

硫代磺酸酯和磺酰卤的绿色合成研究

乃比江·赛米 张 蕾 买地娜·沙拉木

曾 竟* 阿布都热西提·阿布力克木*

(新疆师范大学化学系 乌鲁木齐 830054)

摘要 利用 2-碘酰基苯甲酸(IBX)的氧化作用, 在四丁基溴化铵(TBAB)作为添加剂的条件下, 硫酚、硫醇类化合物在室温快速反应生成相应的硫代磺酸酯类化合物, 共获得了 11 个硫代磺酸酯, 产率为 54%~83%; 而该氧化体系在加入浓盐酸($w=36\%$)或浓氢溴酸($w=46\%$)的条件下, 硫酚或硫醇均顺利被氧化卤代成相应的磺酰氯或磺酰溴, 分别获得了 11 个磺酰氯和 11 个磺酰溴产物, 产率为 62%~84%。这两种体系都简单、高效, 使用了绿色氧化剂和溶剂、具有处理简单、条件温和等优点, 所有合成产物均经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 结构确证。

关键词 一锅法; 2-碘酰基苯甲酸(IBX); 卤化; 绿色合成

Green Synthesis of Thiosulfonates and Sulfonyl Halides

Naibijiang, Saimi Zhang, Lei Maidina, Shalamu Zeng, Jing*

Abulikemu, Abudu Rexit*

(Department of Chemistry, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054)

Abstract Using the oxidation between 2-iodoylbenzoic acid (IBX) and tetrabutylammonium bromide (TBAB), thiophenols and thiols reacted rapidly to form corresponding thiosulfonates at room temperature, and 11 thiosulfonates were obtained with yields ranging from 54% to 83%. It was also found that the catalytic system in the presence of aqueous HCl ($w=36\%$) and HBr ($w=46\%$) oxidatively halogenated thiophenols and thiols, respectively, 11 kinds of sulfonyl chlorides and 11 kinds of sulfonyl bromides were obtained with yields ranging from 62% to 84%. The method has the advantages of simple and efficient, simple post-treatment, green oxidant and solvent, mild conditions, etc. All products were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR structure.

Keywords one-pot reaction; 2-iodoylbenzoic acid (IBX); halogenation; green synthesis

硫代磺酸酯是一类重要的合成中间体, 广泛应用于医药、农药、颜料等相关领域^[1-2]。同时硫代磺酸酯类化合物也具有抗细菌、抗真菌和抗病毒作用^[3]。有机磺酰卤在有机合成中是一种非常重要的保护剂, 也是制备磺酸、磺酰胺和磺酸盐的有用前体^[4]。此外, 磺酰卤也是制造药品、染料、洗涤剂、离子交换树脂、除草剂和杀虫剂的重要中间体^[5]。

鉴于硫代磺酸酯和磺酰卤的重要价值和应用前景, 化学工作者们对硫代磺酸酯和磺酰卤的合成进行了广泛的研究。例如 1976 年, Kice 课题组^[6]报道了在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的氯仿中, 以过氧乙酸作为氧化剂, 把亚磺酸酯氧化为相应的硫代磺酸酯的方法。2010 年, 陈久喜课题组^[7]报

道了 CAN/I_2 (硝酸铈铵/碘)在聚乙二醇(PEG-400)中将二硫化物和硫醇通过氧化得到相应的硫代磺酸酯, 具有较高的化学选择性和产率, 2011 年, Sobhani 课题组^[8]采用以硫醇、硫酚作为原料, 在三水重铬酸钾的作用下, 一锅法合成硫代磺酸酯。2012 年, Bahrami 课题组^[9]开发了一种使用四氯化钛和过氧化氢将硫醇、硫酚氧化氯化成磺酰氯的新方法, 并将硫醇、硫酚直接转化为其相应的硫代磺酸酯。2012 年, 陈久喜课题组^[10]还报道了一种通用的 N -溴代丁二酰亚胺(NBS)促进的亚磺酸酯与二硫化物的磺基化方法, 该方法将二硫化物作为亲电硫源, 从而生成硫代磺酸酯。2016 年, Shyam 课题组^[11]研究了在 CuI 为催化剂, 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)为添加

* Corresponding authors. E-mail: aarexit@xjnu.edu.cn; zengjing800111@163.com

Received May 7, 2022; revised August 1, 2022; published online August 25, 2022.

Project supported by the Scientific Research Program of the Higher Education Institution of Xinjiang (No. XJEDU2020I015).

新疆维吾尔自治区高校科研计划自然科学重点(No. XJEDU2020I015)资助项目。

剂的条件下以良好的产率得到亚磺酸酯和硫代磺酸酯. 2018 年, 伍勇课题组^[12]通过电化学氧化方法合成了硫代磺酸酯, 该方法是制备对称硫代磺酸酯的一种新颖、高效、绿色环保的合成方法. 2019 年, 孙培培课题组^[13]报道了芳基亚磺酸与苯硫酚的电化学氧化交叉脱氢偶联法, 该方法中芳基亚磺酸与二硫化物或二硒化物发生反应, 得到相应的硫代磺酸酯或硒代磺酸酯. 2020 年, 谢媛媛课题组^[14]报道了以常用的叔丁基过氧化氢(TBHP)作为氧化剂, 成功地研发出了高选择性硫醚氧化成亚砜和二硫醚氧化成单砜的新方法. 通过以上方法都能得到相应的硫代磺酸酯类化合物, 但也有不足. 使用了硝酸铈铵、四氯化钛、重铬酸锌等金属催化剂, 反应操作复杂, 催化剂对环境不友好, 反应时间较长.

有机磺酰氯也是一种重要的合成中间体. 2009 年, Bahrami 课题组^[15]报道了在 H_2O_2 与 SOCl_2 混合体系中, 通过氧化氯化将硫醇、硫酚直接转化为相应的磺酰氯. 2011 年, Veisi 课题组^[16]利用三氯异氰尿酸(TCCA)和 *N*-氯丁二酰亚胺(NCS), 通过氧化氯化将硫酚直接转化为相应的芳基磺酰氯. 2014 年 Madabhushi 课题组^[17]报道了在温和条件下, 以水为溶剂, 通过硫醇、硫酚和二硫化物与单过硫酸氢钾复合盐(Oxone)、 KX ($\text{X}=\text{Cl}$ 或 Br) 的氧化卤代反应, 高效、快速地制备磺酰氯和磺酰溴. 2017 年, Jereb 课题组^[18]报道了以硫醇、硫酚为原料, 在硝酸铵、 HCl 和 HBr 水溶液以及氧气作为氧化剂条件下, 研发了一种环境友好合成磺酰氯和磺酰溴的新方法. 2017 年, Lujan-Montelongo 课题组^[19]设计了一种简便的合成路线, 通过使用 *N*-卤代丁二酰亚胺(NXS)/异丙醇($\text{X}=\text{Br}$, Cl)作为氧化卤化试剂, 制备了磺酰溴和磺酰氯. 本论文在我们课题组前期工作基础上^[20-21], 继续研究了硫代磺酸酯、磺酰氯(磺酰溴)的合成, 发现硫酚、硫醇在乙腈为溶剂, 2-碘酰基苯甲酸(IBX)为氧化剂, 四丁基溴化铵(TBAB)为添加剂, 室温条件下可以得到硫代磺酸酯. 而在相同的氧化剂和添加剂的条件下加大氧化剂的量, 并加入盐酸(氢溴酸)能顺利地得到对应的磺酰氯(磺酰溴), 该研究具有简单、高效, 使用绿色氧化剂和溶剂、处理简单、条件温和等优点.

1 结果与讨论

1.1 硫代磺酸酯的合成

1.1.1 硫代磺酸酯的合成条件优化

为获得合成硫代磺酸酯化合物的最优条件, 以对氟苯硫酚(**1a**)为底物建立模板反应, 实验过程中考察了氧化剂和添加剂的种类以及用量、溶剂等因素对模板反应的影响. 首先以二氯甲烷为溶剂, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下对常见氧化剂进行了初步尝试, 实验结果如表 1 所示, 当添加叔

丁基过氧化氢(TBHP)、过氧化氢、氯铬酸吡啶盐(PCC)、高锰酸钾、次氯酸钠等氧化剂时, 几乎没有产生目标产物 **3a** (Entry 1~5). 当继续尝试过苯甲酸叔丁酯(BPD)、2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)、氧化银(Ag_2O)氧化剂时, 以较高收率得到双硫化合物 **2a**, 以及极少的目标产物 **3a** (Entry 6~8), 但当使用 1.0 equiv. IBX 时, 反应目标产物 **3a** 的收率提高到了 42% (Entry 9), 因此在后续的条件优化中, 选用 IBX 为氧化剂. 下一步工作中继续考察了四氢呋喃(THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、叔丁醇(TBA)、乙腈(CH_3CN)等溶剂对反应的影响, 研究发现溶剂对反应收率的影响较大, 当以 THF、TBA 和甲苯为溶剂时, 几乎无目标化合物 **3a** 产生(Entries 10~14), 但以乙腈作为溶剂时, 反应收率较好, 产率可达 61% (Entry 15). 筛选溶剂过程中发现, 溶剂极性越大产率越高, 为进一步提高产率在体系中添加了添加剂(TBAB), 当添加 1.0 equiv. IBX 和 0.12 equiv. TBAB 时, 反应收率提高到了 73% (Entry 17); 当添加 0.15 equiv. TBAB 时, 反应时间会缩短, 但反应收率略有降低(Entry 18); 当添加 1.2 equiv. IBX 和 0.12 equiv. TBAB 时, 反应收率最高为 83% (Entry 19); 而添加 0.12 equiv. TEAB 时反应收率为 65% (Entry 20). 氧化剂 (IBX) 的量减少到 0.2 equiv. 是没有产生目标产物, 同时体系中产生了大量的中间体双硫化合物. 综上所述, 确定了模板反应的最佳条件: 以对氟苯硫酚(**1a**, 0.2 mmol)为底物, 乙腈为溶剂, 1.2 equiv. 的 IBX 为氧化剂和 0.12 equiv. 的 TBAB 为添加剂, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 4 h.

1.1.2 硫代磺酸酯的合成底物拓展

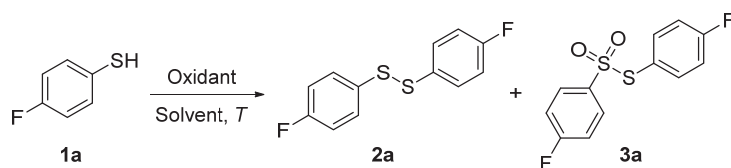
选用最佳模板条件: 室温下以 1.2 equiv. 的 IBX 为氧化剂, 0.12 equiv. 的 TBAB 为添加剂, 乙腈为溶剂, 分别考察了不同取代基的硫酚、硫醇合成硫代磺酸酯化合物反应情况, 反应结果如表 2 所示. 对于硫酚类化合物, 无论硫酚芳环的对位、邻位和对位上含吸电子基团(氟、氯、溴、三氟甲基), 还是对位含供电子基团(甲氧基、叔丁基、甲基), 均可实现相应硫代磺酸酯的合成, 产率为 71%~83% (**3a**~**3h**). 硫酚芳环上取代基位置会对硫代磺酸酯合成所需要的时间和产率有显著影响, 硫酚芳环上氯基位置也对硫代磺酸酯收率产生了类似影响(**3c** 和 **3d**). 强给电子基团甲氧基和强吸电子基团三氟甲基在硫酚芳环对位时硫代磺酸酯产率基本相同(**3e** 和 **3h**), 产率分别为 76% 和 75%. 同样的条件下还研究了三种脂肪族硫醇的反应, 研究表明该反应条件同样适用于脂肪族硫代磺酸酯化合物的合成, 产率为 54%~65% (**3i**~**3k**).

1.2 磺酰氯化合物的合成

1.2.1 磺酰氯化合物的合成条件优化

以对氟苯硫酚为底物, 在 2.0 equiv. IBX 作为氧化

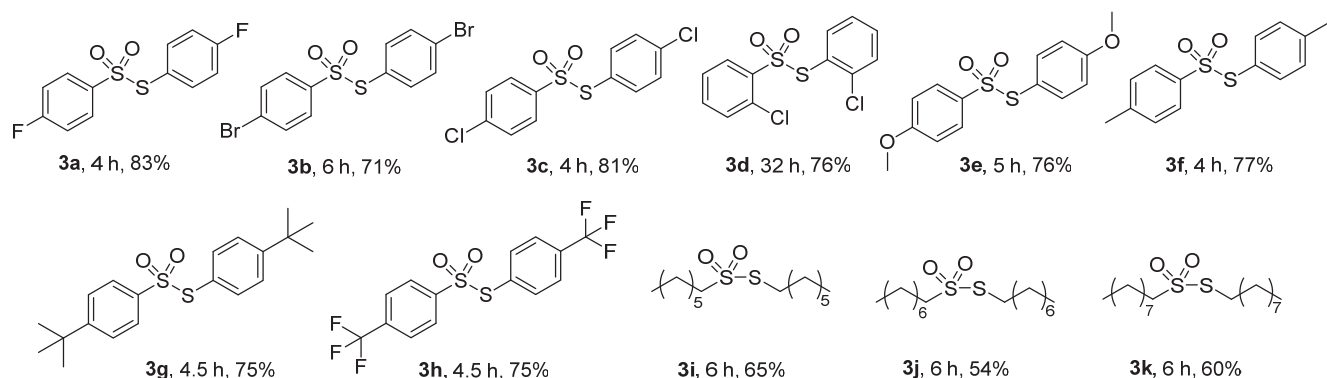
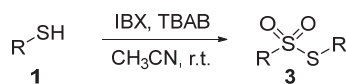
Table 1 Optimization of reaction conditions for thiosulfonic acid esters



Entry	Oxidant (equiv.)	Additive (equiv.)	Solvent	Time/h	Yield ^b % of 2a	Yield ^b % of 3a
1	TBHP (2.0)	—	CH ₂ Cl ₂	24	86	Trace
2	H ₂ O ₂ (10)	—	CH ₂ Cl ₂	24	88	0
3	PCC (2.0)	—	CH ₂ Cl ₂	24	78	Trace
4	KMnO ₄ (1.0)	—	CH ₂ Cl ₂	24	90	0
5	NaClO (2.0)	—	CH ₂ Cl ₂	24	65	0
6	BPD (2.0)	—	CH ₂ Cl ₂	16	76	21
7	DDQ (2.0)	—	CH ₂ Cl ₂	16	88	Trace
8	Ag ₂ O (2.0)	—	CH ₂ Cl ₂	18	75	17
9	IBX (1.0)	—	CH ₂ Cl ₂	24	58	42
10	IBX (1.0)	—	THF	8	57	Trace
11	IBX (1.0)	—	DMF	9	0	38
12	IBX (1.0)	—	DMSO	9	0	46
13	IBX (1.0)	—	TBA	6	49	0
14	IBX (1.0)	—	PhMe	6	63	0
15	IBX (1.0)	—	CH ₃ CN	9	25	61
16	IBX (1.0)	TBAB (0.1)	CH ₃ CN	4.5	0	69
17	IBX (1.0)	TBAB (0.12)	CH ₃ CN	4	0	73
18	IBX (1.0)	TBAB (0.15)	CH ₃ CN	3	0	71
19	IBX (1.2)	TBAB (0.12)	CH₃CN	4	0	83
20	IBX (1.2)	TEAB (0.12)	CH ₃ CN	6	0	65
21	IBX (0.2)	TBAB (0.02)	CH ₃ CN	1	94	0
22	IBX (0.5)	TBAB (0.05)	CH ₃ CN	1	90	Trace

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), CH₃CN (1 mL), IBX (1.2 equiv.), TBAB (0.12 equiv.), r.t. ^b Isolated yield.

Table 2 Application range of thiosulfonic acid ester substrate



^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), CH₃CN (1 mL), IBX (1.2 equiv.), TBAB (0.12 equiv.), r.t. ^b Isolated yield.

应的影响(表 3, Entries 1~4). 当使用 3 equiv.二氯亚砷、草酰氯、三氯氧磷、盐酸($w=36\%$)卤化试剂时, 均能快

速顺利氧化卤化得到了目标产物 **4a**。其中使用草酰氯和盐酸($w=36\%$)时效果更优, 产率可达 67%, 考虑到使用盐酸具有后处理简便等优点, 因此后续研究中选择盐酸作为卤化试剂。在考察了盐酸的用量对目标产物 **4a** 产率的影响时发现: 当添加 10 equiv. 盐酸($w=36\%$)时 **4a** 产率为 69% (Entry 5)。继续加大盐酸($w=36\%$)的用量为 15 equiv. (Entry 6)时, 反应时间缩短, **4a** 产率可提高到 75%, 但继续增加盐酸用量, **4a** 产率降至 68% (Entry 7)。增加或降低氧化剂 IBX 的用量, **4a** 的反应收率均略微降低(Entries 8~9)。当改变添加剂 TBAB 的量时, **4a** 的反应收率也有所降低(Entries 10~11)。最后考察了溶剂对反应情况的影响(Entries 12~17), 发现以乙酸乙酯为溶剂时, **4a** 的反应收率可提高到 77% (Entry 13)。因此以对氟苯硫酚(**1a**, 0.2 mmol)为底物合成对氟苯磺酰氯的最佳条件为: 在室温下, 乙酸乙酯作为溶剂, 2.0 equiv. IBX 作为氧化剂, 0.2 equiv. TBAB 作为添加剂, 15 equiv. 盐酸($w=36\%$)作为卤化试剂。同时研究过程中还发现在氧化剂、添加剂以及溶剂不变的情况下, 以对氟苯硫酚为底物时, 卤化试剂盐酸($w=36\%$)替换成氢溴酸($w=46\%$)时也能以 76% 的收率得到对氟苯磺酰溴。

1.2.2 磺酰氯的合成底物拓展

选用最佳模板条件分别考查了以苯环上具有不同

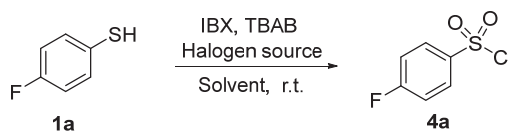
取代基的硫酚、硫醇为底物磺酰氯合成反应情况, 实验结果如表 4 所示。由表可知, 无论硫酚芳环对位或邻位上是吸电子基(氟基、氯基、溴基、三氟甲基)还是给电子基(甲氧基、对叔丁基、对甲基), 在此模板条件下均能顺利合成得到磺酰氯或者磺酰溴化合物, 产率为 62%~78%。其中具有供电子基团(甲氧基、叔丁基、甲基)的取代苯硫酚作为底物时, 磺酰氯(氯、溴)的收率总体上高于具有吸电子基团(氟、氯、溴和三氟甲基)磺酰氯的收率(**4a**~**4h**, **4l**~**4r**); 而当硫酚芳环上取代基在邻位时, 磺酰氯化合物产率没有明显降低(**4d**, **4o**), 这说明位阻对反应影响不大。同时, 也尝试了将硫醇作为底物来合成磺酰氯类化合物(**4i**~**4k**, **4t**~**4v**), 反应都能够顺利进行, 产率介于 74%~82%。

1.3 可能的反应机理

基于上述得到的结果同时结合已报道的文献[15, 18]提出了可能的反应机理(Scheme 1)。硫酚或硫醇(**I**)首先通过 IBX 氧化作用生成双硫化物中间体 **II**, 该中间体继续与 IBX 反应产生硫代亚磺酸酯 **III**, **III** 再被氧化生成不稳定的 α -二亚砷 **IV**, 随后异构化形成稳定的硫代磺酸酯 **V**, 而产生的 **V** 会与 HCl (HBr) 反应裂解为 RSO_2Cl (RSO_2Br) **VI** 和 RSH, 这里产生的 RSH 会进入下一个反应循环。而在绿色氧化剂 IBX 的氧化能力研究

表 3 磺酰氯的反应条件优化^a

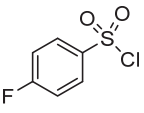
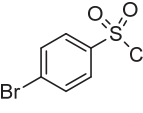
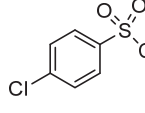
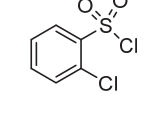
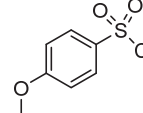
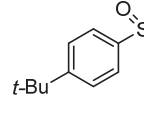
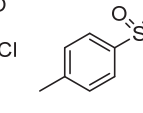
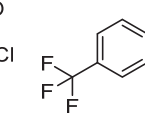
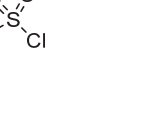
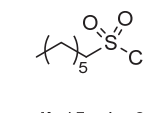
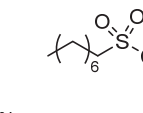
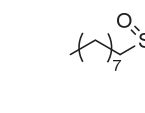
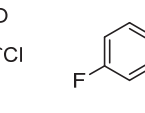
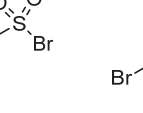
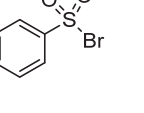
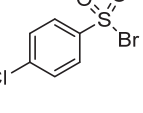
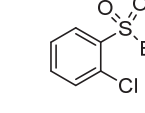
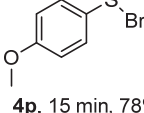
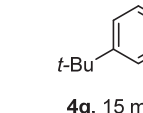
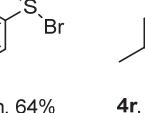
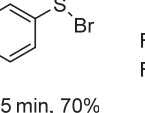
Table 3 Optimization of reaction conditions for sulfonyl chloride



Entry	IBX/equiv.	TBAB (equiv.)	Halogen source (equiv.)	Solvent	Time/min	Yield ^b /%
1	2.0	TBAB (0.2)	SOCl_2 (3)	CH_3CN	15	63
2	2.0	TBAB (0.2)	$(\text{COCl})_2$ (3)	CH_3CN	15	67
3	2.0	TBAB (0.2)	POCl_3 (3)	CH_3CN	15	62
4	2.0	TBAB (0.2)	HCl (5)	CH_3CN	20	67
5	2.0	TBAB (0.2)	HCl (10)	CH_3CN	15	69
6	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	CH_3CN	10	75
7	2.0	TBAB (0.2)	HCl (20)	CH_3CN	10	68
8	1.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	CH_3CN	15	34
9	2.5	TBAB (0.2)	HCl (15)	CH_3CN	10	62
10	2.0	TBAB (0.1)	HCl (15)	CH_3CN	15	64
11	2.0	TBAB (0.3)	HCl (15)	CH_3CN	10	61
12	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	THF	25	31
13	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	EtOAc	10	77
14	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	PhMe	10	53
15	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	2-MeTHF	25	28
16	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	CH_2Cl_2	10	73
17	2.0	TBAB (0.2)	HCl (15)	EtOH	10	35

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), EtOAc (2 mL), IBX (2.0 equiv.), TBAB (0.2 equiv.), HCl (15 equiv.), r.t. ^b Isolated yield.

表 4 磺酰卤底物的适用范围^{a,b}
Table 4 Application range of sulfonyl halide

$\text{R-SH} \xrightarrow[\text{EtOAc, r.t.}]{\text{IBX, TBAB, HX}} \text{R-SO}_2\text{X}$ $\text{1} \qquad \qquad \qquad \text{4}$ X = Cl, Br	
 4a , 10 min, 77%	 4b , 10 min, 62%
 4c , 10 min, 69%	 4d , 15 min, 68%
 4e , 10 min, 84%	 4f , 10 min, 78%
 4g , 10 min, 77%	 4h , 10 min, 73%
 4i , 15 min, 81%	 4j , 15 min, 82%
 4k , 15 min, 81%	 4l , 20 min, 76%
 4m , 20 min, 65%	 4n , 20 min, 68%
 4o , 20 min, 62%	 4p , 15 min, 78%
 4q , 15 min, 64%	 4r , 15 min, 70%
 4s , 15 min, 68%	 4t , 15 min, 74%
 4u , 15 min, 75%	 4v , 15 min, 74%

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), EtOAc (2 mL), IBX (2.0 equiv.), TBAB (0.2 equiv.), HCl (15 equiv.), r.t. ^b Isolated yield.

中还发现, 使用 0.2 equiv. IBX 时, 硫酚就能顺利氧化得到 94% 的双硫化合物, 双硫化合物在 1 equiv. 的 IBX 体系中能顺利地得到目标产物硫代磺酸酯。当直接用磺酸酯作为反应物, 在 15 equiv. HX (X=Cl, Br) 条件下即可得到目标产物磺酰卤, 产率为 65%, 反应时间为 0.5 h, 但体系中存在 IBX 时, 生成磺酰卤的反应时间不仅会缩短, 产率也明显提高。例如在 0.8 equiv. 的 IBX 存在条件下, 10 min 就能以 85% 的产率获得磺酰卤, 这一实验结果说明磺酸酯的卤化反应过程也需要氧化剂 IBX 的氧化作用。

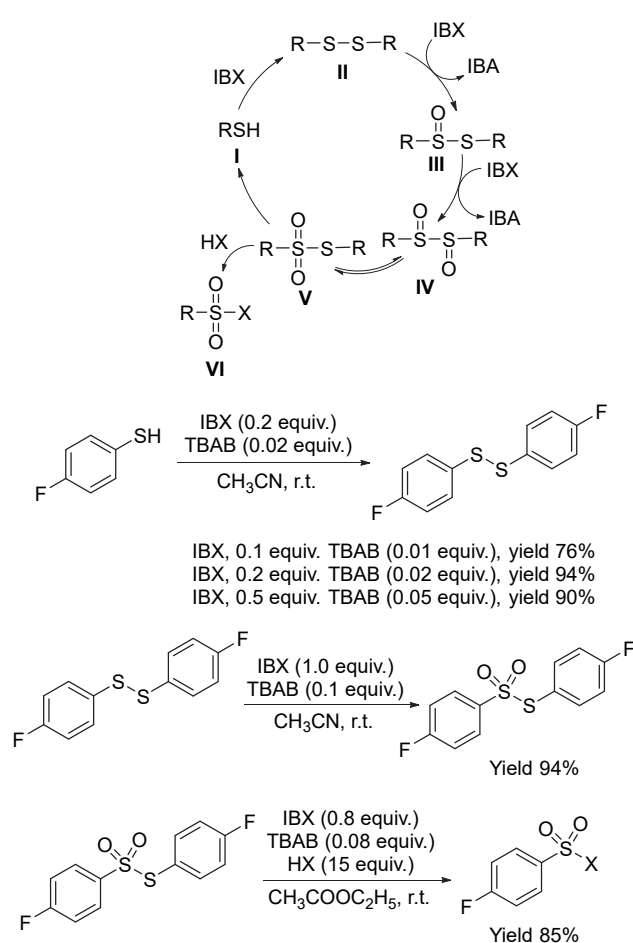
2 结论

综上所述, 在易于获得的绿色氧化剂 IBX 和添加剂 TBAB 的相互作用下, 硫酚、硫醇类化合物在室温下快速反应生成相应的硫代磺酸酯类化合物。硫酚芳环无论对位、邻位和对位上含吸电子基团, 还是对位含供电子基团与硫醇均可实现相应硫代磺酸酯的合成。同时发现该催化体系中加入二氯亚砷、草酰氯、三氯氧磷、盐酸等卤化试剂时, 均能快速顺利氧化卤化得到目标产物, 其中使用草酰氯和盐酸时效果更优。该法在绿色氧化剂和溶剂条件下具有后处理简单、条件温和、无金属参与等优点。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

IKA-HB10 型旋转蒸发仪(上海兴创仪器设备有限公司)



图式 1 可能的反应机理
Scheme 1 Proposed mechanism

公司); TBZ-14H 型磁力加热搅拌器(上海隆拓仪器设备有限公司); XT4-100B 型熔点仪(北京市科仪电光仪器有限公司); Varian Inoova-400 型核磁共振谱仪(美国 Varian 公司). 研究过程中使用的所有试剂购自泰坦科技探索平台.

3.2 实验方法

3.2.1 3a~3k 的合成

以合成化合物 **3a** 为例, 向 4 mL 反应瓶中依次加入磁子, 1.2 equiv. IBX, 0.12 equiv. TBAB 和 0.5 mL 乙腈, 然后继续加入 0.2 mmol 对氟苯硫酚(**1a**)和 0.5 mL 乙腈. 25 °C 下搅拌, 用薄层色谱(TLC)监测反应进程. 反应结束后, 粗产物直接用石油醚/二氯甲烷(*V*: *V*=4: 1)为展开剂, 用薄层层析板纯化得到 23.8 mg 淡黄色固体 4-氟苯硫代磺酸 *S*-(4-氟苯基)酯(**3a**), 分离产率 83%. m.p. 84~85 °C (lit.^[8] 83~84 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.60~7.54 (m, 2H), 7.38~7.31 (m, 2H), 7.14~7.00 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.85 (*J*=256 Hz), 166.11 (*J*=253 Hz), 138.85 (*J*=10 Hz), 130.47 (*J*=10 Hz), 117.02 (*J*=22 Hz), 116.30 (*J*=23 Hz). 用类似的方法合成 **3b**~**3k**.

4-溴苯硫代磺酸 *S*-(4-溴苯基)酯(**3b**): 28.9 mg 白色固体, 产率 71%. m.p. 150~152 °C (lit.^[8] 147~149 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.63~7.57 (m, 2H), 7.54~7.48 (m, 2H), 7.47~7.41 (m, 2H), 7.28~7.21 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.84, 137.86, 132.94, 132.31, 129.22, 128.97, 127.05, 126.59.

4-氯苯硫代磺酸 *S*-(4-氯苯基)酯(**3c**): 25.7 mg 白色固体, 产率 81%. m.p. 136~138 °C (lit.^[8] 134~136 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.53~7.48 (m, 1H), 7.43~7.39 (m, 1H), 7.36~7.27 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141.22, 140.48, 138.53, 137.65, 129.89, 129.24, 128.90, 125.99.

2-氯苯硫代磺酸 *S*-(3-氯苯基)酯(**3d**): 24.0 mg 无色液体, 产率 76%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.64 (dd, *J*=7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.60~7.46 (m, 3H), 7.41~7.31 (m, 2H), 7.31~7.25 (m, 1H), 7.24~7.19 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 140.36, 139.91, 134.69, 132.99, 132.41, 131.06, 130.22, 127.64, 126.76, 126.53; ESI-HRMS calcd for C₁₂H₈Cl₂O₂S₂Na [*M*+Na]⁺ 340.9235, found 340.9236.

4-甲氧基苯硫代磺酸 *S*-(4-甲氧基苯基)酯(**3e**): 23.6 mg 白色固体, 产率 76%. m.p. 88~90 °C (lit.^[8] 88~90 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.52~7.42 (m, 2H), 7.26~7.22 (m, 2H), 6.88~6.77 (m, 4H), 3.85 (s, 3H), 3.81 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 163.41,

162.13, 138.33, 134.73, 129.80, 118.75, 114.88, 113.80, 55.43.

4-甲基苯硫代磺酸 *S*-(4-甲基苯基)酯(**3f**): 21.3 mg 白色固体, 产率 77%. m.p. 70~72 °C (lit.^[8] 72~73 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.44 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.27~7.15 (m, 4H), 7.12 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.36 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 144.58, 142.03, 140.37, 136.45, 130.14, 129.34, 127.55, 124.54, 21.63, 21.45.

4-叔丁基苯硫代磺酸 *S*-(4-叔丁基苯基)酯(**3g**)^[12]: 27.2 mg 白色固体, 产率 75%. m.p. 149~151 °C (lit.^[8] 149~151 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.50~7.44 (m, 2H), 7.40~7.35 (m, 2H), 7.34~7.29 (m, 2H), 7.26 (dd, *J*=8.2, 1.8 Hz, 2H), 1.32 (s, 9H), 1.30 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 57.47, 154.94, 140.20, 136.28, 127.42, 126.42, 125.63, 124.65, 35.24, 34.91, 31.12, 31.03.

4-(三氟)苯硫代磺酸 *S*-(4-(三氟)苯基)酯(**3h**): 31 mg 无色液体, 产率 74%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.77~7.70 (m, 4H), 7.64 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.56 (t, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 146.15 (*J*=10 Hz), 136.72, 135.73 (*J*=33 Hz), 133.82 (*J*=33 Hz), 131.64 (*J*=10 Hz), 127.95, 126.53 (*J*=30 Hz), 126.33 (*J*=30 Hz), 124.71 (*J*=43 Hz), 121.99 (*J*=43 Hz); ESI-HRMS calcd for C₁₄H₉F₆O₂S₂ [*M*+H]⁺ 386.9943, found 386.9898.

庚硫代磺酸 *S*-庚酯(**3i**): 19.5 mg 无色液体, 产率 65%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.36~3.19 (m, 2H), 3.18~3.01 (m, 2H), 1.89 (ddd, *J*=11.1, 10.0, 6.4 Hz, 2H), 1.72 (dt, *J*=14.9, 7.3 Hz, 2H), 1.59~1.35 (m, 4H), 1.29 (dt, *J*=16.9, 10.7 Hz, 12H), 0.94~0.78 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 62.69, 36.19, 31.40, 29.63, 28.51, 27.92, 27.81, 23.49, 22.48, 13.98; ESI-HRMS calcd for C₁₄H₃₁O₂S₂ [*M*+H]⁺ 295.1760, found 295.1760.

辛硫代磺酸 *S*-辛酯(**3j**)^[8]: 17.4 mg 无色液体, 产率 54%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.34~3.23 (m, 2H), 3.12 (t, *J*=7.4 Hz, 2H), 1.90 (ddd, *J*=12.1, 10.0, 6.5 Hz, 2H), 1.73 (dt, *J*=15.0, 7.4 Hz, 2H), 1.50~1.14 (m, 20H), 0.88 (t, *J*=6.7 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 62.70, 36.23, 31.66, 29.63, 28.89, 28.55, 27.96, 23.49, 22.57, 14.02.

壬硫代磺酸 *S*-壬酯(**3k**): 21.1 mg 无色液体, 产率 60%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.30~3.24 (m, 2H), 3.14~3.08 (m, 2H), 1.93~1.84 (m, 2H), 1.72 (dt, *J*=15.0, 7.4 Hz, 2H), 1.46~1.18 (m, 24H), 0.86 (t, *J*=6.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 62.69, 36.23,

31.76, 29.63, 29.18, 28.55, 27.95, 23.49, 22.61, 14.05; ESI-HRMS calcd for $C_{18}H_{39}O_2S_2$ $[M+H]^+$ 351.2386, found 351.2389.

3.2.2 化合物 4a~4v 的合成

以合成化合物 4a 为例, 向 4 mL 反应瓶中依次加入磁子, 2 equiv. IBX, 0.2 equiv. TBAB 和 1 mL 乙酸乙酯, 然后继续加入 0.2 mmol 对氟苯磺酰氯(1a), 1 mL 乙酸乙酯和 15 equiv. HCl, 25 °C 下开始反应, 用薄层色谱(TLC)监测反应进程. 反应结束后, 粗产物直接用石油醚/二氯甲烷($V:V=4:1$)为展开剂用薄层层析板纯化, 得到 29.2 mg 无色液体 4-氟苯磺酰氯(4a)^[17], 分离产率 77%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.17~8.00 (m, 2H), 7.32~7.24 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.68 ($J=259$ Hz), 140.29 ($J=4$ Hz), 130.17 ($J=10$ Hz), 117.21 ($J=23$ Hz). 用类似的方法合成 4b~4v.

4-溴苯磺酰氯(4b): 31.5 mg 白色固体, 产率 62%. m.p. 45~47 °C (lit.^[9] 71~72 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.93~7.88 (m, 2H), 7.80~7.75 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 143.09, 133.03, 130.80, 128.38.

4-氯苯磺酰氯(4c): 28.9 mg 白色固体, 产率 69%. m.p. 51~52 °C (lit.^[17] 52~54 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.16~8.12 (m, 1H), 7.68~7.62 (m, 2H), 7.52~7.46 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 142.57, 142.17, 130.02, 128.42.

2-氯苯磺酰氯(4d): 28.7 mg 黄色液体, 产率 68%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.07 (ddd, $J=10.1, 5.0, 2.6$ Hz, 2H), 7.32~7.24 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 141.29, 135.98, 132.93, 132.84, 130.39, 127.38; ESI-HRMS calcd for $C_6H_5Cl_2O_2S$ $[M+H]^+$ 210.9382, found 210.9209.

4-甲氧基苯磺酰氯(4e)^[17]: 34.2 mg 无色液体, 产率 85%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.00~7.93 (m, 2H), 7.07~7.02 (m, 2H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 164.86, 136.06, 129.52, 114.70, 55.98.

4-叔丁基苯磺酰氯(4f): 36.4 mg 白色固体, 产率 78%. m.p. 72~73 °C (lit.^[17] 72~73 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.98~7.92 (m, 2H), 7.63~7.58 (m, 2H), 1.36 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 159.63, 141.47, 126.88, 126.68, 35.54, 30.94; ESI-HRMS calcd for $C_{10}H_{13}ClNaO_2S$ $[M+Na]^+$ 255.0217, found 255.0289.

4-甲基苯磺酰氯(4g): 36.4 mg 白色固体, 产率 77%. m.p. 65~69 °C (lit.^[17] 71~72 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.96~7.82 (m, 2H), 7.39 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 2.48 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.76,

141.67, 130.19, 130.08, 127.02, 126.50, 21.81.

4-三氟苯磺酰氯(4h): 34.2 mg 无色液体, 产率 76%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.20 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 147.14, 136.90 ($J=33$ Hz), 127.65, 127.02 ($J=3$ Hz), 124.10 ($J=272$ Hz); ESI-HRMS calcd for $C_7H_4ClO_2SNa$ $[M+Na]^+$ 266.9465, found 266.9394.

庚烷-1-磺酰氯(4i): 32.1 mg 无色液体, 产率 81%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.73~3.59 (m, 2H), 2.09~1.93 (m, 2H), 1.51~1.23 (m, 8H), 0.88 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 65.47, 31.30, 28.52, 27.51, 24.25, 22.43, 13.95; ESI-HRMS calcd $C_7H_{15}ClO_2SNa$ $[M+Na]^+$ 221.0373, found 221.0355.

辛烷-1-磺酰氯(4j)^[17]: 35.1 mg 无色液体, 产率 83%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.75~3.60 (m, 2H), 2.08~1.95 (m, 2H), 1.59~1.19 (m, 10H), 0.87 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 141.29, 135.98, 132.93, 132.84, 130.39, 127.38.

壬烷-1-磺酰氯(4k): 36.8 mg 无色液体, 产率 81%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.03~2.91 (m, 2H), 2.76 (s, 1H), 1.83~1.71 (m, 2H), 1.42~1.16 (m, 12H), 0.86 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 51.68, 35.67, 31.81, 29.35, 29.21, 28.38, 24.02, 22.63, 14.06; ESI-HRMS calcd for $C_9H_{20}ClO_2S$ $[M+H]^+$ 227.0867, found 227.0817.

3.2.3 化合物 4l~4v 的合成

以合成化合物 4l 为例, 向 4 mL 反应瓶中依次加入磁子, 2 equiv. IBX, 0.2 equiv. TBAB 和 1 mL 乙酸乙酯, 然后继续加入 0.2 mmol 对氟苯磺酰氯(1a)、1 mL 乙酸乙酯和 15 equiv. 氢溴酸, 25 °C 下开始反应, 用薄层色谱(TLC)监测反应进程. 反应结束后, 粗产物直接用石油醚/二氯甲烷($V:V=4:1$)为展开剂用薄层层析板纯化, 得到 34.2 mg 淡黄色液体 4-氟苯磺酰溴(4l)^[5], 分离产率 76%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.05~8.00 (m, 2H), 7.29~7.24 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.51 ($J=258$ Hz), 143.06 ($J=3$ Hz), 129.64 ($J=10$ Hz), 117.04 ($J=23$ Hz). 用类似的方法合成 4m~4v.

4-溴苯磺酰溴(4m)^[5]: 38.9 mg 白色固体, 产率 65%. m.p. 39~41 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.85 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 145.83, 132.88, 130.71, 127.84; ESI-HRMS calcd for $C_6H_5Br_2O_2S$ $[M+H]^+$ 300.8351, found 300.8565.

4-氯苯磺酰溴(4n): 34.5 mg 白色固体, 产率 68%. m.p. 74~75 °C (lit.^[17] 73~74 °C); 1H NMR (400 MHz,

CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.28, 142.02, 129.87, 127.89.

2-氯苯磺酰溴(**4o**): 31.4 mg 黄色液体, 产率 62%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (dd, $J=8.0, 1.3$ Hz, 1H), 7.67~7.58 (m, 2H), 7.48 (t, $J=7.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.18, 135.89, 132.96, 131.28, 129.86, 127.31, 126.69; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrClO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 254.8877, found 254.8442.

4-甲氧基苯磺酰溴(**4p**)^[5]: 39.0 mg 淡黄色液体, 产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 164.75, 139.09, 129.06, 114.53, 55.99.

4-叔丁基苯磺酰溴(**4q**)^[5]: 35.3 mg 白色固体, 产率 64%. m.p. 71~73 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 1.35 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.53, 144.39, 126.56, 126.35, 35.56, 30.94; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 276.9892, found 276.9908.

4-甲基苯磺酰溴(**4r**): 32.8 mg 白色固体, 产率 70%. m.p. 72~75 °C (lit.^[17] 73~74 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.71, 144.58, 130.08, 126.50, 21.82.

4-(三氟)苯磺酰溴(**4s**): 34.2 mg 无色液体, 产率 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.56, 136.73 ($J=33$ Hz), 127.11, 126.94 ($J=4$ Hz), 124.10 ($J=272$ Hz); ESI-HRMS calcd for $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2\text{SNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 310.8960, found 310.9477.

庚烷-1-磺酰溴(**4t**): 35.8 mg 无色液体, 产率 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.76~3.66 (m, 2H), 1.99 (d, $J=3.0$ Hz, 2H), 1.38 (d, $J=73.5$ Hz, 8H), 0.88 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 69.65, 31.30, 28.54, 27.22, 24.58, 22.43, 13.95; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 243.0039, found 243.0027.

辛烷-1-磺酰溴(**4u**): 38.4 mg 无色液体, 产率 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.77~3.66 (m, 2H), 2.00 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 1.36 (ddd, $J=17.5, 13.1, 6.1$ Hz, 10H), 0.87 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ :

69.65, 31.59, 28.83, 28.79, 27.26, 24.57, 22.52, 14.01.

壬烷-1-磺酰溴(**4v**): 39.9 mg 无色液体, 产率 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.76~3.66 (m, 2H), 2.00 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 1.54~1.15 (m, 12H), 0.86 (t, $J=6.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 69.65, 31.71, 29.09, 29.06, 28.87, 27.26, 24.57, 22.58, 14.04; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 271.0362, found 271.0292.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3a**~**3k**、**4a**~**4v** 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 原始图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Weidner, J. P.; Block, S. S. *J. Med. Chem.* **1964**, 7, 671.
- [2] Meng, Y.; Wang, M.; Jiang, X. *CCS Chem.* **2021**, 3, 1735.
- [3] Li, Y.; Wang, M.; Jiang, X. *Org. Lett.* **2021**, 23, 4657.
- [4] Sohrabnezhad, S.; Bahrami K.; Hakimpour, F. *J. Sulfur Chem.* **2019**, 40, 1.
- [5] Chen, R.; Xu, S.; Shen, F.; Xu, C.; Wang, K.; Wang, Z.; Liu, L. *Molecules* **2021**, 26, 5551.
- [6] Chau, M. M.; Kice, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7711.
- [7] Cai, M.-T.; Lv, G.-S.; Chen, J.-X.; Gao, W.-X.; Ding, J.-C.; Wu, H.-Y. *Chem. Lett.* **2010**, 39, 368.
- [8] Sobhani, S.; Aryanejad, S.; Maleki, M. *Synlett* **2011**, 319.
- [9] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Khaledian, D. *Tetrahedron. Lett.* **2012**, 53, 354.
- [10] Liang, G. G.; Liu, M. C.; Chen, J. X.; Ding, J. C.; Gao, W. X.; Wu, H. Y. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1611.
- [11] Shyam, P. K.; Kim, Y. K.; Lee, C.; Jang, H.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 56.
- [12] Yang, Z.; Shi, Y.; Zhan, Z.; Zhang, H.; Xing, H.; Lu, R.; Zhang, Y.; Guan, M.; Wu, Y. *ChemElectroChem* **2018**, 5, 3619.
- [13] Zhang, X.; Cui, T.; Zhang, Y.; Gu, W.; Liu, P.; Sun, P. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 2014.
- [14] Jiang, X. Y.; Yao, C. S.; Tong, C.; Bai, R. R.; Zhou, T.; Xie, Y. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 1752 (in Chinese). (蒋筱莹, 姚传胜, 童蹕, 白仁仁, 周涛, 谢媛媛, 有机化学, **2020**, 40, 1752.)
- [15] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Soheilzad, M. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9287.
- [16] Veisi, H.; Sedrpoushan, A.; Hemmati, S.; Kordestani, D. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2012**, 187, 769.
- [17] Madabhushi, S.; Jillella, R.; Sriramoju, V.; Singh, R. *Green. Chem.* **2014**, 16, 3125.
- [18] Jereb, M.; Hribernik, L. *Green Chem.* **2017**, 19, 2286.
- [19] Silva-Cuevas, C.; Perez-Arrieta, C.; Polindara-García, L. A.; Lujan-Montelongo, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2244.
- [20] Liu, S. Z.; Rexit, A. A. *Chem. Bull.* **2019**, 82, 270 (in Chinese). (刘世钊, 阿布都热西提·阿布力克木, 化学通报, **2019**, 82, 270.)
- [21] Lü, J.; Zeng, J.; Rexit, A. A. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 2483 (in Chinese). (吕进强, 曾竟, 阿布都热西提·阿布力克木, 有机化学, **2020**, 40, 2483.)

(Cheng, F.)