

• 研究论文 •

## 三种新型二苯砜氮杂环蕃 $N,N'$ -二对甲苯磺酰基-1, $m$ -二氮杂[ $m.1$ ]对环蕃- $n$ -砜的合成与表征( $m=8,10,12$ ; $n=15,17,19$ )

杨秉勤\* 刘飞龙 白银娟 杨亚婷 张秉林  
(西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室 西安 710069)

**摘要** 以  $N,N'$ -二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜与二溴代烷为原料, 高度稀释条件下合成了三种新型有硫原子桥连的氮杂环蕃  $N,N'$ -二对甲苯磺酰基-1,8-二氮杂[8.1]对环蕃-15-砜(**C**);  $N,N'$ -二对甲苯磺酰基-1,10-二氮杂[10.1]对环蕃-17-砜(**D**);  $N,N'$ -二对甲苯磺酰基-1,12-二氮杂[12.1]对环蕃-19-砜(**E**). 提供了三种环蕃化合物的合成方法. 用 IR,  $^1\text{H}$  NMR 和元素分析证实了新化合物结构. 分析了化合物 **D** 的单晶结构数据, 为环蕃化合物的空间结构研究提供了晶体学依据.

**关键词** 二苯砜环蕃; 合成; 表征; 晶体结构

## Synthesis and Characterization of Three Kinds of New Azaparacyclophane Sulfone $N,N'$ -di(*p*-toluenesulfonyl)-1, $m$ -diazam[ $m.1$ ]paracyclophane- $n$ -sulfone ( $m=8,10,12$ ; $n=15,17,19$ )

Yang, Bingqin\* Liu, Feilong Bai, Yinjuan Yang, Yating Zhang, Binglin  
(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069)

**Abstract**  $N,N'$ -Di(*p*-toluenesulfonyl)-1,8-diazam[8.1]paracyclophane-15-sulfone (**C**),  $N,N'$ -di(*p*-toluenesulfonyl)-1,10-diazam[10.1]paracyclophane-17-sulfone (**D**) and  $N,N'$ -di(*p*-toluenesulfonyl)-1,12-diazam[12.1]paracyclophane-19-sulfone (**E**) were synthesized under a high dilution condition by the cyclization between dibromide and  $N,N'$ -di(*p*-tosylamino)diphenylsulfone (**B**), which was prepared using 4,4'-diamino diphenyl sulfone and *p*-toluenesulfonyl chloride as raw materials. The structures were confirmed by IR,  $^1\text{H}$  NMR and elemental analysis. The crystal structure of compound **D** was determined, which can provide the basis for study of structures of cyclophane compounds.

**Keywords** azaparacyclophane; synthesis; characterization; crystal structure

环蕃作为一类重要的化合物被广泛研究. 环蕃在超分子受体、电子导体、催化、光性质、分子识别、分子组装以及分子转子等方面都有独特的性质与功能<sup>[1~9]</sup>. 氮杂环蕃在主-客体化学中可以作为超分子主体, 是由氮原子和芳香环桥连起来的一类环状化合物, 芳香环在环蕃中侧向排列, 使得分子具有疏水性. 因此可以根据环的形状大小及环的静电作用不同而捕获不同的有机

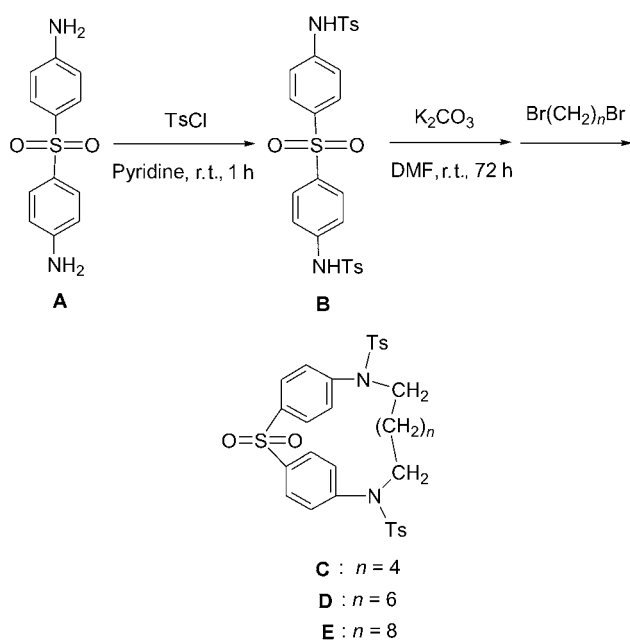
分子形成主-客体包结物. 通过改变氮杂环蕃的形状或者修饰生物活性单元可以提高其在水中的溶解性, 形成协同包结及多重识别的活性中心, 同时产生具有不同包结能力的受体. 硫原子作为桥原子的环蕃以其独特的结构及电学性质吸引着化学家的注意<sup>[10]</sup>, 环蕃桥连的硫原子具有孤对电子, 能够加强键合力使形成的络合物更加稳定. 此外因具有较低的氧化还原电势以及显著的光

\* E-mail: yangbq@nwu.edu.cn

Received December 30, 2008; revised March 25, 2009; accepted April 8, 2009.

国家自然科学基金(No. 20572085)资助项目.

谱吸收,而在光诱导电子迁移领域里作为荧光探针被广泛使用<sup>[11~23]</sup>. 本文合成了三种新型有硫原子桥连的氮杂环蕃 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,8-二氮杂[8.1]对环蕃-15-砜(**C**); *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,10-二氮杂[10.1]对环蕃-17-砜(**D**)及 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,12-二氮杂[12.1]对环蕃-19-砜(**E**). 结构被 IR, <sup>1</sup>H NMR 和元素分析所证实,化合物 **D** 取得了单晶分析数据. 合成步骤如 Scheme 1.



Scheme 1

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

北京光电设备厂 XT-4 型显微熔点仪; 德国 Bruker-55 红外光谱仪, KBr 压片; Varian INOVA-400 型核磁共振仪(溶剂  $\text{CDCl}_3$  或  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 内标 TMS); Varrio ELIII CHNOS 型元素分析仪; 柱分离用 200~300 目硅胶; 反应过程用 TLC 监测.

所有玻璃仪器均在 120 °C 干燥 3 h 后使用. 试剂与溶剂均为市售分析纯试剂, 所购 DMF 用市售无水  $\text{MgSO}_4$  干燥 6~8 h 后过滤、减压蒸馏后使用.

### 1.2 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜(**B**)的合成<sup>[24]</sup>

在 100 mL 三颈瓶中加入 4.87 g (0.019 mol) 4,4'-二氨基二苯砜(**A**), 搅拌下加入 15 mL 吡啶, 室温下慢慢滴加 6 g (0.04 mol) 对甲苯磺酰氯的 15 mL 吡啶溶液. 滴加完毕后升温至 100 °C 继续搅拌 30 min. 将反应混合物倾入浓盐酸与碎冰的混合物中, 调至酸性, 放置过夜. 抽滤, 析出的固体用水洗至中性, 干燥后用丙酮和乙醇混

合液重结晶, 得白色或略带黄色的固体 **B**, m.p. 250~251 °C (Lit<sup>[24]</sup> 251~252 °C). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 7.807~7.751 (m, 8H, aromatic), 7.391~7.327 (m, 8H, aromatic), 2.356 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); IR (KBr)  $\nu$ : 3236, 2920~2853, 1593, 1495, 1158  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,8-二氮杂[8.1]对环蕃-15-砜(**C**)的合成

在 2 L 三颈瓶中加入干燥的 DMF 1700 mL, 同时加入 4 g 无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . 将 10.58 g *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜(**B**)与 4.64 g 1,6-二溴己烷分别溶解在 100 mL 的 DMF 中, 将其分别置于两个滴液漏斗中. 在 50 °C 左右及搅拌下将 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜和 1,4-二溴丁烷的 DMF 溶液同时缓慢地滴加到三颈瓶中, 开始滴加时速度较快, 约 20 mL 之后速度减慢, 控制速度在 2 d 滴完. 滴完后继续搅拌, TLC 监测反应. 反应完成后, 抽滤, 蒸除溶剂至剩余混合物体积大约为 70 mL, 加水, 抽滤, 滤饼用水洗至无色透明的果冻状. 干燥得白色粗品, 用柱层析纯化[硅胶: 200~300 目; 洗脱剂:  $V(\text{CH}_3\text{OH}) : V(\text{CHCl}_3) = 1 : 20$ ]. 得白色粉末状产品 **C**. m.p. 213~214 °C. <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.411 (s, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 0.841 (s, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 2.495 (s, 6H,  $2 \times \text{Ph-CH}_3$ ), 3.275 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H,  $2 \times \text{N-CH}_2$ ), 7.081 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, aromatic), 7.382 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H, aromatic), 7.493 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H, aromatic), 7.76 (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H, aromatic); IR (KBr)  $\nu$ : 2910, 2801, 1705, 1596, 1489, 1158  $\text{cm}^{-1}$ ; MALDI-TOP MS  $m/z$ : 638.2 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>. Anal. calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}(2)\text{O}_6\text{S}(3)$ : C 59.91, H 5.23, N 4.25; found C 60.16, H 5.36, N 4.39.

### 1.4 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,10-二氮杂[10.1]对环蕃-17-砜(**D**)的合成

在 2 L 三颈瓶中加入干燥的 DMF 1700 mL, 同时加入 4 g 无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . 将 10.58 g *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜(**B**)与 5.17 g 1,8-二溴辛烷分别溶解在 100 mL 的 DMF 中, 将其分别置于两个滴液漏斗中. 在 50 °C 左右及搅拌下将 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜和 1,4-二溴丁烷的 DMF 溶液同时缓慢地滴加到三颈瓶中, 开始滴加时速度较快, 滴加约 20 mL 之后缓慢滴加, 控制速度在 2 d 滴完. 滴完后继续搅拌, TLC 监测反应. 反应完成后, 抽滤, 蒸除溶剂至剩余混合物体积大约为 70 mL, 加水, 抽滤, 滤饼用水洗至无色透明的果冻状. 干燥得白色粗品. 粗品用柱层析纯化[硅胶: 200~300 目; 洗脱剂:  $V(\text{CH}_3\text{OH}) : V(\text{CHCl}_3) = 1 : 20$ ]. 得白色粉末状产品 **D**. m.p. 227~228 °C. <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.476 (s, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 0.771 (s, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 1.028 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 2.397 (s, 6H,

2×Ph-CH<sub>3</sub>), 3.382 (t,  $J=7.2$  Hz, 4H, 2×N-CH<sub>2</sub>), 7.232 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H, aromatic), 7.377 (d,  $J=8$  Hz, 4H, aromatic), 7.451 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, aromatic), 7.860 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, aromatic); IR (KBr)  $\nu$ : 2933, 2784, 1695, 1570, 1493, 1151 cm<sup>-1</sup>; MALDI-TOP MS  $m/z$ : 667.2 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. calcd for C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N(2)O<sub>6</sub>S(3): C 61.15, H 5.52, N 4.17; found C 61.24, H 5.74, N 4.20.

### 1.5 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,12-二氮杂[12.1]对环蕃-19-砜(E)的合成

在 2 L 三颈瓶中加入干燥的 DMF 1700 mL, 同时加入 4 g 无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 将 10.58 g *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜(B)与 5.70 g 1,10-二溴癸烷分别溶解在 100 mL 的 DMF 中, 将其分别置于两个滴液漏斗中. 在 50 °C 左右及搅拌下将 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜和 1,4-二溴丁烷的 DMF 溶液同时缓慢地滴加到三颈瓶中, 开始滴加时速度较快, 滴加约 20 mL 之后缓慢滴加, 控制速度在 2 d 滴完. 滴完后继续搅拌, TLC 监测反应. 反应完成后, 抽滤, 蒸除溶剂至剩余混合物体积大约为 70 mL, 加水, 抽滤, 滤饼用水洗至无色透明的果冻状. 干燥得白色粗品. 粗品用柱层析纯化(硅胶: 200~300 目; 洗脱剂:  $V(\text{CH}_3\text{OH}) : V(\text{CHCl}_3)=1 : 20$ ). 得白色粉末状产品 E. m.p. 216~217 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.569 (s, 4H, 2×CH<sub>2</sub>), 0.764 (s, 4H, 2×CH<sub>2</sub>), 0.947 (d,  $J=7.2$  Hz, 4H, 2×CH<sub>2</sub>), 1.240 (d,  $J=7.2$  Hz, 4H, 2×CH<sub>2</sub>), 2.486 (s, 6H, 2×Ph-CH<sub>3</sub>), 3.498 (t,  $J=6.4$  Hz, 4H, 2×N-CH<sub>2</sub>), 7.331 (d,  $J=8.8$  Hz, 4H, aromatic), 7.378 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, aromatic), 7.417 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, aromatic), 7.928 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H, aromatic); IR (KBr)  $\nu$ : 2902, 2814, 1672, 1581, 1490, 1156 cm<sup>-1</sup>; MALDI-TOP MS  $m/z$ : 695.2 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. calcd for C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N(2)O<sub>6</sub>S(3): C 61.71, H 5.83, N 3.87; found C 62.22, H 6.09, N 4.03.

## 2 合成方法及 <sup>1</sup>H NMR 的讨论

### 2.1 合成方法

环蕃 C, D, E 为 1+1 环合, 通过温度、浓度、反应时间等方面的试验, 发现温度过高会使反应物发生链状聚合而得不到环状产物, 温度过低又会使反应过于缓慢. 采用反应物同时滴加 48 h, 实验温度设置从 25, 50, 70, 80, 90 °C, 反应时间为 48, 72, 96, 120 h, 浓度为  $5 \times 10^{-3}$ ,  $10 \times 10^{-3}$ ,  $15 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>, 通过实验方法的选择和对比, 确定在 50 °C 左右, 将等摩尔 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜(B)与二溴代烷分别同时滴

加, 反应时间为 72 h 效果比较理想.

### 2.2 <sup>1</sup>H NMR 分析

从 <sup>1</sup>H NMR 数据发现, 从 C, D 到 E, 随着 C 原子个数的增多, 苯环上质子的化学位移趋势是逐渐向低场移动. 苯环处于在以 C—C 键为轴的锥形去屏蔽区中, 随着 C 原子的增多, 去屏蔽效应增大, 所以苯环上质子的化学位移值增大. 同样, 化合物 C, D 到 E 中未与 N 原子相连的 C 原子上质子的化学位移也在逐渐向低场移动, 这是因为苯环平面上为去屏蔽区, 环上下为屏蔽区, 离环平面越近去屏蔽效应越显著, 脂肪链位于与苯环平面相垂直的位置, 并且随着碳链的增长, 与苯环的距离缩短. 基于相同原因, N 原子  $\alpha$ -C 上 H 的化学位移值也随着脂肪链的增长在增大, 化合物 C, D, E 中分别为 3.275, 3.382, 3.498.

化合物 C 二组 CH<sub>2</sub> 是单峰, N-CH<sub>2</sub> 却是三重峰, 这是与相邻 CH<sub>2</sub> 偶合裂分所致.

## 3 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-1,10-二氮杂[10.1]对环蕃-17-砜(D)的晶体结构分析

### 3.1 单晶衍射数据的测定

化合物 D 经硅胶柱层析纯化, 用甲醇与氯仿溶解后置于小烧杯中放置一周, 得透明无色单晶. 选取尺寸为 0.34 mm×0.26 mm×0.18 mm 的单晶, 置于 Bruker Smart APEXII 型 X 射线单晶衍射仪上, 用单色化的 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda=0.071073$  nm)为光源, 以  $\omega/2\theta$  扫描方式, 在室温 296(2) K,  $3.22^\circ \leq 2\theta \leq 50.20^\circ$  范围内收集了 18822 个衍射点, 其中 6773 [ $R(\text{int})=0.0855$ ] 个独立点, 所有计算由 SHELXL297 程序包解出, 非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正, 数据经 LP 因子及经验吸收校正. 晶体结构由直接法和 Fourier 合成解出, 最终偏差因子  $R_1=0.0623$ ,  $wR_2=0.1147$ , GOF=1.067. 精修参数为 439 个, 最终差值在 Fourier 上的最大残余峰为  $0.344 \times 10^3$  e/nm<sup>3</sup>, 最小残余峰为  $-0.352 \times 10^3$  e/nm<sup>3</sup>.

### 3.2 化合物 D (C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>3</sub>N(2)O<sub>6</sub>S(3))的晶体结构分析

化合物 D 属于单斜晶系, 空间群  $P2(1)/c$ , 晶胞参数:  $a=1.3597(5)$  nm,  $b=1.5610(6)$  nm,  $c=1.9101(7)$  nm,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=110.513(7)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=3.797(2)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $F(000)=1632$ ,  $M_r=784.20$ ,  $D_c=1.372$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu=0.452$  mm<sup>-1</sup>,  $R_1=0.0623$ ,  $wR_2=0.1147$ .

单晶衍射实验所得其单晶衍射条件、部分键长键角以及二面角数据分别列于表 1~3. 其分子结构及晶胞堆积图如图 1~4 所示(氢原子及其编号未列出).

表 1 化合物 D 的 X 单晶衍射具体测试条件及相关参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex D

Empirical formula	C <sub>35</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>3</sub> N(2)O <sub>6</sub> S(3)	<i>F</i> (000)	1632
Formula weight	784.20	$\theta$ range for data collection/(°)	1.61 to 25.10
Crystal size/mm	0.29×0.21×0.15	Limiting indices	-16≤ <i>h</i> ≤16, -18≤ <i>k</i> ≤18, -22≤ <i>l</i> ≤13
Temp/K	296(2)	Reflections collected	18822
Wavelength/nm	0.071073	Reflections unique	6773
Crystal system	monoclinic	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0855
Space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	Completeness to $\theta=25.10$	99.8%
<i>a</i> /nm	1.3597(5)	Max. and min. transmission	0.9345 and 0.8816
<i>b</i> /nm	1.5610(6)	Refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
<i>c</i> /nm	1.9101(7)	Data/restraints/parameters	6773/0/439
$\alpha$ /(°)	90	Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.067
$\beta$ /(°)	110.513(7)	Absorption correction	none
$\gamma$ /(°)	90	Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.0623, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1147
Volume/nm <sup>3</sup>	3.797(2)	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> =0.1964, <i>wR</i> <sub>2</sub> =0.1291
<i>Z</i>	4	Extinction coefficient	0.0009(4)
Calculated density/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.372	Largest diff peak and hole/(e <sup>-</sup> ·nm <sup>-3</sup> )	0.344×10 <sup>3</sup> and -0.352×10 <sup>3</sup>
Absorption coefficient/mm <sup>-1</sup>	0.452		

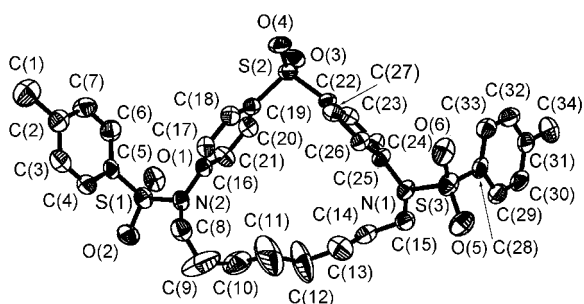
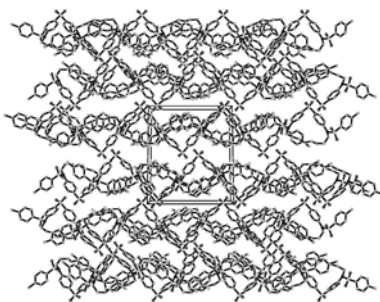
表 2 化合物 D 的部分键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex D

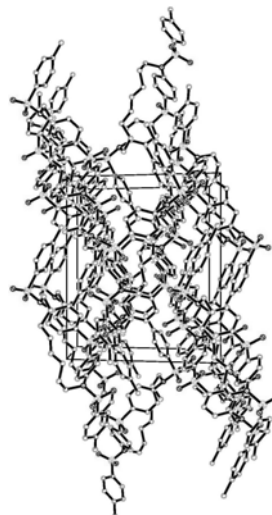
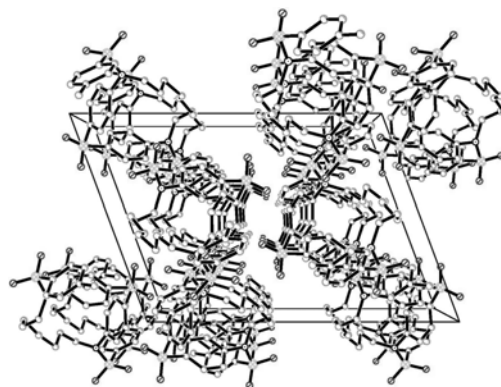
S(1)—O(1)	0.1432(3)	S(3)—C(28)	0.1747(6)
S(1)—O(2)	0.1438(3)	N(2)—C(16)	0.1428(5)
S(1)—N(2)	0.1640(4)	N(2)—C(8)	0.1491(5)
S(1)—C(5)	0.1757(5)	N(1)—C(25)	0.1415(5)
S(2)—O(3)	0.1443(3)	N(1)—C(15)	0.1482(5)
S(2)—O(4)	0.1442(3)	O(6)—S(3)—O(5)	119.9(2)
S(2)—C(19)	0.1772(5)	O(6)—S(3)—N(1)	106.8(2)
S(2)—C(22)	0.1780(5)	O(5)—S(3)—N(1)	107.1(2)
O(1)—S(1)—O(2)	119.7(2)	O(6)—S(3)—C(28)	108.0(3)
O(1)—S(1)—N(2)	106.9(2)	O(5)—S(3)—C(28)	108.6(3)
O(2)—S(1)—N(2)	107.1(2)	N(1)—S(3)—C(28)	105.6(2)
O(1)—S(1)—C(5)	108.5(3)	C(16)—N(2)—S(1)	118.4(3)
O(2)—S(1)—C(5)	108.7(3)	C(8)—N(2)—S(1)	117.9(3)
N(2)—S(1)—C(5)	105.0(2)	S(1)—N(1)—C(16)	119.1(3)
O(3)—S(2)—O(4)	120.4(2)	C(25)—N(1)—S(3)	115.7(3)
O(3)—S(2)—C(19)	108.3(2)	C(9)—C(8)—N(2)	117.2(5)
O(4)—S(2)—C(22)	108.9(2)	C(8)—C(9)—C(10)	121.5(8)
O(3)—S(2)—C(22)	108.3(2)	C(11)—C(10)—C(9)	108.5(8)
O(4)—S(2)—C(19)	108.6(2)	C(12)—C(11)—C(10)	115.7(10)
C(19)—S(2)—C(22)	100.6(2)	C(11)—C(12)—C(13)	119.7(9)
S(3)—O(6)	0.1437(3)	C(14)—C(13)—C(12)	107.0(5)
S(3)—O(5)	0.1436(3)	C(13)—C(14)—C(15)	116.7(4)
S(3)—N(2)	0.1648(4)	N(1)—C(15)—C(14)	114.0(4)

表 3 化合物 **D** 的部分二面角(°)Table 3 Selected dihedral angle (°) for complex **D**

Plane 1	Plane 2	Dihedral angle between Plane 1 and Plane 2
C(2)—C(7)(bz1)	C(22)—C(27)(bz3)	39.46
C(2)—C(7)(bz1)	O(1)—N(1)—O(2)(hv1)	88.154(96)
C(2)—C(7)(bz1)	O(5)—N(2)—O(6)(hv2)	80.386(103)
C(8)—C(13)(bz2)	C(14)—C(19)(bz3)	71.035(89)
C(8)—C(13)(bz2)	C(20)—C(25)(bz4)	18.404(109)
C(8)—C(13)(bz2)	O(3)—S(2)—O(4)(ht2)	54.680(112)
C(14)—C(19)(bz3)	C(20)—C(25)(bz4)	81.565(101)
C(14)—C(19)(bz3)	O(1)—S(1)—O(2)(ht1)	89.122(98)
C(14)—C(19)(bz3)	O(3)—S(2)—O(4)(ht2)	55.796(97)
C(20)—C(25)(bz4)	O(5)—N(2)—O(6)(hv2)	89.485(118)

图 1 化合物 **D** 分子结构Figure 1 The molecular structure of **D** showing the atom labeling scheme图 2 化合物 **D** 沿 *a* 轴晶胞堆积图Figure 2 The packing diagram along the *a* axis of **D**

化合物 **D** 中键长 S(1)—C(5) 为 0.1757(5) nm, 与 S(3)—C(28) 的键长 0.1747(6) nm 相近, S(2)—C(19) 和 S(2)—C(22) 的键长分别为 0.1772(5) 和 0.1780(5) nm. 另外, 键长 S(1)—N(2) 和 S(3)—N(1) 为 0.1640(4) 和 0.1648(4) nm. 由以上这些数据可以看出: S(1) 和 S(3) 与相邻碳原子的键长相近, 并且比 S(2) 与相邻碳原子的键长短; 此外, S(1) 和 S(3) 与相邻氮原子的键长也相近. 从化合物 **D** 的单晶结构可以看到原子 S(1) 和 S(3) 都与氮原

图 3 化合物 **D** 沿 *b* 轴晶胞堆积图Figure 3 The packing diagram along the *b* axis of **D**图 4 化合物 **D** 沿 *c* 轴晶胞堆积图Figure 4 The packing diagram along the *c* axis of **D**

子及苯环相连并且处于环蕃的外侧, 而 S(2) 则与两个苯环相连且处于环内. 可以推测: S(1) 和 S(3) 与相邻碳原子或氮原子的键长分别相近是由于原子 S(1) 和 S(3) 的化学环境相同; S(1) 和 S(3) 与相邻碳原子的键长比 S(2) 与相邻碳原子的键长短是由氮原子与碳原子的电负性不同以及环内张力引起. 氮原子的电负性较碳原子强, 故其与临近原子形成共价键时, 对共用电子的吸引力较强, 其诱导效应使得硫与碳的键长较短. 另一个原因是由于环内的张力使得 S(2) 与其相邻苯环难以产生共轭, 而 S(1) 和 S(3) 与其相邻的苯环有共轭结构, 该共轭结构可使 S(1) 和 S(3) 与苯环上 C 形成双键, 使键长缩短.

从化合物 **D** 的单晶结构还可看出苯环 C(2)—C(7) (bz1) 和平面 O(1)—N(1)—O(2) (hv1)、苯环 C(20)—C(25) (bz4) 和平面 O(5)—N(2)—O(6) (hv2) 相互垂直. 同时因为相互垂直的空间排布, 电子云更加均匀地分布在硫原子周围, 使平面 C(2)—C(7) (bz1) 和 O(1)—N(1)—O(2) (hv1), C(20)—C(25) (bz4) 和 O(5)—N(2)—O(6) (hv2) 的

二面角分别为 87.68°和 88.51°.

#### 4 结论

以 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜和二溴代烷为原料, 在高度稀释的条件下合成了三种新型二苯砜氮杂环蕃化合物. 通过多次实验, 确定合成三种环蕃化合物的最佳方法为在 50 °C 左右将等摩尔的 *N,N'*-二对甲苯磺酰基-4,4'-二氨基二苯砜(**B**)与二溴代烷分别同时滴加一步合成, 滴加时间为 48 h, 反应时间为 72 h. 通过分析化合物 **D** 的晶体结构, 为环蕃化合物的空间结构研究提供了晶体学依据.

#### References

- 1 Alfonso, I.; Burguete, M. I.; Luis, S. V. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2242.
- 2 Kanazawa, H.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16404.
- 3 Rathore, R.; Chebny, V. J.; Abdelwahed, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8012.
- 4 Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281.
- 5 Hirata, O.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **2005**, 3805.
- 6 Surpateanu, G.; Dron, P. I.; Landy, D.; Fourmentin, S.; Bria, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 721.
- 7 Cooke, G.; Daniels, L. M.; Cazier, F.; Garety, J. F.; Hewage, S. G.; Parkin, A.; Rabani, G.; Rotello, V. M.; Wilson, C. C.; Woisel, P. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11114.
- 8 Mashraqui, S. H.; Sangvikar, Y. S.; Meetsma, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5599.
- 9 Gong, Y. H.; Audebert, P.; Tang, J.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Badré, S. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *592*, 147.
- 10 Sainsbury, M. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Eds.: Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Pergamon Press, Oxford, **1984**, p. 995.
- 11 Tinker, L. A.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2316.
- 12 Padusek, B.; Kalinowski, M. K. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 639.
- 13 McIntyre, R.; Gerischer, H. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 963.
- 14 Duesing, R.; Tapolsky, G.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5378.
- 15 Brun, A. M.; Harriman, A.; Heitz, V.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8657.
- 16 Burrows, H. D.; Kemp, T. J.; Welburn, M. J. *J. Chem. Soc.* **1973**, *2*, 969.
- 17 Collin, J. P.; Guillerez, S.; Sauvage, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 776.
- 18 Daub, J.; Engl, R.; Kurzawa, J.; Miller, S. E.; Schneider, S.; Stockmann, A.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5655.
- 19 Berges, P.; Kuadnig, J.; Klar, G.; Sanchez-Martinez, E.; Diaz-Calleja, R. *Synth. Met.* **1992**, *46*, 207.
- 20 Knorr, A.; Daub, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2664.
- 21 Spreitzer, H.; Scholz, M.; Gescheidt, G.; Daub, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 2069.
- 22 Spreitzer, H.; Daub, J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1150.
- 23 Song, C.; Ma, C.; Ma, Y.; Feng, W.; Ma, S.; Chai, Q.; Andrus, M. B. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3241.
- 24 Odashima, K.; Itai, A.; Iitaka, Y.; Koga, K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4478.

(A0812302 Cheng, F.; Lu, Z.)