

含叔胺结构高光响应性香豆素衍生物的设计合成

江金强* 代鹏 宗奕吾 刘晓亚* 张胜文 陈明清

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以环氧氯丙烷为桥接, 将具有较强给电子能力的芳叔胺(ATA)结构引入香豆素衍生物 C 分子中, 通过芳叔胺结构的光化学促进作用加速香豆素基元的光二聚反应. 用紫外(UV)和荧光(FL)光谱等手段对该香豆素衍生物进行表征. 结果表明, 芳叔胺结构的引入可有效增强香豆素基元在 260–400 nm 之间的吸收. 紫外点光源光二聚反应实验表明, 芳叔胺结构的引入使香豆素基元的光响应性能得以大幅增强, 在相同光照条件下, 其在匀速反应区间内对光照时间的依赖性的斜率高达6.47, 光二聚反应程度达到80%时所需光照时间仅为29 s.

关键词: 香豆素; 环氧氯丙烷; 芳叔胺; 光诱导; 光二聚反应

中图分类号: O648

Design and Synthesis of Highly Photo-Crosslinkable Coumarin Derivatives Containing Aromatic Tertiary Amine

JIANG Jin-Qiang* DAI Peng ZONG Yi-Wu LIU Xiao-Ya*

ZHANG Sheng-Wen CHEN Ming-Qing

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: Using epichlorohydrin as bridged unit, the aromatic tertiary amine (ATA) was introduced to prepare the highly photo-crosslinkable coumarin compound C and to accelerate the photo-dimerization of coumarin unit. Ultraviolet (UV) and fluorescence (FL) spectra were used to evaluate the coumarin C. It was found that the introduced ATA could enhance the absorption between 260–400 nm. The spot UV irradiation experiments showed that, after being bridged with ATA, the coumarin C would gain a highly photo-dimerization with a high slope of 6.47 in the uniform photo-reaction, and a short time of 29 s to gain 80% photo-dimerization.

Key Words: Coumarin; Epichlorohydrin; Aromatic tertiary amine; Photo-induced; Photo-dimerization

香豆素类化合物广泛分布于植物中, 特别是在被子植物中多见, 如伞形科、芸香科、豆科、菊科、瑞香科等, 因其具有优异的抗艾滋病、降血压、抗辐射及光二聚等性能, 被广泛应用于生物、医药、染料、聚合物科学等领域. 特别是利用其对外界光刺激(如紫外、近红外等)的快速光反应性能, 可设计合成“光响应型”智能聚合物^[1], 从而通过对光照频率、光照位置、光照强度及光照时间长短的选择, “智能”调控其

物理化学性能. 自 1902 年 Ciamician 等^[2]首次发现香豆素化合物可在太阳光照射下进行光化学反应以来, 化学家们从光化学反应时的剂量、浓度和溶剂几方面对其光二聚反应进行了广泛深入的研究. Delzenne^[3]在 1960 年将香豆素基元引入聚合物中, 从而得到可进行光二聚反应的光响应聚合物, 并研究了香豆素接入率对光交联网络的影响. 近年来, 有文献^[3-6]报道将香豆素引入液晶聚合物中, 可以通过

Received: March 20, 2009; Revised: June 22, 2009; Published on Web: September 3, 2009.

*Corresponding authors. Email: jiangjq@jiangnan.edu.cn, lxy@jiangnan.edu.cn; Tel: +86-13382888636.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20704017, 20374025), Qing Lan Project of Jiangsu Province, China and Scientific and Technological Innovation Team Project of Jiangsu Province, China (2007-5).

国家自然科学基金(20704017, 20374025)、江苏省高校“青蓝工程”和江苏省高等学校优秀科技创新团队计划(2007-5)资助项目

香豆素基元的光二聚反应控制液晶材料的取向等; 还有将其引入双亲聚合物中, 可以通过香豆素的光化学反应控制被包覆在纳米微胶囊中的小分子客体的释放^[7-9]. 但是, 由于长时间的紫外光照射会使香豆素内酯键发生不可逆的开环反应, 同时也会使聚合物发生氧化和降解, 因此如何设计并合成出具有高效、快速的光响应香豆素衍生物, 对感光高分子的发展将起到重要的作用.

光诱导电荷转移聚合反应是利用正性乙烯基电子受体(如乙烯基咪唑 VCZ)与各种强给电子化合物(如叔胺)形成电荷转移复合物(CTC), 从而既能进行热聚合也能通过光诱导聚合. 曹维孝^[10-12]、丘坤元^[13,14]等研究发现, 即使是使用诸如丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯或甲基丙烯酸羟基丙酯等吸电子能力不是很强的丙烯酰基单体作为电子受体, 虽然不足以与叔胺形成稳定的 CTC, 但是仍能进行光聚合反应. 这说明叔胺对丙烯酰基的光化学反应有一定的促进作用. 本文设计并合成了一种含芳叔胺结构的香豆素衍生物, 将供电子的芳叔胺引入香豆素基元的 7-位上, 通过芳叔胺结构的光化学促进作用加速香豆素基元的光二聚反应, 并通过紫外光谱、荧光光谱、光二聚实验等验证该设计.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 试剂

N-甲基苯胺、环氧氯丙烷、*N,N*-二甲基苯胺(DMA)、无水乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、碳酸钾、碘化钾、2-溴乙醇、三氯甲烷、丙酮等皆为分析纯, 中国医药集团上海试剂公司产品. 7-羟基-4-甲基香豆素(香豆素 A)为本实验室参考文献[8]所述合成; 7-羟乙醚-4-甲基香豆素(香豆素 B)为本实验室参考文献[7]合成.

1.1.2 仪器

TU-1901 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用公司; Bruker-DMX500 型核磁共振仪(NMR), 德国 Bruker 公司; RF5301PC 型荧光分光光度计, 日本岛津公司; POWER ARC 高强度点光源紫外灯, 光谱范围在 300–500 nm 之间, 主波峰为 365 nm, 光强为 3000 mJ·cm⁻², 水银短弧灯泡 103 W, 蓝天特灯发展有限公司.

1.2 含芳叔胺结构香豆素衍生物(香豆素 C)的合成

将 32.1 g (0.30 mol)*N*-甲基苯胺和 80 mL 无水乙醇置于 250 mL 三口瓶中, 取 37.0 g(0.4 mol)环氧氯丙烷置于恒压滴液漏斗中, N₂ 气保护下升温至回流, 搅拌下缓慢滴加环氧氯丙烷, 滴加完后继续回流 12 h, 减压除去乙醇溶剂和过量的环氧氯丙烷得到淡黄色粘稠液体化合物 (I), 直接用于下一步 Williamson 醚化反应.

将 52.80 g (0.30 mol) 香豆素 A、41.37 g(0.30 mol)K₂CO₃ 和 200 mL 丙酮置于 500 mL 三口瓶中, 将 39.94 g(0.20 mol)化合物(I)置于恒压滴液漏斗中, 以少量 KI 为催化剂, N₂ 气保护下升温至回流, 待香豆素 A 完全溶解后, 搅拌下缓慢往烧瓶中滴加, 滴加完后继续回流 24 h, 减压除去溶剂乙醇. 所得固体用碳酸钾饱和溶液洗涤多次除去未反应的香豆素 A, 然后再用无水乙醇重结晶两次, 得白色固体. 纯化产物经 30 °C真空干燥至恒重, 得到 56.50 g 含叔胺结构香豆素衍生物(香豆素 C), 放入棕色瓶中保存, 产率为 83.3%.

核磁共振(¹H-NMR)测定使用氘代二甲基亚砷(d-DMSO)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 频率 500 MHz 所得数据: 7.65–7.70 (3H, ArH), 6.94–7.05 (5H, ArH), 6.22 (1H, CH=), 4.10–4.28 (3H, O—CH₂—CH—OH), 2.9 (3H, CH₃—N), 2.73 (2H, CH₂—N), 2.37–2.4 (3H, CH₃—Ar). 元素分析(C₂₀H₂₁NO₄)测定值: C 70.63%, H 6.35%, N 4.10%, 理论值: C 70.78%, H 6.24%, N 4.13%.

1.3 不同结构香豆素衍生物的光二聚性能比较

以氯仿为溶剂, 分别准确称量 26.4 mg(1.50×10⁻⁴ mol)香豆素 A, 33.0 mg(1.50×10⁻⁴ mol)香豆素 B, 50.8 mg(15.0×10⁻⁴ mol)香豆素 C, 20 μL DMA, 分别定容为 25 mL 摩尔浓度为 4×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 的香豆素(A, B, C)和DMA 四种溶液.

以溶液香豆素 A+DMA 为例, 分别用移液枪准确移取 20 μL 已配制好的香豆素 A 和 DMA 溶液, 加入 3 mL 氯仿于石英比色皿中, 加入小型磁力搅拌子, 密闭该系统. 搅拌下利用高强度点光源紫外灯进行光二聚反应, 点光源从比色皿的透光侧垂直射入, 光束与入射面的距离为 1 cm, 以时间为参数, 用紫外-可见光谱扫描对香豆素 A 的光二聚进程进行跟踪. 扫描范围为 220–420 nm, 间隔为 1 nm, 溶液浓度为 4×10⁻⁵ mol·L⁻¹; 荧光光谱的扫描范围设定为 320–500 nm, 光栅激发和发射的狭缝均为 3 nm, 溶液浓度为 2×10⁻⁵ mol·L⁻¹, 荧光最佳激发波长

为 334 nm, 其确定方法是以香豆素 A 在紫外光下的最强吸收峰对应的波长 320 nm 激发, 得到发射谱图, 再用最强发射峰对应的波长去扫描得到激发谱图, 其最强激发峰对应的波长是 334 nm, 故将其定为荧光最佳激发波长。

按如上操作进行香豆素 A、香豆素 B、香豆素 C 及香豆素 B+DMA 溶液的光二聚性能检测。

2 结果与讨论

2.1 含芳叔胺结构香豆素衍生物(香豆素 C)的设计与合成

香豆素化合物作为一种分子内共轭的电荷转移化合物, 其发光能力与 7-位处基团的推电子能力以及 3,4-位处双键的电荷密度大小密切相关^[15,16]。吴飞鹏^[17], 杨永源^[18]等通过在香豆素 3-位上引入与香豆素共轭的二苯乙烯, 7-位上引入电子给体二乙氨基, 发现该化合物在光作用下很容易发生分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT), 最大吸收波长比没有引入共轭基团的香豆素红移约 20 nm。如图 1 所示, 香豆素化合物可在紫外光照射下进行光二聚反应^[19,20], 吴世康等^[21-23]在香豆素基元上引入长链, 改变香豆素化合物溶解性能, 探究其链长、盐浓度、溶剂极性、溶剂中的聚集行为等因素对香豆素光二聚反应的影响和机理。本文的工作将根据前人的研究结果, 在香豆素基元的 7-位上引入供电子的芳叔胺, 通过芳叔胺结构的光化学促进作用加速香豆素基元的光二聚反应。

图 2 为含叔胺结构香豆素衍生物(香豆素 C)的合成路线。如图所示, 香豆素基元和芳叔胺结构通过与环氧氯丙烷反应得以桥接, 从而使香豆素 C 分子

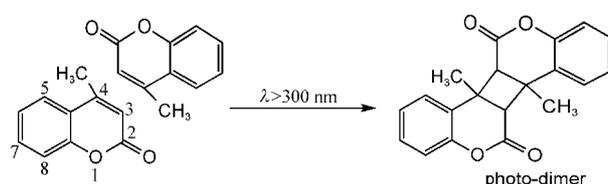


图 1 香豆素化合物在紫外光照下的光二聚反应
Fig.1 Photodimerization of coumarin under UV irradiation

结构中具备三种基元, 即丙烯酰基光二聚基元, 使香豆素具有光化学活性; 芳叔胺光促进基元可以加速香豆素母体上丙烯酰基基元的光二聚反应; 羟基可反应活性基元, 可进行酯化反应, 从而接入可聚合双键(例如和丙烯酸进行酯化)或合成为聚合引发中心(例如和 2-溴异丁酰溴反应形成原子转移自由基聚合引发剂)。该桥接方式一般有两种合成路线: 路线 1 是先利用芳仲胺对环氧氯丙烷进行开环反应, 然后再进行 Williamson 醚化反应得到香豆素 C; 路线 2 是先利用香豆素的酚羟基进行环氧氯丙烷开环、闭环反应, 然后再进行芳仲胺的环氧开环反应。由于酚羟基与环氧氯丙烷开环、闭环反应较复杂, 且闭环过程需要过量的 KOH 等强碱作催化剂, 并可能使香豆素开环^[24], 因此我们选择路线 1 合成制备香豆素 C。在 *N*-甲基苯胺与环氧氯丙烷的开环反应中, 使用过量的环氧氯丙烷, 在乙醇回流下进行反应, 从而保证 *N*-甲基苯胺能够被充分开环; 过量未反应的环氧氯丙烷可用旋蒸法除去; 在 Williamson 醚化反应中, 使用丙酮为溶剂, K_2CO_3/KI 体系为催化剂进行回流反应, 并使用过量的香豆素 A, 从而保证化合物 I 上的烷基氯能够被充分反应, 过量的香豆素 A 则可以用弱碱性的水溶液萃取洗去, 再进行

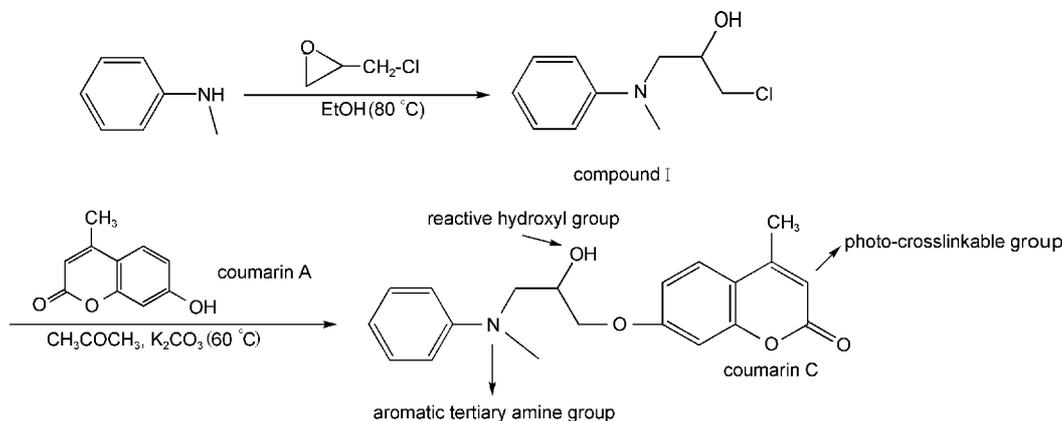


图 2 含叔胺结构香豆素衍生物(香豆素 C)的合成路线
Fig.2 Synthetic route for the coumarin containing aromatic tertiary amine (coumarin C)

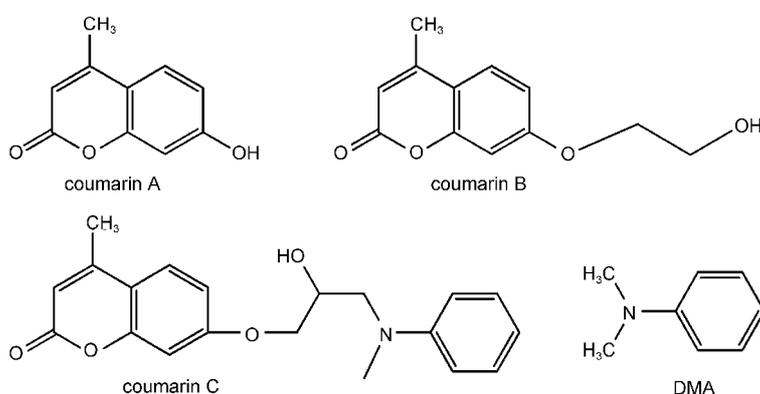


图3 香豆素(A, B, C)与 *N,N*-二甲基苯胺(DMA)的特征化学结构
Fig.3 Structures of coumarins (A, B, C) and *N,N*-dimethylaniline (DMA)

重结晶等步骤得到新型含芳叔胺结构的香豆素衍生物(香豆素 C).

2.2 芳叔胺光化学促进作用对香豆素化合物光二聚反应的影响

芳叔胺(ATA)是指 N 原子上至少接有一个苯环的叔胺,以图 3 所示的 *N,N*-二甲基苯胺(DMA)为例,其结构中的苯环和烷基对氮原子具有给电子作用,致使胺基氮原子的电子密度较大,形成较强的电子给体,并和具有较强的受体在无光照下形成基态电荷转移复合物(CTC);而对于丙烯酰基类(如丙烯酰胺、丙烯酸甲酯等)化合物,由于其双键上电子密度较低,电子受体能力较弱,在基态时和芳叔胺并不发生电荷转移复合,但在光照时可形成激发态电荷转移复合物^[25].曹维孝^[10-12]、邱坤元^[13,14]等发现芳叔胺结构对丙烯酰基的光聚合速率有显著的影响,且当在芳叔胺的苯环上引入给电子基团时,光反应速率增加;引入吸电子基团时,光反应速率下降.他们同时指出可以通过紫外光谱和荧光光谱分析研究芳叔胺和丙烯酰基的电荷转移复合作用.

我们选择 DMA 为模型芳叔胺化合物,与香豆素 A 及其醚化物(香豆素 B)等摩尔浓度相混合,检测其复合作用,并按图 2 路线设计合成香豆素 C.紫外分析显示(见图4),在相同摩尔浓度条件下,香豆素 A 和 B 在加入等摩尔浓度的 DMA 后,其在 260–400 nm 之间的吸收表现为香豆素紫外吸收和 DMA 的简单叠加,说明芳叔胺和香豆素化合物之间的基态电荷转移复合作用非常弱或不存在;而当芳叔胺结构引入香豆素衍生物分子中后(香豆素 C),香豆素 C 在 260–400 nm 之间的吸收相对香豆素 A 和 B、及 A+DMA 和 B+DMA 都得以增强.这表明将芳叔胺结构引入香豆素衍生物分子中后,在相同的光

照条件下,香豆素 C 可以吸收更多的紫外能量,从而可能加速香豆素基元的光二聚反应.

图 5 为香豆素(A, B, C)与 DMA 复合前后的荧光发射图谱,在相同摩尔浓度条件下,香豆素 A、B 在与等摩尔浓度的 DMA 作用后,用 334 nm 光进行激发,均在 380 nm 附近出现不同程度的荧光淬灭;而对于含芳叔胺结构的香豆素 C,与不含芳叔胺结构的香豆素 A、B 相比,其在 380 nm 附近也相对减弱,这表明在光照激发条件下,芳叔胺和香豆素基元之间可能形成了一定程度的激发态电荷转移复合^[18].

香豆素化合物在 $\lambda > 300$ nm 的紫外光照射下能够发生光二聚反应,且香豆素化合物在 320 nm 左右的特征吸收峰随光照的进行逐渐减弱,因此可以通过紫外光谱跟踪分析其光二聚行为.在实验中,我们统一光照条件,在相同摩尔浓度条件下,分别对香豆素 A、B 和 C 的氯仿溶液在紫外点光源照射下进

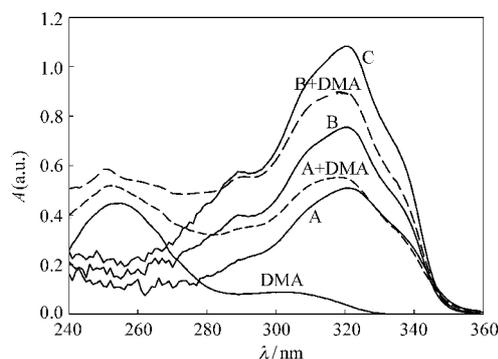


图4 香豆素化合物(A, B, C)与 DMA 复合前后的紫外吸收图谱

Fig.4 UV spectra of the coumarins (A, B, C) before and after being complexed with DMA

The concentrations of all coumarin compounds in CHCl_3 solution are $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

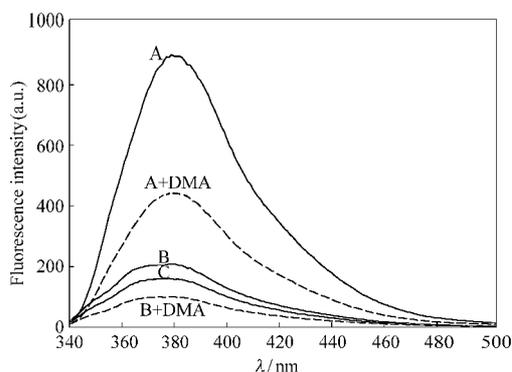


图5 香豆素(A, B, C)与DMA复合前后的荧光发射图谱
Fig.5 FL spectra of the coumarins (A, B, C) before and after being complexed with DMA

The concentrations of all coumarin compounds in CHCl_3 solution are $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

行光二聚反应,并用紫外光谱进行跟踪分析.同时我们利用香豆素在320 nm处的吸收峰值的变化表征其光二聚反应速率(k_{dimer}),定义如下:

$$k_{\text{dimer}} = [1 - A(t)/A_{(0)}] \times 100\%$$

其中 $A_{(0)}$ 代表未进行光照二聚时体系的吸收峰值, $A_{(t)}$ 代表紫外光照二聚 t 时间后的吸收峰值.

图6、图7、图8为香豆素(A, B, C)在 CHCl_3 中在紫外光照下的光二聚行为.如图所示,香豆素(A, B, C)在 $\lambda > 300 \text{ nm}$ 紫外光照下均可进行光二聚反应,在光二聚反应程度达到40%左右的光照时间内,均表现为匀速反应特征;当光二聚反应程度达到80%后,香豆素(A, B, C)的光二聚反应都进入“平台

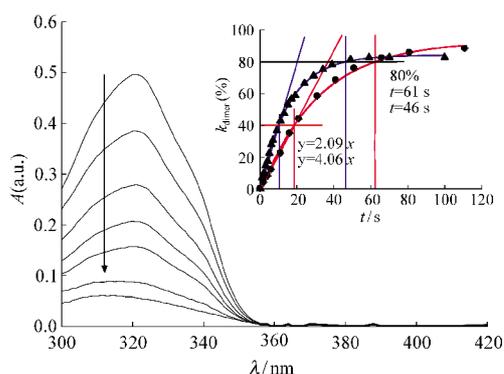


图6 香豆素A在 CHCl_3 溶液中在紫外光照下($\lambda > 300 \text{ nm}$)的光二聚行为

Fig.6 Photodimerization of coumarin A in CHCl_3 solution under UV irradiation at $\lambda > 300 \text{ nm}$ detected by UV spectra

The curves from top to down are coumarin A irradiated after 0, 11, 21, 31, 41, 66, and 111 s, respectively. The inset shows the increase of its photodimerization degree (k_{dimer}), the red curve for coumarin A and the blue one for coumarin A+DMA. t : irradiation time

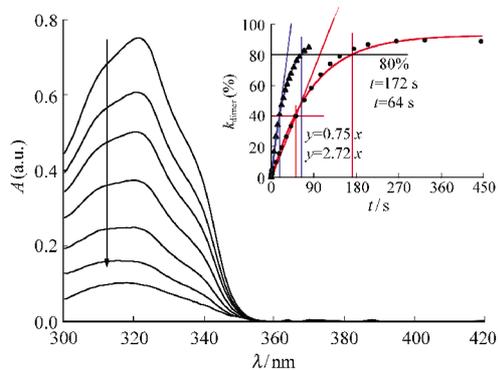


图7 香豆素B在 CHCl_3 溶液中在紫外光照下($\lambda > 300 \text{ nm}$)的光二聚行为

Fig.7 Photodimerization of coumarin B in CHCl_3 solution under UV irradiation at $\lambda > 300 \text{ nm}$ detected by UV spectra

The curves from top to down are coumarin B irradiated after 0, 23, 43, 71, 106, 146 and 206 s, respectively. The inset shows the increase of its photodimerization degree, the red curve for coumarin B and the blue one for coumarin B+DMA

区”,即光二聚反应速率逐渐趋于缓慢.同时,从图6和7可知,香豆素化合物A、B在加入等摩尔量的DMA后,其光二聚反应速率均有不同程度的提高,其匀速反应阶段对时间的依赖性函数的斜率分别从2.09和0.75升高至4.06和2.72,到达“平台区”所需时间分别从61和172 s缩短至46和64 s;而对分子结构中直接含有芳叔胺的香豆素C,其光二聚匀速反应阶段对时间的依赖性函数的斜率高达6.47,到达“平台区”的时间只需29 s.由此可见,芳叔胺结

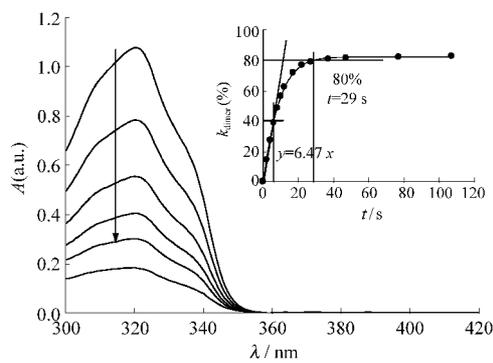


图8 香豆素C在 CHCl_3 溶液中在紫外光照下($\lambda > 300 \text{ nm}$)的光二聚行为

Fig.8 Photodimerization of coumarin C in CHCl_3 solution under UV irradiation at $\lambda > 300 \text{ nm}$ detected by UV spectra

The curves from top to down are coumarin C irradiated after 0, 4, 6, 10, 17, and 107 s, respectively. The inset shows the increase of its photodimerization degree.

构的引入可大幅增强香豆素基元的光响应性能,极大地加速其光二聚反应.

3 结 论

综上所述,通过环氧氯丙烷的桥接反应,可以将具有较强给电子能力的芳叔胺结构引入香豆素 C 分子中,通过芳叔胺结构的光化学促进作用可加速香豆素基元的光二聚反应.紫外光谱分析显示,芳叔胺结构的引入可有效增强香豆素基元在 260–400 nm 之间的吸收;紫外点光源光二聚反应实验表明,芳叔胺结构的引入使香豆素基元的光响应性能得以大幅增强,在相同光照条件下,其在匀速反应区间对光照时间的依赖性斜率高达 6.47,光二聚反应程度达到 80%所需光照时间仅为 29 s.

References

- 1 Scott, R. T.; Allan, R. S.; Brian, J. L.; Timothy, E. L. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**: 3059
- 2 Ciamician, G.; Silber, P. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1902**, **35**: 4128
- 3 Delzenne, G. A. *Europ. Polymer J.*, **1969**, (Supplement): 55
- 4 Schadt, M.; Seiberle, H.; Schuster, A. *Nature*, **1996**, **381**: 212
- 5 Kishore, G. A. K. *Macromolecules*, **1995**, **28**: 806
- 6 Obi, M.; Morino, S.; Ichimura, K. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 656
- 7 Jiang, J. Q.; Qi, B.; Martin, L.; Zhao, Y. *Macromolecules*, **2007**, **40**: 790
- 8 Jiang, J. Q.; Feng, Y.; Wang, H. M.; Liu, X. Y.; Zhang, S. W.; Chen, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(11): 2089 [江金强, 冯 艳, 王红梅, 刘晓亚, 张胜文, 陈明清. 物理化学学报, **2008**, **24**(11): 2089]
- 9 Jackson, P. O.; O'Neill, M.; Duffy, W. L.; Hindmarsh, P.; Kelly, S. M.; Owen, G. J. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 694
- 10 Cao, W. X.; Feng, X. D. *Polym. Commun.*, **1982**, **1**: 43 [曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, **1982**, **1**: 43]
- 11 Li, T.; Cao, W. X.; Feng, X. D. *Polym. Commun.*, **1983**, **2**: 127 [李 撞, 曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, **1983**, **2**: 127]
- 12 Li, T.; Cao, W. X.; Feng, X. D. *Polym. Commun.*, **1983**, **4**: 260 [李 撞, 曹维孝, 冯新德. 高分子通讯, **1983**, **4**: 260]
- 13 Qiu, K. Y.; Zhang, Z. H.; Feng, X. D. *Acta Polym. Sin.*, **1993**, **2**: 178 [丘坤元, 张璋华, 冯新德. 高分子学报, **1993**, **2**: 178]
- 14 Feng, X. D.; Qiu, K. Y. *Polym. Bull.*, **2005**, **4**: 23 [冯新德, 丘坤元. 高分子通报, **2005**, **4**: 23]
- 15 Dai, Z. H.; Wu, S. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(12): 1076 [戴赵华, 吴世康. 物理化学学报, **1999**, **15**(12): 1076]
- 16 Gao, F.; Yang, Y. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(6): 550 [高 放, 杨永源. 物理化学学报, **1999**, **15**(6): 550]
- 17 Li, X.; Wang, T.; Zhao, Y. X.; Wu, F. P. *Photographic Science and Photochemistry*, **2006**, **24**(3): 187 [李 雪, 王 涛, 赵榆霞, 吴飞鹏. 感光科学与光化学, **2006**, **24**(3): 187]
- 18 Wang, T.; Wu, F. P.; Shi, M. Q.; Gao, F.; Yang, Y. Y. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**(5): 527 [王 涛, 吴飞鹏, 施盟泉, 高 放, 杨永源. 化学学报, **2004**, **62**(5): 527]
- 19 Hammond, G. S.; Stout, C. A.; Lamola, A. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, **86**: 31303
- 20 Morrison, H.; Curtis, H.; McDowell, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, **88**: 5415
- 21 Liu, T. J.; Wu, S. K. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1996**, **11**: 1754 [刘天军, 吴世康. 高等学校化学学报, **1996**, **11**: 1754]
- 22 Liu, T. J.; Wu, S. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1996**, **12**(8): 677 [刘天军, 吴世康. 物理化学学报, **1996**, **12**(8): 677]
- 23 Zhu, A. P.; Wu, S. K. *Photographic Science and Photochemistry*, **1997**, **15**(2): 151 [朱爱平, 吴世康. 感光科学与光化学, **1997**, **15**(2): 151]
- 24 Zhang, X. Y.; Xiang, R. D. *Chinese Traditional Patent Medicine*, **1999**, **21**(1): 7 [张新勇, 向仁德. 中成药, **1999**, **21**(1): 7]
- 25 Hideaki, S.; Haridas, P.; Keisuke, T.; Keitaro Y. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**(18): 3089