

人工合成受体的阴离子识别研究(I)

乙二醛缩双芳氨基硫脲的合成及阴离子识别研究

张有明 徐维霞 李满林 魏太保*

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 设计合成了 3 种乙二醛缩双芳氨基硫脲受体分子。利用紫外-可见吸收光谱及 ^1H NMR 考察了其分别与 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 等阴离子的作用。结果表明, 该类受体分子与阴离子形成氢键配合物。加入 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时, 溶液颜色立刻由无色转变为深黄色, 而加入其它阴离子则无变化, 从而实现对这 3 种阴离子的肉眼检测。通过计算可知, 随着苯环上取代基的变化, 此 3 种受体分子对 F^- 和 CH_3COO^- 的识别作用呈现有规律的变化。即 *o*-F 取代基的受体分子对阴离子的识别作用大于其他 2 种受体分子, 且主客体间形成 1:1 的配合物。 ^1H NMR 滴定及质子溶剂效应进一步证明了受体分子与阴离子之间以氢键作用方式相结合。

关键词: 缩双芳氨基硫脲; 合成; 阴离子识别

中图分类号: O613.4; O621.3*6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)12-1815-06

Study on the Anion Recognition Properties of Synthesized Receptors(I)

Synthesis and Anion Recognition Properties of Glyoxal Bisarylthiosemicarbazone Receptors

ZHANG You-Ming XU Wei-Xia LI Man-Lin WEI Tai-Bao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Gansu Key Laboratory of
Polymer Materials, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: Three new glyoxal bisarylthiosemicarbazone receptors were synthesized. The binding properties of the receptors with anions such as F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, HSO_4^- and NO_3^- in DMSO were examined by UV-Vis and ^1H NMR spectroscopy. A clear color change was observed from colorless to deep yellow upon addition of F^- , CH_3COO^- and $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ to the solution of the three receptors in DMSO. The results showed that the three receptors had a better selectivity for F^- , CH_3COO^- and $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, but had no evident binding with Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- and NO_3^- . A related changes for the three receptors' binding ability to F^- and CH_3COO^- with the different group in the benzene ring were evident by calculation. The UV-Vis data indicated that a 1:1 stoichiometry complex was formed between receptors and the three anions. ^1H NMR titrations and solvation effect confirmed hydrogen interaction between the receptors and anions.

Key words: glyoxal bisarylthiosemicarbazone; synthesis; anion recognition

分子识别是主体对客体选择性结合并产生某种特定功能的过程, 是组装高级结构的必要途径和研

究组装体功能的基础^[1]。越来越多的研究成果表明: 生物体系中的 DNA 是一种聚阴离子, 大多数酶和辅

收稿日期: 2005-05-08。收修改稿日期: 2005-08-16。

国家自然科学基金(No.20371040); 教育部科学技术研究重点项目(No.205161); 甘肃省中青年科技基金(No.3ZS041-A25-007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weitaibao@126.com; Tel: 0931-7971216

第一作者: 张有明, 男, 42 岁, 教授, 博士生导师; 研究方向: 超分子化学。

酶也是阴离子。人们逐渐意识到阴离子在生物、医药、催化、环境等领域中所具有的重要作用^[2]。因此合成对阴离子具有选择性识别作用的受体分子备受科学家的关注。特别是近几年来,多种不同的作用方式如库仑作用、氢键作用、阴离子的偶极作用及路易斯酸中心阴离子配位作用等,都被应用于阴离子受体化合物的设计和合成中^[3]。在诸多阴离子受体中,硫脲衍生物是最为普遍的一类中性受体分子,它主要是通过氢键与阴离子相互作用达到识别的目的。已有文献报道了在有机溶剂中或在含水介质中含有这种识别基团的阴离子受体化合物^[4]。作为我们研究硫脲及超分子化合物的合成、识别性能等工作的一部分^[5],我们利用简便的方法合成了 3 种新型的阴离子受体分子——乙二醛缩双芳氨基硫脲。该类受体分子对 F^- 、 CH_3COO^- 、 $C_3H_7COO^-$ 有较好的选择性识别作用,当加入此 3 种阴离子时,该类受体分子的紫外-可见吸收光谱、 1H NMR 谱及溶液颜色均发生改变,从而可实现对这 3 种阴离子的裸眼检测。通过实验计算得出,在 3 种受体分子中,虽然苯环上取代基位置相同,但其供电子能力不同,对阴离子的识别作用呈现出一定的规律性,即苯环上若为强拉电子效应的 *o*-F 取代基时,对阴离子的识别作用强于给

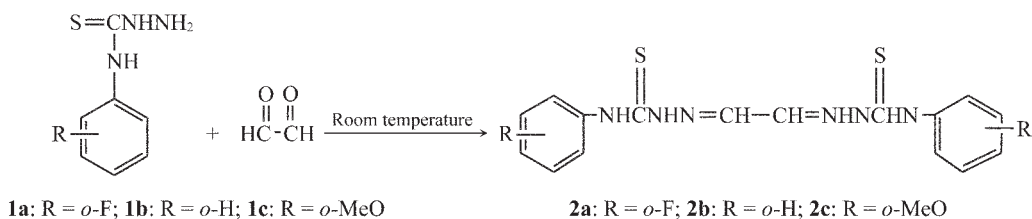
电子的 *o*-MeO 取代基。通过 1H NMR 滴定及质子溶剂效应实验,进一步证明了阴离子同受体分子间形成了氢键。并提出了受体分子与阴离子之间可能的结合模式。本文中所合成的受体分子制备方法简便,原料易得,对阴离子 F^- 、 CH_3COO^- 、 $C_3H_7COO^-$ 有较好的选择性和较强的显色性,为裸眼检测此 3 种阴离子提供了有意义的途径,有望制成阴离子识别探针,进一步拓展其应用范围。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent-8453 紫外-可见吸收光谱仪 (1 cm 石英液池); PE-2400 CHN 型元素分析仪; FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片); Mercury plus-400, varian 型核磁共振仪。X-4 数字显示显微熔点测定仪 (温度计未校正)。

四丁基卤化铵 (南京天尊泽众化学有限公司)。四丁基醋酸铵和四丁基正丁酸铵及其他四丁基铵盐由 25% 四丁基氢氧化铵水溶液和相应的酸中和而成,产物在 P_2O_5 干燥器内干燥。所用阴离子均为其四丁基铵盐。溶剂均为二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯)。其余均为分析纯试剂。



Scheme 1

1.2 受体分子的合成与表征

将 N^4 -芳氨基硫脲 (**1a**/**1b**/**1c**) 0.05 mol 溶于适量乙醇,然后加入含 0.025 mol 乙二醛的乙醇溶液,约 2 min 后有淡黄色沉淀出现。继续反应 2 h 以至反应完全。产物用二甲基甲酰胺重结晶。反应路线如 Scheme 1。

2a 淡黄色固体,产率:76.2%; m.p. 230~232 °C; 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.29 (s, 2H, NH), 10.07 (s, 2H, NH), 7.88 (s, 2H, CH), 7.19~7.48 (m, 8H, ArH); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3 441, 3 317 (NH), 3 118 (CH), 1 658, 1 591, 1 517 (Ar, C=N), 1 271 (C-F), 1 213 (C=S); Anal. calcd. for $C_{16}H_{14}N_6S_2F_2$ (%): C: 48.97, H: 3.16, N: 21.41; found (%) C: 48.91, H: 3.25, N: 21.32。

2b 淡黄色固体,产率:79.3%; m.p. 251 °C; 1H NMR

(DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.18 (s, 2H, NH), 10.22 (s, 2H, NH), 7.89 (s, 2H, CH), 7.18~7.58 (m, 10H, ArH); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3 473, 3 295 (NH), 3 057 (CH), 1 650, 1 596, 1 541, 1 505 (Ar, C=N), 1 187 (C=S); Anal. calcd. for $C_{16}H_{16}N_6S_2$ (%): C: 53.91, H: 4.52, N: 23.58; found (%) C: 53.83, H: 4.45, N: 23.46。

2c 淡黄色固体,产率:78.5%; m.p. 238 °C; 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 12.19 (s, 2H, NH), 9.81 (s, 2H, NH), 7.89 (s, 2H, CH), 6.94~7.22 (m, 8H, ArH), 3.84 (s, 6H, CH_3); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3 317, 3 275 (NH), 3 135 (CH), 2 834 (Ar- OCH_3), 1 603, 1 540 (Ar, C=N), 1 188 (C=S); Anal. calcd. for $C_{18}H_{20}N_6S_2O_2$ (%): C: 51.91, H: 4.84, N: 21.18; found (%) C: 51.83, H: 4.92, N: 21.09。

1.3 紫外-可见(UV-Vis)光谱滴定

分别移取 1 mL 受体 **2a**、**2b**、**2c** 的 DMSO 溶液($2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)于一系列 10 mL 容量瓶中,溶液均无色。分别加入 1 mL F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 阴离子的四丁基铵盐的 DMSO 溶液($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 DMSO 稀释至刻度,使各种阴离子浓度为受体浓度的 50 倍,混合均匀后静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(DMSO 作参比)。

分别移取 1 mL 受体 **2a**、**2b**、**2c** 的 DMSO 溶液($2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)于一系列 10 mL 容量瓶中,分别加入不同体积的客体(F^-)的四丁基铵盐的 DMSO 溶液($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 DMSO 稀释至刻度,得到三组受体溶液浓度恒定($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),而阴离子(F^-)浓度不同的溶液,混合均匀后静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(DMSO 作参比)。

方法同上,得到一系列受体分子浓度恒定($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),阴离子(CH_3COO^-)或($\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$)浓度不同的 DMSO 溶液,静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(DMSO 作参比)。

利用 Job 法测定受体分子与阴离子的配位比。使受体和客体分子的总浓度保持恒定($4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),分别改变受体与客体的物质的量分数,以未加客体的受体溶液作参比,一一对应,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱。

1.4 核磁共振实验

取 3 支核磁管,分别加入受体 **2a**、**2b**、**2c** 的 DMSO- d_6 溶液,浓度均为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测其核磁共振氢谱,然后在 **2a**、**2b**、**2c** 的核磁管中分别加入等体积的客体 F^- 、 CH_3COO^- 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 的四丁基铵盐的 DMSO- d_6 溶液($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),静置过夜,于 25 °C 分别测定其核磁共振氢谱。

1.5 溶剂化效应

以受体分子 **2a** 为例,于一系列 10 mL 的容量瓶中配制 F^- 浓度为其 50 倍的 DMSO 溶液,分别加入质子性溶剂甲醇,使其浓度逐渐增大,用 DMSO 稀释至刻度,混匀后静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱滴定

紫外-可见(UV-Vis)光谱法广泛适用于包结配位反应引起的吸收光谱变化的体系,对于测定超分子配合物的稳定常数是一种较为简便、快捷的测定手

段^[6]。当在受体分子 **2a**、**2b**、**2c** 的 DMSO 溶液中加入 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 的四丁基铵盐的 DMSO 溶液时,溶液颜色及吸收光谱均无明显变化,说明此类受体分子对这几类阴离子没有明显作用,而加入 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时,溶液颜色及吸收光谱都有变化,说明此类受体分子对这 3 种阴离子有较好的选择性,如图 1(以受体分子 **2a** 为例)。

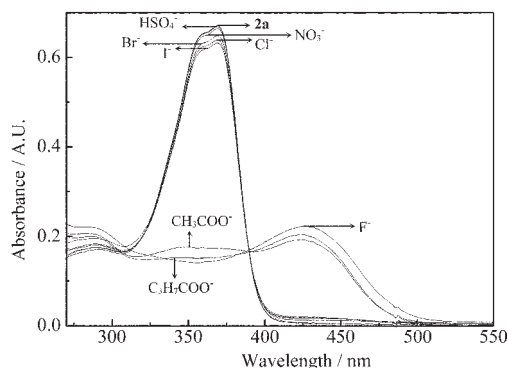


图 1 受体分子 **2a** 与不同阴离子的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of **2a** in the presence of various anions

在不加阴离子时,由于分子内电荷转移(ICT),受体分子 **2a**、**2b**、**2c** 分别在 369 nm、371 nm 和 370 nm 处有最大吸收峰。分别加入客体阴离子 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时均能引起受体分子吸收光谱的显著变化,同时都使溶液颜色从无色立刻转变为黄色,并随阴离子浓度增大,溶液颜色逐渐加深。

受体分子 **2a**,加入 F^- 时,369 nm 处吸光度随 F^- 浓度增大而逐渐减小,并发生蓝移现象,蓝移至 356 nm,同时在 422 nm 处出现一组新的吸收峰,此峰为受体分子与阴离子之间形成新的配合物的吸收峰,峰值随 F^- 浓度增大相应增大,并发生轻度红移,红移至 427 nm。表明受体分子与阴离子的结合进一步促进了分子内电荷转移的程度。同时可明显观察到在 308 nm 和 393 nm 处分别有一个等吸收点,说明有稳定的配合物生成。加入 CH_3COO^- 时,369 nm 处吸光度随阴离子浓度增大而逐渐减小,并发生蓝移,蓝移至 351 nm,在 424 nm 处出现一组新的吸收峰,峰值相应增大,并发生红移,红移至 427 nm 处。分别在 308 nm 和 389 nm 处各有一个等吸收点。加入 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时,369 nm 处吸光度随 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 浓度增大而逐渐减小,并蓝移至 346 nm 处,在 432 nm 处出现新的吸收峰,峰值相应增大,但发生蓝移,蓝移至 424 nm。分别在 309 nm 和 390 nm 处各有一个等吸收点。见图 2。

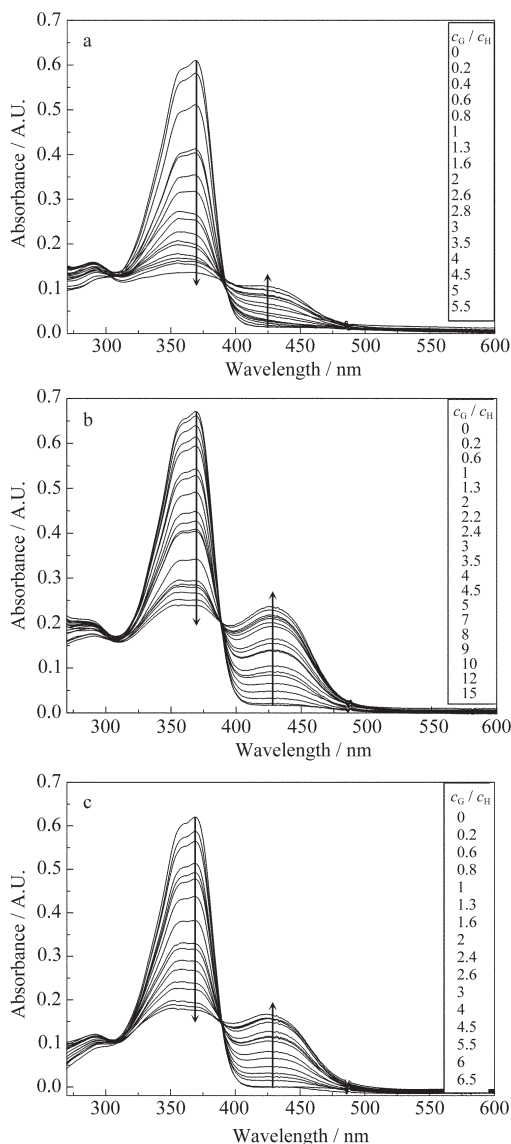


图 2 二甲基亚砜中 F^- (a)、 CH_3COO^- (b)、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ (c) 存在时受体 **2a** 的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of **2a** in DMSO in the presence of F^- (a), CH_3COO^- (b) and $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ (c)

受体分子 **2b**, 在分别加入 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时其吸收光谱变化类似于 **2a**。受体分子 **2c**, 在加入 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时 370 nm 处吸收峰随

阴离子浓度增大均发生红移现象, 分别红移至 384 nm、383 nm 和 382 nm 处, 其吸光度是逐渐减小的。加入 F^- 时, 在 428 nm 处出现一组新的吸收峰, 随阴离子浓度增大, 峰值相应增大, 并红移至 438 nm 处。在 314 nm 和 398 nm 处各有一个等吸收点。相应的加入 CH_3COO^- 时, 在 432 nm 出现新的吸收峰, 并发生轻度红移, 红移至 435 nm 处。在 310 nm 和 396 nm 处各有一个等吸收点。在加入 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时, 在 430 nm 附近没有出现新的吸收峰, 分别在 313 nm 和 401 nm 处各有一个等吸收点。

由受体分子 **2a** 与 F^- 的 Job 曲线 (图 3) 可以看出, 369 nm 处 A 最大值对应的客体物质的量分数为 0.5, 说明受体分子与阴离子形成 1:1 的稳定配合物。其他 2 种受体分子与 3 种阴离子的实验结果与 **2a** 类似。经最小二乘法曲线拟合程序^[7]计算, 可得出 3 种受体分子与 3 种阴离子的配位常数 K_s 及相关系数 R (表 1), 并以受体分子 **2a** 为例, 做出其与 F^- 的曲线拟合图 (图 4)。

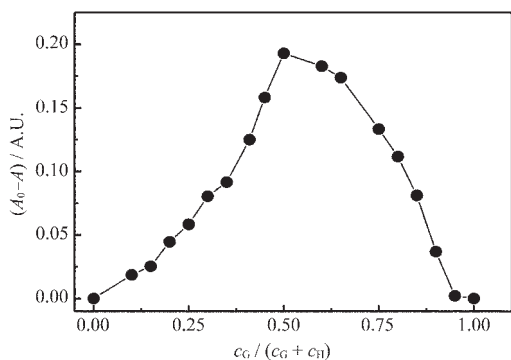


图 3 受体分子 **2a** 与 F^- 的 Job 曲线

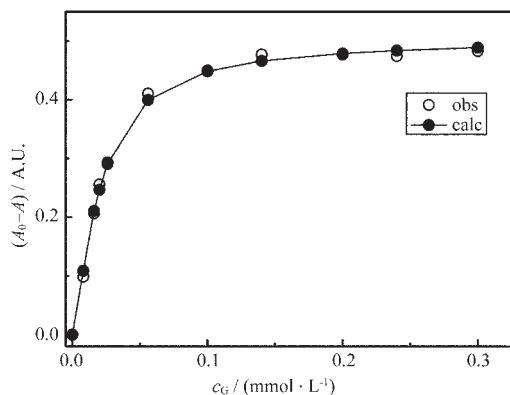
Fig.3 Job plot of **2a** and F^- at a total concentration of $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

经计算得出, 此 3 种受体分子随苯环上取代基位置相同, 但供电子能力不同而对 F^- 和 CH_3COO^- 的识别作用呈现出一定的规律性。即受体分子对同一阴离子的作用为 $\text{2a} > \text{2b} > \text{2c}$ 。因为当苯环上取代基为吸电子的 F 时, 形成氢键的结合力最大, 即平

表 1 受体分子与客体阴离子的配位常数 K_s 及相关系数 R

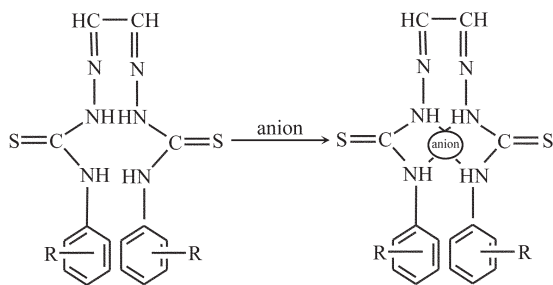
Table 1 Association constants and correlation coefficients between the receptors and F^- , CH_3COO^- or $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ in DMSO

Anions	Receptor 2a		Receptor 2b		Receptor 2c	
	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	R	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	R	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	R
F^-	92 090	0.996 4	33 540	0.994 3	31 400	0.999 1
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	38 020	0.995 6	24 750	0.993 6	46 620	0.998 4
CH_3COO^-	11 330	0.997 3	10 860	0.991 6	8 420	0.999 2

图 4 受体分子 **2a** 与 F 的拟合曲线Fig.4 Plot of the absorbance at 369 nm vs equivalents of F⁻ in DMSO

$c_{2a}=2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; the correlation coefficient is 0.996 4.

衡常数最大,这是由于 F 的吸电子能力及其大的电负性,使得分子中硫脲 NH 质子的酸性增强,更易形成氢键。同时受体分子 **2a**、**2b** 对 3 种阴离子的作用亦呈现出规律性,即 $\text{F}^- > \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。但对受体分子 **2c**,则不存在这种规律性,它对 3 种阴离子的识别作用为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。由此可以推断,该类受体分子的顺式结构比较稳定,又因为受体分子与阴离子形成 1:1 的稳定配合物,其结合模式可推测如下 (Scheme 2)。当取代基为 *o*-MeO 时,由于 CH_3O -基团体积较大,存在相互间的排斥作用,使得两个硫脲基团之间的空间体积增大,更容易和体积较大的阴离子相匹配。因此 *o*-MeO 取代的缩双芳氨基硫脲更易和体积较 F⁻ 和 CH_3COO^- 大的 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 形成氢键。



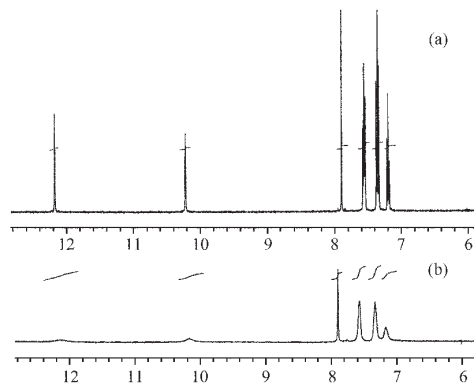
Scheme 2 Proposed mechanism for the complexation of the receptors with the anions

2.2 识别机理探讨

受体分子与客体阴离子 F⁻、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 共存时 DMSO 溶液显黄色。以受体分子 **2a** 为例,若向其与 F⁻ 的共存溶液中逐渐引入少量的质子性溶

剂甲醇,结果发现,随甲醇量的递增,溶液黄色逐渐褪去,吸收光谱上 369 nm 处受体的吸收峰逐渐增大至未加入阴离子时的状态,422 nm 处阴离子配合物的吸收峰逐渐消失。这是由于甲醇分子与阴离子竞争受体分子中氢键的结合位点所致,反映了阴离子与受体分子间的氢键作用本质。

为进一步阐明受体分子与阴离子间的氢键作用本质,进行了 ¹H NMR 滴定实验^[8]。以 DMSO-d₆ 为溶剂,受体分子 **2a** 的 NH 质子化学位移为 δ 12.29 和 δ 10.07。当加入 1 倍的 CH_3COO^- 的四丁基铵盐的 DMSO-d₆ 溶液时,一 NH 质子峰消失。另一 NH 质子峰向高场位移至 δ 10.04,并且峰形变宽,积分面积减小,同时苯环上芳香质子的化学位移也向高场移动。因为阴离子与受体分子结合后,硫脲上氮原子的电荷密度增大,促进了受体分子内电荷移动,使得苯环上电荷密度增大,芳香质子的化学位移向高场移动。相应受体分子 **2b**,未加阴离子时,NH 质子化学位移为 δ 12.17 和 δ 10.22,在加入 F⁻ 时,NH 质子化学位移向高场移动,位移至 δ 12.12 和 δ 10.17,同时峰形变宽,积分面积减小。其苯环上芳香质子化学位移也向高场移动。受体分子 **2c**,未加阴离子时,NH 质子化学位移为 δ 12.19 和 δ 9.81,加入 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 时,一 NH 质子峰消失,另一 NH 质子峰向高场位移至 9.79,且峰形变宽,积分面积减小,苯环上芳香质子化学位移亦向高场移动。NH 质子及苯环上芳香质子化学位移的变化足以证明受体分子的硫脲 NH 质子作为阴离子的结合位点参与了氢键的形成^[9],如图 5。

图 5 DMSO-d₆ 中受体分子 **2b** 及其在 F 存在时的 ¹H NMR 谱Fig.5 ¹H NMR spectra of receptor **2b** and the presence of F⁻ in DMSO-d₆(a) receptor **2b**;(b) receptor **2b** in the presence of F⁻.

3 结 论

利用简便的方法合成了 3 种对阴离子有识别作用的新型受体分子。该类受体分子在基态时发生了分子内电荷转移。考察了其对于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 阴离子的识别作用。发现阴离子如 F^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ 的引入可使溶液由无色变为黄色, 因此利用其颜色变化可肉眼检测此 3 种阴离子。其紫外-可见吸收光谱发生明显变化, 受体分子与阴离子间以 1:1 形成稳定配合物。利用核磁滴定及质子溶剂效应实验, 进一步证明了受体分子与阴离子间的氢键作用本质。探讨了受体分子与阴离子间的作用模式。

参考文献:

- [1] LIU Yu(刘 育), YOU Chang-Cheng(尤长城), ZHANG Heng-Yi(张衡益). *Supramolecular Chemistry*(超分子化学). Tianjing: Nankai University Press, **2001**.2~3
- [2] Gale P A. *J. Coord. Chem. Rev.*, **2000**,**199**:181~233
- [3] Schnidtchen F P, Berger M. *Chem. Rev.*, **1997**,**97**(5):1609~1646
- [4] (a)MEI Ming-Hua(梅明华), WU Shi-Kang(吴世康). *Huaxue Xuebao*(*Acta Chim. Sinica*), **2001**,**59**(7):1112~1115
(b)Zeng Z Y, He Y B, Wei L H, et al. *Can. J. Chem.*, **2004**, **82**:454~460
(c)Kato R, Cui Y Y, Nishizawa S, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2004**,**45**:4273~4276
- (d)NIE Li(聂 丽), ZHANG Xuan(张 焯), WU Fang-Ying(吴芳英), et al. *Huaxue Xuebao*(*Acta Chim. Sinica*), **2004**, **62**(4):369~372
- [5] (a)ZHANG You-Ming(张有明), LIN Qi(林 奇), WEI Tai-Bao(魏太保). *Zhongguo Kexue(B)*(*Science in China. Ser. B*), **2004**,**34**(2):154~159
(b)ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保), PENG Xiao-Xia(彭小霞). *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2003**,**19**(9):975~978
(c)ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保). *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2002**,**18**(9):921~923
(d)LIN Qi(林 奇), ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保), et al. *Youji Huaxue*(*J. Org. Chem.*), **2005**,**25**:290~294
(e)ZHANG You-Ming(张有明), PENG Xiao-Xia(彭小霞), WEI Tai-Bao(魏太保), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2002**,**18**(8):773~776
- [6] LIU Shun-Ying(刘顺英), WANG Fa-Jun(王法军), WEI Lan-Hua(隗兰华), et al. *Zhongguo Kexue(B)*(*Science in China. Ser. B*), **2003**,**33**(6):504~510
- [7] Liu Y, Li B, Han B H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1999**,**2**(3):563~568
- [8] Bourson J, Pouget J, Valeur B. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**(17):4552~4557
- [9] GUO Lin(郭 琳), ZHANG Xuan(张 焯), JIANG Yun-Bao(江云宝). *Huaxue Xuebao*(*Acta Chim. Sinica*), **2004**,**62**(18):1811~1814