

N-烷基吩噻嗪化合物与四氯化碳的光诱导电子转移反应*

郭 霞 吴 隆 民 杨 立 刘 有 成 刘 中 立**

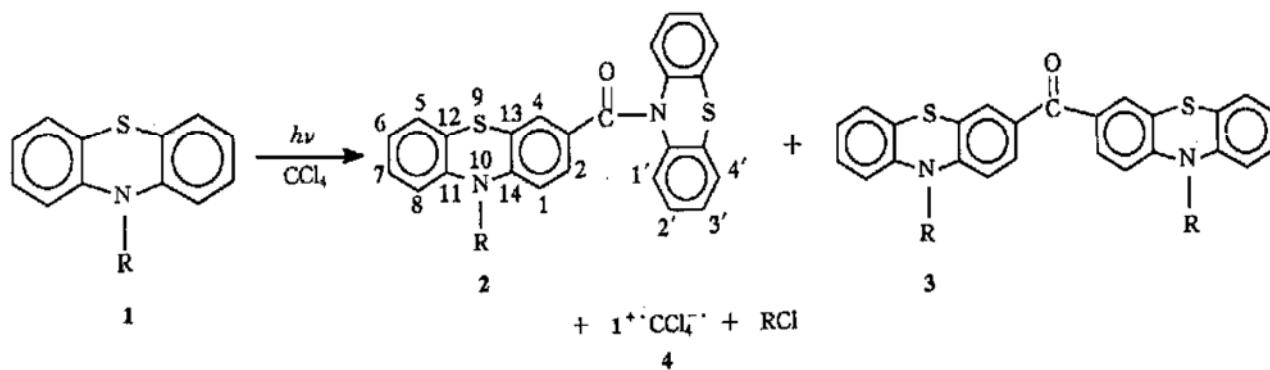
(兰州大学应用有机化学国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要 N-烷基吩噻嗪化合物(**1a~1c**)与四氯化碳之间的光诱导电子转移反应生成3-(N'-吩噻嗪基羰基)-N-烷基吩噻嗪(**2a, 2b**), 3-(N'-烷基吩噻嗪基-3'-羰基)-N-烷基吩噻嗪(**3b, 3c**), 及N-烷基吩噻嗪正离子自由基的四氯化碳盐**1⁺·CCl₄⁻**(**4a~4c**), 提出了光诱导电子转移机理.

关键词 吩噻嗪 光诱导反应 四氯化碳

吩噻嗪类化合物是重要的具有生物活性的杂环化合物, 在医学、生物学和化学方面均具有独特的性质^[1]. 吩噻嗪及其衍生物具有较低的电离势, 易失去一个电子形成相应的自由基正离子, 这被认为与吩噻嗪药物所具有的生物活性密切相关^[2]. 因此, 有许多工作集中于吩噻嗪类化合物正离子自由基的生成与性质的研究^[3]. 无氧时, 吩噻嗪在溶液中光解的中间体是以氯为中心的中性自由基: 氧气存在下, 最终产物是稳定的氯氧自由基^[4,5]. 这一类反应的量子产率与溶剂极性有关^[5]. Muszkat 等人^[6]发现激光光照会导致氯丙嗪的核磁谱线选择性增宽, 证明氯丙嗪正离子自由基是主要的初级中间体, 但未发现具有化学稳定性的光反应产物. Xiang 等人^[7]于室温下研究了一氯甲烷, 二氯甲烷, 氯仿和四氯化碳对吸附在硅胶上的甲基吩噻嗪光诱导离子化的影响, 发现氯仿和四氯化碳会增加甲基吩噻嗪正离子自由基的量子产率.

本文报道几种N-烷基吩噻嗪化合物与四氯化碳之间的光诱导电子转移反应, 该反应随取代基R的不同而生成不对称的酰胺(**2**)和对称的酮(**3**)(反应式1).



反应式 1

1998-04-15 收稿, 1998-07-15 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 29572047) 和国家教委博士点基金(批准号: 9473001) 资助项目

** 联系人

1 实验

N-烷基呑噻嗪(**1**)的制备方法参见文献[8].

NMR 谱用 Bruker AM 400 NMR 波谱仪测定, 以氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标. H-H COSY 和 HMBC 谱用梯度翻转探头测得. 监测 NMR 线宽增宽效应的仪器采用 Brucker AC 80 NMR 波谱仪, 装配有 Photo-CIDNP 探头. 该探头可以将紫外光聚焦并通过一个石英棒导入样品管中. EPR 测定在 Brucker ER-200 D ESR 波谱仪上进行; 质谱分别在 Hewlett Packard HP 5988A 仪(EI 源)及 VG ZAB 质谱仪(FAB 源)上测定, 气相色谱在 GC 9A 气相色谱仪上用 Paropark Q 玻璃毛细管柱测定.

1(0.5 mmol)溶于 50 mL 无水四氯化碳中, 在玻璃反应瓶中用氩气除氧 0.5 h 之后, 室温下用高压汞灯照射 8 h. 溶液颜色由无色变黄, 同时伴有棕色沉淀生成. 过滤, 用无水四氯化碳洗涤, 得到化合物**4**, 反应液用硅胶柱层析分离, 以石油醚-乙酸乙酯淋洗, 得到未反应的原料**1**和产物**2, 3**.

*3-(N'-呑噻嗪基羰基)-N-甲基呑噻嗪(**2a**)*, 浅绿黄色沉淀, 产率 23% (基于已反应的 **1a**), mp 105~106 °C; δ_{H} (CDCl₃): 3.29 (3H, s, N-CH₃), 6.51 (1H, d, J 8.4 Hz, 1-H), 6.77 (1H, d, J 8.1 Hz, 8-H), 6.94 (1H, dd, J 7.5, 7.4 Hz, 6-H), 7.03 (1H, dd, J 8.4, 1.8 Hz, 2-H), 7.10 (1H, dd, J 7.4, 1.2 Hz, 5-H), 7.15 (1H, dd, J 8.1, 7.5 Hz, 7-H), 7.16~7.19 (4H, m, 1'-, 3'-, 6'-, 8'-H), 7.28 (1H, d, J 1.8 Hz, 4-H), 7.43~7.46 (4H, m, 4'-, 5'-, 2'-, 7'-H); δ_{C} (CDCl₃): 35.41 (N-CH₃), 112.74 (1-C), 114.31(2-C), 122.79 (14-C), 123.00 (5-C), 126.33 (4'-, 5'-C), 127.00 (1'-, 3'-, 6'-, 8'-C), 127.15 (6-C), 127.55 (8-C), 127.64 (2'-, 7'-C), 128.29 (7-, 11-C), 128.74 (13-C), 128.99 (4-C), 132.07 (11'-, 14'-C), 139.73 (12'-, 13'-C), 144.77 (12-C), 147.66 (3-C), 167.64 (C=O); H-H COSY 所示相关峰: (1-H, 2-H), (2-H, 4-H), (5-H, 6-H), (6-H, 7-H), (7-H, 8-H), (1'-H, 2'-H), (2'-H, 3'-H) 和 (3'-H, 4'-H); HMBC 所示相关峰: (-C=O, 2-H, 4-H), (1-C, 2-H), (2-C, 1-H), (3-C, 4-H), (3-C, 1-H), (4-C, 2-H), (5-C, 6-H), (5-C, 7-H), (6-C, 7-H), (7-C, 8-H), (11-C, 5-H), (11-C, 8-H), (11-C, 7-H), (12-C, 5-H), (12-C, 6-H), (13-C, 1-H), (13-C, 4-H), (14-C, 1-H), (1'-C, 2'-H), (2'-C, 1'-H), (2'-C, 3'-H), (4'-C, 3'-H); *m/z*: (EI) 438 (M⁺, 31%), 240 (M- 198, 100%), 212 (M- 226, 22%), 198 (M- 240, 20%); IR (KBr) ν : 2 878, 2 872, 1 640, 1 594, 1 571, 1 464, 1 334, 1 040 cm⁻¹.

*3-(N'-呑噻嗪基羰基)-N-丙基呑噻嗪(**2b**)*, 黄色沉淀, 产率 11% (基于已反应的 **1b**); δ_{H} (CDCl₃): 0.96 (3H, t, J 7.3 Hz, CH₃), 1.75 (2H, m, CH₂), 3.72 (2H, t, J 7.1 Hz, N-CH₂), 6.54 (1H, d, J 8.4 Hz, 1-H), 6.81 (1H, d, J 8.0 Hz, 8-H), 6.87 (1H, t, J 7.4 Hz, 6-H), 6.98 (1H, dd, J 8.4, 1.7 Hz, 2-H), 7.08 (1H, dd, J 8.2, 1.1 Hz, 5-H), 7.15 (1H, m, 7-H), 7.17~7.19 (4H, m, 1'-, 3'-, 6'-, 8'-H), 7.26 (1H, s, 4-H), 7.43~7.46 (4H, m, 2'-, 4'-, 5'-, 7'-H); δ_{C} (CDCl₃): 11.18 (CH₃), 19.93 (CH₂), 49.33 (N-CH₂), 113.66 (1-C), 115.56 (2-C), 123.18 (14-C), 122.90 (5-C), 126.33 (4'-, 5'-C), 127.01 (1'-, 3'-, 6'-, 8'-C), 127.31 (6-C), 127.41 (8-C), 127.65 (2'-, 7'-C), 128.58 (7-, 11-C), 129.07 (13-C), 128.72 (4-C), 130.00 (11'-, 14'-C), 140.00 (12'-, 13'-C), 144.82 (12-C), 147.86 (3-C), 167.80 (C=O);

m/z: (EI) 466 (M^+ , 8%), 268 ($M-$ 198, 100%), 240 ($M-$ 226, 19%), 198 ($M-$ 268, 21%); IR (KBr) ν : 2 963, 2 875, 1 640, 1 594, 1 571, 1 465, 1 334, 1 040 cm^{-1} .

3-(N'-丙基呴噻嗪基-3'-羰基)-N-丙基呴噻嗪(3b), 黄色沉淀, 产率 35% (基于已反应的 **1b**); δ_{H} (CDCl_3): 1.04 (3H, t, J 7.4 Hz, CH_3), 1.86 (2H, m, CH_2), 3.86 (2H, t, J 7.1 Hz, N- CH_2), 6.86 (2H, d, J 8.5 Hz, 1, 1'-H), 6.89 (2H, d, J 8.6 Hz, 8, 8'-H), 6.96 (2H, t, J 7.4 Hz, 6, 6'-H), 7.12 (2H, d, J 7.4 Hz, 5, 5'-H), 7.17 (2H, t, J 7.7 Hz, 7, 7'-H), 7.56 (2H, d, J 2.2 Hz, 4, 4'-H), 7.60 (2H, dd, J 8.3, 1.6 Hz, 2, 2'-H); δ_{C} (CDCl_3): 11.27 (CH_3), 20.06 (CH_2), 49.48 (N- CH_2), 114.35 (1, 1'-C), 115.76 (2, 2'-C), 123.19 (5, 5'-C), 124.07 (14, 14'-C), 124.27 (11, 11'-C), 127.45 (6, 6'-C), 127.53 (8, 8'-C), 129.06 (7, 7'-C), 130.00 (4, 4'-C), 131.81 (13, 13'-C), 143.92 (12, 12'-C), 148.87 (3, 3'-C), 192.89 (C=O); *m/z*: (EI) 508 (M^+ , 100%), 465 ($M-$ 43, 20%), 422 ($M-$ 43- 43, 10%), 268 ($M-$ 240, 49%), 240 ($M-$ 268, 21%); IR (KBr) ν : 3 060, 2 963, 1 641, 1 595, 1 571, 1 465, 1 341, 1 043 cm^{-1} .

3-(N'-异丁基呴噻嗪基-3'-羰基)-N-异丁基呴噻嗪(3c), 杏黄色沉淀, 产率 47% (基于已反应的 **1c**), mp 110~111 °C; δ_{H} (CDCl_3): 1.02 (6H, d, J 6.6 Hz, 2 CH_3), 2.23 (1H, m, CH), 3.72 (2H, d, J 7.2 Hz, N- CH_2), 6.90 (2H, d, J 8.3 Hz, 1, 1'-H), 6.91 (2H, d, J 8.0 Hz, 8, 8'-H), 6.98 (2H, t, J 7.3 Hz, 6, 6'-H), 7.17 (2H, d, J 7.5 Hz, 5, 5'-H), 7.19 (2H, t, J 8.1 Hz, 7, 7'-H), 7.60 (2H, d, J 2.0 Hz, 4, 4'-H), 7.62 (2H, dd, J 8.7, 1.4 Hz, 2, 2'-H); δ_{C} (CDCl_3): 20.09 (2 CH_3), 25.58 (CH), 55.36 (N- CH_2), 115.03 (1, 1'-C), 116.36 (2, 2'-C), 123.26 (5, 5'-C), 125.14 (14, 14'-C), 125.36 (11, 11'-C), 127.37 (6, 6'-C), 127.75 (8, 8'-C), 129.33 (7, 7'-C), 129.88 (4, 4'-C), 131.97 (13, 13'-C), 144.52 (12, 12'-C), 149.56 (3, 3'-C), 192.92 (C=O); *m/z*: (EI) 536 (M^+ , 100%), 493 ($M-$ 43, 84%), 479 ($M-$ 57, 10%), 282 ($M-$ 254, 2%), 254 ($M-$ 282, 1%); IR (KBr) ν : 3 062, 2 958, 1 641, 1 594, 1 570, 1 463, 1 341, 1 042 cm^{-1} .

N-甲基呴噻嗪自由基正离子四氯化碳盐(4a), 暗棕色沉淀, 产率 44% (基于已反应的 **1a**), mp 88~86 °C; *m/z* (FAB): 369 ($M+4$, 2%), 367 ($M+2$, 7%), 365 (M^+ , 4%), 213 ($M-\text{CCl}_4$, 100%); EPR 超精细裂分常数 (mT, CH_3CN): 0.765 (1N), 0.731 (3H), 0.217 (2H), 0.101 (2H), 0.070 (2H), 0.028 (2H); $g=2.005\ 2$.

N-丙基呴噻嗪自由基正离子四氯化碳盐(4b), 黄棕色沉淀, 产率 30% (基于已反应的 **1b**), mp 59~60 °C; *m/z* (FAB): 397 ($M+4$, 3%), 395 ($M+2$, 8%), 393 (M^+ , 6%), 241 ($M-\text{CCl}_4$, 100%), 198 ($M-$ 152- 43, 98%); EPR 超精细裂分常数 (mT, CH_3CN): 0.759 (1N), 0.389 (2H), 0.208 (2H), 0.114 (2H), 0.083 (2H), 0.028 (2H); $g=2.005\ 1$.

N-异丁基呴噻嗪自由基正离子四氯化碳盐(4c), 暗棕色沉淀, 产率 22% (基于已反应的 **1c**), mp 66~67 °C; *m/z* (FAB): 411 ($M+4$, 8%), 409 ($M+2$, 26%), 407 (M^+ , 16%), 255 ($M-\text{CCl}_4$, 100%); EPR 超精细裂分常数 (mT, CH_3CN): 0.750 (1N), 0.391 (2H), 0.215 (2H), 0.110 (2H), 0.050 (2H), 0.023 (2H); $g=2.005\ 2$.

2 结果与讨论

N-烷基呴噻嗪 **1a, **1b** 或 **1c**** 的四氯化碳溶液用高压汞灯经玻璃滤光片照射, 溶液颜色由无

色变黄色, 同时伴有棕色沉淀出现。反应液经柱色谱分离, 得到未反应的N-烷基吩噻嗪化合物(**1**)和主要产物3-(N'-吩噻嗪基羰基)-N-烷基吩噻嗪(**2**), 和3-(N'-烷基吩噻嗪基-3'-羰基)-N-烷基吩噻嗪(**3**); 沉淀是N-烷基吩噻嗪自由基正离子的四氯化碳盐(**4**)。该反应主要产物的收率示于表1。

表1 N-烷基吩噻嗪(**1**)在CCl₄中光诱导电子转移反应主要产物的收率/%

底物	R	转化率	2	3	4	RCl
1a	Me	70	23	0	44	检出
1b	iPr	73	11	35	30	检出
1c	iBu	78	0	47	22	未检出

2和**3**的结构是由它们的NMR谱和质谱确证的。**2**的¹H和¹³C NMR谱表明它的结构中分别含有1个羰基, 1个不对称的N-烷基吩噻嗪单元和1个对称的吩噻嗪单元; 二维核磁(H-H COSY, HMBC)谱图显示出羰基与N-烷基吩噻嗪分子的3位和另一个吩噻嗪分子的N原子相连。**3**的¹H和¹³C NMR谱表明它的结构是对称的, 含有1个羰基和2个相同的不对称N-烷基吩噻嗪分子, 而且羰基与2个N-烷基吩噻嗪分子的3位相连。因此, 可以确认化合物**2**和**3**的结构。它们的¹H和¹³C NMR谱图的指认列于表2。化合物**2**和**3**的结构也得到了质谱的支持, 反应式2所示为化合物**2a**的质谱裂解方式。

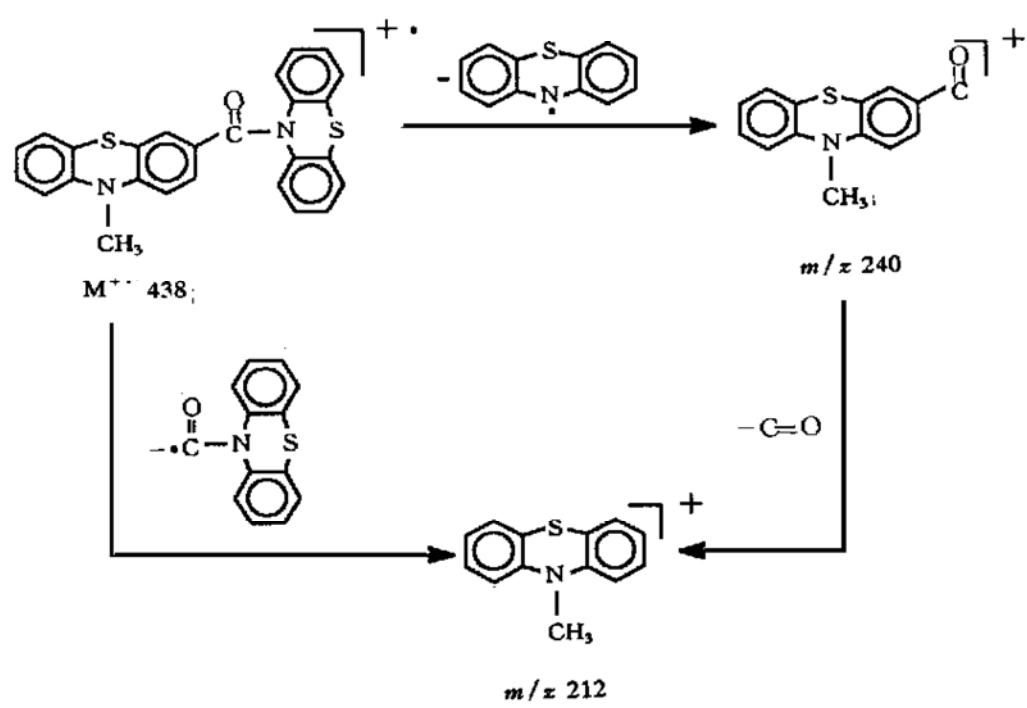
表2 化合物**2**和**3**的¹H和¹³C NMR芳环区的指认^{a)}

原子编号	2a		2b		3b ^{b)}		3c ^{b)}	
	¹ H NMR δ	¹³ C NMR δ						
1	6.51	112.74	6.54	113.66	6.86	114.35	6.90	115.03
2	7.03	114.31	6.98	115.56	7.60	115.76	7.62	116.36
3		147.66		147.86		148.87		149.56
4	7.28	128.99	7.26	128.72	7.56	130.00	7.60	129.88
5	7.10	123.00	7.08	122.90	7.12	123.19	7.17	123.26
6	6.94	127.15	6.87	127.31	6.96	127.45	6.98	127.37
7	7.15	128.29	7.15	128.58	7.17	129.06	7.19	129.33
8	6.77	127.55	6.81	127.41	6.89	127.53	6.91	127.75
11		128.29		128.58		124.27		125.36
12		144.77		144.82		143.92		144.52
13		128.74		129.07		131.81		131.97
14		122.79		123.18		124.07		125.14
1' 3' 6' 8'	7.16~7.19	127.00	7.17~7.19	127.01				
2' 7'	7.43~7.46	127.64	7.43~7.46	127.65				
4' 5'	7.43~7.46	126.33	7.43~7.46	126.33				
11' 14'		132.07		130.00				
12' 13'		139.73		140.00				
C—O		167.64		167.80		192.89		192.92

a) 溶剂 CDCl₃

b) H(1')—H(8')和C(1')—C(8')的化学位移分别与H(1)—H(8)和C(1)—C(8)的相同

化合物**4**的结构由它们的EPR谱图和质谱确证。一般认为四氯化碳自由基负离子CCl₄⁻很不稳定, 易于失去一个氯负离子^[9], 但我们的EPR(图1)结果证明了稳定的正离子自由基四氯化碳盐**1**⁺·CCl₄⁻(**4**)的存在, 其超精细裂分常数与文献中报道的其他N-烷基吩噻嗪正离子自由基的超精细裂分常数相接近^[10, 11](表3)。**1**⁺·CCl₄⁻质谱中的分子离子峰及含有4个氯原



反应式 2

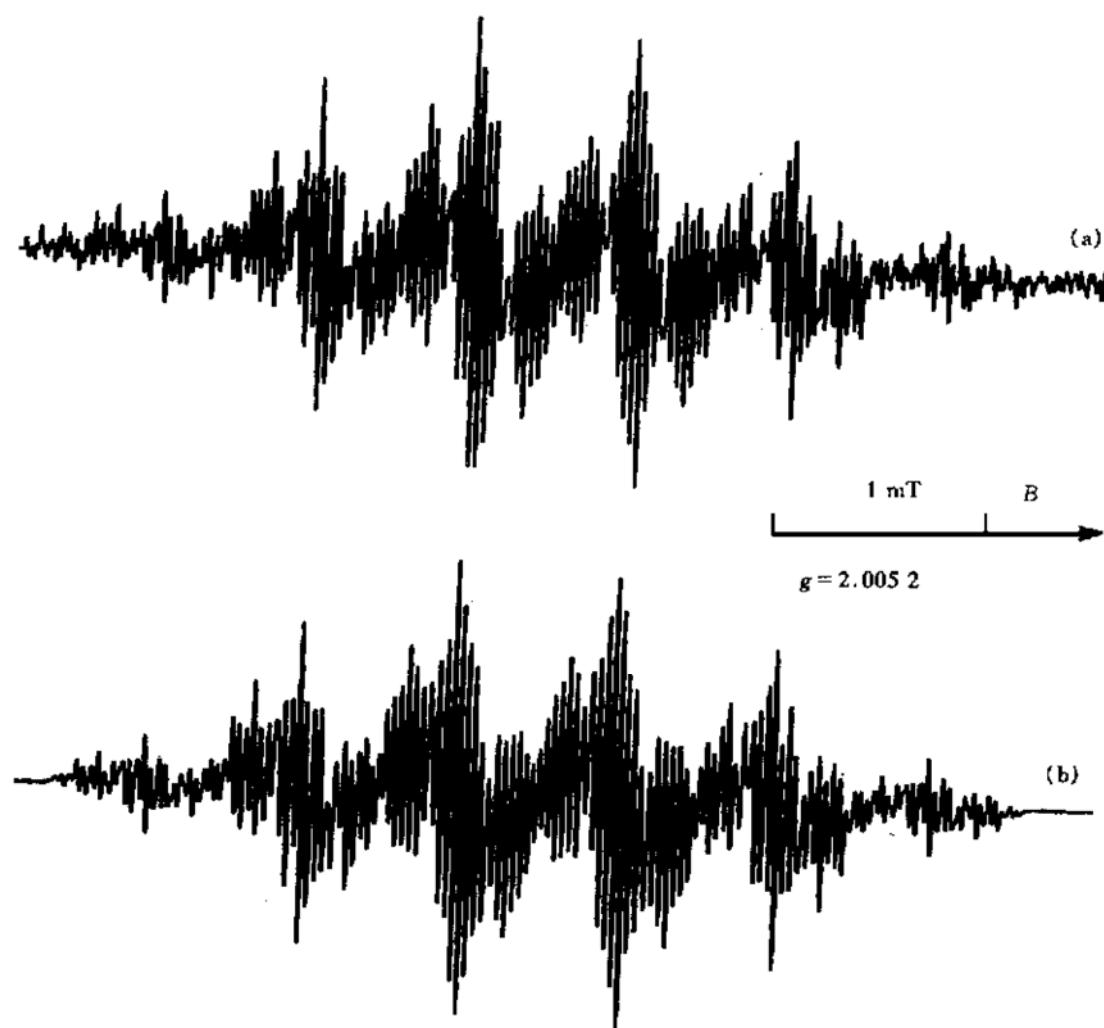


图 1 室温下,乙腈中 $\text{N}^{\cdot}\text{-甲基呫咤嗪自由基正离子四氯化碳盐}$ ($\mathbf{1}^{+} \cdot \text{CCl}_4^{\cdot}$, $\mathbf{4a}$, $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 的 EPR 谱图
(a) 实验谱, (b) 计算机模拟谱

子的同位素峰及其比例关系也支持这一结论。

表 3 **1⁺** 的 EPR 超精细裂分常数

自由基正离子	反离子或氧化剂	溶剂	超精细裂分常数/mT					
			N	β-H	H-1	H-2	H-3	H-4
1a⁺ ^{a)}	CCl ₄ [·]	CH ₃ CN	0.765	0.731	0.101	0.070	0.217	0.028
1a⁺ ^[9]	SbCl ₆ ⁻	CH ₃ CN	0.750	0.722	0.098	0.071	0.211	
1a⁺ ^[10] AlCl ₃ , Tl(OAc) ₃ , H ₂ SO ₄		MeNO ₂	0.749	0.724	0.098	0.073	0.212	0.024
1b⁺ ^{a)}	CCl ₄ [·]	CH ₃ CN	0.759	0.389	0.114	0.083	0.208	0.028
1c⁺ ^{a)}	CCl ₄ [·]	CH ₃ CN	0.750	0.391	0.110	0.050	0.215	0.023
1c⁺ ^[9]	SbCl ₆ ⁻	CH ₃ CN	0.763	0.392	0.096	0.096	0.209	
1c⁺ ^[10] AlCl ₃ , Tl(OAc) ₃ , H ₂ SO ₄		MeNO ₂	0.765	0.391	0.097	0.097	0.211	

a) 本文, 室温下测试, 浓度[4] = 2.5×10^{-4} mol/L, 调制频率 100 kHz, 调制幅度 0.01 mT, 微波功率 20.3 mW, 时间常数 0.2 s

用核磁共振检测光照过程中 N-烷基吩噻嗪(**1**)的四氯化碳溶液的核磁共振信号。发现光照过程中**1**的核磁共振信号明显增宽(图 2), 这说明**1**和它的正离子自由基**1⁺**之间发生了快速的电子交换^[12], 而且, 自由基正离子盐**4**是主要产物之一, 因而正离子自由基**1⁺**是反应的

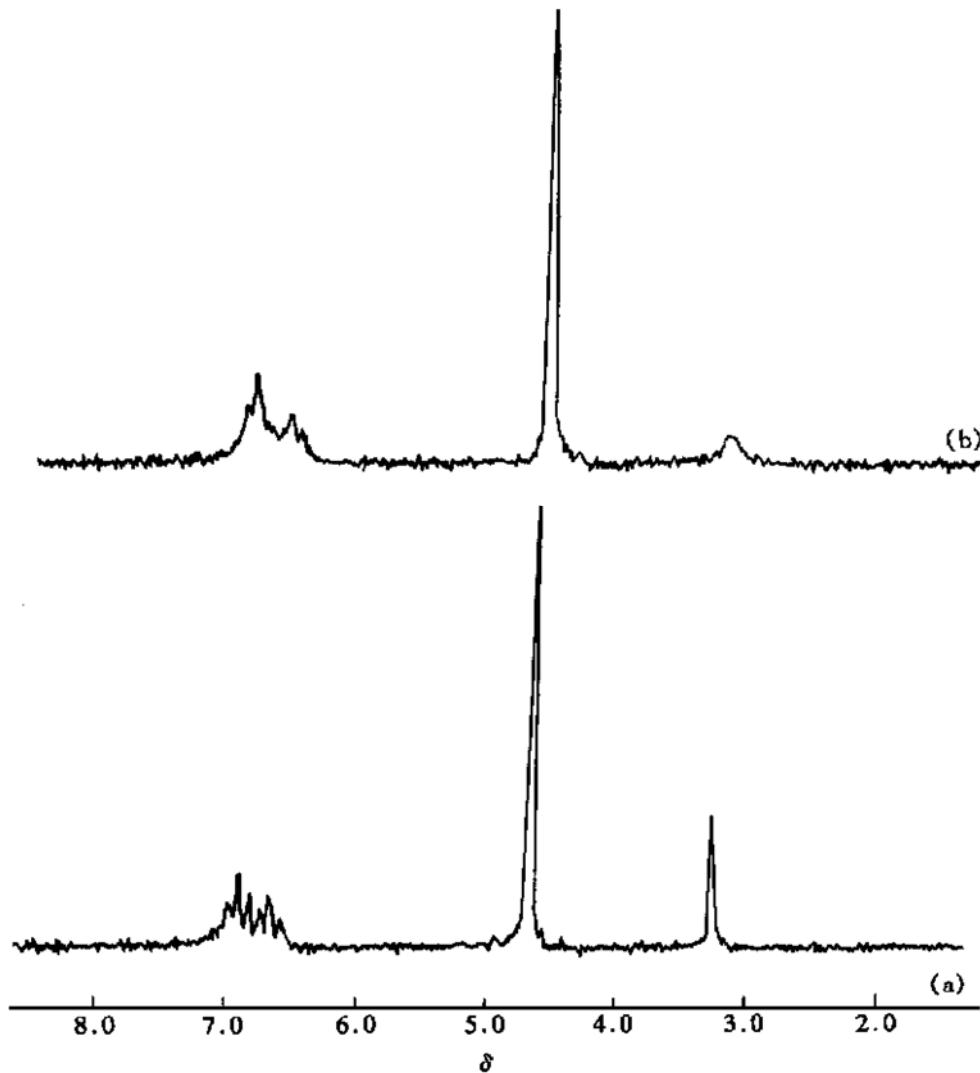
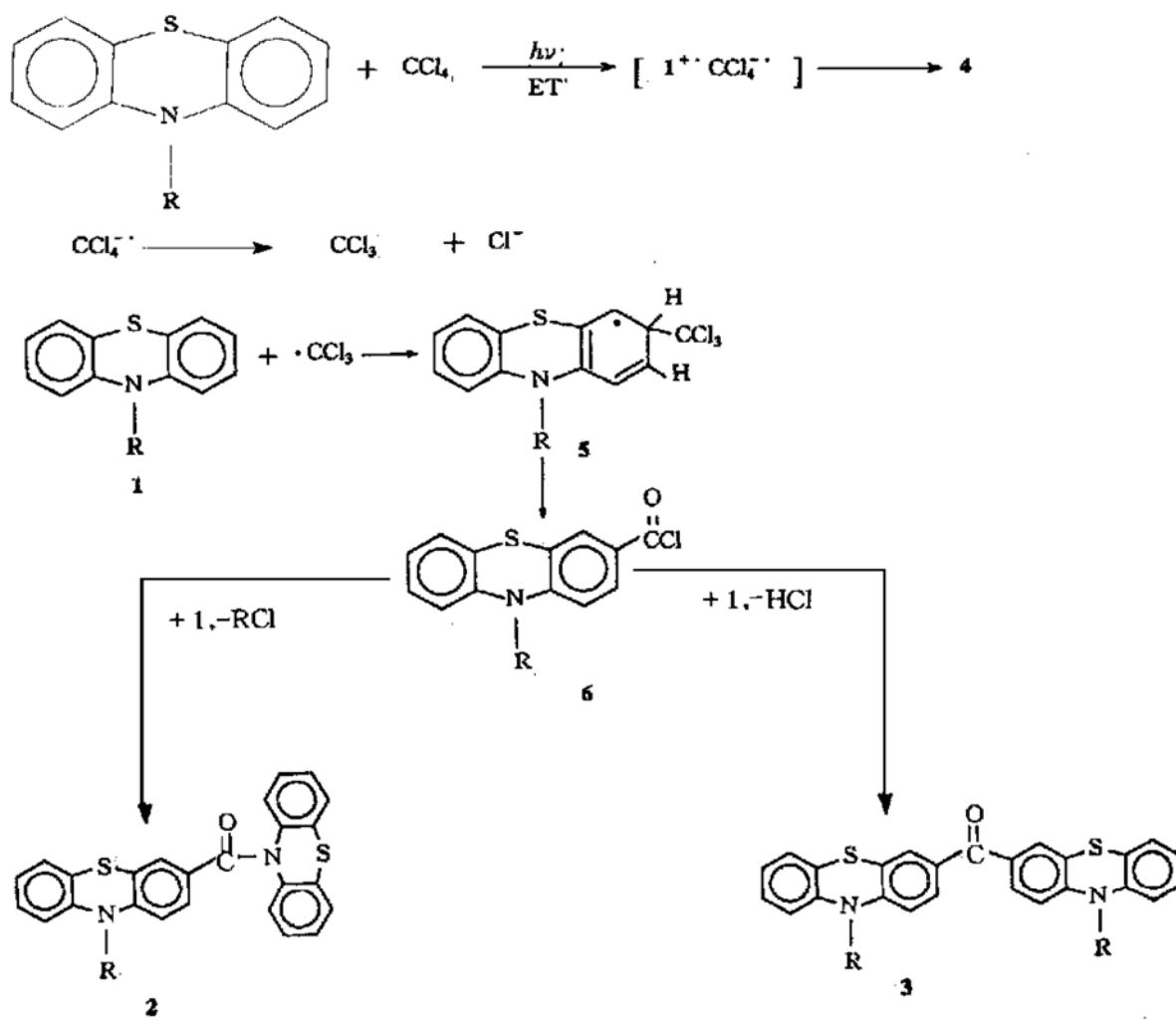


图 2 285 K, CCl₄ 中 N-甲基吩噻嗪(**1a**)的¹H NMR 谱图
D₂O 做外标. (a) 光照前和光照后, (b) 光照中

一个重要中间体.

根据 Rehm-Weller 方程^[13], 可以计算 **1** 与 CCl_4 光诱导电子转移反应的热力学参数(表 4). 表 4 的 ΔG_{et} 值表明 **1** 与 CCl_4 之间的光诱导电子转移反应在能量上是可行的. 另外, 气相色谱检测到 **1a** 及 **1b** 光照结束后的反应体系中分别含有氯甲烷及氯丙烷, 表明反应过程中从 **1a** 及 **1b** 或 $\text{1a}^{\cdot+}$ 及 $\text{1b}^{\cdot+}$ 中脱掉了甲基及丙基. 因此, **2** 和 **3** 中的羰基可能来自于由 $\text{CCl}_4^{\cdot+}$ 所产生的 CCl_3^{\cdot} 自由基^[14], 因此可以提出如下的光诱导电子转移反应机理(反应式 3).



反应式 3

表 4 **1** 与 CCl_4 光诱导电子转移反应的热力学参数

化合物	$E_{(\text{D}/\text{D}^{\cdot+})}$ ^{a)} / V (vs. SCE)	$E_{0,0}$ ^{b)} / eV	ΔG_{et} ^{c)} / kJ•mol ⁻¹	E_{IRP} ^{d)} / kJ•mol ⁻¹
1a	0.665	2.75	-215.5	50.2
1b	0.634	2.75	-218.8	46.4
1c	0.670	2.75	-215.1	50.2

a) 乙腈中用玻碳电极以 0.1 mol/L 四丁基高氯酸铵为支持电解质测定

b) 由荧光激发和发射光谱测得

c) 根据 Rehm-Weller 方程计算, $\Delta G_{\text{et}} = 96.5 [E_{(\text{D}/\text{D}^{\cdot+})} - E_{(\text{A}/\text{A}^{\cdot-})} - E_{0,0} - E_{\text{coul}}]$ ^[13], CCl_4 : $E_{(\text{A}/\text{A}^{\cdot-})} = -0.78 \text{ V}$ (vs. SCE)^[14], $E_{\text{coul}} = e^2 / \alpha = 0.93 \text{ eV}$

d) $E_{\text{IRP}} = 96.5 [E_{(\text{D}/\text{D}^{\cdot+})} - E_{(\text{A}/\text{A}^{\cdot-})} - E_{\text{coul}}]$ ^[13]

Jimenez^[14]等人研究了苯酚类化合物与四氯化碳的光诱导 Reimer-Tiemann 反应, 认为酰氯 **6** 是 **2** 和 **3** 的必要前体, 可能由中间体 **5** 与溶剂中的痕量水反应生成, 而且也提出了相似的反应机理。然而, 由于中间体 **5** 和 **6** 的不稳定性, 迄今为止, 还未能用实验手段检测到它们^[14]。

参 考 文 献

- 1 Gupta R R. Phenothiazines and 1, 4-Phenothiazines: Chemical and Biomedical Aspects. Amsterdam: Elsevier, 1988. 1~ 23
- 2 Testylier G, Daveloose D, Leterrier F, et al. Photochemical binding of phenothiazines on biological membrane proteins. Photochem Photobiol, 1984, 39: 273~ 276
- 3 Bosch E, Kochi J K. Catalytic oxidation of chlorpromazine and related phenothiazine cation radicals as the reactive intermediates in sulfoxide formation. J Chem Soc, Perkin Trans 1: 1995, 1 057~ 1 064
- 4 Lin T S, Retsky J. ESR studies of photochemical reactions of diphenylamines, phenothiazines, and phenoxazines. J Phys Chem, 1986, 90: 2 687~ 2 689
- 5 Iwaoka T, Kokubun H, Koizumi M. Solvent effect on the photochemical oxidation of phenothiazine with oxygen. Bull Chem Soc Jpn, 1971, 44: 3 466~ 3 467
- 6 Muszkat K A, Khait I. Photoinduced selective N. M. R. line broadening effects in chlorpromazine: Identification of a radical cation as a major primary photoproduct. J Chem Soc. Chem Commun. 1986, (6): 446~ 447
- 7 Xiang B S, Kevan L. Effects of chloromethanes on the photoionization of methylphenothiazine in silica gels at room temperature. Langmuir, 1995, 11: 860~ 863
- 8 Clarke D, Gilbert B C, Hanson P. Heterocyclic free radicals. Part VI. Substituent effects on the distribution of the spin density in 10-arylphenoxazine and 10-arylphenothiazine cation radicals. J Chem Soc, Perkin Trans 2: 1976, 114~ 124
- 9 Brickenstein E K, Khairutdinov R F. Stabilization of CCl_4^- radical anions in glassy matrices at low temperature. Chem Phys Lett, 1985, 80: 176~ 179
- 10 Guo Q X, Liu B, Liu Y C. ESR study of N-alkylphenothiazine radical cation salts. Chem Research Chin Univ, 1995, 11: 195~ 201
- 11 Clarke D, Gilbert B C, Hanson P, et al. Heterocyclic free radicals. Part 8. The influence of the structure and the conformation of the side-chain on the properties of phenothiazine cation radicals substituted at nitrogen. J Chem Soc, Perkin 2: 1978, (10): 1 103~ 1 110
- 12 Kreilick R W. Nuclear magnetic resonance investigations of organic free radicals. In: Waugh J S, ed. Advances in Magnetic Resonance. Vol 6. New York: Academic Press, 1973. 141
- 13 Rehm D, Weller A. Bonding and fluorescence spectra of heteroexcimers. J Phys Chem, 1970, 69: 183~ 200
- 14 Jimenez M C, Miranda M A, Tomos R. Formation of dichloromethyl phenyl ethers as major products in the photo-Reimer-Tiemann reaction without base. Tetrahedron, 1995, 51: 5 825~ 5 829