新型 exTTF 衍生物的合成及其与四氯对苯醌的电子转移

赵邦屯^{*,a} 陈秀华^b 李佳佳^b 朱卫民^{*,b}^(a) 洛阳师范学院化学化工学院 洛阳 471022)^(b) 郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450010)

摘要 以 9,10-二蒽醌和 1,3-二硫代环戊烯-2-硫酮(**1** 和 **3**)为原料, 利用亚磷酸三乙酯为偶联剂的 Wittig 交叉偶合反应合成 exTTF 化合物 9-[4,5-二氰乙基硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**4**). 在氢氧化铯存在下, 化合物 **4** 与 2-氯乙氧基乙醇反应得到 exTTF 化合物 9-[4-氰乙基硫基-5-(2-(2-羟乙氧基)乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**5**). 利用 Mitsunobu 反应, 在偶氮二甲酸二乙酯和三苯基膦催化下, 化合物 **5** 与对硝基苯酚反应得到 exTTF 化合物 9-[4-氰乙基硫基-5-[2-(2-对硝基苯氧基)乙基硫基]-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**6**). 同时, X 射线衍射分析了 exTTF 化合物 **4** 的晶体结构. 循环伏安法研究表明化合物 **6** 呈现准可逆的两电子转移过程. 利用紫外光谱法研究了 exTTF 化合物 **6** 与四氯对苯醌分子间的电子转移行为. 结果表明, 非氧化性金属阳离子 Sc^{3+} , Al^{3+} 和 Pb^{2+} 可以有效促进电子供体 **6** 与电子受体四氯对苯醌的分子间的电子转移行为.

关键词 exTTF; 晶体结构; 四氯对苯醌; 电子转移

Synthesis of A Novel exTTF Derivative and Its Electron Transfer towards *p*-ChloranilZhao, Bangtun^{*,a} Chen, Xiuhua^b Li, Jiajia^b Zhu, Weimin^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022)^(b) College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Using anthraquinone and 1,3-dithiol-2-thiones (**1** and **3**) as starting materials, the exTTF compound 9-[4,5-bis((2-cyanoethyl)thio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-10-[4,5-(ethylenedithio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-9,10-dihydroanthracene (**4**) was prepared by trimethyl phosphite-induced Wittig cross-coupling reaction. In the presence of cesium hydroxide, the exTTF **4** was reacted with 2-(chloroethoxy)ethanol to obtain the exTTF compound 9-[4-[(2-cyanoethyl)-5-[(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)thio]-1,3-dithiol-2-ylidene]-10-[4,5-(ethylenedithio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-9,10-dihydroanthracene (**5**) in 76% yield. The target exTTF compound 9-[4-[(2-cyanoethyl)-5-[(2-(2-(4-nitrophenoxy)ethoxy)ethyl)thio]-1,3-dithiol-2-ylidene]-10-[4,5-(ethylenedithio)-1,3-dithiol-2-ylidene]-9,10-dihydroanthracene (**6**) was obtained by Mitsunobu reaction of **5** and *p*-nitrophenol using diethyl azodicarboxy/triphenylphosphine (DEAD/PPh₃) system in 24% yield. Meanwhile, the structure of exTTF **4** was identified by X-ray diffraction analysis. The cyclic voltammograms showed that the compound **6** displayed two-electron quasi-reversible redox processes. Moreover, the UV-Vis absorption studies show that intermolecular electron transfer between exTTF **6** and *p*-chloranil may be promoted by specific metal ions such as Sc^{3+} , Al^{3+} and Pb^{2+} .

Keywords exTTF; crystal structure; *p*-chloranil; electron transfer

四硫富瓦烯(Tetrathiafulvalene, 简称为 TTF)是一种稳定的、可逆的两电子给体^[1]. 研究表明 TTF 及其衍生物在有机导电材料、导电 LB 膜、有机铁磁体、非线性光学材料、分子开关和离子传感器等有机功能材料方面

展示出了潜在的应用前景^[2~5], π 拓展 TTF 衍生物不仅可以导致稳定的氧化态和聚阳离子体的形成, 而且可使分子的 HOMO 和 LUMO 轨道能隙更小, 供电子能力更强^[6,7], 同时通过增加 π 和 π 以及 S 和 S 之间作用数量

* E-mail: zbt@lynu.edu.cn, zhuwm@zzu.edu.cn

Received December 3, 2013; revised January 20, 2014; published online March 14, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172105, 20872058).

国家自然科学基金(Nos. 21172105, 20872058)资助项目.

来提高其维度. 在 π 拓展 TTF 衍生物中, 较常见的是插烯类、苯并类、炔烃类和苯醌等, 而基于蒽醌拓展的 TTF 衍生物(exTTF)在分子内的光诱导、离子诱导的电子转移以及有机光伏材料研究方面引起了关注(Scheme 1)^[8]. 目前, 关于蒽醌拓展的 exTTF 衍生物的分子间的电子转移研究较少, 本文设计合成了一种新型蒽醌拓展的 exTTF 衍生物 **6**, 并研究了其与四氯对苯醌之间离子调节的电子转移行为.

Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 合成

亚磷酸三乙酯催化的 Wittig 偶联反应是合成 exTTF 衍生物的重要方法^[9]. 化合物 **6** 的合成路线见 Scheme 2. 在亚磷酸三乙酯催化下, 9,10-蒽醌与 4,5-亚乙基硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-硫酮(**1**)发生 Wittig 交叉偶合反应生

成橘黄色的 9-(4,5-亚乙基硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-亚甲基)-蒽-10(9*H*)-酮(**2**), 产率为 57%. 化合物 **2** 进一步与 4,5-二氰乙基硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-硫酮(**3**)偶合得到橘黄色的 9-[(4,5-二氰乙基硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基)]-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽化合物(**4**), 产率为 25%. 化合物 **4** 合成的产率较低, 主要原因一是原料在亚磷酸三乙酯中的溶解度低, 增加氯苯后产率有所提高; 二是有 9,10-蒽醌和 4,5-亚乙基硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-硫酮自身偶合副产物的产生, 采用分步加入化合物 **3** 的方法可以提高化合物 **4** 的产率. 利用氰基的去保护程序方法^[10], 即在强碱氢氧化钾的存在下, 化合物 **4** 与 2-氯乙氧基乙醇反应得到浅黄色的 9-{4-氰乙基硫基-5-[2-(2-羟乙氧基)乙硫基]-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基}-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽化合物(**5**), 产率为 76%. 利用 Mitsunobu 反应^[11], 即在偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)-三苯基膦(PPh₃)催化体系中, 化合物 **5** 与对硝基苯酚反应, 得到黄色 exTTF 化合物 9-[4-氰乙基硫基-5-(2-2-对硝基苯氧乙氧基)乙硫基]-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**6**), 产率为 24%. 所合成化合物都通过了 ¹H (¹³C) NMR, FT-IR 和 HRMALDI-TOF-MS 的表征. 化合物 **6** 的表征见辅助材料.

Scheme 2

1.2 晶体结构分析

单晶 X 射线测试表明, 化合物 **4** 的晶体结构属三斜晶系(Triclinic), *P*-1 空间群. 化合物 **4** 的分子式为 $C_{56}H_{40}N_4S_{16}$, 分子量为 1281.88. 晶胞参数为 $a = 10.5530(19)$ Å, $b = 15.700(3)$ Å, $c = 17.920(3)$ Å, $\alpha = 102.614(2)^\circ$, $\beta = 90.110(2)^\circ$, $\gamma = 98.877(2)^\circ$, $V = 2860.6(9)$ Å³, $D_c = 1.488$ Mg/m³, $\mu = 0.647$ mm⁻¹, $Z = 2$, $F(000) = 1320$. 化合物 **4** 的晶体结构见图 1. 从图 1 中可知, 蒽醌单元和 1,3-二硫代环戊烯环呈马鞍形结构. 图 1 中右下方的分子单元中, 以蒽醌中间单元为基准, 两边两个苯环与它的二面角分别为 19.9° 和 21.5° , 相邻的两个 1,3-二硫代环戊烯平面与它的二面角分别为 -42.3° 和 -44.2° ; 同时, 左上方的分子中, 以蒽醌中间单元为基准, 两边两个苯环与它的二面角分别为 18.8° 和 21.6° , 相邻的两个 1,3-二硫代环戊烯平面与它的二面角分别为 -43.6° 和 -43.0° , 这说明晶胞中两个分子单元的骨架几乎没有差异, 主要差别在于柔性的硫代丙腈基构象, 例如图 1 右下方的分子单元中键角[C(24)—C(23)—S(8)]为 117.7° , [C(27)—C(26)—S(7)]为 113.1° , 而左上方的分子单元中键角[C(52)—C(51)—S(15)]为 114.6° , [C(55)—C(54)—S(16)]为 112.3° .

图 1 化合物 **4** 的晶体结构图

Figure 1 Crystal structure of compound **4**

1.3 化合物 **6** 的电化学性质

蒽醌拓展的 exTTF 衍生物为典型的电化学活性化合物, 表 1 和图 2 为化合物 **6** 和其前体化合物 **4** 的循环伏安实验结果. 显然, 他们均呈现准可逆的两电子转移转移行为, 并且化合物 **6** 的氧化电位(0.552 V)略小于化合物 **4** 的氧化电位(0.567 V), 可归结于化合物 **4** 中有两个吸电子氰基的缘故.

表 1 化合物 **4** 和 **6** 的氧化还原电位(V)

Table 1 Redox potential (V) of compounds **4** and **6**

化合物	E_{ox}	E_{red}	ΔE
4	0.567	0.376	0.181
6	0.552	0.326	0.226

图 2 化合物 **4** 和 **6** 的循环伏安图

Figure 2 CV diagrams of compounds **4** and **6**

1.4 化合物 **6** 与四氯对苯醌的电子转移

化合物 **6** 中有 π 电子供体的 exTTF 骨架单元, 同时又有 π 电子受体硝基苯单元, 然而紫外光谱表明化合物 **6** 的光物理行为没有分子内电子转移行为发生. 通过紫外滴定实验研究了金属离子调节的 exTTF 化合物 **6** 与四氯对苯醌的分子间电子转移行为. 紫外光谱实验表明, 当化合物 **6** 或四氯对苯醌中分别加入不同的非氧化性金属离子时, 紫外光谱几乎均无变化, 表明化合物 **6** 或四氯对苯醌与金属离子均无明显作用; 同时, 在化合物 **6** 中加入四氯对苯醌时, 紫外光谱也无变化, 说明化合物 **6** 与四氯对苯醌之间也无明显的电子转移作用. 然而, 当化合物 **6** 中加入 4 equiv. 的四氯对苯醌, 然后再分别加入 4 equiv. 的金属离子时, 结果表明加入 Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ba^{2+} 和 Zn^{2+} 的紫外光谱在波长大于 480 nm 区域, 紫外光谱几乎没变化; 而加入 Sc^{3+} , Al^{3+} 和 Pb^{2+} 时, 在 500 nm 附近吸收有较大变化(图 3). 根据已经报道的结果^[12~14], 以及用氧化性金属 Fe^{3+} 与化合物 **6** 作用行为(图 4), 可知电子从化合物 **6** 转移到电子受体四氯对苯醌, 形成了 exTTF 二价正离子.

图 4 为化合物 **6** 中加入不同等物质的量的 Fe^{3+} 离子的紫外光谱图. 图 5~7 分别为化合物 **6** 中加入 4 equiv. 浓度的四氯对苯醌(Q)的紫外吸收光谱, 以及再加入相对于化合物 **6** 的不同等物质的量的 4 equiv. 的 Sc^{3+} , Al^{3+} 和 Pb^{2+} 离子的紫外光谱图. 进一步的研究(图 4~图 6)表明, 在 330 和 460 nm 处形成了相应等吸收点, 在 500 nm 附近处的吸收变化也证实了 Sc^{3+} , Al^{3+} 和 Pb^{2+} 离

图3 化合物 **6** 加入 4 equiv. Q 以及 4 equiv. 的 Na^+ , K^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 金属离子的紫外光谱

Figure 3 Absorption spectra of compound **6** and that a mixture of 4 equiv. Q as well as that in the presence of 4 equiv. Na^+ , K^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} , respectively

图4 化合物 **6** 加入不同物质的量的 Fe^{3+} 离子的紫外光谱

Figure 4 Absorption spectra of compound **6** and that in different amounts of Fe^{3+} , respectively

图5 化合物 **6** 加入 4 equiv. Q 以及不同浓度 Sc^{3+} 离子的紫外光谱

Figure 5 Absorption spectra of compound **6** and that a mixture of 4 equiv. Q as well as that in the increasing amounts of Sc^{3+} , respectively

子调节电子供体 **6** 和四氯对苯醌之间的电子转移行为。

图6 化合物 **6** 加入 4 equiv. Q 以及不同浓度 Al^{3+} 离子的紫外光谱

Figure 6 Absorption spectra of compound **6** and that a mixture of 4 equiv. Q as well as that in the increasing amounts of Al^{3+} , respectively

图7 化合物 **6** 加入 4 equiv. Q 以及不同浓度 Pb^{2+} 离子的紫外光谱

Figure 7 Absorption spectra of compound **6** and that a mixture of 4 equiv. Q as well as that in the increasing amounts of Pb^{2+} , respectively.

同时表明在相同的条件下, 金属离子促进电子转移的顺序为 $\text{Sc}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+}$. 可能的原因是 Sc^{3+} , Al^{3+} 和 Pb^{2+} 离子同时与四氯对苯醌中和 exTTF 化合物中 O, S 原子配位, 拉近了 π 电子供体化合物 **6** 与电子受体四氯对苯醌之间的距离, 促进了电子转移的发生, 电子转移机理需要进一步的验证。

2 结论

本文设计合成了新型的 exTTF 电子供体化合物 **6**, 其通过了 ^1H (^{13}C) NMR, FT-IR 和 ESI-MS 的表征. X 射线衍射分析了 exTTF 化合物 **4** 的晶体结构. 循环伏安法

研究表明化合物 **6** 呈现准可逆的两电子转移过程. 紫外光谱法研究表明非氧化性金属阳离子 Sc^{3+} , Al^{3+} 和 Pb^{2+} 可以有效促进电子供体化合物 **6** 与电子受体四氯对苯醌的分子间电子转移行为, 对于研究离子调节分子间电子转移具有重要的指导意义.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验中的溶剂均为分析纯, 反应和紫外光谱实验使用前均按照标准干燥方法进行处理. 试剂亚磷酸三乙酯、2-氯乙氧基乙醇、氢氧化铯、超干乙腈、偶氮二甲酸乙酯(DEAD)和三苯基磷(PPh_3)均从北京百灵威科技有限公司购买; 紫外光谱所用的金属盐类均为高纯高氯酸盐. 化合物 **1** 和 **3** 分别按照文献[15, 16]合成. 所用仪器有 Bruker DPX 400 核磁共振仪; 上海辰华 CHI660D 电化学工作站; 日立 UV-3100 紫外分光光度计; 美国 Nicolet 6700 红外光谱仪; Voyager 质谱仪(中国科学院上海有机化学研究所质谱测试中心); XT4A 显微熔点测定仪, 温度未校正.

3.2 合成

3.2.1 9-(4,5-亚乙基硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-亚甲基)蒽-10(9H)-酮(**2**)的合成

移取亚磷酸三乙酯 15 mL、氯苯 40 mL 于 100 mL 三口瓶中, 氮气保护下加热至 135 °C, 加入蒽醌(1.8 g, 8.9 mmol), 待其溶解后, 在接下来的 2 h 内, 分次加入蒽醌(1 g, 4.5 mmol), 每次加完药品都需重新鼓入氮气. 加完后继续加入蒽醌(1.8 g, 8.9 mmol), 在接下来 2 h 分次加入蒽醌(1 g, 4.5 mmol). 加完后氮气保护下继续反应 3 h, 停止加热, 冷却至室温. 过滤除去未反应的蒽醌, 将滤液旋干, 向瓶中加入 300 mL 无水甲醇, 瓶中出现红色沉淀, 旋蒸, 加入甲醇过滤, 收集沉淀, 再用三氯甲烷将其重结晶得到红色固体 1.14 g, 产率 57%. m.p. 188 °C; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 8.27 (d, $J=8$ Hz, 2H, ArH), 7.76 (d, $J=8$ Hz, 2H, ArH), 7.66 (t, $J=16$ Hz, 2H, ArH), 7.45 (t, $J=16$ Hz, 2H, ArH), 3.33 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); HRMALDI-TOF-MS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OS}_4$ $[\text{M}+1]^+$ 384.9850, found 384.9844.

3.2.2 9-(4,5-二氯乙基硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基)-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**4**)的合成

移取亚磷酸三乙酯 10 mL, 甲苯 5 mL 于 100 mL 三口瓶中, 加热至 135 °C, 加入化合物 **2** (0.58 g, 1.5 mmol), 在接下来的 2 h 内分次加入化合物 **3** (0.91 g, 3 mmol), 每加 1 次药品都鼓入 1 次氮气, 继续反应 6 h. 冷却至室温, 加入 30 mL 无水甲醇, 有黄色粘稠状沉淀析

出, 过滤收集沉淀, 用氯仿溶解, 并用氯仿/石油醚($V:V=2:1$)柱层析分离得到黄色固体 0.15 g, 产率 25%. m.p. 194 °C; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 7.56~7.54 (m, 2H, ArH), 7.50~7.47 (m, 2H, ArH), 7.37~7.32 (m, 4H, ArH), 3.32 (d, $J=8.0$ Hz, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.16~3.09 (m, 2H, SCH_2), 3.01~2.94 (m, 2H, SCH_2), 2.73~2.68 (m, 4H, CH_2CN); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 134.6, 134.1, 129.8, 128.7, 126.8, 126.6, 126.3, 125.8, 125.3, 125.2, 124.1, 117.5, 110.7, 77.3, 77.2, 77.0, 76.7, 31.3, 29.5, 09.0. FT-IR ν : 2919.5, 2851.2, 2258.6, 1713.5, 1593.8, 1495.9, 1456.3, 1442.8, 1407.1, 1285.6, 1171.3, 918.6, 889.4, 777.3, 754.1 cm^{-1} ; HRMALDI-TOF-MS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_8$ 639.9392, found 639.9383.

3.2.3 9-{4-氯乙基硫基-5-[2-(2-羟乙氧基)乙硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]}-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**5**)的合成

称取化合物 **4** (0.49 g, 0.76 mmol) 于 100 mL 三口瓶中, 加入 40 mL 新蒸干燥的四氢呋喃, 搅拌待其溶解后, 用恒压滴液漏斗缓缓滴入氢氧化铯(0.12 g, 0.76 mmol) 的无水甲醇溶液约 5 mL, Ar 气保护下反应 1 h. 加入 2-氯乙氧基乙醇(3.48 mL, 33.00 mmol), 继续反应 24 h. 旋蒸除去溶剂, 加适量的三氯甲烷溶解, 用蒸馏水洗至中性, 分出有机相, 并用无水硫酸镁干燥过夜. 抽滤, 旋干滤液, 粗产品用三氯甲烷/石油醚($V:V=4:1$)柱层析分离提纯, 得到黄色泡沫状固体 0.40 g, 产率 76%. m.p. 113~115 °C; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 7.58~7.40 (m, 4H, ArH), 7.40~7.29 (m, 4H, ArH), 3.82~3.72 (m, 2H, CH_2OH), 3.72~3.60 (m, 4H, CH_2OCH_2), 3.38~3.22 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.15~2.84 (m, 4H, SCH_2), 2.75~2.61 (m, 2H, CH_2CN), 2.10~1.96 (m, 1H, OH); FT-IR ν : 3236.9, 2989.8, 2916.6, 2363.3, 1747.4, 1693.3, 1530.7, 1481.5, 1437.7, 1447.9, 1390.5, 1366.9, 1233.3, 1113.2, 1566.0, 1019.7, 900.0, 795.5, 782.7, 755.6 cm^{-1} ; HRMALDI-TOF-MS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}_8$ 674.9651, found 674.9639.

3.2.4 9-{4-氯乙基硫基-5-[2-(2-对硝基苯氧)乙氧基乙硫基-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]}-10-[(4,5-亚乙基硫基)-1,3-二硫代环戊烯-2-亚甲基]-9,10-二氢蒽(**6**)的合成

称取化合物 **5** (0.61 g, 0.88 mmol) 于 100 mL 三口瓶中, 加入 40 mL 新蒸干燥的四氢呋喃, 加入对硝基苯酚(0.39 g, 2.80 mmol) 搅拌待其溶解后, 加入三苯基磷(0.58 g, 2.20 mmol), 用恒压滴液漏斗缓缓加入偶氮二甲酸二乙酯(DEAD) (0.5 mL, 3.16 mmol) 的无水甲苯溶液

约 3 mL, 滴加持续 1 h. Ar 气保护下继续反应 48 h. 旋蒸除去四氢呋喃, 加适量的三氯甲烷溶解, 用蒸馏水洗涤至中性, 分出有机相, 并用无水硫酸镁干燥过夜, 抽滤, 旋蒸除去三氯甲烷. 粗产品用硅胶装柱, 淋洗剂为三氯甲烷/石油醚($V:V=1:1$)柱层析分离提纯, 得到黄色泡沫状固体 0.15 g, 产率 23.5%. m.p. 81~83 °C; ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ : 8.03 (d, $J=8$ Hz, 2H, ArH), 7.49~7.38 (m, 4H, ArH), 7.30~7.22 (m, 4H, ArH), 6.83 (d, $J=12$ Hz, 2H, ArH), 4.02 (t, $J=12$ Hz, 2H, CH_2O), 3.70~3.58 (m, 4H, CH_2OCH_2), 3.21 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.02~2.74 (m, 4H, SCH_2), 2.56~2.48 (m, 2H, CH_2CN); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ : 164.0, 142.0, 130.7, 126.9, 126.2, 125.8, 125.7, 124.6, 123.0, 118.2, 114.9, 70.7, 69.4, 68.6, 35.9, 31.8, 31.0, 30.2, 19.1; FT-IR ν : 2922.8, 2851.9, 2445.6, 2249.6, 1731.7, 1591.6, 1495.8, 1445.3, 1331.8, 1258.9, 1171.3, 1108.3, 1029.0, 919.6, 857.2, 842.8, 800.6, 780.5, 750.8, 689.2, 674.8, 656.8 cm^{-1} . HRMALDI-TOF-MS calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_8$ 795.9815; found 795.9814.

3.3 化合物 4 晶体结构的测定

取少量化合物 4 溶于二氯甲烷和甲醇($V:V=1:1$)的溶液中, 几天后就可以得到其浅黄色晶体. 选取大小为 0.43 mm $\times$ 0.17 mm $\times$ 0.15 mm 的晶体置于 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上. 用经石墨单色器单色化的 Mo K α ($\lambda=0.071073$ nm)射线为辐射光源, 在 295(2) K 温度下收集. 在 $2.31^\circ\leq\theta\leq25.50^\circ$ 范围内以 ω 方式进行扫描, 极限指数为 $-12\leq h\leq12$, $-18\leq k\leq19$, $-21\leq l\leq21$, 共收集了 22074 个衍射点, 其中独立衍射点为 10576 [$R(\text{int})=0.0368$]. 全部数据的还原和校正用 Bruker SAINT 和 Saintchart 程序完成^[17,18], 用经验吸收校正. 晶体结构由直接法(SHELXS97)解出^[19], 非氢原子的坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正. 最终结果为 $R=0.0608$, $wR=0.1614$ [$I>2\sigma(I)$]; $R=0.1114$, $wR_2=0.1919$ (所有数据). 在最终差电子云图中, $(\Delta\rho)_{\text{max}}=1.170$ e/ $\text{\AA}^3$, $(\Delta\rho)_{\text{min}}=-0.546$ e/ $\text{\AA}^3$. 化合物 2a 的晶体数据已存于剑桥晶体数据库其 CCDC 号为 974690.

3.4 电化学性质

电化学实验采用标准的微型单室三电极体系, 以铂电极($\Phi=2$ mm)作为工作电极, Ag-AgCl 电极作为参比电极, 铂丝电极作为对电极, 以 0.1 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 作为支持电解质, 扫描速度为 100 mV $\cdot\text{s}^{-1}$, 样品浓度为 5×10^{-4} mol $\cdot\text{dm}^{-3}$, 二氯甲烷/乙腈($V:V=1:1$)作溶剂. 每次实验前, 工作电极均用 Al_2O_3 粉末在

鹿皮上打磨, 并用二次蒸馏水和丙酮冲洗, 干燥后使用.

3.5 紫外光谱法测定化合物 6 和四氯对苯醌之间电子转移作用

紫外可见光谱使用 UV-3100 紫外可见光谱仪进行测定. 溶剂为二氯甲烷-乙腈($V:V=1:1$), 其中二氯甲烷经氢化钙回流干燥并蒸馏处理后使用; 乙腈为超干色谱纯试剂, 使用时不需处理. 被测样品浓度为 2.0×10^{-5} mol $\cdot\text{dm}^{-3}$, 金属离子均为高氯酸盐, 浓度为 0.01 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$, 溶剂为超干色谱纯乙腈. 所有紫外可见光谱吸收实验都在常温下测定, 仪器参数设置为: 波长范围为 200~800 nm, 扫描速度为 300 nm/min, 狭缝宽度为 2 nm. 测定的金属离子为 0.01 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na^+ , K^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 离子.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 6 的 ^1H (^{13}C) NMR, FT-IR 和 MS 谱图; 化合物 6 或四氯对苯醌中加入金属离子(Al^{3+} , Pb^{2+} 和 Sc^{3+})的紫外光谱变化以及化合物 6 中加入四氯对苯醌的紫外光谱变化. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- [2] Yamada, J.; Sugimoto, T. *TTF Chemistry-Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Kodansha and Springer, Tokyo, **2004**.
- [3] Chen, T.; Liu, W. J.; Cong, Z. Q.; Yin, B. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25, 570 (in Chinese). (陈铁, 刘武军, 丛志奇, 尹炳柱, 有机化学, **2005**, 25, 570.)
- [4] Li, H. Q.; Song, Y. X.; Li, X. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 197 (in Chinese). (李洪启, 宋燕西, 李秀梅, 有机化学, **2009**, 29, 197.)
- [5] Feng, M.; Gao, L.; Deng, Z. T.; Ji, W.; Guo, X. F.; Du, S. X.; Shi, D. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B.; Gao, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2204.
- [6] Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4891.
- [7] Zhu, Y. L.; Cao, L.; Ma, K. R.; Tian, L. B.; Wang, X. L.; Su, Z. M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, 34, 952.
- [8] Brunetti, F. G.; López, J. L.; Atienza, C.; Martín, N. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4188.
- [9] Christensen, C. A.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1301.
- [10] Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1372.
- [11] Ren, X. F.; Xu, J. L.; Chen, S. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 454 (in Chinese). (任新锋, 徐菁利, 陈思浩, 有机化学, **2006**, 26, 454.)
- [12] Grimm, B.; Isla, H.; Pérez, E. M.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7449.
- [13] Grimm, B.; Santos, J.; Illescas, B. M.; Munoz, A.; Guldi, D. M.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17387.
- [14] Hu, L.; Qin, J.; Zhu, R. M.; Li, Y. Z.; Zuo, J. L.; You, X. Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2494.

- [15] Simonsen, K. B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mørk, P.; Kristensen, J.; Becher, J. *Synthesis* **1996**, 407.
- [16] Svenstrup, N.; Becher, J. *Synthesis* **1995**, 215.
- [17] Bruker *APEX2* (Version 1.027) and *SAINT* (Version 7.12A), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2004**.
- [18] Sheldrick, G. M. *SADABS*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [19] Sheldrick, G. M. *SHELXS97* and *SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

(Qin, X.)