

N-硝基脲类的合成及其阴离子识别研究

江 洪* 马续红 方 利 韦庆益

(华中农业大学化学系, 武汉 430070)

摘要: 合成了两种新型的阴离子识别受体 *N*-硝基-*N*-(2,6-二硝基-4-三氟甲基苯基)-*N'*-(4-氯苯基)脲(受体 **1**)和 *N*-硝基-*N*-(2,6-二硝基-4-三氟甲基苯基)-*N'*-(4-甲基苯基)脲(受体 **2**)。利用紫外-可见吸收光谱考察了其 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 阴离子客体的识别作用。结果表明:在受体分子中加入 F^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 阴离子,其紫外-可见吸收光谱发生明显变化且溶液颜色由黄色变为紫色,而加入其他离子时无此现象。从而实现对这 3 种阴离子的裸眼检测。测定了结合物的结合比及结合常数。Job 工作曲线表明受体与阴离子客体形成了 1:1 结合物。结合常数表明:同一受体对不同阴离子的选择性不同,受体分子 **1** 选择性 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^-$, 受体分子 **2** 选择性 $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$; 受体分子与同一阴离子客体的结合能力呈现规律性, **1** > **2**。提出了可能的结合模式。

关键词: *N*-硝基苯胺; 脲; 紫外-可见吸收光谱; 阴离子识别

中图分类号: O613.4; O614.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1073-06

N-nitrourea Derivatives: Synthesis and Anion Recognition Properties

JIANG Hong* MA Xu-Hong FANG Li WEI Qing-Yi

(Department of Chemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Abstract: Two colorimetric anion sensors *N*-nitro-*N*-(2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl)-*N'*-(4-chlorophenyl)urea (receptor **1**) and *N*-nitro-*N*-(2,6-dinitro-4-trifluoromethylphenyl)-*N'*-(4-methylphenyl)urea (receptor **2**) were synthesized and characterized. The anion recognition properties for the two sensors using anions such as fluoride (F^-), chloride (Cl^-), bromide (Br^-), iodide (I^-), dihydrogen phosphate (H_2PO_4^-), hydrogen phosphate (HPO_4^{2-}) and phosphate (PO_4^{3-}) in the form of their corresponding tetrabutylammonium salt in DMSO were evaluated by UV-Vis. Fluoride, dihydrogen phosphate and hydrogen phosphate gave rise to colour changes from yellow to purple, which were visible to the naked eyes. Job plot experiment indicated that 1:1 stoichiometrical binding compounds were formed between the urea receptors and the anions. The selectivity and sensitivity of receptor **1** and receptor **2** for sensing anions were different, which was in the order of $\text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^-$ for receptor **1** and $\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ for receptor **2**, the receptors had no evident binding effect with the other anions. For the same anion, the association constants followed the trend: receptor **1** > receptor **2**. A possible structure of the binding compound between the receptors and the anions is also proposed.

Key words: *N*-nitroaniline; urea; UV-Vis spectroscopy; anion recognition

在阴离子识别中,关键是构筑可识别阴离子客体的结合受体。受体与阴离子间的弱相互作用通常

会引起受体光谱性质发生变化,因此可通过监测其光谱的变化来实现对阴离子的识别^[1]。受体与阴离

收稿日期:2008-01-21。收修改稿日期:2008-05-20。

国家自然科学基金资助项目(No.39770845)和华中农业大学博士基金资助项目(No.52204-05047)。

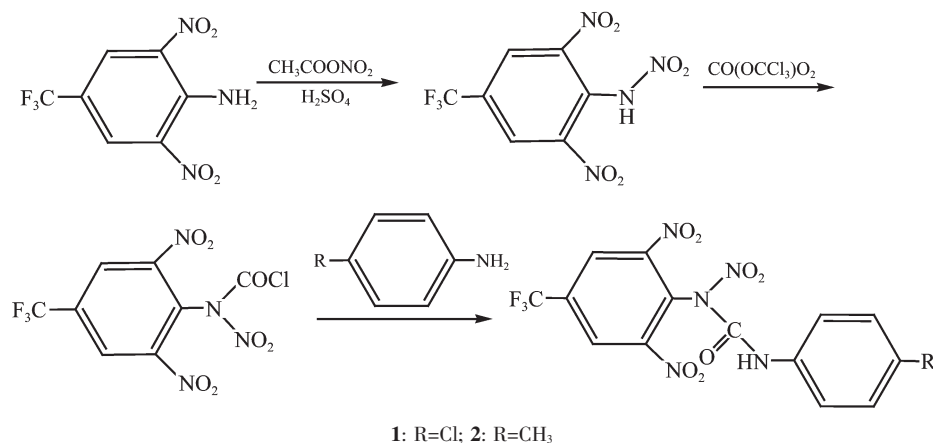
*通讯联系人。E-mail: jianghong@mail.hzau.edu.cn; Tel: 027-62273668

第一作者:江 洪,男,39岁,副教授,研究方向:有机合成及超分子化学。

子间的识别主要通过疏水作用、氢键作用、偶极作用及配位作用等^[2],其中氢键作用尤为重要,如酰胺、胺、硫脲、脲、胍、吡咯和酚羟基等通过氢键与阴离子形成结合物而达到识别,因而被广泛应用于人工阴离子受体的设计中^[3]。其中(硫)脲衍生物是比较重要的一类受体化合物^[4,5],该类受体通过 N-H 基团作为识别点与阴离子结合。

在含脲官能团化合物受体中,一些文献报道在芳香环上引入硝基,硝基一方面作为生色团,可实

现肉眼观测;另一方面基于其较强的拉电子能力,从而增强对阴离子的识别能力^[6,7]。本文在脲官能团酰胺基氮原子上直接引入硝基,硝基在取代 N-H 中氢原子的同时也增强了该氮原子的电正性,从而增强对阴离子的识别能力。以此为设计思想合成了两种新型的 *N*-硝基脲类受体化合物,合成路线如 Scheme 1 所示。通过紫外-可见吸收光谱考察了 *N*-硝基脲受体分子对 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 阴离子的识别作用。探讨了可能的识别机理。



式 1 受体化合物的合成路线

Scheme 1 Synthesis route of receptors

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Evolution 300 LC 紫外-可见吸收光谱仪 (1 cm 石英液池), AVATAR 330 型红外光谱仪 (KBr 压片法), Bruker AV 400 MHz 核磁共振仪 ($CDCl_3$ 或 $DMSO-d_6$ 为溶剂, TMS 做内标)。所用阴离子均为其四丁基铵盐, 购自国药集团化学试剂有限公司。所用溶剂均为分析纯试剂。

1.2 受体分子的合成

1.2.1 原料 *N*-硝基-2,6-二硝基-4-三氟甲基苯胺的合成

称取 2.51 g (0.01 mol) 2,6-二硝基-4-三氟甲基苯胺溶于 10 mL 的硫酸中。在冰浴条件下, 慢慢滴加乙酰硝酸酯 2 mL (约 0.02 mol), 滴完后继续搅拌 0.5 h, 将反应物倒入 40 mL 的冰水中, 抽滤, 水洗至中性, 烘干得产物 2.07 g, 产率 70.02%, m.p.: 74~76 °C。IR (KBr) ν : 3 273.33 (N-H), 3 074.71 (Ar-H), 1 614.90, 1 579.91, 1 505.85 (苯环骨架振动), 1 285.18 (N- NO_2) cm^{-1} 。MS m/z (%): 296 (M^+ , 3), 288 (25), 272 (30), 264

(98)。元素分析: 按 $C_7H_3F_3O_6N_4$ 的计算值 (%): C 28.40, H 1.02, N 18.92; 实验值 (%): C 28.46, H 1.08, N 18.89。

1.2.2 *N*-硝基-*N*-(2,6-二硝基-4-三氟甲基苯基)-*N'*-(4-氯苯基)脲(受体 1)的合成

称取 *N*-硝基-2,6-二硝基-4-三氟甲基苯胺 2.37 g (8 mmol), 固体光气 0.88 g (3 mmol) 于装有恒压滴液漏斗、回流冷凝管、磁力搅拌器的三口烧瓶中, 使其完全溶于 15 mL 二氯甲烷, 在冰盐浴下, 滴加溶有 2 mL 三乙胺的 15 mL 二氯甲烷溶液, 0.5 h 左右滴加完毕, 在此温度继续反应 1 h, 然后自然升温至 40 °C 反应 4 h, 开始滴加溶有 4-氯苯胺 1.02 g (8 mmol) 的 15 mL 二氯甲烷溶液, 回流反应 4 h 左右, 停止反应, 反应液水洗, 稀盐酸洗涤, 水洗, 有机层浓缩结晶得固体, 95% 乙醇重结晶。m.p.: 96~98 °C, 黄色固体, 产率 62.32%。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.87 (s, 1H, CONH), 8.47 (s, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 2H, $J=4$ Hz, Ar-H), 6.99 (d, 2H, $J=4$ Hz, Ar-H)。IR (KBr) ν : 3 294.64 (N-H), 3 091.45 (Ar-H), 1 637.26 (C=O), 1 591.46, 1 573.72, 1 490.98, 1 447.47 (苯环骨架振); 1 287.66

(N-NO_2) cm^{-1} 。MS m/z (%):450(M^+ ,14),402(24),343(10),296(33),221(100)。元素分析:按 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_5\text{F}_3\text{Cl}$ 的计算值(%):C 37.40,H 1.57,N 15.58;实验值(%):C 37.42,H 1.63,N 15.46。

1.2.3 *N*-硝基-*N*-(2,6-二硝基-4-三氟甲基苯基)-*N'*-(4-甲基苯基)脒(受体 **2**)的合成

合成方法同上,所得产物为黄色固体。产率 68.20%,m.p.:155~156 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ :9.95(s,1H,CONH),8.45(s,2H,Ar-H),7.15(d,2H, $J=8$ Hz,Ar-H),6.93 (d,2H, $J=8$ Hz,Ar-H),2.33(s,3H, CH_3)。IR(KBr) ν :3 473.67(N-H),3 060.16(Ar-H),1 662.10($\text{C}=\text{O}$),1 609.99,1 575.38,1 510.84,1 455.12(苯环骨架振动),1 264.53(N-NO_2) cm^{-1} 。MS m/z (%):429(M^+ ,15),341(90),262(100)。元素分析:按 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_5\text{F}_3$ 的计算值(%):C 42.00,H 2.35,N 16.32;实验值(%):C 42.08,H 2.32,N 16.33。

1.3 紫外-可见(UV-Vis)光谱测定

1.3.1 受体分子与不同阴离子的 UV-Vis 吸收光谱

分别移取 1 mL 受体 **1** 或 **2** 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 1 mL F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{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 $^{\circ}\text{C}$ 测其 UV-Vis 吸收光谱(DMSO 作参比)。

1.3.2 受体分子与不同浓度阴离子的 UV-Vis 吸收光谱

分别移取 1 mL 受体 **1** 或 **2** 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 H_2PO_4^- 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,得到受体溶液浓度恒定($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),而 H_2PO_4^- 浓度不同的溶液,混合均匀后静置过夜,于 25 $^{\circ}\text{C}$ 测其 UV-Vis 吸收光谱(DMSO 作参比)。

同样方法,恒定受体分子浓度($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),制备系列阴离子 F^- 和 HPO_4^{2-} 浓度不同的溶液,测其 UV-Vis 吸收光谱。

1.3.3 结合比测定

利用 Job 法测定受体分子与阴离子的结合比。受体和阴离子总浓度恒定,改变受体与阴离子的物质的量比,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 测其 UV-Vis 吸收光谱(未加阴离子的相同浓度的受体溶液作参比)。

1.3.4 核磁共振实验

取 2 支核磁管,分别加入受体 **1** 和 **2** 的 DMSO- d_6 溶液(浓度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),测其核磁共振氢谱。然后在受体 **1** 和 **2** 的核磁管中分别加入等体积的客体 F^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 的四丁基铵盐 DMSO- d_6 溶液(浓度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)静置过夜,分别在 25 $^{\circ}\text{C}$ 测定其核磁共振氢谱。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱的研究

2.1.1 受体分子与不同阴离子的 UV-Vis 吸收光谱

实验结果如 UV-Vis 光谱图 1 和 2 所示,当在受体化合物 **1** 和 **2** 中分别加入阴离子 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的四丁基铵盐的 DMSO 溶液时,其吸收光谱及溶液颜色前后均无明显变化,说明受体 **1** 和 **2** 对这四种阴离子没有识别作用;而当加入 F^- 、 H_2PO_4^- 、

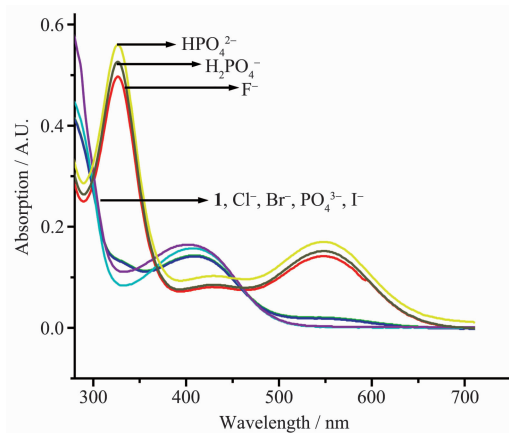


图 1 受体 **1** 与 50 倍不同阴离子的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of receptor **1** ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the presence of 50 equiv. of various anions

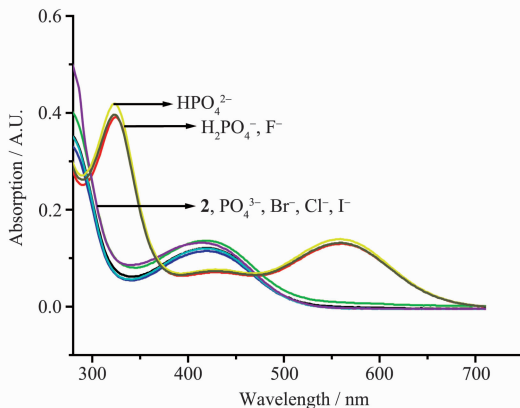


图 2 受体 **2** 与 50 倍不同阴离子的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of receptor **2** ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the presence of 50 equiv. of various anions

HPO_4^{2-} 时,吸收光谱及溶液颜色均发生了显著变化,说明受体 **1** 和 **2** 对这 3 种阴离子具有较好的识别性能。其中对 HPO_4^{2-} 的识别最好,而 H_2PO_4^- 、 F^- 依次次之。

在不加阴离子时,受体分子 **1** 在 411 nm 处有最大吸收峰,受体分子 **2** 在 419 nm 处有最大吸收峰,其溶液均呈现淡黄色。当分别加入阴离子 F^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 时,均能使受体吸收光谱发生显著变化,同时溶液的颜色由淡黄色转变为紫色,见图 3。在此 3 种阴离子存在下,受体分子 **1** 在 327 和 551 nm 出现新的吸收峰,411 nm 处峰消失;受体分子 **2** 在 342 和 558 nm 出现新的吸收峰,419 nm 处峰消失。



From right to left: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , I^- , CK

图 3 在 DMSO 溶液中受体分子 **1** 及阴离子存在时的颜色

Fig.3 Color of receptor **1** in different anions in DMSO

2.1.2 受体分子与不同浓度阴离子的 UV-Vis 吸收光谱

在受体分子 **1** 中,以加入阴离子 H_2PO_4^- 为例,其 UV-Vis 光谱如图 4。在 327 和 551 nm 出现新的吸收峰,随着加入 H_2PO_4^- 浓度的增大,峰值相应逐渐增大,此为受体分子与 H_2PO_4^- 之间形成新的配合物的吸收峰。同时 411 nm 处吸光度逐渐减小,并发

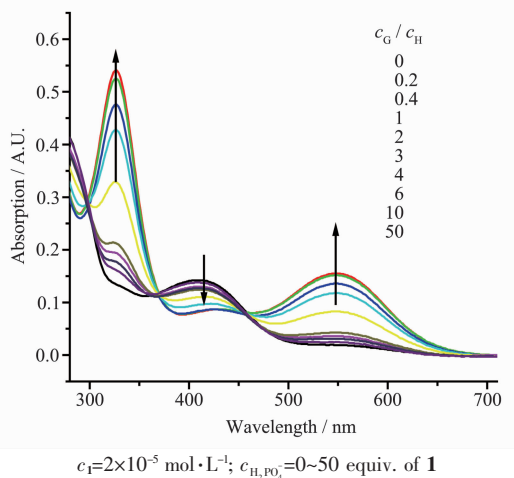


图 4 受体 **1** 与不同浓度 H_2PO_4^- 的吸收光谱

Fig.4 Absorption spectra of receptor **1** in the presence of H_2PO_4^- of different concentrations

生了轻微的红移现象,移至 429 nm,表明受体分子与阴离子的结合进一步促进分子内电荷转移的程度,外观上溶液颜色逐渐变深。同时观察到 293、374 和 456 nm 处分别各有一等吸收点,说明有稳定的配合物生成。当加入 F^- 、 HPO_4^{2-} 出现类似的现象,其 UV-Vis 光谱分别为图 5 和图 6。

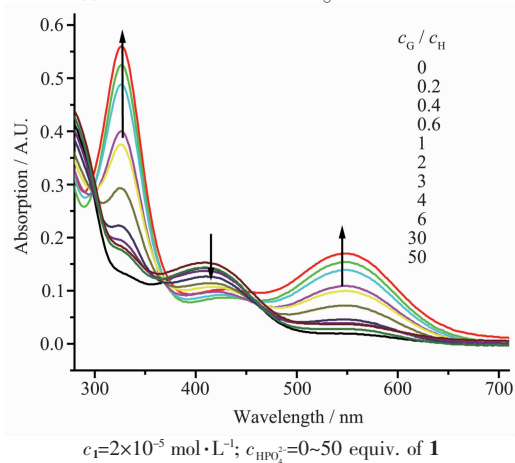


图 5 受体 **1** 与不同浓度 HPO_4^{2-} 的吸收光谱

Fig.5 Absorption spectra of receptor **1** in the presence of HPO_4^{2-} of different concentrations

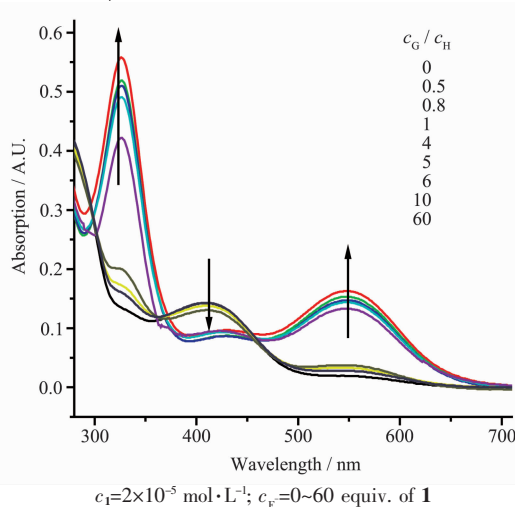
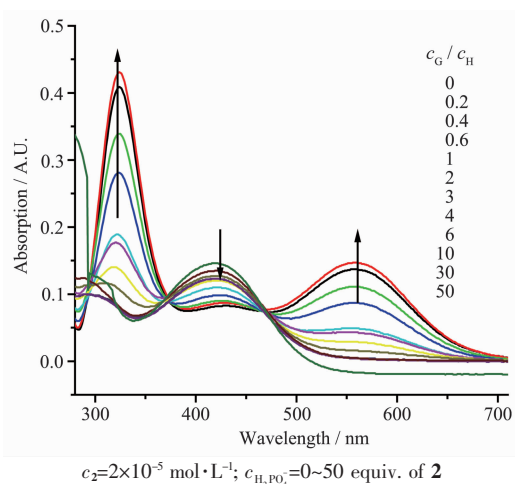
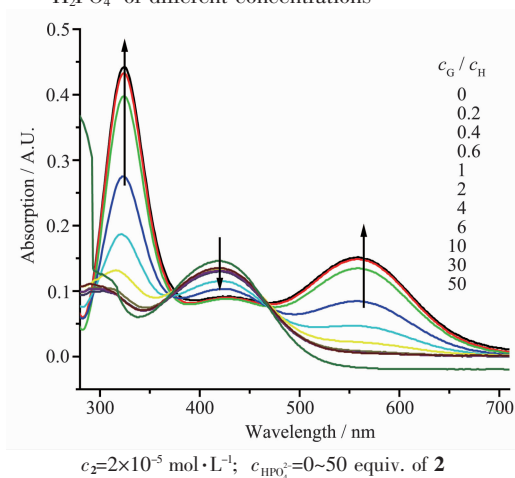
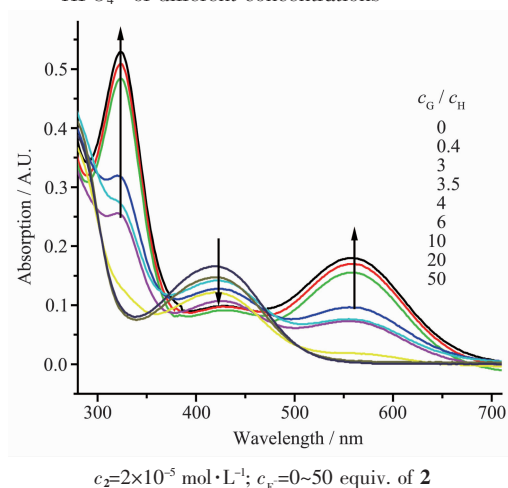


图 6 受体 **1** 与不同浓度 F^- 的吸收光谱

Fig.6 Absorption spectra of receptor **1** in the presence of F^- of different concentrations

在受体分子 **2** 中,以加入阴离子 H_2PO_4^- 为例,其 UV-Vis 光谱如图 7,在 342 和 558 nm 出现新的吸收峰,随着加入 H_2PO_4^- 浓度的增大,峰值相应逐渐增大。419 nm 处吸光度逐渐减小,外观上溶液颜色逐渐变深。296、371 和 470 nm 处分别各有一等吸收点,说明有稳定的配合物生成。当加入 F^- 、 HPO_4^{2-} 出现类似的现象,其 UV-Vis 光谱图分别为图 8 和图 9。

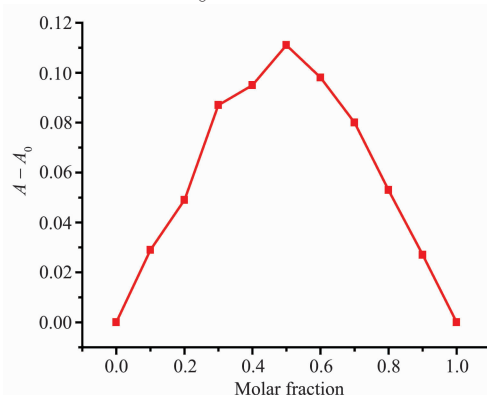
图 7 受体 **2** 与不同浓度 H_2PO_4^- 的吸收光谱Fig.7 Absorption spectra of receptor **2** in the presence of H_2PO_4^- of different concentrations图 8 受体 **2** 与不同浓度 HPO_4^{2-} 的吸收光谱Fig.8 Absorption spectra of receptor **2** in the presence of HPO_4^{2-} of different concentrations图 9 受体 **2** 与不同浓度 F^- 的吸收光谱Fig.9 Absorption spectra of receptor **2** in the presence of F^- of different concentrations

2.2 受体与客体结合比及结合常数的测定

受体分子 **1** 与 H_2PO_4^- 的 Job 曲线如图 10 所示, ΔA 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 的稳定结合物, F^- 和 HPO_4^{2-} 与 H_2PO_4^- 的 Job 曲线类似。受体分子 **2** 与阴离子结合比实验结果与受体分子 **1** 相同。利用 Hildebrand-Ben 公式^[8]计算识别常数 K_s 。

$$\frac{c_{\text{H}_0} \times c_{\text{G}_0}}{\Delta A} = \frac{c_{\text{G}_0}}{\Delta \varepsilon} + \frac{1}{K_s \Delta \varepsilon} \quad (1)$$

式(1)中 c_{H_0} 和 c_{G_0} 分别代表受体和阴离子的总浓度。 $\Delta A = A_0 - A$ 代表溶液加入阴离子前后吸光度的变化。 $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{H}} - \varepsilon_{\text{HG}}$ 代表溶液摩尔吸光系数的变化, ε_{H} , ε_{HG} 分别代表受体和结合物的摩尔吸光系数。结合平衡常数结果如表 1 所示。

图 10 受体 **2**- H_2PO_4^- 总浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Job plot 曲线Fig.10 Job plot of receptor **2** and H_2PO_4^- at a total concentration of $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表 1 DMSO 中受体分子与阴离子 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , F^- 的结合常数 K_s 及相关系数 r Table 1 Association constants and correlation coefficients between the receptors and H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} or F^- in DMSO

Anions	Receptor 1		Receptor 2	
	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
H_2PO_4^-	1.5×10^5	0.998	1.7×10^4	0.992
HPO_4^{2-}	4.0×10^5	0.991	3.6×10^4	0.999
F^-	1.0×10^5	0.958	2.2×10^4	0.977

由表 1 可知, 两种受体分子对同一阴离子的结合能力呈现规律性: 受体 **1** > 受体 **2**, 可能与受体 **1** 苯环上取代基为吸电子的 Cl 有关, 受体 **2** 苯环上取代基为给电子的 $-\text{CH}_3$ 。而同一受体分子对不同阴离子的作用也不同, 如表 1 所示, 受体 **1** 有如下规律: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^-$; 受体 **2** 对阴离子的规律为:

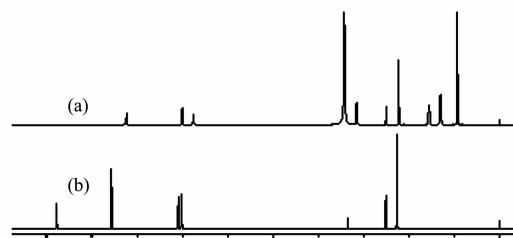
$\text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

2.3 可能的识别机理

本工作考察了质子性溶剂对阴离子配合物吸收光谱及颜色的影响。受体分子与阴离子 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 F^- 共存时 DMSO 溶液显紫色。在受体与阴离子物质的量比为 1:10 的 DMSO 溶液中逐滴加入甲醇,随着甲醇量的逐渐增加,发现配合物吸收光谱逐渐恢复为受体化合物的吸收光谱,并且溶液颜色由紫色逐渐恢复为黄色。此现象表明:一方面,质子性溶剂与阴离子竞争结合受体分子而使阴离子配合物离解;另一方面,表明受体与阴离子以脲官能团中酰胺键 N 和 N-H 为识别基团以氢键结合。

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^[9]。以 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂,受体分子 **2** 的 NH 质子化学位移为 δ 9.77。加入等摩尔的氟化四丁基铵的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液时,脲基中化学位移为 δ 9.77 的 NH 质子峰消失。如图 11, a 图中观察到四丁基铵盐的丁基的 C-H 质子峰。同时

苯环上芳香的质子化学位移也向高场移动。阴离子与受体分子结合后促进了受体分子内电荷移动,使得苯环上电荷密度增大,因此芳香质子的化学位移向高场移动。

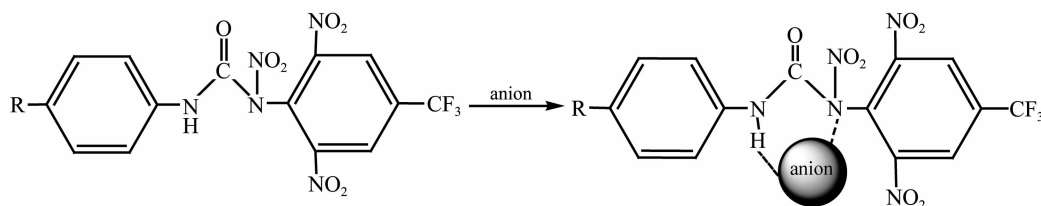


(a) Receptor **2** in the presence of F^- ; (b) Receptor **2**

图 11 受体分子 **2** 及其 F^- 存在时在 $\text{DMSO}-d_6$ 中的 ^1H NMR 谱

Fig. 11 ^1H NMR spectra of receptor **2** in the presence of F^- in $\text{DMSO}-d_6$

当加入阴离子后,受体与阴离子结合成 1:1 稳定的超分子识别体。推测其识别机理如 Scheme 2 所示。



式 2 阴离子可能的识别机理

Scheme 2 Mechanism of anion recognition

3 结 论

合成了 2 种对阴离子有识别作用的新型受体分子。考察了其对 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 阴离子的识别作用。发现阴离子 F^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 的引入使受体溶液由黄色变为紫色,其紫外-可见吸收光谱发生明显变化。利用其颜色变化可肉眼检测此 3 种阴离子。受体分子与阴离子间以 1:1 形成稳定结合物。利用质子溶剂效应及核磁滴定实验进一步证明了受体分子与阴离子间的氢键作用本质。提出了受体分子与阴离子间的可能作用模式。

参考文献:

- [1] Schmidtchen F P, Berger M. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*(5):1609~1646
- [2] ZHANG You-Ming(张有明), XU Wei-iXa(徐维霞), LI Man-

Lin(李满林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2005**, *21*(12):1815~1820

- [3] WU Fang-Fing(吴芳英), WEN Zhen-Chang(温珍昌), JIANG Yun-Bao(江云宝). *Prog. in Chem.* (Huaxue Jinzhan), **2004**, *16*(5):776~784
- [4] Hayashita T, Onodera T, Kato R. et al. *Chem. Commun.*, **2000**, *9*:755~756
- [5] Lee K H, Hong J I. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41* (32):6083~6087
- [6] YU Ming(郁 铭), LIN Hai(林 海), LIN Hua-Kuan(林华宽). *Chem. J. Chinese U.* (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2007**, *28*(1):83~86
- [7] SHI Da-Qing(史达清), WANG Hai-Ying(王海营), YANG Fang(杨 芳) et al. *Acta Chim. Sinica* (Huaxue Xuebao), **2007**, *65*(16):1713~1717
- [8] Connors K. *A Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*. New York: Wiley, **1987**. 141~167
- [9] Bourson J, Pouget J, Valeur B. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*(17):4552~4557