7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素的光二聚行为

江金强* 龚韵华 成浩 刘晓亚* 张胜文 徐晶

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 通过 Mannich 反应在 7-羟基-4-甲基香豆素的 8-位上引入具有 pH 响应性能的 4-甲基哌嗪的供电子哌嗪基团, 得到水溶性香豆素衍生物, 7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素(HMPC), 利用哌嗪环上的叔胺给电子体系对酸碱的敏感特性调节 HMPC 的光二聚反应特征. 详细考察该香豆素衍生物在不同 pH 水溶液中的紫外光二聚性能, 紫外光谱分析显示, 通过调节 HMPC 水溶液的酸碱性可有效改变其紫外特征吸收; 在波长大于 310 nm 的紫外光照射下, 衍生物上的香豆素单元可进行光二聚, 并且紫外点光源光二聚反应实验表明, 其中性水溶液中的反应速度最快, 其次为碱性条件中的反应, 最慢的则是酸性条件中的反应.

关键词: 香豆素; 哌嗪; pH-敏感; 叔胺基团; 给电子; 光二聚

中图分类号: O644; O648

Photodimerization Behavior of 7-Hydroxy-4-methyl-8-(4'-methylpiperazin-1'-yl) Methylcoumarin

JIANG Jin-Qiang* GONG Yun-Hua CHENG Hao LIU Xiao-Ya*
ZHANG Sheng-Wen XU Jing

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

Abstract: The water-soluble coumarin derivative 7-hydroxy-4-methyl-8-(4'-methylpiperazin-1'-yl) methylcoumarin (HMPC) was synthesized by the Mannich reaction between 7-hydroxy-4-methylcoumarin and *N*-methylpiperazine, which possesses an electron-donating piperazine group with pH responsivity. Since the piperazine group is a pH-sensitive electron donor, the resultant HMPC has interesting photophysical and photochemical properties in different pH solutions. We investigated the characteristic UV absorption and photodimerization behavior of the coumarin derivative. The characteristic UV absorption and also the photodimerization of HMPC, which was irradiated by UV light ($\lambda > 310$ nm), was effectively changed in different pH solutions. The photodimerization experiments showed that in the neutral solution the dimerization reaction rate was most rapid followed by that in the alkaline solution and it was the slowest in the acidic solution at the same concentration.

Key Words: Coumarin; Piperazine; pH-sensitivity; Tertiary amine group; Electron donor; Photodimerization

1 引言

香豆素(coumarin), 又称为邻羟基肉桂酸内酯、邻氧萘酮等, 具有荧光量子产率高、Stocks 位移大、

光稳定性好等优点, 可以广泛用作荧光染料、荧光增白剂、激光染料、太阳能电池的有机光敏染料、电致发光材料以及生物蛋白研究中的荧光探针等;¹⁻⁹

Received: May 4, 2011; Revised: June 3, 2011; Published on Web: June 20, 2011.

* Corresponding authors. JIANG Jin-Qiang, Email: jiangjq@jiangnan.edu.cn. LIU Xiao-Ya, lxy@jiangnan.edu.cn; Tel: +86-13382888636.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20704017, 50973044), Qing Lan Project of Jiangsu Province, China, and Scientific and Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (JUSRP31003).

国家自然科学基金(20704017, 50973044), 江苏省高校“青蓝工程”项目及中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP31003)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

并且可通过香豆素环上不同位置的取代基修饰(如在3-位或4-位引入卤原子、氰基、羧基、甲基等,在7-位引入羟基、氨基等),可以得到具有不同范围的吸收和荧光发射波长,从而显示不同颜色和具有较强荧光的衍生物。¹⁰⁻¹³

香豆素类化合物的另一突出性能是其可以在紫外光照条件下进行可逆光二聚反应,自1902年 Ciamician 和 Silber¹⁴首次发现其光二聚反应以来,人们对其光二聚反应进行了广泛深入的研究,并将其引入各种聚合物中形成多种系列“光响应型”智能材料,¹⁵并可通过调节紫外光照的频率、位置、强度及时间长短等“智能”调控聚合物的物理化学性能。如将香豆素引入液晶聚合物中,可通过香豆素基元的光二聚反应控制液晶材料的取向;¹⁶⁻¹⁹将其引入双亲聚合物的侧链中,可通过香豆素的光二聚反应控制小分子客体的释放;²⁰⁻²²引入遥爪型聚合物的端基,可通过香豆素端基的可逆光二聚反应调控双亲聚合物纳米聚集体的大小和形态等。^{23,24}

同时,从目前有关含光二聚型香豆素的“智能”聚合物设计、合成分析,香豆素光敏感基团的引入一般都是通过7-羟基醚化或酯化反应引入,且所涉及的香豆素衍生物类型仅限于7-羟基香豆素或7-羟基-4-甲基香豆素(HMC),¹⁴⁻²⁴而对于其它类型的香豆素化合物较少涉及。目前已知的香豆素类化合物已超过1000种,特别是那些已被用于荧光检测的香豆素衍生物,具有相对较强的紫外吸收,且具有pH、离子等响应性能,但有关这些香豆素衍生物的光二聚性能研究鲜有报道。

因此,本文则在前期研究²⁵的基础上,选择如示意图1所示的、具有pH响应性能的7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素(HMPC)^{26,27}作为考察对象,详细研究该香豆素衍生物在各种pH水溶液中的紫外光二聚性能,以期丰富香豆素的光二聚性能研究,并为其在光响应聚合物中的应用提

供研究基础。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 试剂

95%乙醇、无水乙醇、碳酸钾(K_2CO_3)、盐酸(HCl)、间苯二酚、4-甲基哌嗪、浓硫酸、浓盐酸、无水碳酸钾等,均为分析纯;乙酰乙酸乙酯纯度为化学纯,皆为中国医药集团上海试剂公司产品。7-羟基-4-甲基香豆素参照文献²¹所述方法合成。

2.1.2 仪器

TU-1901型紫外-可见光分光光度计,北京普析通用公司;RF5301PC型荧光分光光度计,日本岛津公司;POWER ARC点光源紫外灯,光谱范围在300-500 nm,主波峰为365 nm,点光源强度为3000 $mJ \cdot cm^{-2}$,水银短弧灯泡103 W,蓝天特灯发展有限公司。

2.2 7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素(HMPC)的合成

HMPC的合成主要参照文献^{26,27}方法,在100 mL的圆底烧瓶中加入17.6 g (0.1 mol)的7-羟基-4-甲基香豆素(HMC),12 g (0.12 mol) 4-甲基哌嗪,20 mL 95%乙醇为溶剂,再加入10 g (0.12 mol) 37%甲醛水溶液,回流条件下搅拌反应至HMC完全消耗。反应结束后旋蒸除去溶剂,所得体系用100 mL×3冰水洗涤,然后用无水乙醇重结晶,最终得到目标产物23.5 g (85%)白色固体。该产品可溶于乙醇、丙酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等有机溶剂,且在水中的溶解度远大于7-羟基-4-甲基香豆素。

$C_{16}H_{20}N_2O_3$ 元素分析计算值(%): C, 66.64; H, 6.99; N, 9.71。元素分析实测值(%): C, 66.29; H, 6.76; N, 9.82。

FT-IR (KBr): 3500 (br), 3070, 2950, 2810, 1720, 1600, 1575, 1375, 1305 cm^{-1} 。

示意图1 7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素的合成线路

Scheme 1 Synthetic route of 7-hydroxy- 4-methyl- 8-(4'-methylpiperazin-1'-yl) methylcoumarin (HMPC)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.32 (3H, s), 2.38 (3H, s), 2.36–2.98 (8H, br, m), 4.07 (2H, s), 6.07 (1H, s), 6.76 (1H, d, $J=8.4$), 7.41 (1H, d, $J=8.4$), 8.09 (1H, br, s).

2.3 HMPC在溶液中的光二聚性能研究

以去离子水为溶剂, 准确称量 HMPC 0.576 g, 定容至 50 mL, 浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 用 1000 μL 移液枪移取 3 mL 该溶液于石英比色皿(四面透光型、带有四氟螺旋盖)中, 搅拌下利用紫外点光源进行光二聚反应(点光源由比色皿侧壁垂直射入, 且光束紧贴入射面), 同时控制反应在恒温(室温)下进行, 以光照时间为参数、紫外光谱扫描为跟踪手段测试其光二聚进程(紫外扫描光谱的范围是 200–500 nm, 间隔为 1 nm).

同理配制浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂为去离子水、pH 值分别为 11.0 和 3.7(水溶液的酸性和碱性分别用盐酸和碳酸钾进行调节)的 HMPC 水溶液; 及溶剂为无水乙醇的 HMPC 和 HMC 溶液(浓度皆为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 并按如上操作对所得系列溶液进行光二聚性能检测和比较.

3 结果与讨论

3.1 不同溶剂条件下 HMPC 的紫外吸收分析

香豆素类衍生物是一类结构较为特殊的肉桂酸内酯, 具有较好的荧光性能, 可广泛用作荧光增白剂、荧光指示剂、荧光染料和激光染料等. 在香豆素众多衍生物中, 7-羟基-4-甲基香豆素占有重要的地位. 7-羟基-4-甲基香豆素为无色或白色针状结晶, 易溶于醇溶液或丙酮, 是合成香料、医药、农药及染料的重要中间体, 也可用作荧光指示剂和酸碱指示剂, 近年来还在开发含有光二聚功能香豆素的新型聚合物材料方面备受关注.

作为一种分子内共轭的电荷转移化合物, 香豆素化合物的发光能力与 7,8-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.^{28,29} 诸多的研究^{25,30–33} 表明, 当在香豆素的 3-位或 7-位上引入富电子体系或超共轭基团, 在光作用下可使香豆素衍生物很容易地发生分子内电荷转移(ICT), 从而使其最大吸收波长发生明显红移, 并进一步影响香豆素化合物在紫外光照射下的光二聚反应(如示意图 2 所示). 吴世康等^{34–36} 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. 而在我们的前期工作中, 则将在香豆素基元的 7-位上引入供电子的芳叔胺, 研究表明通过芳叔胺结构的光化学促进作用可有效加速香豆素基元的光二聚反应.²⁵ 本文的工作则延续前期研究结果, 通过 Mannich 反应在 7-羟基-4-甲基香豆素的 8-位上引入具有 pH 响应性能的供电子哌嗪基团, 从而得到水溶性香豆素衍生物 7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素,^{26,27} 利用哌嗪环上的叔胺给电子体系对酸碱的敏感特性, 考察不同 pH 条件下香豆素基元的光二聚反应. 同时由于哌嗪环还可以与许多金属离子进行识别配位, 使香豆素基元的荧光发生显著变化, 在本文中, 我们仅关注 pH 所带来的影响.

紫外-可见分析可用于定性描述化合物对不同波长光的吸收能力, 并反映出化合物的分子能级变化, 特别是紫外-可见吸收曲线的形状和最大吸收波长 λ_{max} 的位置以及吸收强度等与分子结构的关系. 因此, 利用紫外-可见分析可以对本文的香豆素衍生物 HMPC 进行定性分析. 如前所述, 当在香豆素母体结构中引入富电子体系时, 可使香豆素的光物理化学性质发生转变.

如图 1 所示, 在相同浓度条件下, HMPC 在乙醇中表现出与其母体 HMC 相似的吸收曲线, 最大吸收波长 λ_{max} 的位置均在 322 nm 左右, 但其摩尔吸光系数 ε 由 $1.52 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$ 增加至 $3.11 \times 10^4 \text{ L} \cdot$

示意图 2 香豆素化合物在紫外光照下的光二聚反应

Scheme 2 Photodimerization of coumarin under UV irradiation

图1 香豆素化合物HMC与HMPC在不同溶剂条件下的紫外特征吸收

Fig.1 UV-Vis spectra of coumarin compounds HMC and HMPC in different solvents

11.0 and 3.7 denote the pH values of the solution.

$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}$. 同时由图可知, 当将HMPC溶于去离子水中, 其最大吸收波长 λ_{max} 的位置不仅发生了红移, 且呈现出一梯形吸收峰, 这是由于在中性水溶液条件下, HMPC分子结构中的给电子哌嗪环叔胺不仅与香豆素母体结构形成给受体系(见示意图3中的1), 且位于7-位的酚羟基可与叔胺形成分子内氢键(见示意图3中的2), 并进一步发生离子化形成既含有酚盐氧负离子、又含有季铵盐的分子内盐形式(见示意图3中的3), 并且三者处于一快速平衡中.^{26,27} 进一步改变HMPC水溶液的pH值至3.7, 则使哌嗪环叔

胺形成季铵盐(见示意图3中的4), 从而破坏了原有的给受平衡, 表现出与其在乙醇中相似的紫外吸收; 而当将体系pH调节至11.0时, 位于香豆素母体结构7-位的酚羟基形成酚氧根离子(见示意图中的5), 使香豆素母体结构的富电子性增加, 同时哌嗪环叔胺结构仍与香豆素母体结构形成给受体系, 因此使HMPC水溶液的紫外吸收进一步红移至367 nm, 且原有梯形吸收峰消失.

3.2 HMPC在不同溶剂条件下的光二聚反应性能

参照前期研究, 香豆素化合物在紫外光照下($\lambda > 300 \text{ nm}$)的光二聚反应可用紫外-可见光谱法进行跟踪检测, 并可利用其在320 nm左右的特征吸收峰值的变化引入光二聚反应转化率(k_{dimer}), 用以定量描述其光二聚反应.²⁵ 而对于HMPC体系, 其在水溶液中的紫外特征吸收(即如图1所示的最大吸收峰形与位置)随体系pH改变而改变, 因此相应地其光二聚反应转化率 k_{dimer} 应定义为在原最大特征吸收峰处的吸收值变化率, 即 $k_{\text{dimer}} = [1 - A_t/A_{\lambda_{\text{max}0}}] \times 100\%$, 其中 $A_{\lambda_{\text{max}0}}$ 代表未进行光二聚时体系的最大吸收峰的吸光度值, A_t 代表光二聚 t 时间后在原最大吸收峰处的吸收峰的吸光度值.

如前所述, 香豆素化合物的光二聚反应速率与香豆素化合物紫外吸收特征密切相关, 同时也取决于其在溶剂中的浓度大小与其缔合状态, 及紫外光

示意图3 香豆素化合物HMPC的pH响应性

Scheme 3 pH-sensitive properties of HMPC

图2 HMPC (a)、HMC (b)在乙醇中的光二聚行为及两者的光二聚速率比较(c)

Fig.2 Photodimerization of HMPC (a), HMC (b) in ethanol and their photodimerization rates (c)

HMPC, HMC concentration in ethanol: $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

照体系(紫外点光源类型、光照强度等). 因此在本文中, 我们统一紫外光照条件, 在相同浓度条件下, 分别对HMPC乙醇溶液与不同pH水溶液在紫外点光源照射下进行光二聚反应, 并利用紫外-可见吸收法进行跟踪分析.

图2为HMPC和HMC在乙醇溶剂中的紫外光二聚反应特征. 如图2所示, 在相同浓度条件下, HMPC的紫外特征吸收及其光二聚反应与其香豆素母体HMC极其相似, 两者的紫外特征吸收均随光照时间的延长而降低; 且在光二聚反应程度达到30%之前, 两者近似匀速的光二聚反应速率也非常

图3 HMPC在中性(a)、pH 3.7 (b)、pH 11.0 (c)水溶液中的光二聚行为及三者的光二聚速率比较(d)

Fig.3 Photodimerization of HMPC in neutral (a), pH 3.7 (b), and pH 11.0 (c) aqueous solutions and their photodimerization rates

HMPC concentration in aqueous solution: $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

接近;但在光照反应后期, HMPC 的光二聚反应速率要略小于其香豆素母体. 综合比较 HMPC 和 HMC 光二聚反应特征, 发现 HMPC 的总体光二聚速率反而略小于其香豆素母体 HMC 的, 与其紫外特征吸收峰值远高于 HMC 的相矛盾. 这是因为香豆素的光二聚反应不仅与其紫外吸收密切相关, 同时也取决于其在溶剂中的缔合状态. 因此在相同浓度条件下, HMC 在乙醇中的缔合状态相对更有利, 从而使得两者的前期光二聚反应速率相近, 而在后期则是 HMC 的更快速.

图 3 为 HMPC 在不同 pH 水溶液中的紫外光二聚反应特征, 如图 3(a)所示, 在中性条件下, HMPC 的紫外特征吸收及其光二聚反应均与其在乙醇中的表现不同, 其紫外特征吸收(最大吸收峰)随光照时间的延长而降低的同时不断发生蓝移;而当调节其水溶液至酸性(pH=3.7, 图 3(b))或碱性(pH=11.0, 图 3(c))时, 其最大吸收峰位置相应地发生蓝移或红移(具体分析见 3.1 节), 且均随光照时间的延长而降低. 同时综合比较三者的光二聚反应速率, 可知三者光照反应前期均处于匀速反应阶段, 且在中性水溶液中的光反应速率最为快速, 其次为碱性条件下的光反应, 最慢的则是酸性条件下的光反应. 这可能是因为不管是酸性或碱性条件, 均使 HMPC 在水溶液中的溶解性能增加, 从而处于更分散的状态, 同时综合三者的紫外特征吸收可知中性条件下更易于接收紫外点光源能量.

4 结 论

综上所述, 通过 Mannich 反应在 7-羟基-4-甲基香豆素的 8-位上引入具有 pH 响应性能的供电子哌嗪基团, 得到水溶性香豆素衍生物 7-羟基-4-甲基-8-(4'-甲基哌嗪-1'-基)-亚甲基香豆素(HMPC), 利用哌嗪环上的叔胺给电子体系对酸碱的敏感特性调节 HMPC 的光二聚反应特征. 紫外光谱分析显示, 改变 HMPC 水溶液的酸碱性可有效改变 HMPC 的紫外特征吸收;在波长大于 310 nm 的紫外光照射下, 衍生物上的香豆素单元可进行光二聚, 并且紫外点光源光二聚反应实验表明, 在中性水溶液中的反应速度最快, 其次为碱性条件下的反应, 最慢的则是酸性中的反应.

References

(1) Boisdé, P. M.; Meuly, C. *Kirk-Othmer Encyclopedia of*

Chemical Technology; John Wiley & Sons: New York, 1993; p 647.

(2) Moeckli, P. *Dyes and Pigments* **1980**, *1*, 3

(3) Ma, D. Q. *Encyclopedia of Chemical Technology*; Chemical Industry Press: Beijing, 1998; p 1047. [马德强. 化工百科全书. 北京: 化学工业出版社, 1998: 1047.]

(4) Amendola, V. L.; Mangano, C.; Miller, H.; Pallavicini, P. A.; Taglietti, A. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *41* (14), 2553.

(5) Schwander, H. *Ullmann H P*, 5th ed.; VCH Verlagsges: Weinheim, 1991; p 27.

(6) Raue, R. *Ullmann*, 5th ed.; VCH Verlagsges: Weinheim, 1991; pp 151–164.

(7) Wang, X. F.; Qu, Y.; Gu, F. *Speciality Petrochemicals* **1999**, *1*, 49. [王贤丰, 曲 杨, 顾 梵. 精细石油化工, **1999**, *1*, 49.]

(8) Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, Y. Y. *Ultrathin Films for Optics and Electronics*; Peking University Press: Beijing, 2001; p 262. [黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001: 262.]

(9) Zhu, W. H.; Tian, H.; Zhu, S. Q. *Prog. Chem.* **2002**, *14* (1), 18. [朱为宏, 田 禾, 朱世琴. 化学进展, **2002**, *14* (1), 18.]

(10) Sherman, W. R.; Robins, E. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 803.

(11) Wheelock, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (6), 1348.

(12) Zhou, X.; Nimoth, J. B.; Pfeiffer, M.; Maennig, B.; Drechsel, J.; Werner, A.; Leo, K. *Synth. Met.* **2003**, *138* (1–2), 193.

(13) Lee, M. T.; Yen, C. K.; Yang, W. P.; Chen, H. H.; Liao, C. H.; Tsai, C. H.; Chen, C. H. *Organic Letters* **2004**, *6* (8), 1241.

(14) Ciamician, G.; Silber, P. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1902**, *35*, 4128.

(15) Scott, R. T.; Allan, R. S.; Brian, J. L.; Timothy, E. L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059.

(16) Delzenne, G. A. *Europ. Polymer J. Supplement* **1969**, 55.

(17) Schadt, M.; Seiberle, H.; Schuster, A. *Nature* **1996**, *381*, 212.

(18) Gangadhara; Kishore, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 806.

(19) Obi, M.; Morino, S.; Ichimura, K. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 656.

(20) Jiang, J. Q.; Qi, B.; Martin, L.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 790.

(21) 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.]

(22) Jackson, P. O.; O'Neill, M.; Duffy, W. L.; Hindmarsh, P.; Kelly, S. M.; Owen, G. J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 694.

(23) Jiang, J. Q.; Shu, Q. Z. *Langmuir* **2010**, *26* (17), 14247.

(24) Shu, Q. Z.; Jiang, J. Q.; Chen, X.; Liu, X. Y.; Ni, Z. B.; Chen, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (10), 2845. [舒巧珍, 江金强, 陈 欣, 刘晓亚, 倪志斌, 陈明清. 物理化学学报, **2010**, *26* (10), 2845.]

(25) Jiang, J. Q.; Dai, P.; Zong, Y. W.; Liu, X. Y.; Zhang, S. W.; Chen, M. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (11), 2285.

[江金强, 代 鹏, 宗奕吾, 刘晓亚, 张胜文, 陈明清. 物理化学学报, **2009**, *25* (11), 2285.]

- (26) Wang, B. Y.; Liu, X. Y.; Hu, Y. L.; Su, Z. X. *Polym. Int.* **2009**, 58, 703.
- (27) Nitin, C.; Arabinda, M.; Saumitra, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 177 (1), 55.
- (28) 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.]
- (29) 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.]
- (30) 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.]
- (31) Wang, T.; Wu, F. P.; Shi, M. Q.; Gao, F.; Yang, Y. Y. *Acta Chim. Sin.* **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.]
- (32) Hammond, G. S.; Stout, C. A.; Lamola, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 31303.
- (33) Morrison, H.; Curtis, H.; McDowell, T. J. *Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5415.
- (34) 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.]
- (35) 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.]
- (36) 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.]