

咔唑基席夫碱类化合物合成与分子内可交换氢键 (ITP) 对吸收和荧光光谱的影响

柯德宏¹, 濮伟雯², 潘莹莹², 周少方¹, 凌芳¹, 许胜^{*2}

(1.上海沃凯生物技术有限公司, 上海 201506; 2.华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要:对于分子探针试剂来说, 实现可见光波长范围内的激发-发射, 是应用于生物活体的前提条件。咔唑是光敏试剂和生物试剂的重要基体, 广泛应用于光敏染料和药物合成。基于分子内强烈氢键效应 (SHB) 能够显著红移分子吸收与荧光波长的策略, 在咔唑席夫碱分子内引入可交换质子官能团 (ITP), 合成了 35 个新席夫碱化合物, 通过 ¹HNMR、¹³CNMR、HRMS、IR 进行了表征, 确认了其结构。对它们在紫外-可见光吸收性质进行了研究, 考察了不同取代基的影响, 发现基于 SHB 的扩环效应导致吸收-发射波长红移到可见光区, ITP 效应降低了咔唑环能级差导致吸光强度下降, 而相应的荧光发射研究结果则表明, SBH 的扩环效应使得荧光发射光谱大幅度红移。具有 SHB 扩环效应的分子, 荧光发射强度也大大增加。与单咔唑相比, 双咔唑基席夫碱体系中不管桥结构是柔性的还是刚性桥基, 咔唑环上引入—OH 的分子都实现了可见光区激发→荧光发射调控。

关键词: 咔唑席夫碱; 合成; 表征; 荧光发射; 可见光

中图分类号: O65 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283 (2024) 10-0105-13

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0373

Synthesis of Carbazole Based Schiff Base Compounds and the Effect of Intramolecular Hydrogen Bonding (ITP) on Absorption and Fluorescence KE De-hong¹, PU Wei-wen², PAN Yin-yin², ZHOU Shao-fang¹, LING Fang¹, XU Sheng^{*2}
(1.Shanghai Our ChemBio-Technology Co., Ltd., Shanghai 201506, China; 2.School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: It is very important for molecular probe reagents to achieve excitation-emission within the visible light wavelength range, it is also a prerequisite for their application in living organisms. Carbazole is an important matrix for photosensitive and biological reagents, widely used in the synthesis of photosensitive fuels and drugs. Based on the strong hydrogen bonding effect (SHB) within the molecule, which can significantly redshift the absorption and fluorescence emission wavelengths. An exchangeable proton functional group (ITP) into the carbazole Schiff base molecule, and 35 Schiff base compounds have been synthesized and characterized by ¹HNMR, ¹³CNMR, HRMS, and IR. The effect of different substituents on their UV-visible absorption properties has been studied, it was found that the ring expansion effect based on SHB made the absorption-emission wavelength redshift to the visible region. It was also found that the ITP effect reduced the energy level difference of the carbazole ring, which leading to a decrease in absorbance intensity. Furthermore, the corresponding fluorescence emission results implied that the ring expansion effect caused a significant redshift in the fluorescence emission spectrum. Surprisingly, molecules with SHB effect also exhibited significantly increased fluorescence emission intensity. It should be pointed out that compared with monocarbazole, in the dicarbazole based Schiff base system, regardless of whether the bridge structure was flexible or rigid, the introduction of —OH molecules on the carbazole ring achieved visible light excitation fluorescence emission regulation.

Key words: carbazole Schiff base; synthesis; characterization; fluorescence emission; visible light

咔唑分子具有较大的共轭体系、良好的刚性结构、强空穴传输能力、稳定的光化学性能, 因此, 咔唑衍生物在光电材料领域得到了越来越多的应用, 如用于制作深蓝色发光 OLED^[1-3]、染料敏化太阳能电池 (DSSCs)^[4,5]、磷光材料^[6] 和荧光材料^[7-10], 咔唑的席夫碱衍生物的核心基团的化学和生物学意义重大, 可以灵活地合成带有各种功能基团的化合物, 从而使得席夫碱及其衍生物在

收稿日期: 2024-07-26; 网络首发日期: 2024-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22071055)。

作者简介: 柯德宏 (1972-), 男, 上海人, 学士, 高级工程师, 主要从事精细化学品研究。

通讯作者: 许胜, E-mail: xusheng@ecust.edu.cn。

引用本文: 柯德宏, 濮伟雯, 潘莹莹, 等. 咔唑基席夫碱类化合物合成与分子内可交换氢键 (ITP) 对吸收和荧光光谱的影响[J]. 化学试剂, 2024, 46(10): 105-117。

诸多应用领域表现出色,引起了广泛的重视,如 2017 年,Assi 等^[11]使用咪唑基席夫碱光引发剂用于光引发的 3D 打印。另一方面,氢键,特别是来自 C—C 单键相连的两个芳香环上的分子内氢键,不仅促进了平面共轭体系,增加了极性,而且由于氢键的拉近效应,导致分子性质发生改变,因此在席夫碱结构邻位引入—OH,形成—O—H…N=结构的分子内氢键,借以改善分子的性能,近年来成为研究热点,Xi 等^[12]发现在二噻吩乙烯(DTE)体系中引入—O—H…N=结构,由于分子内质子转移(IPT)效应,氢键异构化为—O…H—N=并与—O—H…N=共振,有效降低光环化反应激发态能隙,实现在可见光范围内的激发-荧光的光致变色性能。Sun 等^[13]通过引入中等位阻效应的分子内氢键,基于分子间氢键相互作用,能够满足高性能中电子转移激发的离域与非离域的平衡,极大提高了量子效率。2021 年,Dereka 等^[14]明晰了从传统氢键到化学键过渡的谱学特征,阐明了不同结构中氢键向化学键的转化。2021 年,Liu 等^[15]则对氢键与化学键的边界进行了定义,特别指出有 π 电子参与的共振辅助的氢键(RAHB)比传统意义上的氢键(HB)更强,更倾向于化学键性质,并可以用来设计高性能有机聚合物半导体材料。本文在咪唑基席夫碱结构中引入 RAHB,明晰了扩环效应导致的吸收与荧光发射的红移现象,并对其紫外-可见吸收和荧光发射进行了评价。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

AVANCE III 400 MHz 型核磁共振仪(瑞士布魯克公司);Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);XEVO G2 TOF 型质谱仪(美国 Waters 公司);UV 2300 型紫外-可见吸收分光光度计(天美中国科学仪器有限公司);F-7000 型荧光发射仪(美国 Horiba 公司)。

三氯氧磷(POCl_3)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、甲苯-4-磺酸(4- $\text{CH}_3\text{PhSO}_3\text{H}$)、正丁基锂($n\text{-BuLi}$)、硫酸(H_2SO_4)、3-溴咪唑、4-羟基咪唑、环戊胺、对甲苯胺、间甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、4-异丙基苯胺、苄胺、4-甲氧基苯胺、2-甲氧基苯胺、3,4,5-三甲氧基苯胺、4-乙氧基苯胺、4-异丙氧基苯胺、4-

氨基-N,N-二甲基苯胺、3-氯苯胺、2-氯苯胺、4-氟苯胺、乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、二乙烯三胺、邻苯二胺、对苯二胺、对苯二甲胺、邻氨基苯酚、氯化钠、金属钠、二苯甲酮、硅胶(国药集团化学试剂有限公司),所用试剂均为分析纯,使用前除水除氧。其他试剂和溶剂均为市售分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛席夫碱化合物的合成

(1)4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛的制备:合成过程采用标准 Schlenk 技术。25 mL 的 Schlenk 瓶中加入 5 mL 的 DMF。搅拌下缓慢滴加 0.62 mL (6.55 mmol) 的新鲜重蒸的 POCl_3 ,反应混合物的温度需控制 10~20 $^{\circ}\text{C}$ 。搅拌下继续缓慢加入预溶解于 4 mL 干燥 DMF 的 1.0 g (5.46 mmol) 4-羟基咪唑,反应混合物的温度需控制在 20~30 $^{\circ}\text{C}$ 。添加完毕后,反应温度升至 35 $^{\circ}\text{C}$,搅拌反应 45 min。

反应结束后将反应液慢慢倒于碎冰上,冰融化后再向其中缓慢滴加预溶解于 30 mL 水中的 1.0 g 的 NaOH 溶液,混合物的温度需控制在 20~30 $^{\circ}\text{C}$,溶液需控制呈酸性,迅速将溶液煮沸 1 min。使用乙酸乙酯(100 mL $\times$ 3)萃取,合并有机相并用饱和氯化钠水溶液洗涤 2 次,无水硫酸钠干燥,蒸发浓缩,残留物经快速硅胶柱层析($V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=8:1$)分离纯化,得 880 mg 米黄色粉末状固体,产率 73%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 12.41 (s, 1H); 9.87 (s, 1H); 8.43 (s, 1H); 8.36 (d, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.49 (d, 1H, $J=8.4$ Hz); 7.44 (d, 2H, $J=4.0$ Hz); 7.36~7.32 (m, 1H); 7.01 (d, 1H, $J=8.4$ Hz)。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz), δ : 191.0, 150.5, 141.3, 130.2, 124.1, 121.7, 121.4, 121.3, 119.8, 116.1, 114.9, 111.1, 104.2。

(2)4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛-席夫碱化合物的制备

化合物 C1 的合成:合成过程采用标准 Schlenk 技术。25 mL 圆底烧瓶中加入 317 mg (1.5 mmol) 的 4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛与 15 mL 无水乙醇,搅拌溶解。加入 153 mg (1.8 mmol) 的环戊胺和催化量的对甲苯磺酸,反应温度升至 75 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌回流 5 h。反应液冷却至室温,有大量的黄绿色固体析出。抽滤,所得固体用冰乙醇

(5 mL×3) 洗涤。减压真空干燥, 得黄绿色的固体产物 296 mg, 产率 71%。m.p. 273.0~273.6 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ: 14.12 (s, 1H); 11.49 (s, 1H); 8.35 (d, 1H, *J* = 6.4 Hz); 8.29 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.46 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 7.29 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.18 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz); 6.71 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz); 4.00 (t, 1H, *J* = 6.4 Hz); 2.08~2.00 (m, 2H); 1.87~1.69 (m, 6H)。¹³C NMR (DMSO, 100 MHz), δ: 171.96, 161.71, 144.52, 137.82, 131.50, 124.00, 123.17, 121.06, 119.64, 112.24, 110.65, 108.71, 100.85, 62.11, 33.56, 23.37。HRMS (EI), C₁₈H₁₈N₂O, *m/z*: 278.141 9 (278.142 1) [M]⁺。IR (KBr), *ν*, cm⁻¹: 3 186 (s), 2 968 (m), 2 903 (s), 2 860 (s), 1 636 (m), 1 619 (m), 1 485 (m), 1 447 (s), 1 345 (s), 1 285 (m), 1 237 (s), 1 178 (m), 1 118 (s), 1 069 (s), 746 (vs), 687 (vs)。

化合物 C2 的合成: 制备过程同 C1。317 mg (1.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 193 mg (1.8 mmol) 对甲苯胺, 373 mg 黄色的固体产物, 产率 83%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 15.27 (s, 1H); 11.7 (s, 1H); 8.96 (s, 1H); 8.31 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.52 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 7.45 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz); 7.40~7.34 (m, 3H); 7.26~7.22 (m, 3H); 6.97 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz); 2.31 (s, 3H)。¹³C NMR (DMSO, 100 MHz), δ: 165.55, 159.50, 144.25, 142.07, 138.56, 135.25, 131.16, 130.03, 124.26, 123.06, 121.64, 119.95, 119.70, 111.23, 111.00, 110.17, 103.04, 20.51。HRMS (EI), C₂₀H₁₆N₂O, *m/z*: 300.126 3 (300.126 4) [M]⁺。IR (KBr), *ν*, cm⁻¹: 3 372 (s), 3 227 (m), 2 957 (w), 2 861 (w), 1 599 (m), 1 549 (s), 1 509 (s), 1 445 (s), 1 377 (m), 1 339 (vs), 1 280 (m), 1 197 (s), 1 120 (s), 817 (s), 790 (s), 752 (vs), 737 (s), 662 (s)。

化合物 C3 的合成: 制备过程同 C1。317 mg (1.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 193 mg (1.8 mmol) 间甲基苯胺, 364 mg 黄色固体, 产率 81%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 15.30 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz); 11.76 (s, 1H); 8.97 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz); 8.40 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.57 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 7.48 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz); 7.39 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.33~7.27 (m, 4H); 7.02 (t, 2H, *J* = 8.8

Hz); 2.34 (s, 3H)。¹³C NMR (DMSO, 100 MHz), δ: 166.19, 159.62, 144.44, 139.06, 138.58, 131.33, 129.33, 126.55, 124.26, 123.21, 121.71, 120.34, 120.04, 116.82, 111.37, 111.06, 110.29, 103.22, 20.95。HRMS (EI), C₂₀H₁₆N₂O, *m/z*: 300.126 3 (300.126 4) [M]⁺。IR (KBr), *ν*, cm⁻¹: 3 142 (s), 2 953 (s), 1 641 (m), 1 620 (m), 1 602 (m), 1 580 (m), 1 546 (s), 1 446 (m), 1 413 (m), 1 339 (s), 1 305 (s), 1 284 (s), 1 225 (s), 1 118 (vs), 1 061 (m), 923 (vs), 889 (m), 775 (vs), 748 (s), 682 (vs)。

化合物 C4 的合成: 制备过程同 C1。317 mg (1.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 218 mg (1.8 mmol) 3,5-二甲基苯胺。黄色固体 410 mg, 产率 87%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 15.30 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz); 11.72 (s, 1H); 8.95 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz); 8.34 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.53 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 7.44 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz); 7.36 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.25 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz); 7.10 (s, 2H); 6.96 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz); 6.84 (s, 1H); 2.30 (s, 6H)。¹³C NMR (DMSO, 100 MHz), δ: 167.07, 158.98, 144.46, 143.75, 138.82, 138.45, 131.37, 127.34, 124.13, 123.28, 121.59, 120.02, 117.27, 111.43, 111.02, 110.25, 103.14, 20.86。HRMS (EI), C₂₁H₁₈N₂O, *m/z*: 314.141 9 (314.141 8) [M]⁺。IR (KBr), *ν*, cm⁻¹: 3 146 (s), 2 952 (s), 1 641 (m), 1 619 (m), 1 582 (s), 1 555 (s), 1 442 (s), 1 339 (m), 1 306 (s), 1 225 (vs), 1 112 (vs), 832 (vs), 681 (s)。

化合物 C5 的合成: 制备过程同 C1。317 mg (1.50 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 218 mg (1.8 mmol) 2,4-二甲基苯胺, 391 mg 黄色固体, 产率 83%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ: 15.50 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz); 11.72 (s, 1H); 8.90 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz); 8.36 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.54 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); 7.46 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz); 7.39~7.36 (m, 2H); 7.25 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz); 7.07 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz); 6.99 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz); 2.41 (s, 3H); 2.25 (s, 3H)。¹³C NMR (DMSO, 100 MHz), δ: 165.95, 158.89, 144.27, 140.65, 138.56, 134.98, 131.28, 131.11, 129.67, 127.61, 124.22, 123.13, 121.76, 119.92, 116.52, 111.31, 110.99, 110.45, 102.98, 20.45, 17.76。

HRMS(EI), $C_{21}H_{18}N_2O$, m/z : 314. 141 9 (314. 141 7) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 401 (m), 3 233 (s), 1 622 (m), 1 603 (m), 1 582 (m), 1 541 (s), 1 446 (m), 1 339 (vs), 1 273 (s), 1 112 (s), 805 (vs), 753 (vs), 743 (vs), 692 (s)。

化合物 C6 的合成: 制备过程同 C1。211 mg (1.0 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 162 mg (1.2 mmol) 4-异丙基苯胺, 黄色晶体析出 249 mg, 产率 76%。m. p. 211. 9~212. 2 $^{\circ}C$ 。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15. 29 (s, 1H); 11. 72 (s, 1H); 8. 98 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz); 8. 33 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz); 7. 54 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz); 7. 46 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz); 7. 42 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz); 7. 39~7. 35 (m, 1H); 7. 30 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz); 7. 25 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz); 6. 98 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz); 2. 94~2. 84 (m, 1H); 1. 21 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 165. 67, 159. 54, 146. 22, 144. 27, 142. 34, 138. 55, 131. 19, 127. 38, 124. 25, 123. 07, 121. 64, 119. 95, 119. 75, 111. 25, 111. 01, 110. 19, 103. 05, 32. 98, 23. 82。HRMS (EI), $C_{22}H_{20}N_2O$, m/z : 328. 157 6 (329. 157 5) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 410 (s), 2 963 (s), 2 871 (m), 1 623 (s), 1 600 (s), 1 582 (m), 1 555 (vs), 1 446 (m), 1 342 (s), 1 279 (s), 1 237 (s), 1 199 (s), 1 118 (s), 827 (vs), 740 (vs)。

化合物 C7 的合成: 制备过程同 C1。211 mg (1.0 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 128 mg (1.2 mmol) 苄胺, 210 mg 黄绿色固体, 产率 70%。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 14. 05 (s, 1H); 11. 51 (s, 1H); 8. 44 (s, 1H); 8. 24 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz); 7. 45~7. 38 (m, 5H); 7. 36~7. 30 (m, 1H); 7. 26 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz); 7. 19~7. 13 (m, 2H); 6. 71 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz); 4. 77 (s, 2H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 171. 67, 163. 61, 144. 61, 137. 99, 137. 88, 131. 62, 128. 71, 127. 70, 127. 57, 123. 93, 123. 31, 121. 11, 119. 75, 112. 18, 110. 74, 109. 06, 101. 32, 54. 99。HRMS (EI), $C_{20}H_{16}N_2O$, m/z : 300. 126 3 (300. 126 2) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 400 (m), 3 308 (s), 2 936 (m), 2 860 (w), 1 641 (s), 1 592 (m), 1 584 (m), 1 549 (vs), 1 506 (s), 1 452 (s), 1 350 (vs), 1 247 (m), 1 201 (s), 1 118 (vs), 734 (vs), 700 (s)。

化合物 C8 的合成: 制备过程同 C1。317 mg

(1.5 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 222 mg (1.8 mmol) 对甲氧基苯胺, 403 mg 黄色固体产物, 产率 85%。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15. 31 (s, 1H); 11. 68 (s, 1H); 8. 96 (s, 1H); 8. 30 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz); 7. 53~7. 46 (m, 4H); 7. 37 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz); 7. 24 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz); 7. 03 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz); 6. 99 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz); 3. 79 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 164. 06, 159. 42, 157. 63, 143. 94, 138. 66, 138. 22, 130. 86, 124. 35, 122. 88, 121. 69, 121. 26, 119. 83, 114. 73, 111. 08, 110. 96, 110. 15, 102. 83, 55. 29。HRMS (EI), $C_{20}H_{16}N_2O_2$, m/z : 316. 121 2 (316. 121 3) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 415 (s), 2 963 (w), 1 609 (s), 1 560 (m), 1 512 (s), 1 442 (m), 1 339 (s), 1 242 (vs), 1 205 (s), 1 182 (s), 833 (vs), 746 (vs), 664 (s)。

化合物 C9 的合成: 制备过程同 C1。211 mg (1.0 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 148 mg (1.2 mmol) 邻甲氧基苯胺, 265 mg 橙黄色固体, 产率 84%。m. p. 276. 0~276. 3 $^{\circ}C$ 。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15. 24 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz); 11. 70 (s, 1H); 8. 92 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz); 7. 22 (q, 2H); 7. 15 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz); 7. 06 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz); 6. 85 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz); 3. 96 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 171. 85, 155. 44, 150. 10, 144. 92, 137. 92, 131. 95, 130. 68, 126. 27, 123. 86, 123. 59, 121. 31, 121. 08, 120. 14, 116. 58, 112. 02, 111. 99, 111. 01, 110. 76, 103. 21, 55. 96。HRMS (EI), $C_{20}H_{16}N_2O_2$, m/z : 316. 121 2 (316. 121 1) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 395 (w), 3 141 (s), 2 972 (w), 1 619 (s), 1 587 (m), 1 549 (vs), 1 442 (m), 1 360 (m), 1 333 (s), 1 252 (s), 1 112 (s), 1 026 (s), 740 (vs)。

化合物 C10 的合成: 制备过程同 C1。169 mg (0.8 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 183 mg (1.0 mmol) 3,4,5-三甲氧基苯胺, 256 mg 黄色固体产物, 产率 85%。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15. 18 (s, 1H); 11. 69 (s, 1H); 9. 02 (s, 1H); 8. 27 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz); 7. 48 (dd, 2H, $J = 20.8, 8.1$ Hz); 7. 35 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz); 7. 23 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz); 6. 98 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz); 6. 87 (s, 2H); 3. 88 (s, 6H); 3. 69 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 165. 31, 159. 79, 153. 55, 144. 22, 140. 60, 138. 55, 135. 61, 131. 10, 124. 29, 122. 99,

121.55, 119.96, 111.16, 111.02, 110.11, 103.14, 97.57, 60.12, 56.02。HRMS (EI), $C_{22}H_{20}N_2O_4$, m/z : 376.142 3 (376.142 1) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 368(s), 2 952(m), 1 627(m), 1 589(s), 1 557(m), 1 508(s), 1 475(m), 1 459(m), 1 319(s), 1 249(s), 1 226(s), 1 184(s), 1 119(vs), 989(s), 680(m)。

化合物 C11 的合成: 制备过程同 C1。106 mg (0.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 82 mg (0.6 mmol) 4-乙氧基苯胺, 137 mg 黄色的固体产物, 产率 83%。m. p. 212.7~214.6 °C。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15.29 (s, 1H); 11.66 (s, 1H); 8.95 (s, 1H); 8.28 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.51 (d, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.46~7.44 (m, 3H); 7.36 (t, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.23 (t, 1H, $J=7.4$ Hz); 7.02~6.96 (m, 3H); 4.03 (q, 2H, $J=6.8$ Hz); 1.33 (t, 3H, $J=6.8$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 164.09, 159.35, 156.91, 143.93, 138.64, 138.05, 130.85, 124.33, 122.87, 121.67, 121.25, 119.81, 115.19, 111.07, 110.94, 110.14, 102.81, 63.25, 14.62。HRMS (EI), $C_{21}H_{18}N_2O_2$, m/z : 330.136 8 (330.137 1) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 395(s), 2 924(w), 1 615(s), 1 592(m), 1 552(m), 1 511(s), 1 446(m), 1 338(m), 1 293(m), 1 249(vs), 1 176(m), 1 114(s), 1 043(m), 838(s), 741(s)。

化合物 C12 的合成: 制备过程同 C1。106 mg (0.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 91 mg (0.6 mmol) 4-异丙氧基苯胺, 148 mg 金黄色的晶体, 产率 86%。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15.28 (s, 1H); 11.65 (s, 1H); 8.95 (d, 1H, $J=3.6$ Hz); 8.27 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.50 (d, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.46~7.42 (m, 3H); 7.35 (t, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.22 (t, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.02~6.95 (m, 3H); 4.67~4.58 (m, 1H); 1.28 (d, 6H, $J=6.0$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 164.13, 159.35, 155.82, 143.92, 138.63, 137.93, 130.86, 124.33, 122.86, 121.66, 121.29, 119.81, 116.43, 111.06, 110.14, 102.80, 69.43, 21.78。HRMS (EI), $C_{22}H_{20}N_2O_2$, m/z : 344.152 5 (344.152 6) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 412(s), 2 973(w), 2 924(w), 1 611(s), 1 562(m), 1 508(vs), 1 454(m), 1 340(m), 1 286(m), 1 248(s), 1 119(s), 832(s), 740(s), 659(m)。

化合物 C13 的合成: 制备过程同 C1。106 mg (0.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 82 mg (0.6 mmol) 4-氨基-N,N-二甲基苯胺, 145 mg 棕黄色固体, 产率 88%。m. p. 280.5~281.2 °C。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15.56 (s, 1H); 11.59 (s, 1H); 8.92 (d, 1H, $J=4.0$ Hz); 8.27 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.48 (d, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.40 (t, 3H, $J=9.2$ Hz); 7.34 (t, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.20 (t, 1H, $J=7.6$ Hz); 6.92 (d, 1H, $J=8.4$ Hz); 6.80 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 2.94 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 164.69, 156.94, 148.98, 143.72, 138.56, 133.56, 130.60, 124.15, 123.01, 121.60, 120.75, 119.70, 112.89, 111.22, 110.85, 110.19, 102.40。HRMS (EI), $C_{21}H_{19}N_3O$, m/z : 329.152 8 (329.153 0) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 399(m), 2 964(w), 1 618(s), 1 580(s), 1 553(s), 1 523(s), 1 445(s), 1 339(s), 1 303(s), 1 277(s), 1 234(s), 1 198(s), 1 111(vs), 807(vs), 744(vs), 690(s)。

化合物 C14 的合成: 制备过程同 C1。211 mg (1.0 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 153 mg (1.2 mmol) 3-氯苯胺, 244 mg 橙黄色的固体产物, 产率 76%。m. p. 190.8~191.3 °C。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 14.81 (s, 1H); 11.75 (s, 1H); 9.05 (s, 1H); 8.26 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.64 (s, 1H); 7.64~7.39 (m, 4H); 7.38 (t, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.32 (d, 1H, $J=7.2$ Hz); 7.24 (t, 1H, $J=7.2$ Hz); 7.02 (d, 1H, $J=8.6$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 163.56, 162.26, 147.36, 144.33, 138.71, 134.01, 131.27, 131.06, 125.50, 124.58, 122.68, 121.71, 120.03, 119.76, 119.63, 111.10, 110.84, 110.22, 103.54。HRMS (EI), $C_{19}H_{13}N_2OCl$, m/z : 320.071 6 (320.071 5) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 416(m), 3 145(s), 1 628(s), 1 578(s), 1 546(s), 1 481(m), 1 340(s), 1 189(s), 1 113(s), 1 054(m), 893(s), 852(m), 773(vs), 745(s), 674(s)。

化合物 C15 的合成: 制备过程同 C1。106 mg (0.5 mmol) 4-羟基-9*H*-咪唑-3-甲醛, 76 mg (0.6 mmol) 2-氯苯胺, 120 mg 暗红色的固体产物, 产率 75%。m. p. 299.7~299.8 °C。 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15.04 (s, 1H); 11.75 (s, 1H); 9.02 (s, 1H); 8.28 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.64 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.55~7.49 (m, 3H); 7.37 (q, 2H, $J=8.0$

Hz); 7.21(d, 2H, $J=6.4$ Hz); 7.03(d, 1H, $J=8.2$ Hz)。 $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO, 100 MHz), δ : 162.44, 162.38, 144.32, 143.09, 138.87, 131.13, 129.85, 128.29, 127.27, 126.97, 124.75, 122.58, 121.98, 120.04, 119.00, 111.11, 110.79, 110.44, 103.60。HRMS (EI), $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$, m/z : 320.071 6 (320.071 7) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 416 (m), 3 141(s), 1 620(s), 1 583(s), 1 545(s), 1 486(m), 1 443(m), 1 340(s), 1 307(s), 1 259(s), 1 189(s), 1 118(vs), 1 064(s), 967(s), 745(vs), 707(s), 680(s)。

化合物 C16 的合成: 制备过程同 C1。127 mg (0.6 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 78 mg (0.7 mmol) 4-氟苯胺, 182 mg 橙色的晶体, 产率 81%。 $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 14.99 (s, 1H); 11.71 (s, 1H); 8.99 (s, 1H); 8.28 (d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.57 ~ 7.49 (m, 4H); 7.38 (t, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.31 (t, 2H, $J=8.8$ Hz); 7.24 (t, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.02 (d, 1H, $J=8.4$ Hz)。 $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO, 100 MHz), δ : 163.14, 161.59, 160.25 (d, $J=241.0$ Hz), 144.07, 142.33 (d, $J=3.0$ Hz), 138.74, 131.02, 124.54, 122.67, 122.08 (d, $J=8.0$ Hz), 121.73, 119.91, 116.20 (d, $J=22.0$ Hz), 116.09, 111.02, 110.12, 103.18。HRMS (EI), $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OF}$, m/z : 304.101 2 (304.101 3) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 399(s), 3 222(m), 1 617(s), 1 595(m), 1 550(s), 1 509(vs), 1 450(m), 1 341(s), 1 233(s), 1 152(s), 831(vs), 757(vs), 692(s)。

化合物 C17 的合成: 制备过程同 C1。359 mg (1.7 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 42 mg (0.7 mmol) 乙二胺, 294 mg 黄绿色的固体产物, 产率 94%。 $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 13.84 (s, 2H); 11.51 (s, 2H); 8.32 ~ 8.27 (m, 4H); 7.45 (d, 2H, $J=7.6$ Hz); 7.28 (t, 2H, $J=7.0$ Hz); 7.19 ~ 7.11 (m, 4H); 6.69 (d, 2H, $J=8.4$ Hz); 3.90 (s, 4H)。 $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO, 100 MHz), δ : 170.86, 164.40, 144.51, 137.95, 131.52, 123.86, 123.39, 121.17, 119.76, 112.06, 110.76, 109.08, 101.36, 52.53。HRMS (EI), $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$, m/z : 446.174 3 (446.174 1) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 395(s), 2 930(m), 2 843(m), 1 621(s), 1 589(s), 1 551(s), 1 507(m), 1 442(s), 1 334(vs), 1 249(vs), 1 205(s), 1 119(vs), 1 065(s), 1 005(s), 859

(s), 750(vs), 686(s)。

化合物 C18 的合成: 制备过程同 C1。316 mg (1.5 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 45 mg (0.6 mmol) 1,3-丙二胺, 254 mg 黄绿色的固体产物, 产率 92%。 $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 13.79 (s, 2H); 11.46 (s, 2H); 8.35 (s, 2H); 8.25 (d, 2H, $J=7.6$ Hz); 7.42 (d, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.25 (t, 2H); 7.18 ~ 7.10 (m, 4H); 6.67 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 3.67 (t, 4H, $J=6.8$ Hz); 2.19 ~ 1.99 (m, 2H)。 $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO, 100 MHz), δ : 171.98, 163.63, 144.59, 137.82, 131.69, 124.03, 123.18, 121.05, 119.68, 112.24, 110.68, 108.99, 100.97, 48.80, 31.22。HRMS (EI), $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$, m/z : 460.189 9 (460.190 1) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 396(m), 3 206(s), 1 643(m), 1 600(m), 1 578(m), 1 551(s), 1 513(s), 1 448(s), 1 346(s), 1 238(s), 1 113(s), 1 059(s), 994(s), 804(s), 739(vs), 680(s)。

化合物 C19 的合成: 制备过程同 C1。316 mg (1.5 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 53 mg (0.6 mmol) 1,4-丁二胺, 267 mg 黄绿色的固体产物, 产率 94%。 $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 13.73 (s, 2H); 11.44 (s, 2H); 8.32 ~ 8.21 (m, 4H); 7.41 (d, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.23 (t, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.12 (dd, 4H, $J=14.0, 8.0$ Hz); 6.62 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 3.61 (s, 4H); 1.77 (s, 4H)。 $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO, 100 MHz), δ : 173.13, 163.19, 144.70, 137.71, 131.82, 124.19, 123.03, 121.00, 119.68, 112.41, 110.64, 108.81, 100.77, 50.28, 27.47。HRMS (ESI), $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$, m/z : 475.213 4 (475.213 3) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 396(m), 3 141(s), 2 935(w), 2 855(m), 1 642(s), 1 618(s), 1 593(m), 1 509(m), 1 453(s), 1 439(s), 1 342(s), 1 249(s), 1 190(s), 1 117(s), 1 061(m), 1 001(s), 858(s), 763(vs), 690(s)。

化合物 C20 的合成: 制备过程同 C1。253 mg (1.2 mmol) 4-羟基-9H-吡啶-3-甲醛, 52 mg (0.5 mmol) 二(氨基乙基)胺, 210 mg 黄绿色固体析出, 产率 86%。 $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 13.55 (s, 2H); 11.41 (s, 2H); 8.28 ~ 8.23 (m, 4H); 7.41 (d, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.25 ~ 7.21 (m, 3H); 7.15 ~ 7.09 (m, 5H); 6.52 (d, 2H, $J=8.8$ Hz); 3.60 (s, 4H); 2.88 (t, 4H, $J=6.0$ Hz); 2.17

(s, 1H)。¹³CNMR (DMSO, 100 MHz), δ : 173.88, 163.36, 144.79, 137.64, 124.36, 122.90, 120.95, 119.65, 112.56, 110.62, 108.87, 100.48, 50.46, 49.08。HRMS (EI), $C_{30}H_{27}N_5O$, m/z : 489.216 5 (489.216 4) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 395 (m), 3 184 (s), 1 642 (s), 1 577 (s), 1 553 (s), 1 447 (s), 1 342 (s), 1 237 (s), 1 210 (s), 1 118 (s), 1 061 (s), 736 (vs), 693 (s)。

化合物 C21 的合成: 制备过程同 C1。253 mg (1.2 mmol) 4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛, 54 mg (0.5 mmol) 邻苯二胺, 222 mg 橙红色固体, 产率 90%。¹HNMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 14.78 (d, 2H, J = 3.6 Hz); 11.74 (s, 2H); 9.08 (d, 2H, J = 3.6 Hz); 8.50 (d, 2H, J = 7.6 Hz); 7.68 (dd, 2H, J = 6.0, 3.5 Hz); 7.55 (dd, 4H, J = 8.4, 2.0 Hz); 7.56 ~ 7.54 (m, 4H); 7.24 (t, 2H, J = 7.2 Hz); 7.02 (d, 2H, J = 8.4 Hz)。¹³CNMR (DMSO, 100 MHz), δ : 164.55, 160.70, 144.34, 138.68, 138.45, 131.47, 126.71, 124.45, 123.10, 121.89, 119.89, 118.29, 111.21, 111.08, 110.75, 103.34。HRMS (EI), $C_{32}H_{22}N_4O_2$, m/z : 494.174 3 (494.174 7) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 457 (s), 3 406 (s), 3 211 (s), 3 055 (m), 1 618 (s), 1 580 (s), 1 564 (m), 1 540 (m), 1 448 (m), 1 339 (s), 1 267 (m), 1 205 (s), 1 116 (s), 799 (s), 748 (vs), 657 (s)。

化合物 C22 的合成: 制备过程同 C1。253 mg (1.2 mmol) 4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛, 54 mg (0.5 mmol) 对苯二胺, 225 mg 橙黄色固体产物, 产率 91%。¹HNMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 15.21 (s, 1H); 11.72 (s, 2H); 9.07 (s, 2H); 8.29 (d, 2H, J = 7.6 Hz); 7.63 (s, 4H); 7.50 (dd, 4H, J = 12.0, 8.4 Hz); 7.40 ~ 7.34 (m, 2H); 7.24 (t, 2H, J = 7.6 Hz); 7.00 (d, 2H, J = 8.4 Hz)。¹³CNMR (DMSO, 100 MHz), δ : 164.72, 160.02, 144.23, 142.77, 138.62, 131.15, 124.39, 122.90, 121.66, 121.22, 119.98, 111.07, 110.34, 103.28, 56.00, 18.54。HRMS (EI), $C_{32}H_{22}N_4O_2$, m/z : 494.174 3 (494.174 0) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 416 (s), 3 217 (s), 1 601 (s), 1 582 (m), 1 552 (vs), 1 511 (s), 1 445 (s), 1 342 (s), 1 307 (s), 1 280 (m), 1 230 (m), 1 244 (m), 1 180 (s), 1 112 (s), 794 (w), 736 (m)。

化合物 C23 的合成: 制备过程同 C1。253 mg

(1.2 mmol) 4-羟基-9H-咪唑-3-甲醛, 68 mg (0.5 mmol) 对苯二甲胺, 246 mg 黄绿色固体, 产率 94%。¹HNMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 14.08 (s, 2H); 11.53 (s, 2H); 8.41 (s, 2H); 8.27 (d, 2H, J = 7.6 Hz); 7.47 ~ 7.43 (m, 6H); 7.27 (t, 2H, J = 8.0 Hz); 7.16 (t, 4H, J = 7.2 Hz); 6.73 (d, 2H, J = 8.6 Hz); 4.75 (s, 4H)。¹³CNMR (DMSO, 100 MHz), δ : 171.48, 163.65, 144.60, 137.91, 137.39, 131.62, 128.09, 123.93, 123.35, 121.16, 119.77, 112.16, 110.76, 109.10, 101.36, 54.75。HRMS (EI), $C_{34}H_{26}N_4O_2$, m/z : 522.205 6 (522.205 9) $[M]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 384 (vs), 3 055 (w), 2 915 (w), 1 639 (s), 1 620 (s), 1 596 (m), 1 577 (m), 1 557 (m), 1 550 (vs), 1 447 (s), 1 434 (s), 1 339 (s), 1 248 (s), 1 221 (s), 1 118 (s), 1 056 (s), 988 (s), 799 (s), 772 (s), 750 (vs), 680 (s)。

(3) 9H-咪唑-3-甲醛-席夫碱化合物的制备: 合成过程采用标准 Schlenk 技术。向 50 mL 的 Schlenk 瓶中加入 25 mL 四氢呋喃与 1.00 g (4.10 mmol) 的 3-溴咪唑。搅拌下缓慢加入 0.195 g (60%, 0.49 mmol) 氢化钠。室温下搅拌反应 2 h。然后将反应瓶温度降至 -20 °C, 缓慢滴加 0.520 g (8.00 mmol) *n*-BuLi 溶液。保持 -20 °C 搅拌反应 1 h。然后加入 1.169 g (16.00 mmol) 的 DMF, 自然恢复室温并反应 1 h。

反应结束后将反应液倒于碎冰上, 待冰融化后加入乙酸乙酯 (100 mL $\times$ 3) 萃取, 合并有机相。有机相用饱和氯化钠溶液洗涤 2 次, 并用无水硫酸钠干燥, 浓缩。残留物经快速硅胶柱层析 (V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 8:1) 分离纯化, 得 0.470 g 浅黄色粉末状固体, 产率 61.1%。¹HNMR ($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 10.10 (s, 1H); 8.61 (s, 1H); 8.56 (s, 1H); 8.13 (d, 1H, J = 8.0 Hz); 7.98 (dd, 1H, J = 8.4, 1.6 Hz); 7.52 ~ 7.47 (m, 3H); 7.36 ~ 7.26 (m, 1H)。¹³CNMR ($CDCl_3$, 100 MHz), δ : 192.03, 143.33, 140.00, 129.07, 127.34, 126.97, 124.11, 123.56, 123.22, 120.76, 120.73, 111.17, 110.97。

化合物 C24 的合成: 制备过程同 C1。195 mg (1.0 mmol) 9H-咪唑-3-甲醛, 131 mg (1.2 mmol) 邻氨基苯酚, 223 mg 淡黄色的固体产物, 产率 78%。¹HNMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.63 (s, 1H); 8.91 (s, 1H); 8.81 (d, 2H, J = 9.6 Hz); 8.20

(d, 1H, $J = 7.6$ Hz); 8.14 (d, 1H, $J = 9.6$ Hz); 7.60~7.54 (m, 2H); 7.45 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz); 7.26~7.22 (m, 2H); 7.08 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz); 6.92 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz); 6.86 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 159.67, 151.09, 141.71, 140.23, 138.33, 127.58, 126.63, 126.55, 126.08, 122.52, 122.14, 120.38, 119.49, 119.30, 118.65, 115.68, 111.35, 111.03。HRMS (EI), $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$, m/z : 286.110 6 (286.110 7) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 368 (s), 3 324 (m), 1 619 (s), 1 601 (s), 1 580 (s), 1 490 (s), 1 474 (s), 1 383 (m), 1 329 (s), 1 253 (vs), 1 228 (s), 818 (s), 758 (vs), 729 (s), 615 (vs)。

化合物 C25 的合成: 制备过程同 C1。195 mg (1.0 mmol) 9H-吡啶-3-甲醛, 133 mg (1.2 mmol) 4-氟苯胺, 239 mg 米黄色固体, 产率 83%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 8.22 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz); 8.06 (dd, 1H, $J = 8.4, 1.6$ Hz); 7.63 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz); 7.58 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz); 7.47 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz); 7.37~7.33 (m, 2H); 7.29~7.23 (m, 3H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 161.15, 160.13 (d, $J = 240.0$ Hz), 148.41 (d, $J = 3.0$ Hz), 141.81, 140.25, 127.16, 126.14, 126.04, 122.55, 122.54 (d, $J = 8.0$ Hz), 122.44, 122.11, 120.42, 119.35, 115.76 (d, $J = 22.0$ Hz), 111.36, 111.25。HRMS (EI), $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{F}$, m/z : 288.106 3 (288.106 5) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 130 (s), 1 609 (s), 1 582 (m), 1 506 (vs), 1 479 (m), 1 447 (m), 1 339 (s), 1 247 (s), 1 199 (s), 1 128 (m), 972 (s), 827 (vs), 751 (vs)。

化合物 C26 的合成: 制备过程同 C1。195 mg (1.0 mmol) 9H-吡啶-3-甲醛, 163 mg (1.2 mmol) 4-氨基-N,N-二甲基苯胺, 291 mg 浅黄绿色固体, 产率 93%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.59 (s, 1H); 8.73 (s, 1H); 8.62 (s, 1H); 8.20 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz); 8.02 (dd, 1H, $J = 8.4, 1.4$ Hz); 7.59~7.54 (m, 2H); 7.44 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz); 7.27 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz); 7.22 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz); 6.77 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz); 2.92 (s, 6H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 156.32, 148.88, 141.29, 140.70, 140.19, 127.97, 125.98, 125.60, 122.52, 122.47, 121.95, 121.25, 120.38, 119.18, 112.80, 111.27, 111.16, 40.30。HRMS (EI),

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3$, m/z : 313.157 9 (313.158 2) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 2 877 (m), 1 620 (s), 1 609 (vs), 1 512 (vs), 1 461 (m), 1 447 (m), 1 358 (s), 1 326 (s), 1 247 (s), 821 (vs), 748 (s), 729 (s)。

化合物 C27 的合成: 制备过程同 C1。234 mg (1.2 mmol) 9H-吡啶-3-甲醛, 30 mg (0.5 mmol) 乙二胺, 194 mg 米白色固体, 产率 94%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.51 (s, 2H); 8.47 (d, 4H, $J = 16.0$ Hz); 8.15 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz); 7.84 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz); 7.51 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz); 7.41 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz); 7.18 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz); 3.93 (s, 4H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 162.30, 141.17, 140.12, 127.29, 125.91, 125.25, 122.39, 120.83, 120.33, 119.05, 111.18, 111.01, 61.36。HRMS (EI), $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$, m/z : 414.184 9 (414.184 4) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 406 (vs), 3 053 (m), 2 928 (m), 2 845 (m), 1 647 (s), 1 627 (s), 1 604 (s), 1 496 (s), 1 477 (s), 1 464 (m), 1 336 (s), 1 245 (s), 830 (m), 751 (s), 732 (s)。

化合物 C28 的合成: 制备过程同 C1。234 mg (1.2 mmol) 9H-吡啶-3-甲醛, 37 mg (0.5 mmol) 1,3-丙二胺, 180 mg 淡黄色晶体, 产率 86%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.54 (s, 2H); 8.48 (s, 4H); 8.17 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz); 7.89 (dd, 2H, $J = 8.4, 1.2$ Hz); 7.55 (dd, 4H, $J = 8.4, 4.2$ Hz); 7.43 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz); 7.21 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz); 3.71 (t, 4H, $J = 6.8$ Hz); 2.08~2.02 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 161.28, 141.18, 140.16, 127.39, 125.92, 125.26, 122.38, 120.83, 120.35, 119.06, 111.21, 111.04, 58.48, 32.35。HRMS (EI), $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4$, m/z : 428.200 1 (428.199 9) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 405 (vs), 2 942 (w), 2 877 (w), 2 828 (w), 1 646 (s), 1 628 (s), 1 606 (s), 1 479 (s), 1 463 (s), 1 447 (m), 1 336 (s), 1 304 (m), 1 247 (vs), 837 (s), 751 (s), 729 (vs)。

化合物 C29 的合成: 制备过程同 C1。234 mg (1.2 mmol) 9H-吡啶-3-甲醛, 44 mg (0.5 mmol) 1,4-丁二胺, 201 mg 米白色固体, 产率 91%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.53 (s, 2H); 8.44 (s, 4H); 8.15 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz); 7.86 (dd, 2H, $J = 8.4, 1.3$ Hz); 7.53 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz);

7.43(t, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.19(t, 2H, $J=7.8$ Hz); 3.65(s, 4H); 1.75(s, 4H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 160.98, 141.14, 140.15, 127.37, 125.89, 125.22, 122.44, 122.37, 120.78, 120.35, 119.04, 111.19, 111.02, 60.44, 28.60。HRMS (EI), $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4$, m/z : 442.215 7 (442.215 3) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 400(vs), 2 936(m), 2 855(m), 1 644(s), 1 625(s), 1 606(m), 1 493(m), 1 476(s), 1 463(m), 1 339(s), 1 301(m), 1 247(s), 827(m), 753(s), 730(s)。

化合物 C30 的合成: 制备过程同 C1。195 mg (1.0 mmol) 9H-咪唑-3-甲醛, 43 mg (0.4 mmol) 邻苯二胺, 168 mg 米黄色固体, 产率 91%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.62(s, 1H); 11.33(s, 1H); 8.63(s, 1H); 8.08(d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.94~7.89(m, 3H); 7.77(d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.66(d, 1H, $J=8.4$ Hz); 7.60(d, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.56(d, 1H, $J=8.0$ Hz); 7.49~7.43(m, 3H); 7.38(t, 1H, $J=7.6$ Hz); 7.29~7.22(m, 2H); 7.16~7.09(m, 3H); 5.82(s, 2H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 154.65, 142.89, 140.27, 140.20, 140.07, 139.01, 136.23, 127.39, 126.64, 126.13, 125.75, 123.99, 122.47, 122.45, 122.27, 122.15, 121.93, 121.52, 120.50, 120.39, 120.05, 119.05, 118.86, 118.56, 118.25, 111.28, 111.25, 111.16, 111.05, 111.03, 48.22。HRMS (EI), $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$, m/z : 402.184 4 (402.184 3) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 426(s), 3 062(s), 1 630(m), 1 615(s), 1 496(m), 1 463(s), 1 436(s), 1 393(s), 1 345(s), 1 241(s), 902(m), 773(s), 735(vs)。

化合物 C31 的合成: 制备过程同 C1。195 mg (1.0 mmol) 9H-咪唑-3-甲醛, 43 mg (0.4 mmol) 对苯二胺, 166 mg 黄色固体, 产率 90%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.66(s, 2H); 8.80(s, 2H); 8.70(s, 2H); 8.23(d, 2H, $J=7.6$ Hz); 8.07(dd, 2H, $J=8.4, 1.4$ Hz); 7.61(d, 2H, $J=8.4$ Hz); 7.56(d, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.45(t, 2H, $J=8.0$ Hz); 7.40(s, 4H); 7.24(t, 2H, $J=7.6$ Hz)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 160.24, 149.41, 141.73, 140.23, 127.41, 126.13, 126.04, 122.55, 122.44, 122.04, 121.86, 120.44, 119.34, 111.36, 111.27。HRMS (EI), $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_4$, m/z : 462.184 4

(462.184 6) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 400(vs), 1 603(s), 1 576(m), 1 498(s), 1 473(s), 1 463(s), 1 443(m), 1 336(s), 1 247(vs), 835(vs), 748(vs), 730(vs)。

化合物 C32 的合成: 制备过程同 C1。195 mg (1.0 mmol) 9H-咪唑-3-甲醛, 54 mg (0.4 mmol) 1,4-苯二甲胺, 184 mg 米白色固体, 产率 94%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 11.56(s, 2H); 8.58(s, 2H); 8.50(s, 2H); 8.18(d, 2H, $J=7.6$ Hz); 7.90(d, 2H, $J=8.4$ Hz); 7.55(dd, 4H, $J=8.4, 4.4$ Hz); 7.43(t, 2H, $J=7.6$ Hz); 7.36(s, 4H); 7.20(t, 2H, $J=7.2$ Hz); 4.78(s, 4H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 100 MHz), δ : 162.02, 141.29, 140.17, 138.46, 127.99, 127.25, 125.96, 125.38, 122.44, 122.42, 121.01, 120.39, 119.10, 111.23, 111.07, 63.83。HRMS (EI), $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4$, m/z : 490.215 7 (490.215 9) $[\text{M}]^+$ 。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 403(vs), 3 055(w), 2 928(w), 2 863(m), 1 639(s), 1 625(s), 1 604(s), 1 493(m), 1 479(s), 1 464(m), 1 331(s), 1 247(vs), 827(vs), 746(s), 727(vs)。

1.2.2 测试方法

紫外吸收光谱: 准确称取所得化合物移入 10 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷定容, 配制成浓度 1×10^{-4} mol/L 的储备溶液。分别移取 1 mL 上述溶液于 10 mL 容量瓶中, 烘干, 用 DMSO 定容得 1×10^{-5} mol/L 的测试溶液, 室温条件下测试其紫外吸收光谱。

荧光发射光谱: 分别移取 1 mL 浓度为 1×10^{-4} mol/L 的上述储备溶液于 10 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷定容得 1×10^{-5} mol/L 储备溶液。再移取 1 mL 浓度为 1×10^{-5} mol/L 储备溶液于 10 mL 容量瓶中, 烘干, 用 DMSO 定容, 得到 1×10^{-6} mol/L 的测试溶液, 室温条件下测试其荧光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 咪唑席夫碱化合物的合成研究

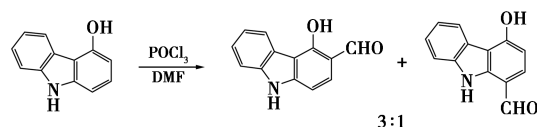


图 1 4-羟基-9H-咪唑羰基化反应

Fig.1 Carbonylation reaction of 4-hydroxy-9H-carbazole

席夫碱主要是由胺类化合物和活性羰基发生缩合获得。因而在咪唑上引入活性羰基是制备咪唑席夫碱化合物最为关键的一步。本文参照 Bhosale 等^[16]方法合成 4-羟基-3-咪唑甲醛,以乙醇为溶剂,对甲苯磺酸为催化剂,室温条件下邻甲酰化产物与一系列胺类化合物发生缩合制备 4-羟基咪唑-3-亚胺。

本文参照 Chen 等^[17]的方法,以 3-溴咪唑为原料制备了咪唑-3-甲醛,温度 -20°C 时候产率

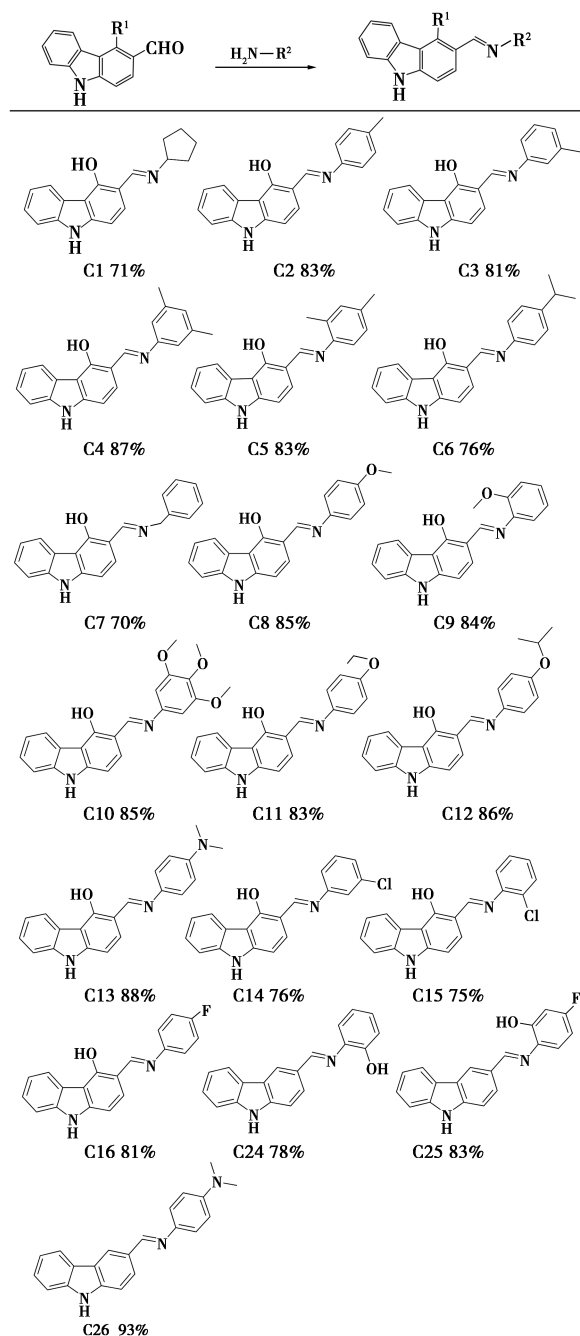


图 2 单咪唑席夫碱化合物的合成

Fig.2 Synthesis of mono carbazole Schiff base compounds

61%。继续与一系列胺类化合物进行缩合制备了不含羟基的咪唑席夫碱化合物作为参照。本文合成的单咪唑基新化合物以及产率见图 2。所有化合物均经过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HRMS 进行了表征,确认了结构。

19 个咪唑席夫碱衍生物的产率良好,分离产率普遍在 75% 以上。采用类似方法合成双咪唑基席夫碱化合物,见图 3。13 个双咪唑席夫碱化合物分离产率普遍在 85% 以上。所有化合物都通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HRMS、IR 的表征手段确认了其结构。本文实验结果表明,咪唑 N 不封端同样可以进行芳香环上亲核取代反应;以乙醇作为溶剂,在对甲苯磺酸催化下,与一系列的 RNH_2 化合物进行缩合反应得到单咪唑席夫碱化合物和双咪唑席夫碱化合物,产率均在 70% 以上。

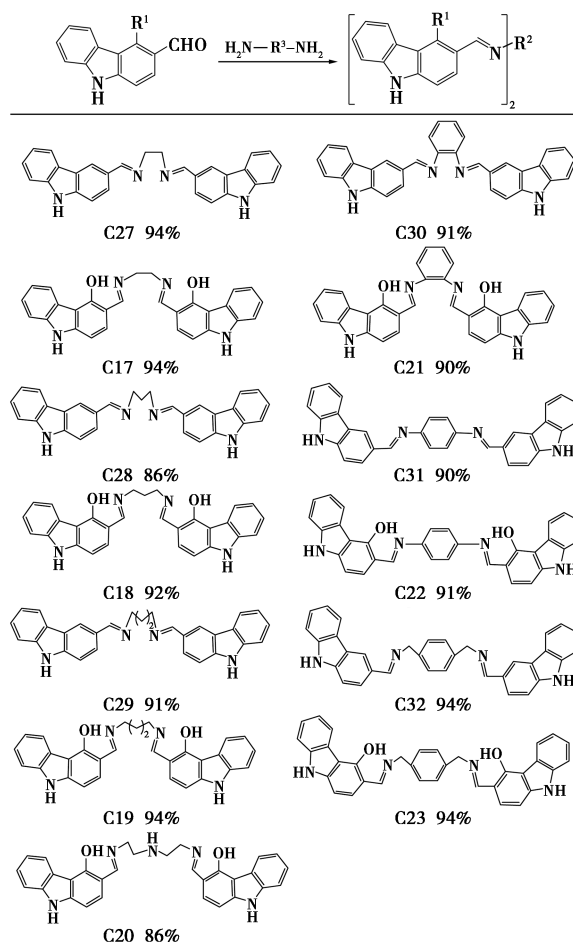


图 3 双咪唑席夫碱化合物的合成

Fig.3 Synthesis of Bicarbazole Schiff base compounds

2.2 咪唑席夫碱化合物的紫外-可见吸收与荧光发射

本文所合成的 19 个单咪唑席夫碱衍生物在紫外-可见光区都有明显吸收,部分化合物最大吸

收峰波长延伸到可见光区。以最强吸收波长激发后发射荧光, 荧光波长全部落在可见光区, 具体数值见表 1。

表 1 单咪唑席夫碱化合物最大吸收波长和最大发射波长

Tab.1 Abs $\lambda_{\max}$ and Emission $\lambda_{\max}$ of mono-carbazole Schiff-base derivatives

Compound	$\lambda_{\max}$	Abs/nm	$\lambda_{\max}$	Ex→Em/nm	Stokes Shift/nm
C1	404		334→404		70
C2	436		370→535		165
C3	434		368→544		176
C4	438		368→536		168
C5	438		370→537		167
C6	436		370→544		174
C7	404		404→459		55
C8	432		432→537		105
C9	444		376→543		167
C10	434		374→539		145
C11	430		370→538		168
C12	434		372→544		172
C13	400		400→553		153
C14	434		372→443		71
C15	392		370→553		183
C16	434		434→567		133
C24	348		348→539		191
C25	334		334→416		82
C26	382		382→431		49

实验结果表明,除了 C15, 化合物 C1~C16 的最大的吸收波长比相似骨架结构的无—OH 的化合物 C24~C26 发生了显著红移, 最大吸收波长移到可见光区域 ($\lambda_{\max}$ Abs>400 nm)。化合物 C7~C16 因其苯环上带有饱和杂原子基团使其最大吸收峰红移更为明显。相反, 化合物 C24~C26 中咪唑环上缺少—OH 基, 全部吸收波长均在紫外范围内, C26 的最大吸收波长仅能达到 382 nm。另一方面, 凡是分子中具备—O—H…N=结构片段的, 最大吸收波长都有显著红移, 如比较具有同样骨架结构的 C13 与 C26 (400 nm/382 nm) 以及 C16 与 C25 (434 nm/334 nm) 的最大吸收峰波长发现, 非常明显, —O—H…N=结构不仅增大了斯托克斯位移, (C13: 400 nm→553 nm, 斯托克斯位移 153 nm; C26: 382 nm→431 nm, 斯托克斯位移 49 nm), 而且分子的荧光发射强度也极大增强 (见图 4, 荧光强度从 10^5 增长到 10^6)。

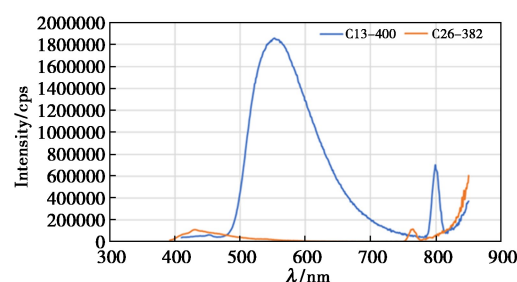


图 4 C13 与 C26 的荧光发射光谱

Fig.4 Fluorescence emission spectrum of C13 and C26

同时, C24 分子内虽然存在 IPT 效应, 最大吸收峰依然小于 350 nm。也就是说, 形成 N…H…O 动态平衡的 N 与 O 必须来自两个不同的芳香环才能有效导致红移, C24 分子内苯环上的分子内氢键对红移无效, 如 C24 最大吸收峰为 348 nm, 在 400 nm 以上几乎无吸收, 这表明位于苯环上的 IPT 作用没有导致吸收峰红移, 而 C2 在 400 nm 以上区域有强吸收 (图 5)。

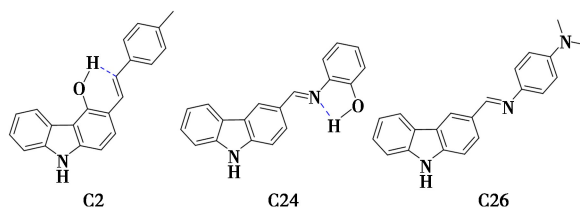


图 5 C2, C24 与 C26 的分子结构

Fig.5 Structure of C2, C24 and C26

这表明, 与 C2 相比, C24 中的—O—H…N=结构对化合物的吸收光谱红移作用还不如 C26 中的一NMe₂ 基团。这一结果证实了我们预想: 紫外-可见区域吸收的红移来自于咪唑环的—O—H…N=与—O…H—N=的流变, 导致咪唑环结构扩大, 而不是单纯的 IPT 效应。其原因正如 Xi 等^[12]揭示的那样, 咪唑基席夫碱分子上邻位—OH 上的质子处于流变中, 有—O—H 和=N—H 两种结构: H 处于—O—H…N=与—O…H—N=动态平衡中, 这实际上已经不是经典的氢键结构, 而是介于氢键和化学键之间, 相当于扩大了咪唑环结构 (见图 6), 由此缩小了分子的电子跃迁的能级差, 导致吸收峰红移。相比较于—O—H…N=与—O…H—N=流变, =N—R 结构中 R 所连接的基团影响比较小, 如 C1 和 C7, 分别为环戊基和苄基, 最大吸收波长为 404 nm, 都超过了 C24、C25、C26。=N—Ar 结构片段中苯环上的取代基电子性质和体积大小对最大吸收峰位置影响不大。



图 6 分子内质子转移

Fig.6 Intramolecular proton transfer

有必要指出, C9 吸收波长超过 C7 最大的原因可能是: 苯胺中邻位的 MeO—进一步稳定了上述平衡, 促进了在 O 与 N 两个原子间流变转移, 进一步降低了基态与激发态的能级差 ΔE , 吸收波长红移至 444 nm。

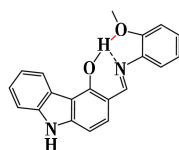


图 7 邻位甲氧基促进质子转移

Fig.7 Neighbor methoxy promotes proton transfer

与 C9 相反, 同样是邻位有取代基, C15 的 $\lambda_{\max}$ 比 C9 小的原因可能是由于构象旋转, —Cl 的体积较大, 破坏了 $=N-H-O$ 动态平衡 (图 8), 而当 —Cl 处于间位时 (C14), 由于没有位阻效应, 最长吸收峰波长为 424 nm。

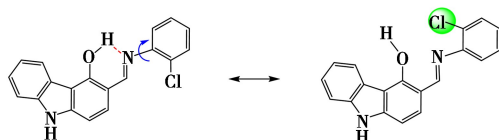


图 8 邻位基团破坏了质子转移

Fig.8 Neighbor groups hinder proton transfer

同样的现象在双咔唑席夫碱化合物中也有发现, 相应的几组化合物 (C27 vs C17; C28 vs C18; C29 vs C19; C30 vs C21; C31 vs C22; C32 vs C23;) 的紫外吸收和荧光发射数据见表 2。

表 2 双咔唑席夫碱化合物最大吸收波长和最大发射波长

Tab.2 Abs $\lambda_{\max}$ and Emission $\lambda_{\max}$ of bicarbazole Schiff-base derivatives

Compound	$\lambda_{\max}$	Abs/nm	$\lambda_{\max}$	Ex→Em/nm	Stokes Shift/nm
C27	286		286→396		110
C17	404		336→536		200
C28	284		284→396		112
C18	400		400→472		72
C29	284		284→398		114
C19	398		398→449		51

续表

Compound	$\lambda_{\max}$	Abs/nm	$\lambda_{\max}$	Ex→Em/nm	Stokes Shift/nm
C30	298		298→401		103
C21	444		444→545		101
C31	380		380→428		48
C22	406		406→563		157
C32	286		286→396		110
C23	406		406→539		133
C20	430		430→491		61

从表 2 可以发现, 凡是在咔唑环上形成 IPT 效应的化合物, 其最大吸收峰波长红移非常显著, 如 C27 的 $\lambda_{\max}$ 为 286 nm, 而具有 IPT 效应的 C17 则红移到 404 nm。当桥联基团由烷基 (C17、C18、C19 与 C27、C28、C29) 替换为苯环时, 最大吸收峰波长红移明显, 如把乙基 (如 C27) 置换为 1,4-对苯基时 (如 C30), $\lambda_{\max}$ 从 286 nm 红移到 298 nm, 而具备了 IPT 效应结构的化合物红移更大, 如 C17 为 404 nm, 而 C21 为 444 nm。

与单咔唑化合物相比, 双咔唑的荧光激发和发射都发生了红移, 如 C3 荧光激发和发射为 368 nm→544 nm, 而相同骨架结构的双咔唑的 C22 的荧光激发和发射为 406→563 nm, 我们把它归结于双咔唑之间的协同效应。进一步观察还可以发现, 同样的咔唑骨架结构, 当桥基为烷基时, 随着碳链的增长, 其吸收和发射光谱发生蓝移, 如 C17 最强吸收 $\lambda_{\max} = 404$ nm, 随着桥基碳链增加到 3 个时, C18 的吸收降到 400 nm, 继续增加碳链长度, C19 的 $\lambda_{\max} = 398$ nm, 这表明, 双咔唑环之间的协同作用与距离成反比。

3 结论

本文使用廉价原料, 通过常规方法高产率得到了一系列含有 IPT 效应的咔唑基席夫碱化合物, 对他们进行了表征, 确认了结构。研究结果表明, IPT 效应导致的非经典氢键扩大了咔唑环, 导致该类化合物吸收和荧光发射大幅度红移, 从而实现荧光激发和发射都在可见光区域, 为将来的进一步应用打下良好的基础。

参考文献:

- [1] TAN Y, ZHAO Z F, SHANG L, et al. Novel bipolar D- π -A type phenanthroimidazole/carbazole hybrid material for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes with NTSC CIEy and low efficiency roll-off[J]. J.

- Mater.*, 2017, **5**(45): 11 901-11 909.
- [2] JIA Y, ZHANG Y, FAN S, et al. A novel bipolar carbazole/phenanthroimidazole derivative for high efficiency nondoped deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2019, **64**: 259-265.
- [3] 娄敬丽, 黎刚刚, 王志明, 等. 紫外/深蓝 OLED 发光材料研究进展 [J]. 发光学报, 2023, **44**(1): 37-60.
- [4] NAIK P, ELMORSY M R, SU R, et al. New carbazole based metal-free organic dyes with D- π -A- π -A architecture for DSSCs: Synthesis, theoretical and cell performance studies [J]. *Sol. Energy*, 2017, **153**: 600-610.
- [5] NAIK P, ELMORSY M R, SU R, et al. Exploring the application of new carbazole based dyes as effective *p*-type photosensitizers in dye-sensitized solar cells [J]. *Sol. Energy*, 2017, **157**: 1 064-1 073.
- [6] HUANG J J, HUNG Y H, TING P L, et al. Orthogonally substituted benzimidazole-carbazole benzene as universal hosts for phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Organic Lett.*, 2016, **18**(4): 672-675.
- [7] 孙静, 樊志杰, 杜纪宽, 等. 一种 Y 型延迟荧光分子及其蓝光和绿光 OLED 应用 [J]. 发光学报, 2024, **45**(1): 78-85.
- [8] LI J, WANG L, ZHAO Z, et al. Two-coordinate copper (I)/NHC complexes: Dual emission properties and ultralong room-temperature phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**: 8 210-8 217.
- [9] 窦立薇, 高亚楠, 高宏, 等. 基于三苯胺的 D-A- π -A-D 型化合物的合成及光物理性能 [J]. 化学试剂, 2022, **44**(3): 415-421.
- [10] 李莉, 王欢欢. 基于呋唑的分子内电荷转移分子聚集体对 Ag^+ 的比率荧光检测 [J]. 分析实验室, 2023, **42**(2): 191-196.
- [11] ASSI A M, PATXI G, FRÉDÉRIC D, et al. Novel carbazole skeleton-based photoinitiators for LED polymerization and LED projector 3D printing [J]. *Molecules*, 2017, **22**(12): 2 143.
- [12] XI H, ZHANG Z, ZHANG W, et al. All-visible-light-activated dithienylethenes induced by intramolecular proton transfer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**: 18 467-18 474.
- [13] SUN J, ZHANG J, LIANG Q, et al. Charge-transfer excitation manipulation based on hydrogen bond for efficient white thermally activated delayed fluorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**(9): 1 908 568.
- [14] DEREKA B, YU Q, LEWIS N H C, et al. Crossover from hydrogen to chemical bonding [J]. *Science*, 2021, **371**: 160-164.
- [15] LIU B, LI J, ZENG W, et al. High-performance organic semiconducting polymers by a resonance-assisted hydrogen bonding approach [J]. *Chem. Mater.*, 2021, **33**(2): 580-588.
- [16] BHOSALE S M, GAWADE R L, PURANIK V G, et al. An efficient total synthesis of calothrixin B [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**(23): 2 894-2 896.
- [17] CHEN X, MIHALIC J, FAN P, et al. Discovery and characterization of a potent and selective antagonist of melanin-concentrating hormone receptor 2 [J]. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2012, **22**(1): 363-366.