

具有 C_{2v} 对称性二苯并噻吩衍生物的合成及光学特性

林玉福¹ 陈卫强² 段宣明^{2*}

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要: 以二苯并噻吩为原料合成了中间体 2,8-二溴二苯并噻吩和 2,8-二甲酰基二苯并噻吩, 并从这两种化合物出发, 分别利用 Heck 反应和 Wittig 反应合成了具有 C_{2v} 对称性的一系列二苯并噻吩衍生物。用核磁共振、红外、质谱等光谱手段表征了新化合物的结构, 对这些化合物的光物理特性进行了评价。结果表明: 2,8-二[2-(吡啶-4-基)乙烯基]二苯并噻吩(I) 的紫外吸收峰随着溶剂极性的增加而出现蓝移现象, 而其他化合物的紫外吸收峰随溶剂极性增加往长波方向移动; 化合物 I 具有较低的荧光量子效率; 用 750 ~ 920 nm 的飞秒激光激发时化合物 I 的溶液表现出明显的双光子吸收特性。

关键词: 二苯并噻吩衍生物; C_{2v} 对称性; 光物理特性

中图分类号: O621.3

引言

二苯并噻吩是一种具有芳香性的良好的电子给体, 容易形成 D⁺-D 或 A⁻-A 体系。连有共轭双键的二苯并噻吩衍生物, 由于提高了电子转移效率形成了较大的共轭体系, 在三维双光子显微镜术/成像、双光子限幅^[1]及静电印刷^[2]等领域具有广泛的应用前景。区域异构的二苯并噻吩三聚体, 具有良好的流动性和可塑性, 在有机场效应晶体管 and 光电二极管方面具有应用潜力^[3]; 无定形二芳香胺二苯并噻吩在填充金属、金属氧化物和金属盐后, 可用于制备蓝色电致发光二极管^[4]; 二苯并噻吩容易修饰成亚砷和砷类衍生物, 可加工形成单层膜和多层膜, 用于制备载波器^[5]和光致二极管^[6]。另外, 二苯并噻吩衍生物在光致发光和闪光光解性能探索^[7]; 生物诱导有机体突变研究^[8]; 荧光驰豫时间标定、测定蛋白质抗体和抗原的免疫反应^[9]方面得到了广泛的研究。

二苯并噻吩的交叉聚合物由于具有高电子密度和良好的刚性结构, 在热稳定材料、液晶材料和电子材料方面具有良好的发展前景^[10]。另外, -共轭的二苯并噻吩聚合物热稳定性高, 其紫外吸收光谱在

氯仿溶液中发生较大红移, 是制备光电发光二极管的良好材料之一^[11]。

本文以二苯并噻吩为原料合成了 2,8-二溴二苯并噻吩, 探索了 2,8-二甲酰基二苯并噻吩的合成方法, 并从这两种化合物出发, 分别利用 Heck 反应和 Wittig 反应合成了具有 C_{2v} 对称性的一系列二苯并噻吩衍生物。对新化合物进行了核磁共振、红外和质谱等表征, 并进一步对这些新化合物光物理特性进行了评价。

1 实验部分

1.1 原料、仪器

氯化苄、4-溴溴化苄、液溴、盐酸、硫酸、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、三苯基磷、二苯甲酮、氢化钠、氢化钙、金属钠/镁以及常用溶剂均为北京化学试剂公司分析纯试剂; 醋酸钨, 陕西开达化工有限公司; 二苯并噻吩, 日本东京化成试剂公司; 二水合喹宁硫酸盐、4-乙烯基吡啶和三(2-甲基苯基)膦均为百灵威化学技术公司试剂; 无水乙醚、无水四氢呋喃和 1,4-二氧六环在氮气保护下经金属钠回流, 二苯甲酮指示显深蓝色后, 蒸馏收集; 三乙胺和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 在氮气下经氢化钙回流处理, 其中 DMF 减压蒸馏收集; 其余溶剂均未做进一步纯化处理。

X4 数字显微熔点测定仪, 北京福凯科技有限公司; Varian-300/Bruker-400 型核磁共振波谱仪; 日立 UV-2550 紫外-可见分光光度计; 日立 F-4500 荧

收稿日期: 2006-10-30

第一作者: 男, 1975 年生, 硕士生

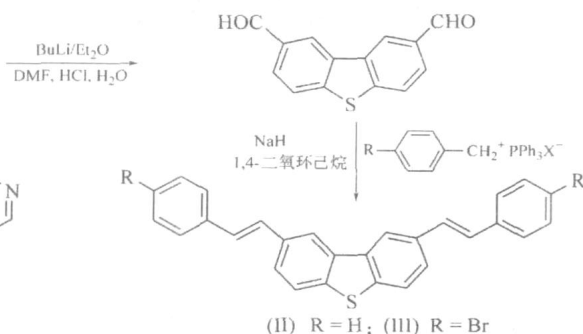
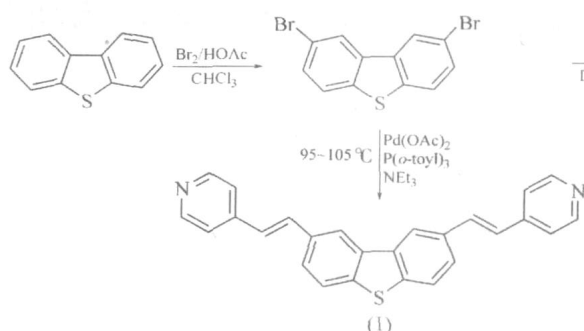
*通讯联系人

E-mail: xmduan@mail.ipc.ac.cn

光分光光度计;惠普 HP5971A 质谱仪;Ti-Sapphire (Tsunami) 钛宝石飞秒激光器。

1.2 合成

二苯并噻吩衍生物的合成路线如下



1.2.1 2,8-二溴二苯并噻吩的合成^[12-13] 常温下, 0.552 g (3.0 mmol) 二苯并噻吩完全溶于 20 mL 氯仿中形成饱和溶液。向溶液缓慢滴加溶有 0.96 g (6.0 mmol) 溴的 10 mL 冰醋酸溶液, 滴加完毕后继续反应 2 h, 再加热回流 4 h, 瓶底有白色固体析出。蒸馏除去部分溶剂, 冷却、过滤, 得白色粉末。粗产品用无水乙醇重结晶, 得到白色固体 (0.782 g, 产率 76.2%)。熔点: 228 ~ 231 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ): 8.24 (s, 2H), 7.71 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.58 (d, 2H, J = 8.3 Hz)。

1.2.2 2,8-二甲酰基二苯并噻吩的合成^[14-15] 在氮气保护下, 1.026 g (3.0 mmol) 2,8-二溴二苯并噻吩加入 40 mL 无水乙醚中, 搅拌, 冰/氯化钙浴冷却 30 min, 使溶液温度降至 -15 °C, 缓慢滴加 3.2 mL (8.0 mmol) 2.5 mol/L 的正丁基锂的正己烷溶液。滴加完毕后, 继续反应 30 min, 温度升至室温后, 再搅拌 4 h。然后用冰水浴冷却 30 min, 向反应物体系缓慢滴加 1.2 mL (15.6 mmol) 无水 DMF, 再常温搅拌 8 h。反应体系用冰水浴冷却后, 滴加稀盐酸, 生成淡黄色沉淀, 过滤, 干燥得淡黄色固体。粗产品用氯仿重结晶, 得到淡黄色固体粉末 (0.604 g, 产率 84.7%)。熔点: 229 ~ 234 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 10.20 (s, 2H, CHO), 8.75 (s, 2H), 8.04 (s, 4H)。

1.2.3 2,8-二[2-(吡啶-4-基)乙烯基]二苯并噻吩 (I) 的合成 (Heck 反应)^[16-17] 无水无氧条件下, 将 2.072 g (6.0 mmol) 2,8-二溴二苯并噻吩、0.213 g (0.68 mmol) 三(2-甲苯基)膦和 0.061 g (0.23 mmol) 醋酸钯加入 100 mL 三颈瓶中, 再加入 50 mL 无水三乙胺, 用氮气鼓泡 20 min, 再加入 2.0 mL (18.7 mmol) 4-乙烯基吡啶, 继续鼓泡 20 min, 油浴加热至 95 ~ 105 °C, 反应 36 h。冷却至室温后滤出

固体, 固体用四氢呋喃多次洗涤。蒸馏除去溶剂, 柱色谱分离 (石油醚/乙酸乙酯, $V_{\text{醚}}:V_{\text{酯}} = 3:1$), 再用二氯甲烷重结晶, 得到淡黄色粉末 (1.12 g, 产率: 48%)。熔点: 171 ~ 173 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ): 8.61 (d, 4H, J = 5.6 Hz), 8.34 (s, 2H), 7.87 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.70 (d, 2H, J = 7.7 Hz), 7.47 (d, 2H, J = 16.2 Hz), 7.43 (d, 2H, J = 5.6 Hz), 7.154 (d, 2H, J = 16.2 Hz); MS ($C_{26}H_{18}N_2S$, m/z): 390 (100%, M^+); HRMS ($C_{26}H_{18}N_2S$): 计算值 390.11907; 测量值 390.11896 (-0.3×10^{-6}); IR (KBr, cm^{-1}): 3022, 2935, 1589, 1494, 1394, 1084, 976, 852, 810, 562。

1.2.4 2,8-二苯乙炔基二苯并噻吩和 2,8-二[2-(4-溴苯基)乙烯基]二苯并噻吩的合成 (Wittig 反应)^[18-19]

(1) 2,8-二苯乙炔基二苯并噻吩 ()

无水无氧条件下, 1.552 g (4.0 mmol) 苄基三苯基氯化磷盐和 0.480 g (20 mmol) 氢氧化钠加入到装有 20 mL 无水 1,4-二氧六环的三颈瓶中, 搅拌 30 min, 再加入 0.480 g (2.0 mmol) 2,8-二甲酰基二苯并噻吩, 回流 24 h, 将反应物倒入热水中, 析出大量白色固体, 过滤, 固体用无水乙醇洗涤 3 次, 干燥。固体用氯仿重结晶, 得白色粉末 (0.62 g, 产率: 80%)。熔点: 167 ~ 168 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ): 8.31 (s, 2H), 7.83 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.66 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.61 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 7.41 (m, 4H); 7.28 (m, 6H); MS ($C_{28}H_{20}S$, m/z): 388 (100%, M^+); IR (KBr, cm^{-1}): 3025, 1632, 1496, 1083, 964, 755, 691, 560。

(2) 2,8-二[2-(4-溴苯基)乙烯基]二苯并噻吩 ()

无水无氧条件下,将 1.846 g (4.0 mmol) (4-溴苯甲基)三苯基溴化磷盐和 0.48 g (20 mmol) 氢化钠先后加入到装有 30 mL 无水 1,4-二氧六环的三颈瓶中,搅拌 30 min 后,再加入 0.48 g (2.0 mmol) 2,8-二甲酰基二苯并噻吩,回流 24 h,将反应物倒入热水中,过滤出固体,固体用无水乙醇洗涤 3 次,再用氯仿重结晶得淡黄色固体 (0.778 g, 产率 71%)。熔点: 235 ~ 237 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 8.29 (s, 2H), 7.84 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz), 7.66 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz), 7.52 (d, 4H, $J = 8.3$ Hz), 7.44 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.30 (d, 2H, $J = 15.8$ Hz), 7.21 (d, 2H, $J = 15.8$ Hz); MS ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{S}$, m/z): 546 (100%, M^+), 466 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$), 386 ($[\text{M}-2\text{Br}]^+$); IR (KBr, cm^{-1}): 3014, 1485, 1394, 1071, 1009, 951, 876, 553。

2 结果与讨论

2.1 合成中间产物探讨

2.1.1 2,8-二溴二苯并噻吩 2,8-二溴二苯并噻吩的合成方法很多,溴化试剂主要是 N -溴代丁二酰亚胺(NBS)和液溴。实验中发现:二苯并噻吩和 2,8-二溴二苯并噻吩用石油醚或正己烷展开的 R_f 值相同,在可见光下薄层色谱均无色,用紫外光照射后均显蓝色,难以区分,给实验进程判断带来不便。本文利用反应物与产物溶解性差异对实验进行改进:将液溴溶于冰醋酸,缓慢滴入二苯并噻吩的氯仿饱和溶液中,搅拌,当有大量固体析出后,表明反应结束。

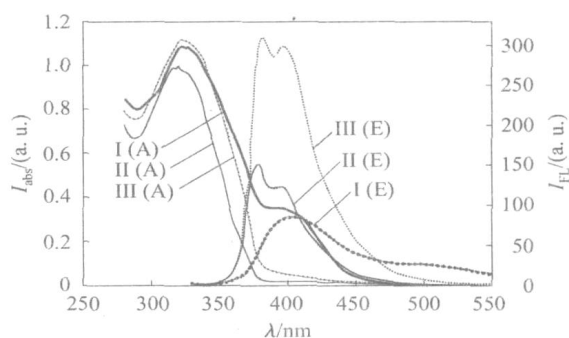
2.1.2 2,8-二甲酰基二苯并噻吩 2,8-二甲酰基二苯并噻吩的合成研究文献少,本文对其合成方法进行了探索。首先,三氯氧磷甲酰化法:冰水浴冷却下,向无水 N,N -二甲基甲酰胺缓慢滴加三氯氧磷制成甲酰化试剂,恢复室温后,加入二苯并噻吩的 1,2-二氯乙烷溶液,回流,经 NaOH 溶液水解,未检测到产物 2,8-二甲酰基二苯并噻吩。其次,格氏试剂交换法:冰浴冷却下,向 2,8-二溴二苯并噻吩的无水乙醚悬浊液中滴加乙基格氏试剂,再滴加无水 DMF,经稀盐酸水解未检测到产物。再次,直接形成格氏试剂法:2,8-二溴二苯并噻吩与 Mg 在无水四氢呋喃与 N,N,N',N' -四乙基乙二胺溶液中加热回流,冷却后,滴加无水 DMF,经稀盐酸水解,经检测,副产物多,分离、提纯困难,产率低。最后,正丁基锂法:低温下(冰氯化钙浴 - 15 °C),向 2,8-二

溴二苯并噻吩的乙醚悬浊液中缓慢滴加正丁基锂的正己烷溶液(正丁基锂的用量过量 15% ~ 25%),控制滴加速度,待反应液恢复至室温后,再搅拌 4 h,冰水浴冷却后,滴加无水 DMF,反应 8 h,经稀盐酸水解,制得了产品,并且分离方便,产物纯,产率高。

文献中涉及的丁基锂反应通常在丙酮/液氮浴冷却下反应或未注明具体条件,这给实验操作带来不便。按本文的方法改进后,实验操作相对简单,容易控制。

2.2 产物的光学特性

2.2.1 紫外与荧光光谱 化合物 ~ 在二氯甲烷中的吸收光谱和发射光谱如图 1 所示。图 2 是化合物 ~ 在不同溶剂中紫外吸收与荧光发射随波长的变化图。化合物的荧光量子效率是以喹宁硫酸盐的 0.05 mol/L 硫酸溶液为参比($\Phi = 0.55$)进行计算得到^[20],化合物 ~ 的光物理特性数据总结在表 1 中。



A—吸收光谱, E—发射光谱

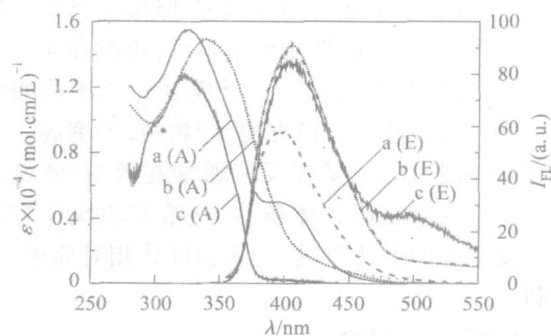
激发波长: —340 nm; —325 nm; —330 nm

图 1 化合物 ~ 在二氯甲烷中的吸收光谱与荧光发射光谱

Fig. 1 Absorption and fluorescence emission spectra of compounds ~ in CH_2Cl_2

氯仿、二氯甲烷和四氢呋喃对应的溶剂极性经验参数 $\text{ET}(30)$ 的值分别为 39.1、41.1 和 134.2,其极性逐渐增大。如表 1 光谱数据所示,随着溶剂极性增强,化合物 和 的紫外吸收峰往长波方向移动;而化合物 I 的紫外吸收峰则发生蓝移,同时其荧光发射峰也出现蓝移。这是因为化合物 ~ 分子中吡啶环具有较强的拉电子效应,与二苯并噻吩环之间有分子内的电荷转移,因此其吸收与发射光谱表现异常。在 400 nm 附近出现中等强度的吸收峰和在 500 nm 附近出现中等强度的发射峰,是因为化合物 ~ 分子与溶剂二氯甲烷分子之间可能形成的弱电荷

转移所致。



A—吸收光谱; E—发射光谱; 激发波长 340 nm; a— 1.8×10^{-5} mol/L; b— 2.1×10^{-5} mol/L; c— 5.0×10^{-5} mol/L

图2 化合物 1 在 THF(a)、CHCl₃(b) 和 CH₂Cl₂(c) 中的紫外吸收与荧光光谱图

Fig. 2 UV-visible and fluorescence spectra of compound 1 in THF, CHCl₃ and CH₂Cl₂

表1 不同溶剂下化合物 1 的紫外-可见与荧光特性

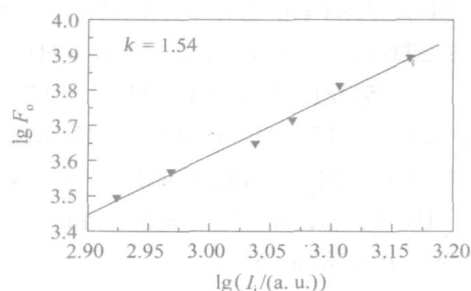
Table 1 UV-visible and fluorescence spectra of compounds 1 in different solvents

化合物	溶剂	$\lambda_{\text{A}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{E}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
	CHCl ₃	339	14943	405
	CH ₂ Cl ₂	326	15527	403.4
	THF	324.3	12680	399.2
	CHCl ₃	319.2	52902	378
	CH ₂ Cl ₂	320	55048	376.4
	THF	327.4	44542	379.4
	CHCl ₃	322.4	54412	382
	CH ₂ Cl ₂	326	53810	381.8
	THF	334	45561	397.6

2.2.2 双光子吸收特性 具有大双光子吸收截面的有机分子在上转换荧光、光限幅、三维光信息存储、三维加工和双光子荧光显微等方面有着广泛的应用前景。双光子吸收截面通常采用非线性透过、Z-扫描技术和双光子诱导荧光法进行测定^[21]。

本文所采用测量方法是双光子诱导荧光法,对具有双光子吸收特性的化合物来说,其双光子荧光发射(F_0)与入射光光强(I_i)之间通常满足方程: $\lg F_0 = k \lg I_i + \text{常数}$,式中 k 值为 2,一般情况此值接近 2 就是双光子吸收过程。采用从钛宝石飞秒激光器引出的准连续脉冲激光束作为激发光源,本文收集了化合物 1、2 和 3 的氯仿溶液在不同光强下的

双光子荧光光谱,经计算得出它们的双光子荧光发射 F_0 与入射光光强 I_i 之间的关系图。化合物 1 的测试结果如图 3 所示,近似满足三阶非线性关系。而产物 1 和产物 2 的双光子荧光微弱,测出来的斜率分别是 0.880 和 0.999,不满足三阶非线性方程。由于 1 跟 2、3 相比,存在着分子内的电荷转移,具有更大的激发态偶极矩,1 比 2 和 3 具有更明显的双光子吸收响应,有着更大的双光子吸收截面。

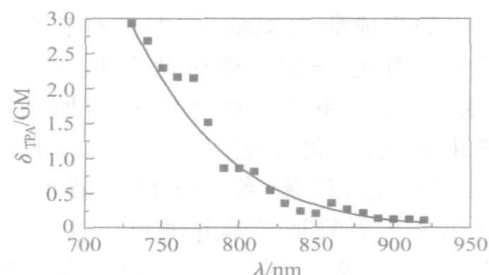


在三氯甲烷中化合物 1 的浓度为 1.9×10^{-4} mol/L; 激发波长 780 nm

图3 化合物 1 的双光子荧光发射 F_0 与入射光光强 I_i 的关系

Fig. 3 Dependence of the two photon induced fluorescence on the input laser intensity for compound 1

以浓度为 1×10^{-4} mol/L 的荧光素在 0.1 mol/L NaOH 的水溶液作为参比,对化合物 1 在氯仿溶液中的双光子吸收截面 δ_{TPA} 进行了测量,双光子吸收截面与波长的关系如图 4 所示。测定结果表明,产物 1 的双光子吸收截面与激发波长有关,波长增大,双光子吸收截面呈现逐渐变小的趋势。最大的吸收截面为 730 nm 处的 2.93 GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s/photon}$)。



在三氯甲烷中化合物 1 的浓度为 1.9×10^{-4} mol/L

图4 化合物 1 的双光子吸收截面图

Fig. 4 The two photon absorption cross section of compound 1

3 结论

探讨并改进了 2,8-二溴二苯并噻吩和 2,8-二甲酰基二苯并噻吩的合成方法,合成了具有 C_{2v} 对称

性的二苯并噻吩衍生物。2,8-二[2-(吡啶-4-基)乙烯基]二苯并噻吩()因为存在着分子内的电荷转移,其紫外吸收峰和发射峰随着溶剂极性的增加而出现异常的蓝移现象,因此化合物 具有较低的荧光量子效率;用730~920 nm的飞秒激光激发时,化合物的氯仿溶液表现出明显的双光子吸收特性。低的荧光量子效率与明显的双光子吸收特性表明化合物 在双光子三维微细加工方面具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 王筱梅, 杨平, 施琴芬, 等. 具有强双光子吸收特性的杂多枝衍生物: 中国, 200410041260. X [P]. 2005-02-23.
- [2] 川原宏, 大岩岩弘, 柏女净照. 新型化合物及其制备方法: 日本, 57-18232 [P]. 1983-08-13.
- [3] SIRRINGHAUS H, FRIEND R H, WANG Changsheng, et al. Dibenzothienobisbenzothiophene—a novel fused ring oligomer with high field-effect mobility [J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9: 2095 - 2101.
- [4] HUANG T H, WHANG W T, SHEN J Y, et al. Organic electroluminescent derivatives containing dibenzothiophene and diarylamine segments [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15: 3233 - 3240.
- [5] HUANG T H, LIN J T, CHEN L Y, et al. Dipolar dibenzothiophene S, S-dioxide derivatives containing diarylamine: materials for single-layer organic light-emitting devices [J]. Advanced Materials, 2006, 18: 602 - 606.
- [6] HUANG T H, WHANG W T, SHEN J Y, et al. Dibenzothiophene/oxide and quinoxaline/pyrazine derivatives serving as electron-transport materials [J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(11): 1449 - 1456.
- [7] OLIVEIRA M M, MOUSTROU C, CARVALHO L M, et al. Synthesis and photochromic behaviour under flash photolysis and continuous irradiation of novel 2H chromenes derived from hydroxydibenzothiophenes [J]. Tetrahedron, 2002, 58: 1709 - 1718.
- [8] KUMAR S. Synthesis of *trans*-3,4-dihydrophenanthro[3,2-*b*]-[1]benzothiophene, a potentially carcinogenic metabolite of sulfur heterocycle phenanthro[3,2-*b*]-[1]benzothiophene [J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I, 2001: 1018 - 1023.
- [9] YUAN Jingli, MATSUMOTO K. Synthesis of a new teradentate -diketonate-europium chelate and its application for time-resolved fluorimetry of albumin [J]. Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis, 1997, 15: 1397 - 1403.
- [10] SHIMOMURA O, SATO T, TOMITA I, et al. Synthesis and radical polymerization of 2-(*p*-vinylbenzyl)-dibenzothiophene [J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 40: 29 - 40.
- [11] NEMOTO N, KAMESHIMA H, OKANA Y, et al. Synthesis of novel -conjugating polymers based on dibenzothiophene [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41: 1521 - 1526.
- [12] YANG Weiyang, HOU Qiong, LIU Chuanzhen, et al. Improvement of color purity in blue-emitting polyfluorene by copolymerization with dibenzothiophene [J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13: 1351 - 1355.
- [13] CHANTSON J T, LOTZ S, ICHHARAM V. Synthesis and structure of 4,6-disubstituted dibenzothiophene and their use in the preparation of binuclear platinum () complexes [J]. New Journal of Chemistry, 2003, 27: 1735 - 1740.
- [14] LAWSON J, DUVERNET R, BOCKELHEIDE V. Synthesis of bridged [18] annulene [J]. Journal of the American Chemical Society, 1973, 95: 956 - 957.
- [15] DUVERNET R B, WENNERSTROM O, LAWSON J, et al. Bridged [18] annulene. A study of the synthesis and properties of 12c, 12d, 12e, 12f Tetrahydrobenzo[g,h,i]perylene and its analogues [J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100: 2457 - 2464.
- [16] ALBERT K, GISDAKIS P, RÖSCH N. On C—C coupling by carbene-stabilized palladium catalysts: A density functional study of the Heck reaction [J]. Organometallics, 1998, 17: 1608 - 1616.
- [17] CHANG C C, KUO I C, LIN J J, et al. A novel carbazole derivative, BMVC: A potential antitumor agent and fluorescence marker of cancer cells [J]. Chemistry & Biodiversity, 2004, 1: 1377 - 1382.
- [18] MARYANOFF B E, REITZ A. The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions, stereochemistry, mechanism and selected synthetic aspects [J]. Chemical Reviews, 1989, 89: 863 - 972.
- [19] WANG Xiaomei, YANG Ping, JIANG Wanli, et al. Strong two-photon absorption and two-photon excited fluorescence emission of heterofluorene derivatives [J]. Optical Materials, 2005, 27: 1163 - 1170.
- [20] VELAPOLDI R A, TØNNESEN H H. Corrected e-

mission spectra and quantum yields for a series of fluorescent compounds in the visible spectral region [J]. Journal of Fluorescence, 2004, 14: 465 - 472.

[21] 何国华, 王刚, 叶莉华, 等. 双光子吸收截面的测量方法[J]. 激光杂志, 2003, 24: 4 - 6.

C_{2v} symmetrical dibenzothiophene derivatives : Synthesis and photophysical properties

LIN YuFu¹ CHEN WeiQiang² DUAN XuanMing²

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Three C_{2v} symmetrical π -conjugated dibenzothiophene derivatives have been synthesized from 2,8-dibromodibenzothiophene and 2,8-diformyldibenzothiophene by means of separate Wittig and Heck reactions. Their structures were verified by ¹H-NMR, IR and MS spectra. Investigation of their photophysical properties showed: (1) an abnormal blue-shift in the UV-visible and fluorescence spectra of compound I with increasing solvent polarity, whilst red-shifts were observed in the UV-visible spectra of compounds and ; (2) compound possesses low fluorescence quantum yield; (3) compound exhibits significant two photon absorption properties when excited with near IR laser light.

Key words: dibenzothiophene derivatives; C_{2v} symmetry; photophysical properties

在线投稿指南

自 2006 年 4 月以来, 我刊来稿已全部实现在线处理。欲向我刊投稿的校内外作者均请先登陆我刊网站(www.journal.buct.edu.cn/tech), 进入《北京化工大学学报(自然科学版)》主页后, 仔细阅读《征稿简则》、《投稿须知》、《我刊对文稿插图的要求》等内容, 然后点击“作者在线投稿”栏目, 提供作者信息, 进行注册。接着按照页面提示, 分别提交稿件各相关信息, 逐步完成投稿步骤。最后, 对提交的稿件进行确认, 完成最终投稿。

投稿完毕, 作者即可通过输入用户名和密码实时查询稿件状态, 而后配合编辑部及时完成稿件处理的后续流程。

由于本刊采编系统在编辑进行流程处理时将自动选择“通讯作者”发送邮件, 故特别提醒投稿作者务必认真核实通讯作者的电子邮箱地址, 以免造成延误。

欢迎校内外作者向我刊投稿!

《北京化工大学学报(自然科学版)》编辑部