羟甲基和碘甲基取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩衍生物及其 选择性酯化与醚化

左虎进 张磊 吴长智 王成云 沈永嘉*

(结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室 华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

摘要 羟甲基或碘甲基取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)衍生物与含氰乙基或羧酸基的四硫代富瓦烯(TTF)衍生物通过酯化或醚化反应可生成 EDOT-TTF 类型的化合物. 在此过程中发现, 由 3,4-二羟基噻吩-2,5-二羧酸甲酯(**1**)与环氧溴丙烷经醚化反应生成的关环产物是一个由 3,4-二氧-羟甲基乙基噻吩-2,5-二羧酸甲酯(**2**)与 3,4-二氧-2'-羟基亚丙基噻吩-2,5-二羧酸甲酯(**2'**)组成的混合物, 两者很难用常规手段分离. 由(**2**+**2'**)衍生的 2,5-二羧酸甲酯-3,4-二氧-碘代甲基亚乙基噻吩(**3**)和 3,4-二氧-碘代亚丙基噻吩-2,5-二羧酸甲酯(**3'**)以及 3,4-二氧-羟甲基亚乙基噻吩(**4**)与 3,4-二氧-2'-羟基亚丙基噻吩(**4'**)与 2-氰乙基硫-3-甲基硫-6,7-二(正己基硫)-四硫代富瓦烯(**TTF-1**)或 2-羧甲基硫-3-甲基硫-6,7-二(正己基硫)-四硫代富瓦烯(**TTF-3**)进行醚化或酯化反应表现出了高度的选择性, 只有 **3** 能与 **TTF-1** 反应生成结构单一的 EDOT-TTF **1**. 同样只有 **4** 能与 **TTF-3** 反应生成结构单一的 EDOT-TTF **2**.

关键词 3,4-亚乙基二氧噻吩; 四硫代富瓦烯; 酯化; 醚化; 选择性

Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene Substituted with Hydroxymethyl and Iodomethyl Groups and Their Selective Esterification and Etherification

Zuo, Hujin Zhang, Lei Wu, Changzhi Wang, Chengyun Shen, Yongjia*

(Laboratory for Advanced Materials, Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) and its derivatives contained hydroxyl groups are good blocks for the synthesis of the functional molecules based on EDOT. However, the products of the reaction between dimethyl 3,4-dihydroxy-thiophene-2,5-dicarboxylate (**1**) and epibromohydrin via Williamson etherification were a mixture of dimethyl 2'-hydroxymethyl-3,4-ethylenedioxy-thiophene-2,5-dicarboxylate (**2**) and dimethyl 2'-hydroxypropyl-3,4-dioxythiophene-2,5-dicarboxylate (**2'**), which is difficult to separate. Dimethyl 2'-iodomethyl-3,4-ethylenedioxy-thiophene-2,5-dicarboxylate (**3**) and dimethyl 2'-iodopropyl-3,4-dioxythiophene-2,5-dicarboxylate (**3'**) as well as 3,4-ethylenedioxy-2'-hydroxymethyl-thiophene (**4**) and 3,4-dioxy-2'-hydroxypropyl-thiophene (**4'**) were synthesized by using the mixture. They are still mixtures and difficult to separate. It is very surprising that when an etherification reaction between the mixture (**3**+**3'**) and cyanoethyl-carried tetrathiafulvalene (**TTF-1**) was conducted, the reaction showed highly selectivity, *i.e.*, only **3** could react with **TTF-1**. The same situation happened when an esterification between the mixture (**4**+**4'**) and carboxylic acid carried tetrathiafulvalene (**TTF-3**) was made, only **4** could react with **TTF-3**. Both the reactions afforded a single product, *i.e.*, EDOT-TTF **1** and EDOT-TTF **2**, respectively, whose chemical structures were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, and HRMS.

Keywords 3,4-ethylenedioxythiophene; tetrathiafulvalene; esterification; etherification; selectivity

3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT)及其聚合物聚 3,4-亚乙基二氧噻吩(PEDOT)因其特殊的电学、电化学、光学性质而引起了人们极大的研究兴趣^[1~9]. 然而, 尽管

PEDOT 具有良好的导电性以及很高的化学稳定性, 但是它们在普通的溶剂中几乎不溶, 使得难以对它进行加工. 一种解决方案是在 EDOT 上引入一些官能团, 使其

* E-mail: yjshen@ecust.edu.cn

Received August 18, 2012; revised September 10, 2012; published online September 12, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21076078, 20872035, 20676036).

国家自然科学基金(Nos. 21076078, 20872035, 20676036)资助项目.

在有机溶剂中有很好的溶解性. 一些对 EDOT 进行化学修饰的工作已经被报道, 如, 对 EDOT 进行羟甲基化^[10]和把羟基再转变为 ω -溴烷基或 ω -碘烷基^[11,12]. 然而, 大多数情况下, 如此生成的羟甲基或 ω -碘甲基取代的 EDOT 衍生物是由两个难分离的异构体组成的混合物. 我们的兴趣在于用四硫代富瓦烯(TTF)基团对 EDOT 进行化学修饰, 这是因为 TTF 及其衍生物具有独特的电学性质, 是一类良好的电子给体^[13]. 我们设计了 2 种分别带有氰乙基和羧酸基的 TTF 衍生物, 期望将 EDOT 和 TTF 两个分子组装成新的功能分子. 本文报道羟甲基和 ω -碘甲基取代的 EDOT 衍生物的合成以及它们与氰乙基取代的 TTF 衍生物和 TTF-羧酸的选择性醚化与酯化反应.

1 结果与讨论

1.1 TTF-3 的合成

TTF-1 中的氰乙基是个活性基团, 在 CsOH 的作用下, 可从 TTF 母体上离去, 以致与其相连的硫原子处于负离子状态, 这个负离子可被卤代烷捕获, 生成相应的

硫醚. 本文用溴乙酸乙酯与 TTF 硫负离子作用, 得到 TTF 羧酸酯后再经水解反应得到 TTF 羧酸(TTF-3), 见图 1.

1.2 含羟基的 EDOT-2,5-二羧酸甲酯(2+2')的合成

在强极性溶剂 DMF 中, 以三乙胺为碱, 3,4-二羟基噻吩-2,5-二羧酸甲酯(**1**)与环氧溴丙烷发生 2 次 Williamson 醚化反应, 经闭环得到含羟基的 EDOT-2,5-二羧酸甲酯(**2+2'**), 见图 2.

上述反应之所以形成两个异构体, 一种可能的反应机理见图 3. 在有机碱作用下, 2,5-二羧酸甲酯-3,4-二羟基噻吩脱去酚羟基上的质子, 形成两个氧负离子, 一个氧负离子直接进攻环氧溴丙烷中溴原子 α 位上的碳原子, 另一个氧负离子接着进攻环氧溴丙烷中 β 位上的碳原子, 使得环氧溴丙烷发生开环, 生成 3,4-二氧羟甲基乙基噻吩-2,5-二羧酸甲酯**2**. 然而, 如图 3 所示, 在第二个氧负离子进攻三元环的过程中可以发生在另一端, 所以又可生成 3,4-二氧-2'-羟基亚丙基噻吩-2,5-二羧酸甲酯**2'**. 这两个化合物在有机溶剂中的溶解度不高, 且两个羟基化合物的极性差别不大, 所以用常规的重结晶方

图 1 TTF-3 的合成
Figure 1 Synthesis of TTF-3

图 2 化合物 3+3' 的合成及它们的选择性醚化
Figure 2 Synthesis of 3+3' and their selective etherification

图3 生成 **2**+**2'** 的环化反应机理
Figure 3 Cyclization mechanism of forming **2**+**2'**

法不能将之分离. 我们曾尝试用柱层析对之分离, 结果仍未成功.

2.2 碘取代的 EDOT-2,5-二羧酸甲酯(**3**+**3'**)的合成

含碘甲基的 EDOT 衍生物(**3**+**3'**)由(**2**+**2'**)经碘代反应获得, 见图 2. (**2**+**2'**)分子中的噻吩环上由于有 2 个羧酸酯基团的存在, 环上的电子云密度相对较低, 这就有利于侧链上羟基的碘代反应. 由于碘离子的亲核能力很强, 所以该碘代反应在 30 °C 就能迅速地反应完全, 产率 76%. 该碘代反应没有选择性, 可与(**2**+**2'**)上的伯羟基/仲羟基发生反应, 所以碘代反应的产物仍是一个混合物(**3**+**3'**). (**3**+**3'**)在高温下不稳定, 我们曾在 THF 的沸腾温度下进行该碘代反应, 30 min 后在反应混合物中已经观察不到有(**2**+**2'**)存在, 这表明反应进行得很快. 但是反应的产物很复杂, 主产物并不是(**3**+**3'**), 推测是因为反应在较高温度下进行(**3**+**3'**)不稳定, 易发生分解. 我们曾尝试用合成(**4**+**4'**)的反应条件, 对(**3**+**3'**)进行水解反应, 结果优先发生的是碘离子的水解反应.

我们也曾尝试用由(**2**+**2'**)合成(**3**+**3'**)的条件, 以(**4**+**4'**)合成(**3**+**3'**), 结果未得到(**3**+**3'**). 可能是因为(**4**+**4'**)分子中的噻吩环上没有羧酸酯基, 噻吩环对侧链的吸电子能力变弱, 导致侧链电子云密度较高, 羟基离去后形成的碳正离子不稳定, 从而先发生分子内的电荷转移而形成一个相对稳定的重排产物. 与碘离子发生反应的是重排后的产物, 因此最终得到的产物并非是我们所期望的.

2.3 EDOT-TTF **1** 的合成

(**3**+**3'**)与 TTF-**1** 进行醚化反应, 第一步是在强碱的作用下生成 TTF 硫负离子:

同样, 在碱性条件下, (**3**+**3'**)中的碘原子离去, 生成碳正离子:

最后, TTF 硫负离子进攻碳正离子, 生成 EDOT-TTF **1**:

其中, 第二步碳正离子的形成是关键步骤, 当我们用离去能力较强的碘代试剂时, 能够形成稳定的碳正离子, 从而在 TTF 硫负离子进攻下, 顺利地得到了期望的产

物. 有意义的是, 经历上述反应过程后, 反应产物 **EDOT-TTF 1** 为结构单一的产物. 由 **EDOT-TTF 1** 的 ^1H NMR 数据可看出, 氢质子的归属很明显, 在 δ 4.55, 4.52~4.48 和 4.40 处峰的积分高度正好为 1:1:1 的比例, 这表明分子结构是六元环而非七元环. 另外在 δ 3.30 和 2.95 处出现两个相同的 dd 峰, 这是六元环结构外接 $\text{CH}_2\text{-S-TTF}$ 的两个不对称氢的特征峰型.

产生单一产物的原因可能为反应物之间的空间位阻效应. 尽管七元环的 EDOT 仲醇中的仲碳正离子有着较好的稳定性, 但是由于该七元环与 TTF 构造通过硫原子相连, 其位阻效果太强烈, 很难生成图 4 所示的产物. 当然, 也可能这样结构的产物很不稳定, 即使生成, 在强碱性极性溶剂下也会分解, 以致得不到.

图 4 设想的七元环状的 EDOT-TTF 的结构

Figure 4 Supposed structure of EDOT-TTF with seven-member ring

2.4 EDOT-TTF 2 的合成

含羟基的 EDOT 衍生物(**4+4'**)按文献[16]的方法由 (**2+2'**)经酯基水解和脱羧反应获得, 见图 5.

本文原计划在 EDOT 上引入羟基后与 **TTF-3** 通过酯化反应将两个分子组装成 EDOT-TTF 类型的化合物. 然而, 当获得的(**4+4'**)很难对之分离后, 一度拟放弃此计划. 不过当我们尝试用(**4+4'**)与 **TTF-3** 进行 Steglich

酯化反应, 结果获得的反应产物也是单一的, 换言之, TTF 羧酸对(**4+4'**)的酯化反应也具有选择性.

由 **EDOT-TTF 2** 的 ^1H NMR 数据可看出: 在 δ 6.36 和 6.34 处出现了两个相等的 d 峰, 而这两个 d 峰的出现正是不对称的噻吩环上两个氢互相偶合的结果, 因为七元环异构体的产物在此处的峰型应为单峰且不可区分. 另外在 δ 4.25~4.22 处出现的 m 峰和 δ 4.08~4.05 处的 dd 峰, 两个峰的积分面积相等, 是羟甲基的两个不相等氢所出现特征峰. 上述两对氢原子可以看做区别含 EDOT 构造的六元环与七元环这两个异构体的标志.

并非所有的羧酸与 **4+4'** 的酯化反应都具有选择性. 我们分别以月桂酸(脂肪酸)和苯甲酸(芳香酸)与(**4+4'**) 在相同的条件下发生 Steglich 酯化反应, 发现这两类酸均不能区分 EDOT 的伯醇与仲醇, 酯化反应的产物仍然是由两个异构体组成的混合物^[16].

2 结论

3,4-二羟基噻吩-2,5-二羧酸甲酯与环氧溴丙烷反应得到的产物是一个二元混合物(**2+2'**), 两者是同分异构体, 一个是六元环的伯醇(**2**), 另一个是七元环的仲醇(**2'**), 很难用常规手段分离. 由(**2+2'**)衍生的含羟基的 EDOT 衍生物(**4+4'**)与 TTF-COOH 进行酯化反应的产物是有选择性的, 只有 **4** 才与之反应. 由(**2+2'**)衍生的碘代 EDOT 衍生物(**3+3'**)与含氰乙基的 TTF 衍生物进行醚化反应也具有选择性, 只有 **3** 才与之反应. 在两种情况下生成的产物均为六元环的 EDOT 衍生物与 TTF 的组装物, 没有七元环的产物生成.

图 5 化合物 **4+4'** 的合成及它们的选择性酯化
Figure 5 Synthesis of **4+4'** and their selective esterification

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

质谱采用 LCQ ADVANTAGE 型质谱仪测定; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 采用 Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪测定, 测试频率分别为 400 和 100 MHz, 用 TMS 作内标; HRMS 采用 FTICR-APEX 测定; GC-MS 采用 GC/MS-QP2010 气质谱联用仪测定; HPLC 采用 Agilent 1000 series 型高效液相色谱仪测定, 检测波长是 254 nm.

2,5-二羧酸甲酯-3,4-二羟基噻吩 **1** 按文献[14]的方法合成, **TTF-1** 按文献[15]的方法合成, 3,4-二氧-羟甲基亚乙基噻吩 **4** 与 3,4-二氧-2'-羟基亚丙基噻吩 **4'** 按文献[16]的方法合成, 所有化学品均为市售分析纯或化学纯试剂, 必要时对某些溶剂按标准方法进行干燥处理.

3.2 实验方法

3.2.1 2-乙酯乙酰基硫-3-甲基硫-6,7-二(正己基硫)-四硫代富瓦烯(**TTF-2**)的合成

将 2-氧乙基硫-3-甲基硫-6,7-二(正己基硫)-四硫代富瓦烯(**TTF-1**) (1.70 g, 3 mmol) 溶于干燥的 DMF (100 mL) 中, 搅拌下, 15 min 内滴加 $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 3.2 mmol, 事先溶于 15 mL 甲醇中), 加毕, 再加入溴乙酸乙酯 (11 mL, 10 mmol), 室温下反应 24 h, 减压蒸出过量的溴乙酸乙酯和 DMF, 残余物用乙酸乙酯溶解, 依次用水 (100 mL $\times$ 2)、饱和食盐水 (100 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥, 除去溶剂, 残余物硅胶柱层析[展开剂: $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:2$]得深红色油状液体 **TTF-2** (1.44 g), 产率 80%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, TMS) δ : 4.21 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.53 (s, 2H, SCH_2O), 2.81 (t, $J=7.2$ Hz, 4H, SCH_2), 2.46 (s, 3H, SCH_3), 1.67~1.58 (m, 4H, CH_2), 1.45~1.28 (m, 15 H), 0.89 (t, $J=7.2$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); MS (EI) m/z (%): 604 (M^+ , 100), 467 (13).

3.2.2 2-羧甲基硫-3-甲基硫-6,7-二(正己基硫)-四硫代富瓦烯(**TTF-3**)的合成

将 **TTF-2** (1.2 g, 2 mmol) 溶于 1,4-二氧六环 (100 mL), 滴加 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.42 g, 10 mmol, 事先溶于 20 mL 水), 加毕, 室温反应 10 h, 加水 (100 mL), 用盐酸调 $\text{pH}=1$, 用乙醚 (150 mL) 萃取, 无水硫酸钠干燥, 除去溶剂后得橙黄色固体 (0.88 g), 产物不经进一步提纯即用于下步反应, 产率 77%. m.p. 81~83 $^\circ\text{C}$; MS (EI) m/z (%): 572.1 (M^+ , 100), 528.1 (11), 513.1 (40).

3.2.3 2,5-二羧酸甲酯-3,4-二氧-羟甲基亚乙基噻吩 (**2+2'**) 的合成

氮气保护下, 将 **1** (7 g, 0.03 mmol) 溶于 DMF (150 mL) 中, 搅拌下加热至 60 $^\circ\text{C}$, 加入三乙胺 (10 mL), 加

毕, 再升温到 80 $^\circ\text{C}$, 40 min 内滴加环氧溴丙烷 (3 mL, 溶于 10 mL DMF), 加毕, 再升温至 90 $^\circ\text{C}$, 保温反应 12 h. 冷却至室温, 过滤除去不溶物, 滤液用稀盐酸调 $\text{pH}=5$. 减压浓缩滤液体积至 50 mL, 用乙酸乙酯 (80 mL) 稀释, 再用水 (100 mL $\times$ 2)、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 除去溶剂后, 残余物硅胶柱层析(展开剂: 乙酸乙酯)得无色固体 (5.44 g), 产率 70%. 气-质联用分析表明该固体为一个混合物, 其中一个为六元环状的化合物 **2**, 另一个为七元环状的化合物 **2'**, 两者的比例为 **2**:**2'**=6:1, 它们的分子量相同, 表明它们是同分异构体, 用普通分离方法如重结晶、柱层析不能分离. GC-MS (EI) m/z (%): 288 (M^+ , 100), 257 (42), 226 (89), 200 (7), 169 (3).

3.2.4 2,5-二羧酸甲酯-3,4-二氧-碘代甲基亚乙基噻吩 (**3+3'**) 的合成

将咪唑 (0.24 g, 3.5 mmol), 三苯基膦 (0.53 g, 2.0 mmol), 碘 (0.51 g, 2.0 mmol) 和干燥的 THF (10 mL) 混合, 搅拌 30 min 后滴加 (**2+2'**) (0.51 g, 1.74 mmol, 事先溶解于 10 mL THF) 中, 加毕, 升温至 30 $^\circ\text{C}$, 反应至 TLC 显示基本无 **2+2'** 的斑点 (约 3 h). 加乙酸乙酯 (20 mL), 依次用饱和亚硫酸钠溶液 (20 mL), 饱和食盐水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去溶剂, 残余物硅胶柱层析[先用 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:3$ 洗脱三苯基膦, 再用 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=2:1$ 洗脱]得白色固体 (0.52 g), 产率 76%. HPLC 表明产物为两种异构体的混合物, 一个是六元环状的伯醇 **3**, 另一个为七元环状的仲醇 **3'**, **3**:**3'**=6:1, 用常规手段难以分离. MS (EI) m/z (%): 398 (M^+ , 48), 367 (13), 71 (100).

3.2.5 EDOT-TTF **1** 的合成

将 **TTF-1** (1.70 g, 3 mmol) 溶于干燥的 DMF (120 mL) 中, 通氙气 30 min, 在 15 min 内滴加 $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 3.2 mmol) 的甲醇溶液 (15 mL), 滴毕, 继续搅拌 30 min, 加入 **3+3'** (1.3 g, 3.3 mmol) 的 DMF 溶液 (5 mL), 室温反应 10 h, 加水 (200 mL) 中止反应, 用乙酸乙酯 (150 mL $\times$ 2) 萃取, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去溶剂, 残余物硅胶柱层析(用石油醚和二氯甲烷梯度洗脱)得红色液体 (1.51 g), 产率 66%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 4.55 [dd, $J=2.5, 14.5$ Hz, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$], 4.52~4.48 [m, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$], 4.40 [dd, $J=7.0, 14.5$ Hz, 1H, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$], 3.80 (s, 6H, COOCH_3), 3.29 (dd, $J=6.0, 17.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 3.00~2.94 (m, 1H, CH_2S), 2.84~2.80 (m, 4H, SCH_2CH_2), 2.46 (s, 3H, SCH_3), 1.65~1.59 (m, 4H, CH_2), 1.45~1.39 (m, 4H, CH_2), 1.33~1.28 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 168.8,

149.4, 141.8, 135.2, 128.4, 121.8, 113.1, 109.3, 106.4, 100.7, 72.1, 66.3, 66.1, 64.0, 37.8, 37.6, 37.0, 32.1, 31.9, 30.3, 29.8, 29.1, 23.3, 19.8, 14.7; MS (EI) m/z (%): 784 (M^+ , 23), 726 (3), 668 (100), 513 (15); HRMS (ESI) calcd for $C_{30}H_{41}O_6S_9$ ($M^+ + 1$): 785.0390; found 785.0392.

3.2.6 EDOT-TTF 2 的合成

在氩气保护下,依次加入 **TTF-3** (0.58 g, 1 mmol), 1-羟基苯并三唑(HOBT, 136 mg, 1 mmol), N,N' -二环己基碳二亚胺(DCC, 210 mg, 1.1 mmol), 4-二甲氨基吡啶(DMAP, 124 mg, 1.1 mmol)和新鲜蒸馏的二氯甲烷(20 mL), 搅拌 30 min 后加入(**4+4'**) (0.172 g, 1 mmol), 室温反应 24 h, 过滤除去不溶物, 溶液用二氯甲烷(30 mL)稀释, 用 1 mol·L⁻¹ 碳酸钠溶液(50 mL)洗涤, $MgSO_4$ 干燥, 除去溶剂后残余物硅胶柱层析[展开剂: V (二氯甲烷)/ V (石油醚)=3:2], 得暗红色液体(0.45 g), 产率 62%. ¹H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 6.34 (d, $J=3.6$ Hz, 1H, CH-thiophene), 6.33 (d, $J=3.6$ Hz, 1H, CH-thiophene), 4.41~4.31 [m, 3H, $OCH_2CH(CH_2)O$], 4.25 (dd, $^{cis}J=2.2$, $^{gem}J=11.7$ Hz, 1H, $=C(C)OCH_2$), 4.06 [dd, $^{trans}J=7.5$, $^{gem}J=11.7$ Hz, 1H, $=C(C)OCH_2$], 3.55 (s, 2H, SCH_2COO), 2.81 (t, $J=6.8$ Hz, 4H, SCH_2CH_2), 2.43 (s, 3H, SCH_3), 1.65~1.58 (m, 4H, CH_2), 1.43~1.36 (m, 4H, CH_2), 1.33~1.28 (m, 8H, $CH_2CH_2CH_3$), 0.88 (t, $J=6.6$ Hz, 6H, CH_2CH_3); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 168.4, 141.1, 140.8, 134.7, 127.8, 127.6, 121.1, 112.4, 108.8,

108.6, 105.8, 100.2, 100.0, 71.1, 65.4, 63.4, 37.0, 31.3, 29.7, 28.2, 19.2, 14.0; MS (ESI) m/z (%): 726 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{28}H_{38}O_4S_9$, ($M^+ + 1$) 727.0335, found 727.0331.

References

- [1] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- [2] Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [3] Groenendaal, L. B.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, 115, 855.
- [4] Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielarz, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481.
- [5] Wang, F.; Wilson, M. S.; Rauh, D.; Schottland, P.; Thompson, B. C.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2000**, 33, 2083.
- [6] Bao, Z.; Chan, W.; Yu, L. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 2.
- [7] Aubert, P. H.; Knipper, M.; Groenendaal, L.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D. *Macromolecules* **2004**, 37, 4087.
- [8] Segura, J. L.; Martín, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1372.
- [9] Inagi, S.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4122.
- [10] Skabara, P. J.; Roberts, D. M.; Serebryakov, I. M.; Pozo-Gonzalo, C. *Chem. Commun.* **2000**, 1005.
- [11] Liu, Y. B.; Wang, C. Y.; Li, M. J.; Lai G. Q.; Shen, Y. J. *Macromolecules* **2008**, 41, 2045.
- [12] Liu, Y. B.; Wang, C. Y.; Li, M. J.; Lai G. Q.; Shen, Y. J. *New J. Chem.* **2008**, 32, 505.
- [13] Huchet, L.; Akoudad, S.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 541.
- [14] Lima, A.; Schottland, P.; Sadki, S.; Chevrot, C. *Synth. Met.* **1998**, 93, 33.
- [15] Binet, L.; Fabre, J. M. *Synthesis* **1997**, 1179.
- [16] Zhang, L.; Wu, C. Z.; Zuo, H. J.; Wang, C. Y.; Shen, Y. J. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, in press.

(Li, L.; Fan, Y.)