidative addition to zerovalent palladium complexes in the presence of halide ions and its relevance to the mechanism of palladium-catalyzed nucleophilic substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531.
17. Amatore, C.; Carre, E.; Jutand, A.; Mbarki, M.A. Rates and mechanism of the formation of zerovalent palladium complexes from mixtures of Pd(OAc)₂ and tertiary phosphines and their reactivity in oxidative additions. *Organometallics*. **1995**, *14*, 1818.
18. Suzuki, A. Organoborates in new synthetic reactions. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 178.
19. Suzuki, A. Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure. Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.
20. Suzuki, A. Synthetic studies via the cross-coupling reaction of organoboron derivatives with organic halides. *Pure. Appl. Chem.* **1991**, *63*, 419.
21. Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. The relative rates of electron-rich and electron-deficient alkene cycloadditions to benzyne. Enhanced electrophilicity as a consequence of alkyne bending distortions. *Tetradedron. Lett.* **1979**, *20*, 3437.



附录 作者在攻读硕士学位期间发表论文情况

1. Hong-LiWang, **Bin Zhang** and Yi Dai. 2,4,6-Trimethylpyridine-3,5-dicarbonit rile, *Acta Crystallographica*, 2006, *E62*, 2765–2767.
2. Hong-LiWang, **Bin Zhang**, Wen-YuanXu, Yi-QiongBai and Hong Wu. (4-Acetylphenyl) diphenylamine , *Acta Crystallographica*, 2007, *E63*, 2648–2649.
3. Hongli Wang, Wenyuan Xu, Yi Dai, **Bin Zhang**, Qiongyou Wu. A Convenient Route to Synthesizel,2,4-Triazolo[1,5-*a*] pyrimidine Derivatives and Their One and Two-photon Absorption Spectral Properties , *J.Heterocyclic.Chem* , 2007, *44*, 993.
4. 王宏里, 张彬, 张明志, 田敏, 王富, 郭甜, 李振, 秦金贵, “采用 Yamamoto 反应合成主链中含供受体的聚合物及其双光子吸收和电致发光性质”, 中国化学会第 25 届年会论文集, 长春, 2006。
5. 王宏里, 张彬, 王富, 张明志, 田敏, 徐小凤, 秦金贵, “采用 Heck 反应合成的主链中含供受体的聚合物及其双光子吸收和电致发光性质”, 中国化学会第 25 届年会论文集, 长春, 2006。
6. Hongli Wang, **Bin Zhang**, Zhen Li, Zhijun Liu, Jingui Qin, Zhenli Huang, “Synthesis of Polymer Derived from 3, 5-Dicyanopyridine and Its Environment-dependent Two-photon Absorption Properties”, 全国第七届有机固体电子过程学术讨论会暨华人有机光电功能材料学术讨论会, 苏州, 2006。



致 谢

值此拙作完成之际，我借此向所有关心、爱护、帮助我的老师、同学和亲人表示最真诚的谢意！

首先感谢敬爱的导师王宏里老师。感谢您三年来在学习、生活方面无微不至的关怀和帮助，是您给予我不断成长、锻炼的机会，让我明确了自己的方向，导师的这份恩情如同涓涓细流永远滋润我心！您严谨的精神、渊博的知识、平易近人的态度令我永远敬仰，深深影响我的言行。

感谢三年硕士期间指导和帮助过我的应用化学专业的各位老师——朱传芳老师、李中华老师、吴正舜老师、邓红涛老师、白益穷老师等等，我能够顺利完成学业也与你们的无私付出不可分割；还要感谢学院的其他老师对我的支持和帮助，在此，特向诸位老师致以最诚挚的敬意和最衷心的感谢。

华师的七年生活转瞬即逝，但自己已深深地爱上了这片园地，在这里我拥有了人生中最珍贵的师生情、友情……感谢同窗好友——陈世楨、刘明珍、李克、黄亚玲、林立敏、高文龙等等；感谢同门的师弟——徐文远；感谢你——美丽的桂子山，给我留下了美好的记忆！硕士求学过程，让我坚信只要努力并真诚地付出，最终会得到回报。一分耕耘，一分收获，三年的求学生涯转瞬即逝，但是求知的快乐却是永久的。

感谢我的家人对我的支持和帮助，谢谢你们！

感谢所有曾经给予我关心、支持和帮助的人们，感谢生活、感谢所有！

张 彬

二零零八年五月八日于桂子山