

3-氨基-6-(2-(4-吡啶基)乙烯基)-9-丁基咔唑的合成及性质

张平^{a,b} 刘杰^a 黄建炎^a 杨家祥^{a*}(^a安徽大学化学化工学院 合肥 230039; ^b安徽科技学院化学系 凤阳 233100)

摘要 通过咔唑的烷基化、硝化、碘化、Heck 偶联反应、水合肼还原,设计合成了一种新型 D- π -A 结构的咔唑衍生物 3-氨基-6-(2-(4-吡啶基)乙烯基)-9-丁基咔唑(**L**)。化合物的结构通过红外、核磁氢谱、碳谱和质谱等技术手段的表征。通过测定在不同溶剂中的紫外、荧光、循环伏安和理论计算,初步研究了化合物 **L** 的光学、电化学性质和电子结构。研究表明,化合物 **L** 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱随着溶剂极性的增加发生不同程度的红移。

关键词 咔唑衍生物,结构表征,光学性质

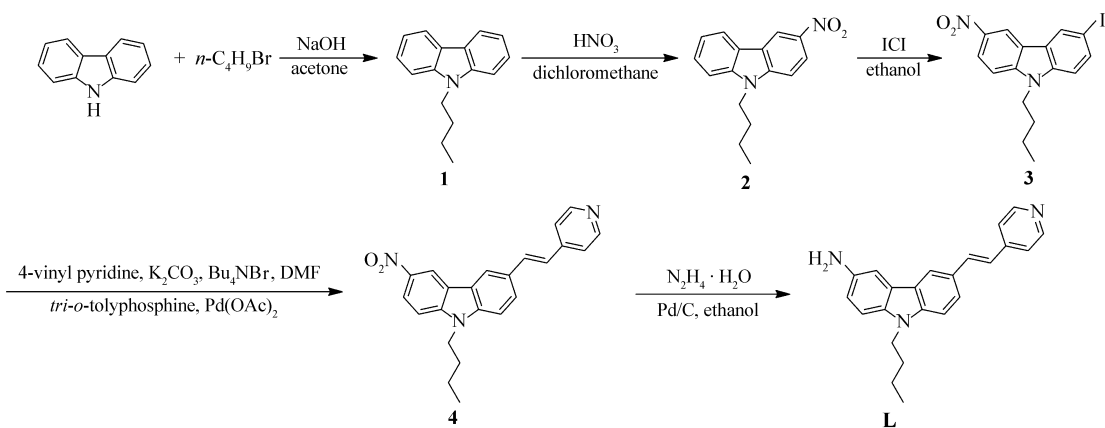
中图分类号:O621.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2014)10-1171-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30630

咔唑是一类很好的空穴导电分子,由于其特殊的刚性结构以及容易在其分子的 3、6、9 位进行功能化修饰,热稳定性高等优点^[1],在电致发光领域常被用作具有高稳定性的空穴传输材料^[2-3]。另外,咔唑衍生物良好的光学性质使得这类化合物在环境污染传感器领域内被广泛应用,例如, Kumar 等^[4]在 2012 年报道了两种咔唑衍生物对三硝基甲苯(TNT)具有良好的选择性识别;Feng 等^[5]设计合成的咔唑衍生物对 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 有特殊的响应,可以对水资源中金属离子的污染进行检测。因而新型咔唑衍生物的合成及其应用开发,成为近年来十分活跃的研究领域之一^[6-9]。本文作者以咔唑为原料,设计并合成了一种新型 D- π -A 结构的化合物 3-氨基-6-(2-(4-吡啶基)乙烯基)-9-丁基咔唑(**L**)。咔唑 9 位引入正丁基有效增加其脂溶性,在 π 共轭的咔唑的 3、6 位分别引入给电子的氨基基团和吸电子的吡啶基团,有效的提高分子最高占有轨道(HOMO)和降低分子最低未占轨道(LUMO),从而使得这类构型的化合物的荧光发生明显的红移。此外,吡啶环上 N 原子与金属离子的易络合性使得吡啶修饰的咔唑衍生物可以有效的组装新型光功能性配合物。化合物 **L** 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route towards compound **L**

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

NEXUS 870 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Avance 400 MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);

2014-12-11 收稿,2014-04-02 修回,2014-05-09 接受

国家自然科学基金(61107014)、安徽省自然科学基金(1208085MB21)、安徽省教育厅自然科学基金(KJ2010B299)资助项目

通讯联系人:杨家祥,教授;Tel:0551-5108151; Fax:0551-5107342; E-mail:jxyang@ahu.edu.cn;研究方向:有机光电功能材料

UV-3600 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司);Hitachi F-2500 型荧光光谱仪(日本日立公司);CHI 660D 型电化学工作站(上海华辰有限公司);Agilent 1290-6130 型液相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);X-5 型显微熔点仪(北京泰克有限公司)。

咪唑、一氯化碘(国药集团化学试剂有限公司),4-乙烯吡啶(阿拉丁试剂有限公司),均为分析纯试剂,柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司),粒度为 45 ~ 75 μm 。有机溶剂在使用前均按常规方法纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 化合物 1 的合成 参考文献[10]方法,产率为 90.3%,熔点 57.7 ~ 58.8 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 化合物 2 的合成 在冰浴条件下,将 *N*-丁基咪唑 5.6 g(25 mmol)溶解在 50 mL 的二氯甲烷中,剧烈搅拌,将浓硝酸 2.2 mL(32 mmol)慢慢滴加入溶液中,继续搅拌,TLC 追踪反应,约 1 h 后反应完全,蒸出溶剂,冷至室温,用水充分洗涤,得黄绿色固体,产物用乙醇重结晶,真空干燥,得到黄色固体 5.8 g,产率 86.5%,熔点 98.4 ~ 99.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

FT-IR, σ/cm^{-1} : 1315, 1334, 1486, 1506, 1587, 2872, 2948; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 0.992(t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.39 ~ 1.48(m, 2H), 1.87 ~ 1.95(m, 2H), 4.38(t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.37(t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.43(d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.50(d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.593(t, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.19(d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.39 ~ 8.42(q, 1H), 8.19(d, $J=2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR(100 Hz, CDCl_3), δ : 13.817, 20.491, 30.987, 43.326, 108.206, 109.669, 117.279, 120.685, 120.936, 121.553, 122.451, 122.758, 127.325, 140.433, 141.562, 143.470; EI-MS: m/z : 268.8。

1.2.3 化合物 3 的合成 在 250 mL 的三口瓶中,加入 3-硝基-*N*-丁基咪唑 4.1 g(15 mmol), 30 mL 无水乙醇,加热使其溶解,慢慢滴加 ICl_2 2.5 g(15 mmol)和 10 mL 无水乙醇的混合液,加热回流,反应约 8 h,冷却至室温,抽滤,真空干燥,得产物 4.9 g,产率 83.1%,熔点 180.3 ~ 181.7 $^{\circ}\text{C}$ 。

FT-IR, σ/cm^{-1} : 612, 1322, 1470, 1509, 1588, 2867, 2950; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 0.98(t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.36 ~ 1.47(m, 2H), 1.85 ~ 1.91(m, 2H), 4.35(t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.28(s, 1H), 7.43(d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.83(d, $J=8.8$ Hz, 1H), 8.41(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.49(s, 1H), 8.98(s, 1H); ^{13}C NMR(100 Hz, CDCl_3), δ : 13.690, 20.489, 31.084, 43.210, 108.204, 109.679, 117.240, 120.706, 120.939, 121.540, 122.518, 122.819, 127.345, 140.556, 141.629, 143.495; EI-MS: m/z : 394.6。

1.2.4 化合物 4 的合成 在 50 mL 的三口烧瓶中,加入 3-硝基-6-碘-*N*-丁基咪唑 1.0 g(2.5 mmol), 碳酸钾 0.7 g(5 mmol), 四丁基溴化铵 1.6 g(5 mmol)和 *N,N*-二甲基乙酰胺 7 mL,加热回流 20 min。通入 N_2 气保护,加入邻甲三苯基膦 0.15 g(0.5 mmol), 醋酸钯 0.024 g(0.1 mmol)以及 4-乙烯基吡啶 2 mL,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌, TLC 追踪,反应 3 天 3 夜,冷却至室温,用二氯甲烷稀释水洗,分液,有机层用无水硫酸镁干燥,蒸出溶剂,残留物用(硅胶)柱色谱分离($V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=2:1$),得黄色固体 0.6 g,产率 65.2%,熔点 203.4 ~ 204.8 $^{\circ}\text{C}$ 。

FT-IR, σ/cm^{-1} : 1482, 1589, 1627, 2927, 2865, 3021; ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 1.00(t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.40 ~ 1.49(m, 2H), 1.89 ~ 1.96(m, 2H), 4.39(t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.14(d, $J=16.4$ Hz, 1H), 7.46(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.49(d, $J=6.0$ Hz, 2H), 7.51(d, $J=17.3$ Hz, 1H), 7.56(d, $J=16.4$ Hz, 1H), 7.81(d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.36(s, 1H), 8.43(d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.63(d, $J=5.2$ Hz, 2H), 9.08(d, $J=2.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR(100 Hz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 18.857, 24.884, 31.551, 35.861, 115.093, 115.936, 122.589, 125.044, 125.820, 126.743, 127.135, 127.883, 129.480, 132.377, 134.299, 138.631, 145.382, 146.786, 148.971, 149.830, 155.260; EI-MS: m/z : 371.7。

1.2.5 化合物 L 的合成 在 500 mL 三口烧瓶中,加入 3-硝基-6-(4-乙烯基吡啶)-*N*-丁基咪唑 1.8 g(5 mmol)和 200 mL 乙醇,加热溶解后,加入 Pd/C 催化剂 0.2 g,再缓慢滴加 7 mL 水合肼(85%), TLC 跟踪反应,反应完全,趁热抽滤,滤液浓缩,柱色谱分离($V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:1$),产物用乙酸乙酯重结晶,得暗红色固体 1.2 g,产率 70.6%,熔点 158.3 ~ 159.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

FT-IR, σ/cm^{-1} : 1492, 1558, 1626, 2926, 2953, 3023, 3349, 3405; ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 0.96(t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.35 ~ 1.45(m, 2H), 1.81 ~ 1.89(m, 2H), 3.33(s, 2H), 4.26(t, $J=7.2$ Hz,

2H), 6.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.51 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.58 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 Hz, DMSO- d_6), δ : 13.714, 19.766, 30.794, 42.047, 103.957, 109.268, 109.861, 115.346, 119.476, 120.403, 121.989, 122.050, 122.783, 124.246, 125.963, 133.573, 134.364, 140.538, 142.005, 145.068, 149.881; EI-MS: m/z : 342.4。

2 结果与讨论

2.1 化合物 L 的设计及合成

咔唑及其衍生物是一类重要的含氮杂环化合物,分子内具有较大的共轭体系、强的电子转移和结构易于修饰等特点,因此选择咔唑作为母体,通过烷基化、硝化、碘化、4-乙烯吡啶偶联、水合肼还原,合成了具有 D- π -A 结构的咔唑衍生物 3-氨基-6-(2-(4-吡啶基)乙烯基)-9-丁基咔唑(L)。吡啶通过双键的方式与咔唑相连,一方面增加了咔唑的平面共轭,另一方面吡啶环上具有含有孤对电子的氮原子可以作为重金属离子传感器的配位点。因为中间产物 4 在乙醇中的溶解度较小,所以使用大量的乙醇且超声将其溶解,以钯碳作为催化剂,水合肼作为还原剂将硝基在较为温和的条件下还原为氨基,产物后处理简单。同时,正丁烷的引入增加了化合物的溶解性。

2.2 化合物 L 的紫外可见吸收光谱

化合物 L 的紫外吸收光谱测试浓度为 1.0×10^{-5} mol/L,溶剂分别为:环己烷、甲苯、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷、DMF 和乙腈,测试结果见图 1A。从图中可以看出,化合物 L 在不同溶剂中的峰型基本保持一致:在 300 ~ 450 nm 范围内有两个主要的峰,一个在 325 nm 左右,另外一个在 370 nm 左右,它们的 ϵ_{max} 均大于 10000 L/(mol·cm),第一个吸收峰由氨基咔唑基团的 $n-\pi^*$ 跃迁产生,第二个吸收峰归属于化合物 L 分子内的电荷转移 (ICT) 产生^[11]。化合物 L 的紫外可见吸收光谱溶剂化效应不明显,但在极性参数较大的 DMF 中约 20 nm 的红移,这主要是由于分子激发后电荷分布发生变化,导致分子极性和偶极距的改变,在分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁中,其极性将较基态时增大,由于溶剂分子的偶极-偶极作

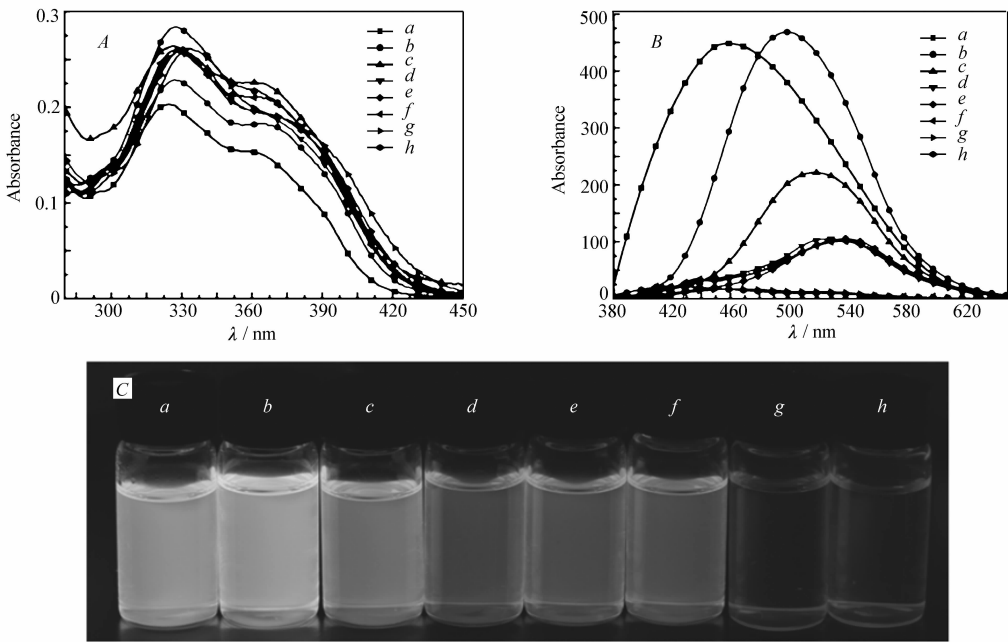


图1 化合物 L 在不同溶剂中的紫外吸收光谱(A)和发射光谱(B) ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L) 以及在紫外灯 (365 nm) 下拍摄的化合物 L 在不同溶剂中的照片(C)

Fig. 1 UV-Vis and FL spectra of compound L in different solvents($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L). Photographs of compound L taken under UV illumination(365 nm) in different solvents, from left to right: (a) cyclohexane, (b) toluene, (c) chloroform, (d) ethyl acetate, (e) tetrahydrofuran, (f) dichloromethane, (g) DMF and (h) acetonitrile

用,吸收光谱的吸收峰一般随溶剂极性增加而红移^[12]。

2.3 化合物 L 的荧光发射光谱

化合物 L 的荧光发射光谱测试浓度为 1.0×10^{-5} mol/L,溶剂分别为环己烷、甲苯、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷、DMF、乙腈,测试在室温下进行,测试结果如图 1B。如图 1C 所示,在紫外灯光下,化合物 L 在环己烷中呈现天蓝色荧光,在甲苯中中呈现青蓝色荧光,在氯仿中呈现灰绿色,在乙酸乙酯、四氢呋喃和二氯甲烷中则呈现出土黄色,而在极性更大的乙腈和 DMF 中发生荧光淬灭。化合物 L 在不同溶剂中的量子产率由公式 $\Phi_s = \frac{F_s}{F_r} \times \frac{A_r}{A_s} \times \frac{n_s^2}{n_r^2} \Phi_r$ 计算得出,式中, Φ_s 和 Φ_r 分别为样品和参比的荧光量子产率, A_s 和 A_r 分别为样品和参比的吸光度, n_s 和 n_r 分别为样品和参比分子溶液的折射率, F_s 和 F_r 分别为样品和参比分子的单光子荧光积分面积。从表 1 中可以看出,随着 Δf 值的增加,荧光强度迅速减弱,如在二氯甲烷中的荧光量子产率仅是在环己烷中的十分之一,并且有明显的红移,在极性参数更大的溶剂中如乙腈和 DMF 中荧光基本消失,这是由于随着溶剂极性的增加,使得溶剂与溶质分子之间的作用力增大,一方面激发态分子的能量降低比基态分子能量降低多,电子跃迁所需能量降低,从而使其发生红移,另一方面非辐射跃迁增加,从而导致了荧光强度减弱,甚至出现淬灭^[13]。

表 1 化合物 L 在不同溶剂中的光物理性质
Table 1 Optical transitions of compound L in different solvents

Solvent	Δf	λ_{ab}/nm	λ_{em}/nm	$1000\Delta\nu/cm^{-1}$	$\Phi_s/\%$
Cyclohexane	~0	366	454	5 295.9	18.4
Toluene	0.014	371	471	5 722.7	19.4
Chloroform	0.149	371	518	7 649.1	9.0
Ethyl acetate	0.201	372	537	8 259.7	4.9
Tetrahydrofuran	0.210	379	536	7 728.5	1.9
Dichloromethane	0.218	376	536	7 939.0	1.8
DMF	0.275	386	n. d.	N/A	~0
Acetonitril	0.396	385	n. d.	N/A	~0

Abbreviations: λ_{ab} = absorption maximum, λ_{em} = emission maximum [measured by exciting the solutions(concentration = 10 μ mol/L) at their absorption maxima.], Φ_r = fluorescence quantum yield [quinine sulfate as standard(Φ_r = 54.6% , 0.05 mol/L sulfuric acid)], and n. d. = not detectable(signal is too weak to be accurately determined).

从表 1 可以看到,化合物 L 显示出正的溶剂生色,随着极性参数 Δf 的逐渐增大即溶剂的极性的增强,荧光发射峰在发生红移并且荧光量子产率在逐渐减小。这种溶剂对荧光发射性质的影响可以通过极性参数 (Δf) 和斯托克斯位移 ($\Delta\nu$) 关系进行进一步解释说明,下面列出 Lippert-Mataga 方程:

$$\Delta\nu \equiv \nu_{ab} - \nu_{em} = \frac{2\Delta f}{hca^3}(\mu_e - \mu_g) + \text{constant} \quad (1)$$

$$\Delta f = f(\epsilon) - (n^2) \approx \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

式中, h 为 Planck 常数, c 为光速, a 为 Onsager 半径, μ_e 为基态偶极常数, μ_g 为激发态偶极常数, ϵ 为介电常数, n 为溶剂折光率。将化合物 L 在不同溶剂(正己烷、甲苯、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷、DMF 和乙腈)中的 $\Delta\nu$ - Δf 进行拟合。从化合物 L 的 $\Delta\nu$ - Δf 关系曲线可见(图 2),拟合直线的斜率(slop)为 12253,化合物 L 在溶剂中的发射波长发生明显的红移现象,显示出了极强的溶剂生色效应^[14]。

2.4 化合物 L 的理论计算

为了更好的解释化合物 L 的光物理性质,采用 Gaussian 09 程序中对化合物 L 的电子结构进行了理

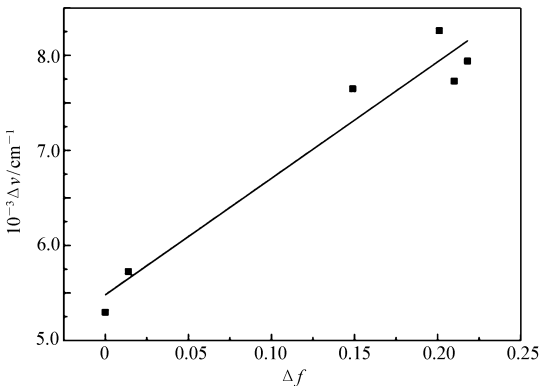


图 2 化合物 L 的斯托克斯位移 ($\Delta\nu$) 以及相对应的溶剂极性参数 Δf
Fig. 1 Plot of Stokes shift ($\Delta\nu$) of compound L versus Δf of their solutions

论计算。计算基于密度泛函理论 (DFT)^[15-16], 采用 B3LYP/6-31G(d) 方法对化合物的基态几何构型进行优化。计算得到化合物 **L** 的优化几何构型、电子云分布和前线轨道能量, 如图 3 所示。

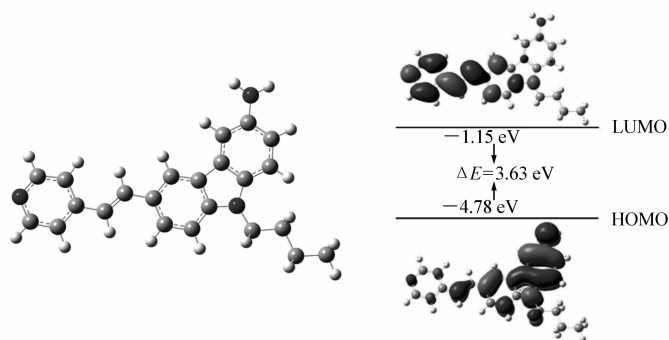


图 3 化合物 **L** 的优化结构、HOMO 和 LUMO 的能级、能带和电子云分布

Fig. 3 Energy levels of HOMO and LUMO, energy gaps, and cloud distributions of compound **L**

HOMO 和 LUMO 轨道电子云分布在分子的不同部分, HOMO 轨道的电子云主要分布在供电子的氨基咔唑部分, 而 LUMO 轨道的电子云主要分布在吸电子的吡啶环上, 表明存在分子内电荷转移 (ICT), 这很好证明和解释化合物 **L** 的荧光随着溶剂的极性参数的增大, 发生红移并荧光淬灭。通过 TD-DFT 理论计算得到的化合物 **L** 在四氢呋喃中紫外吸收为 325 nm, 与实验值 323 nm 相符。

2.5 化合物 **L** 的电化学性质

化合物 **L** 循环伏安的测试条件为^[17]: 铂电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝为辅助电极, 高氯酸四丁基铵 (TBAP) 为支持电解质 (浓度为 0.1 mol/L), 扫描电压范围为 0 ~ 2.0 V, 扫描速度为 50 mV/s。测试所用溶剂为 DMF, 浓度为 1 mmol/L, 图 4 为化合物 **L** 的循环伏安曲线。由图 4 可知, 化合物 **L** 的氧化势的起波电位 0.11 eV。根据公式: $\text{HOMO} = -(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 0.20) \text{ eV} - 4.50 \text{ eV}$, 可直接计算得 HOMO 能级为 -4.81 eV, 与理论计算值 -4.79 eV 相符。

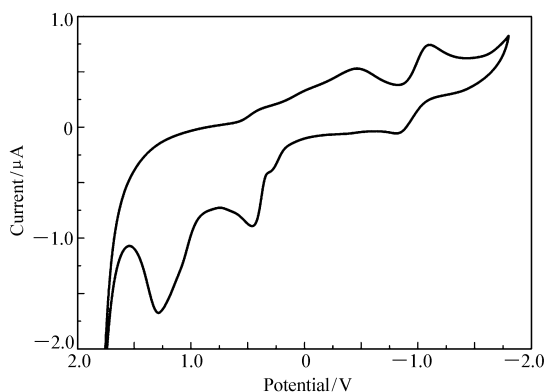


图 4 化合物 **L** 的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry of compound **L**

3 结 论

以咔唑为母体合成了一种 D- π -A 结构的新型咔唑衍生物 3-氨基-6-(2-(4-吡啶基)乙烯基)-9-丁基咔唑 (**L**), 通过红外、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、质谱等技术手段对其结构进行了表征。采用紫外光谱、荧光光谱、循环伏安测试和 DFT 理论计算研究了化合物的光学、电化学性质和电子结构, 为新型的 D- π -A 构型咔唑衍生物的合成及光学性质研究提供了有益参考。

参 考 文 献

- [1] Kuwabara Y, Ogawa H, Inada H, *et al.* Thermally Stable Multilayered Organic Electroluminescent Devices Using Novel Starburst Molecules, 4,4',4''-tri(*N*-Carbazolyl) triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-tris(3-Methylphenyl-phe nylamino) triphenylamine (*m*-MTDATA), as Hole-transport Materials[J]. *Adv Mater*, 1994, **6**(9): 677-679.
- [2] Hoegl H. On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants[J]. *Phys Chem*, 1965, **69**: 755-766.
- [3] BO Dongsheng, REN Aimin, FENG Jikang, *et al.* Theoretical Studies on Ground State and Excited State of Poly(3,9-carbazole)[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2007, **28**(5): 955-959 (in Chinese).
- [4] Li J Y, Li Q, Liu D. Novel Thieno-[3,4-b]-Pyrazines Cored Dendrimers with Carbazole Dendrons: Design, Synthesis,

薄冬生, 任爱民, 封继康, 等. 咔唑聚合物基态和激发态性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, **28**(5): 955-959.

- and Application in Solution-Processed Red Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2011, **3**(6): 2099-2107.
- [5] Blouin N, Leclerc M. Poly(2,7-carbazole): Structure-Property Relationships[J]. *Acc Chem Rev*, 2008, **41**(9): 1110-1119.
- [6] Lee C C, Leung M K, Lee P Y, *et al.* Synthesis and Properties of Oxygen-Linked *N*-Phenylcarbazole Dendrimers[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(2): 751-765.
- [7] Chaskar A, Chen H F, Wong K T. Bipolar Host Materials: A Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(34): 3876-3895.
- [8] Kumar M, Vij V and Bhalla V, *et al.* Vapor-Phase Detection of Trinitrotoluene by AIEE-Active Hetero-oligophenylene-Based Carbazole Derivatives[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(33): 12417-12421.
- [9] Feng X Y, Tian P Z, Xu Z, *et al.* Fluorescence-Enhanced Chemosensor for Metal Cation Detection Based on Pyridine and Carbazole[J]. *J Org Chem*, 2013, **78**(22): 11318-11325.
- [10] Yang J X, Tao X T, Yuan C X, *et al.* A Facile Synthesis and Properties of Multicarbazole Molecules Containing Multiple Vinylene Bridges[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(10): 3278-3279.
- [11] FAN Meigong, YAO Jiannian, TONG Zhenhe, *et al.* The Science of Molecular Photochemistry and Optical Function Materials [M]. Beijing: Science Press, 2009: 23-26 (in Chinese).
樊美公, 姚建年, 佟振合, 等. 分子光化学与光功能材料科学[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 23-26.
- [12] YIN Jianhui, GAN Xiaoping, GENG Wenqian, *et al.* Synthesis of a Novel Triazolyl Carbazole Derivative and Its Optical Properties[J]. *Chinese J Synth Chem*, 2009, **17**(3): 330-333 (in Chinese).
尹建慧, 甘小平, 耿文倩, 等. 新型三唑基咔唑衍生物的合成及其光学性质[J]. 合成化学, 2009, **17**(3): 330-333.
- [13] Shen X Y, Wang Y J, Zhao E G, *et al.* Effects of Substitution with Donor-Acceptor Groups on the Properties of Tetraphenylethene Trimer: Aggregation-Induced Emission, Solvatochromism, and Mechanochromism[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(14): 7334-7347.
- [14] Becke A D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, **98**: 5648-5652.
- [15] Becke A D. Density-functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior[J]. *Phys Rev A*, 1988, **38**(6): 3098-3100.
- [16] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle Salvetti Correlation-energy Formula into a Functional of the Electron Density[J]. *Phys Rev B*, 1988, **37**(2): 785-789.
- [17] Zuo J L, Yang J X, Wang F Z, *et al.* 2,6-Diphenylpyridine-Based Organic Emitter for Electroluminescent Device[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2008, **199**(2): 322-329.

Synthesis and Properties of 3-Amino-9-butyl-6-(2-(pyridin-4-yl) vinyl)-carbazole

ZHANG Ping^{a,b}, LIU Jie^a, HUANG Jianyan^a, YANG Jiaxiang^{a*}

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039; China;

^bDepartment of Chemistry, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100; China)

Abstract A novel donor- π -acceptor (D- π -A) type carbazole derivative (**L**) was designed and synthesized through alkylation, nitration, iodination, Heck cross-coupling reaction and hydrazine hydrate reduction reaction of carbazole. Compound **L** was characterized by FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS. The optical, electrochemical properties and electronic cloud distribution of compound **L** were preliminarily studied by means of UV-Vis absorption spectra, fluorescent emission spectra, cyclic voltammogram and theoretical calculation. The results revealed that UV-Vis absorption and fluorescence spectra of compound **L** red-shifted with the increasing solvent polarity.

Keywords carbazole derivative, structural characterization, optical properties

Received 2014-12-11; Revised 2014-04-02; Accepted 2014-05-09

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61107014), the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 1208085MB21), the Natural Science Foundation of Anhui Provincial Education Department (No. KJ2010B299)

Corresponding author: YANG Jiaxiang, professor; Tel: 0551-5108151; Fax: 0551-5107342; E-mail: jxyang@ahu.edu.cn; Research interests: optical functional materials