

• 研究简报 •

瓜环与 2,2'-联吡啶衍生物的相互作用

杜莹^{†,a} 薛赛凤^{*,a} 牟兰^a 祝黔江^a 陶朱^a 张建新^b

(^a 贵州大学应用化学研究所 贵阳 550025)

(^b 贵州省天然产物重点实验室 贵阳 550002)

摘要 利用 ¹H NMR 技术、紫外吸收光谱及荧光光谱方法, 考察了对六、七以及八元瓜环与多种 2,2'-联吡啶衍生物相互作用形成的主客体配合物结构及光学性质. 研究结果显示, 不同的 2,2'-联吡啶衍生物与瓜环作用不仅形成多种不同包结比的稳定包结配合物, 且所形成的主客体包结配合物的结构及光谱性质也各不相同; 同时用几种方法协同考察起到了互为补充、互为验证的良好效果.

关键词 瓜环; 2,2'-联吡啶衍生物; ¹H NMR 技术; 荧光光谱; 紫外光谱; 主客体包结物

Interaction of Cucurbit[*n*=6,7,8]urils with 2,2'-Dipyridine Derivates

DU, Ying^a XUE, Sai-Feng^{*,a} MU, Lan^a

ZHU, Qian-Jiang^a TAO, Zhu^a ZHANG, Jian-Xin^b

(^a Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

(^b Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Guiyang 550002)

Abstract The structures and optical properties of host-guest of cucurbit[*n*=6,7,8]urils with 2,2'-dipyridine derivates have been investigated by ¹H NMR technique, UV spectroscopy and fluorescence spectrophotometry. The experimental results reveal that the cucurbit[*n*=6,7,8]urils can form various host-guest complexes with 2,2'-dipyridine derivates, which were included with different ratio by different cucurbit[*n*]urils and possessed different spectral properties. Thus, several methods using for investigation would get the good results since they can be complementary with each other.

Keywords cucurbit[*n*]uril; 2,2'-dipyridine derivate; ¹H NMR technique; UV spectroscopy; fluorescence spectrophotometry; host-guest complex

以六元瓜环为主体的研究^[1], 国内外各研究组已有不少报道^[2~7], 随着六元瓜环的同系物以及新型改性瓜环的不断出现^[8~15], 与这些瓜环相互作用的各种新的客体物质以及新的作用实体结构模式也在不断地被发现^[16~20]. 在掌握了合成五、六、七、八元瓜环(记为 Q[5], Q[6], Q[7], Q[8])以及在特定位置上引入修饰基团的改性瓜环技术的基础上, 归纳国内外瓜环研究进展情况, 本项目组采用 ¹H NMR 技术、荧光光谱以及紫外吸收光

谱方法, 研究了以多种 2,2'-联吡啶的衍生物为客体, Q[6], Q[7]以及 Q[8]为主体的主客体相互作用及包结配合物的结构特征和光谱性质(图 1). 实验结果表明, 不同的 2,2'-联吡啶衍生物与瓜环作用所形成的自组装实体的结构各不相同.

1 实验部分

实验中所用瓜环均为本实验室制备^[21,22], 4,4'-二甲

* E-mail: gzutao@263.net; [†] 贵州师范大学访问学者.

Received October 15, 2004; revised May 8, 2005; accepted June 6, 2005.

国家自然科学基金(No. 200261002)、国际科技合作重点计划(No. 2003DF000030)、贵州省省长基金、贵州省科技厅人才培养基金(No. 20020204)资助项目.

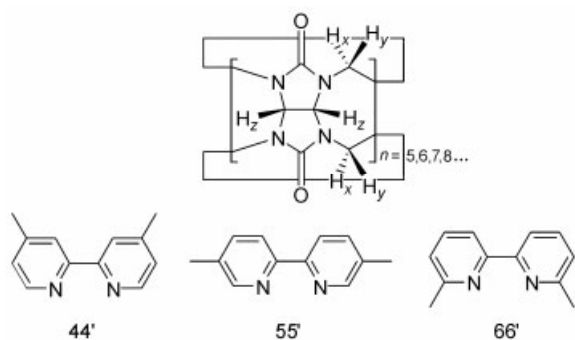


图1 主体分子与客体分子的结构示意图

Figure 1 Structures of the hosts and guests

基-2,2'-联吡啶(**44'**), 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶(**55'**), 6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶(**66'**)购自迈瑞尔化学技术有限公司, 均为分析纯(图1). 由于在水中溶解性较小, 使用前需将各种 2,2'-联吡啶的衍生物制备成相应的盐酸盐, 其标记分别为 **44**, **55** 和 **66**.

实验方法: 分别称取一定量的上述 2,2'-联吡啶的衍生物盐酸盐, 配成浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液. 制备浓度为 1.00×10^{-4} 和 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Q}[n=6,7,8]$ 水溶液. 分别移取一定体积的上述两种主、客体溶液于 25 mL 容量瓶中, 用水定容后配成客体与 $\text{Q}[n=6,7,8]$ 不同浓度比的溶液(加入的客体浓度均为 $4.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 室温下用 8453 型分光光度计(安捷伦)和 RF-540 荧光光度计(日本岛津)测定各溶液的紫外吸收光谱和荧光光谱.

$^1\text{H NMR}$ 谱在 20 °C 下用 VARIAN INOVA-400 M 核磁共振仪测定, 氘代水为溶剂.

2 结果与讨论

在以二元胺配体作为与瓜环作用客体的研究中发现, 不少吡啶衍生物能与 $\text{Q}[6]$ 有效地相互作用形成主客体包结配合物, 特别是 2,2'-联吡啶与 $\text{Q}[6]$ 作用时, 客体分子一半进入瓜环内腔, 而另一半则留在瓜环端口外侧, 致使在瓜环内腔中的吡啶环质子受到屏蔽作用(相对于游离客体, 在 $^1\text{H NMR}$ 谱图中向高场移动), 在瓜环端口外侧的吡啶环质子受到去屏蔽(相对于游离客体, 在 $^1\text{H NMR}$ 谱图中向低场移动), 以至于 2,2'-联吡啶成为目前实验室检验 $\text{Q}[6]$ 的分子探针^[15]. 因此, 瓜环笼体或端口对客体分子的屏蔽或去屏蔽效应, 成为本文利用 $^1\text{H NMR}$ 技术考察瓜环与客体相互作用的结构特征以及相关热力学、动力学性质的重要依据. 对于稠环化合物, 由于共轭大 π 键的存在, 一般都具有紫外吸收及荧光性质, 当客体与主体发生笼体包结作用时, 所处微环境发生变化会导致其光学性质的改变, 而这些性质变化的规

律有可能为研究主客体相互作用提供有用的信息.

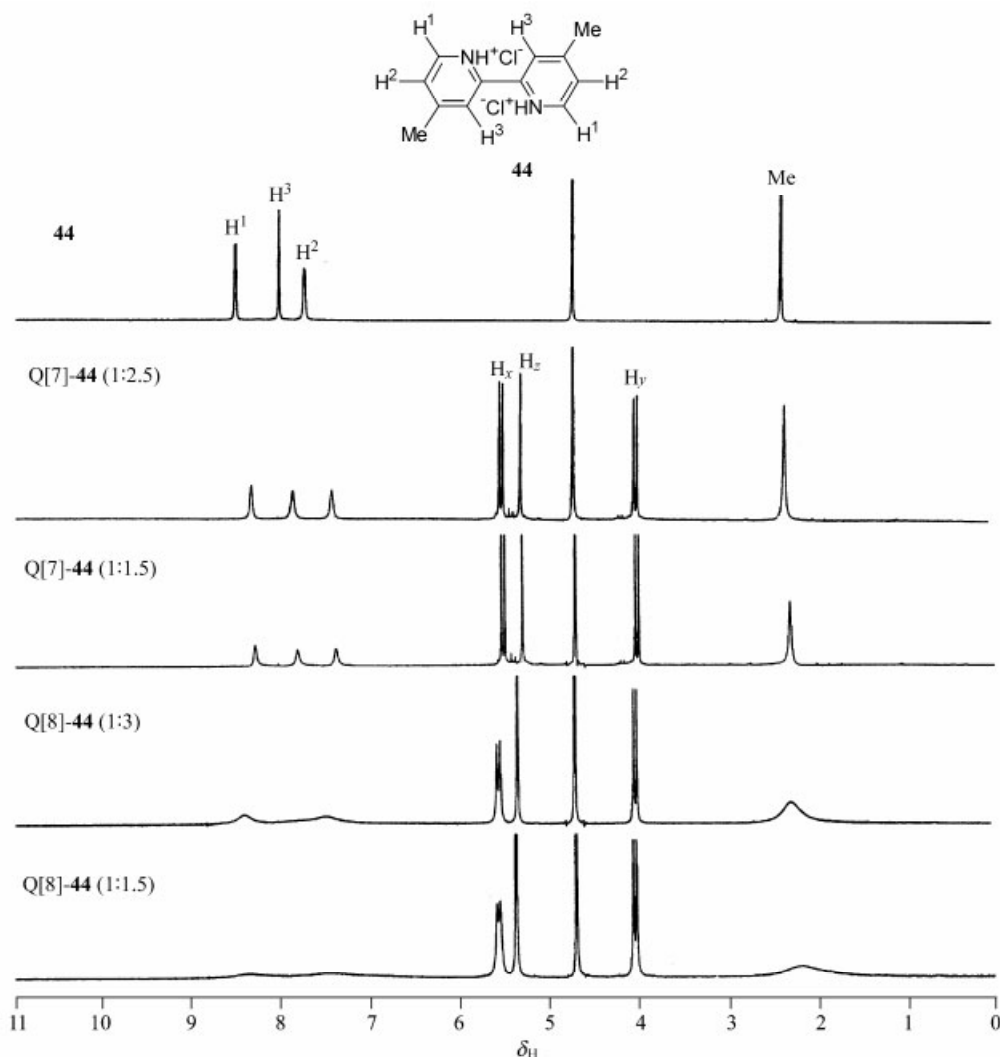
2.1 $\text{Q}[6]$, $\text{Q}[7]$ 及 $\text{Q}[8]$ 与 **44** 相互作用结构模式的考察

本文所涉及的 2,2'-联吡啶衍生物客体分子均是中心对称分子, 相应 $^1\text{H NMR}$ 谱图较为简单. 对于客体 **44** 而言, 其 $^1\text{H NMR}$ 谱图如图 2 **44** 所示, 有四组质子峰 H-1(二重峰), H-2(二重峰), H-3(单峰)以及 Me(单峰). 不同聚合度的瓜环也都是中心对称的, 它们的 $^1\text{H NMR}$ 谱均仅显示出三组共振峰, 如图 1 所示, 瓜环单元结构中联结甘脲的亚甲基上相互耦合的质子 H_x 、 H_y 的两组二重峰以及甘脲腰上两个等同的质子 H_z 的一组单峰, 三组质子峰的强度比为 1 : 1 : 1.

由于溶解性问题, 利用 $^1\text{H NMR}$ 技术无法有效考察 $\text{Q}[6]$ 与 **44** 的相互作用, 但可观察到 $\text{Q}[7]$ 或 $\text{Q}[8]$ 与 **44** 的相互作用. 滴定的 $^1\text{H NMR}$ 谱图表明, 随着体系中瓜环摩尔分数的增加, 客体吡啶环质子峰逐渐向高场移动约 $\delta 0.3 \sim 0.6$, 甲基质子向高场移动约 $\delta 0.1 \sim 0.2$ (图 2). 即使在客体摩尔分数较大时, 仍不能分别观察到作用的和过量的客体的 $^1\text{H NMR}$ 谱图, 这说明客体与瓜环作用和离解存在一动态平衡, $^1\text{H NMR}$ 谱图反映的只是两种情况的平均结果, 同时造成相应质子峰的钝化. 因此, 仅利用 $^1\text{H NMR}$ 谱图不能清晰地分析上述主客体作用的比例, 不能准确地判断两者的作用模式和结构特征.

借助灵敏度较高的紫外吸收和荧光光谱方法作同样的主客体相互作用考察, 不仅有助于了解主客体相互作用的信息, 同时还可能发现新的、有应用价值的光化学体系. 图 3 给出了主客体的荧光光谱以及在最大荧光发射波长处和在最大吸收波长处, 主客体作用体系的荧光发射强度(I_f)和紫外吸收(A)与主客体物质的量之比的关系图. 虽然 $\text{Q}[6]$ -**44** 体系的紫外吸收光谱及峰的强度不随瓜环量的增加而改变, 但荧光发射峰强度呈线性增强, 可见 $\text{Q}[6]$ 对 **44** 有很好的增敏作用. $\text{Q}[7]$ -**44** 作用体系随着 $\text{Q}[7]$ 量不断增加, 其紫外吸收光谱峰的位置略有红移, 这可能是由于客体进入 $\text{Q}[7]$ 受到空腔内高电子密度诱导引起的^[23]; 另外, 主客体摩尔比从 1 : 2 过渡到 1 : 1 区间, 荧光发射峰强度进入平台区, 而后再降低. $\text{Q}[8]$ -**44** 作用体系随着 $\text{Q}[8]$ 量不断增加, 其吸光强度先陡降而后缓升, 当主客体物质的量之比接近 1 : 2 时变化趋于平缓; 而体系中客体荧光光谱的峰位置发生变化, 而且在长波方向出现一个新的发射峰且荧光强度也有明显变化.

归纳上述不同实验结果: (1) $^1\text{H NMR}$ 以及紫外可见方法均给出 $\text{Q}[6]$ 与 **44** 没有明显作用的信息, 芳环上的甲基支链有碍进入 $\text{Q}[6]$ 内腔, 尺寸匹配效应起控制作用^[15], 因而 $\text{Q}[6]$ 对 **44** 的荧光增敏作用就显得非常特殊, 其原因还有待于进一步研究和探讨. (2) 由于有较大的

图 2 Q[7,8]与 44 ^1H NMR 谱图Figure 2 ^1H NMR spectra of cucurbit[7,8]urils with 44

端口口径, 44 进出 Q[7] 频率颇高, 而且 Q[7] 与 44 作用体系随主客体相对量的不同, 可能以 1:2; 1:1 等多种模式相互作用。(3) 虽然 ^1H NMR 方法结果不很明确, 但对 Q[8] 主客体研究结果表明, Q[8] 常能容纳双客体分子^[15,17,20]。另外, 紫外吸收光谱及荧光光谱方法均显示, Q[8] 与 44 物质的量之比为 1:2, 也支持一个瓜环分子包结两个客体分子模式的构想。

2.2 Q[6], Q[7] 及 Q[8] 与 55 相互作用的结构模式

图 4 显示了物质的量之比为 1:1 和 1:12 的 Q[6]-55 共存体系的 ^1H NMR 谱图, 在客体大大过量的情况下, 可观察到过量的游离客体质子峰组 H-1, H-2, H-3 和 Me, 另外还观察到一组向低场移动的客体质子峰(记为 H-1', H-2', H-3' 和 Me'), 另一组向高场移动的客体质子峰(记为 H-1'', H-2'', H-3'' 和 Me'')。这一实验结果不仅表明客体与瓜环发生了相互作用, 而且客体的两个吡啶环所处化学环境是不同的, 形成的是一不对称的包

结配合物。客体分子一个吡啶环插入瓜环内腔, 其质子受到屏蔽作用, 共振峰移向高场; 而另一半则留在瓜环端口外, 其质子受到去屏蔽作用, 故移向低场。

再观察主体 Q[6] 相关质子的化学位移, 较之游离主体瓜环, 发生了显著的变化。原来等同亚甲基质子 H_x 与 H_y , 由于受到客体芳环不同程度的屏蔽作用, 分裂为 H_x 和 H_x' , H_y 和 H_y' 两组质子共振峰, 两两化学位移变化分别约为 δ 0.3 和 0.15。根据主客体的相关质子峰的积分强度, 容易算出随着 55 的增加, Q[6] 与 55 的物质的量之比总是 1:1, 可推测一个客体 55 分子的一部分进入 Q[6] 空腔内, 一部分仍然留在 Q[6] 外, 形成一种较为稳定的相互作用模式。

Q[7]-55 或 Q[8]-55 作用体系的 ^1H NMR 谱图与 Q[7]-44 或 Q[8]-44 作用体系情况非常相似, 反映的仅仅是主客体作用和离解的平均结果。比较滴定实验结果, Q[7]-55 体系客体吡啶环质子分别向高场移动约 δ 0.1~

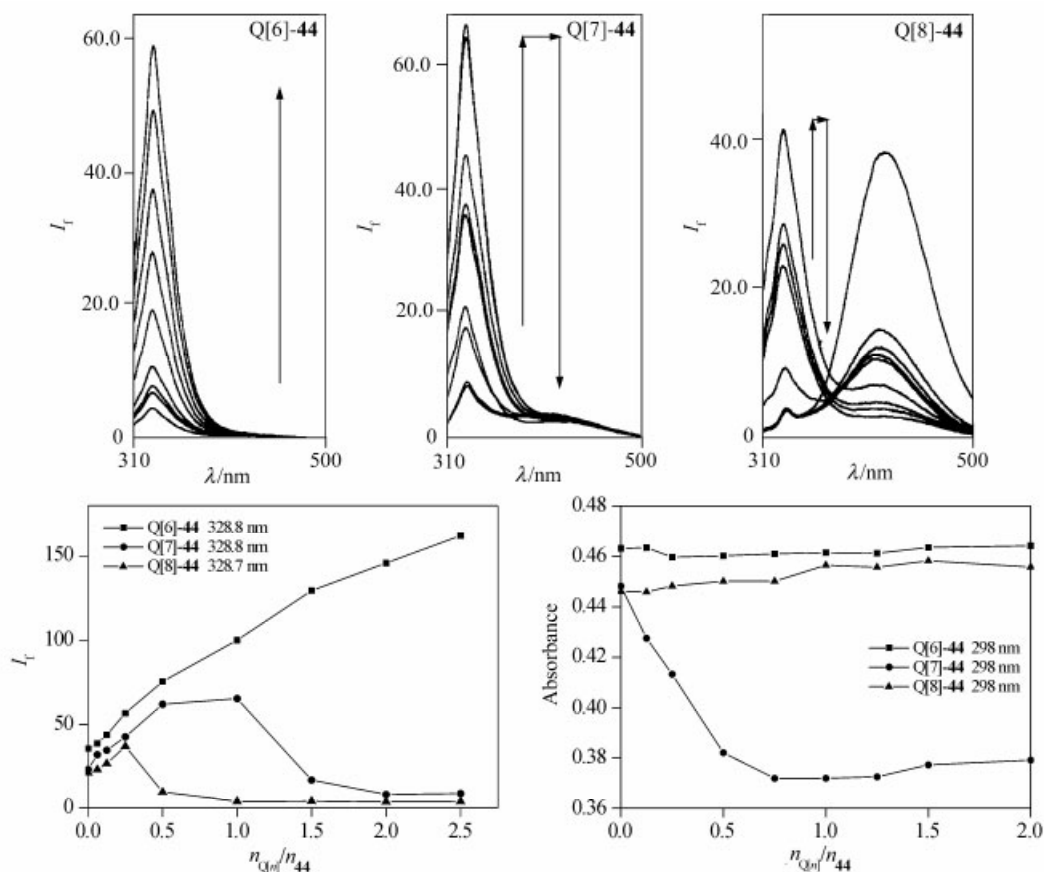


图3 Q[6,7,8]与44的荧光发射光谱及其 $I_f \sim n_{Q[n]}/n_{44}$ 和 $A \sim n_{Q[n]}/n_{44}$ 曲线

Figure 3 Fluorescence spectra of Q[6,7,8] with 44 and $I_f \sim n_{Q[n]}/n_{44}$, $A \sim n_{Q[n]}/n_{44}$ curves of Q[6,7,8] with 44

0.2, 甲基质子移动约 δ 0.1; Q[8]-55 体系客体吡啶环质子分别向高场移动约 δ 0.38~0.8, 甲基质子移动约 δ 0.14.

Q[6], Q[7], Q[8]与客体 55 ($\lambda_{Ex(max)}/\lambda_{Em(max)}$ 为 320.9 nm/371.4 nm)相互作用的发射峰荧光强度与主客体物质的量之比的关系如图4所示, Q[6], Q[7]或 Q[8]与 55 作用体系荧光强度的变化出现明显转折点的物质的量之比分别是 1:1, 1:1, 1:2. 根据文献方法^[24], 由实验数据计算出 Q[6], Q[7], Q[8]对 55 的包结常数 K 分别为 6.14×10^3 , 2.08×10^4 和 $5.62 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 从客体 55 的吸收峰位于 297 nm 处的 $A \sim n_{Q[n]}/n_{44}$ 图可见, Q[6~8]与 55 都发生了包结作用, 利用摩尔比率法可求得相互作用的 Q[6], Q[7]或 Q[8]与 55 的物质的量之比也分别是 1:1, 1:1, 1:2.

通过上述方法对 Q[6], Q[7]或 Q[8]与 55 相互作用体系的考察、相互验证与补充, 它们可能的作用模式也逐渐清晰起来. 首先, 三种考察方法得到的结果是一致的, 客体 Q[6]与 55 采用一个 Q[6]分子与一个客体分子作用模式, 由核磁共振提供的信息还进一步确认客体分子部分插入瓜环内腔形成一不对称的包结配合物. 因为与

44 不同, 客体 55 的两取代甲基分别在 5 及 5'位, 不影响它通过 Q[6]端口进入其内腔. 对于端口直径较大的 Q[7]或 Q[8](分别约为 0.69 和 0.86 nm), 作用模式是多样化的, 而且不同作用模式之间可能存在相互竞争. 荧光分析和紫外吸收分析方法均显示 Q[7]或 Q[8]与 55 相互作用的包结比分别是 1:1, 1:2.

2.3 Q[6], Q[7]及 Q[8]与 66 相互作用的结构模式

从结构上看, 客体 66 与客体 44 相似, 在 6,6'位的两个取代甲基增大了分子尺寸, 它与 Q[6], Q[7]以及 Q[8]共存体系表现出的性质有与 44 相似之处. (1) 对于 Q[6]-66 体系, 核磁共振观测表明, 客体 66 在中性条件下也不能使 Q[6]溶解, 利用核磁共振技术不能有效考察 66 与 Q[6]是否相互作用; 采用钠离子助溶法, 观察到的仅是客体 66 与 Q[6]相互独立的谱图, 说明它们之间没有明显作用. 显然, 尺寸效应限制了客体通过端口进入瓜环内腔. 66 与 Q[6]共存体系的紫外吸收和荧光光谱测定结果也显示, 相应客体 66 的光谱几乎不随瓜环浓度的增加而改变, 这些实验结果进一步支持了核磁共振观测所得结果. 值得一提的是, 不象客体 44, Q[6]对客体 66 并没有荧光增敏作用. (2) 66 与 Q[7]或 Q[8]共存体系

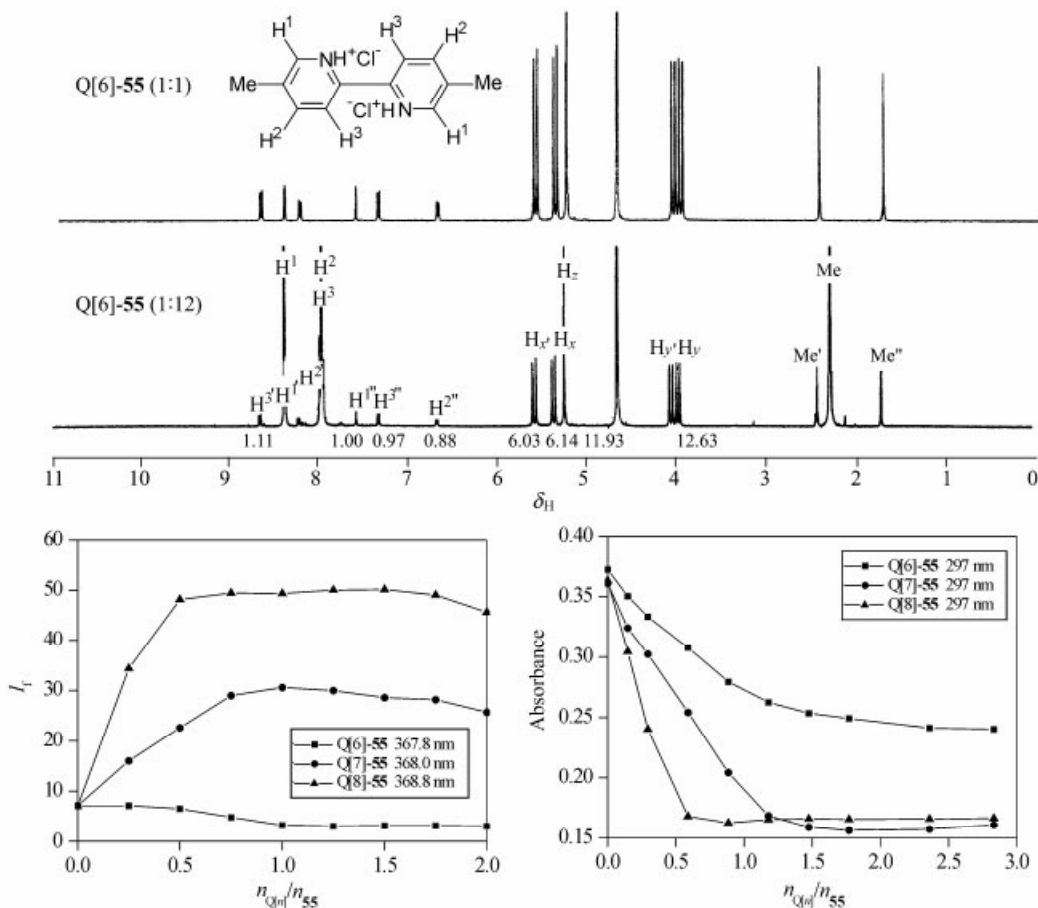


图 4 Q[6]与 55 作用体系 ^1H NMR 谱图及 Q[6,7,8]与 55 的 $I_f \sim n_{Q[n]}/n_{55}$ 和 $A \sim n_{Q[n]}/n_{55}$ 关系图
 Figure 4 ^1H NMR spectra of Q[6] with 55 and $I_f \sim n_{Q[n]}/n_{55}$, $A \sim n_{Q[n]}/n_{55}$ curves of Q[6,7,8] with 55

情况与前两个客体相似，客体分子各质子的化学位移相对于游离态，都不同程度地向高场移动，表明整个客体分子都进入了瓜环的内腔。而且质子峰都不同程度地呈现钝化，尤以 66 与 Q[8]共存体系特别突出。说明它们间存在相互作用，但尚不能判明相互间作用的比例。另外，Q[7]或 Q[8]分别与 44, 55 或 66 相互作用的核磁共振谱，并没有观察到如 Q[6]与 55 作用时瓜环质子共振峰分裂的现象，这进一步说明形成的相互作用实体是对称的。

从图 5 中给出的荧光分析方法和紫外吸收光谱法的考察结果表明，66 与 Q[7]或 Q[8]的共存体系，其最大激发和发射波长 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为 314.3 nm/362.2 nm，与 Q[7]作用的荧光光谱形状并未改变，但发射峰荧光强度逐渐增加，当 Q[7]与 66 物质的量之比为 1:1 时，荧光强度趋于稳定；66 与 Q[8]作用体系的荧光光谱略有红移，且发射荧光强度先迅速增加后缓慢降低，转折点约在 Q[8]与 66 物质的量之比为 1:2 处。同样，由实验数据可计算

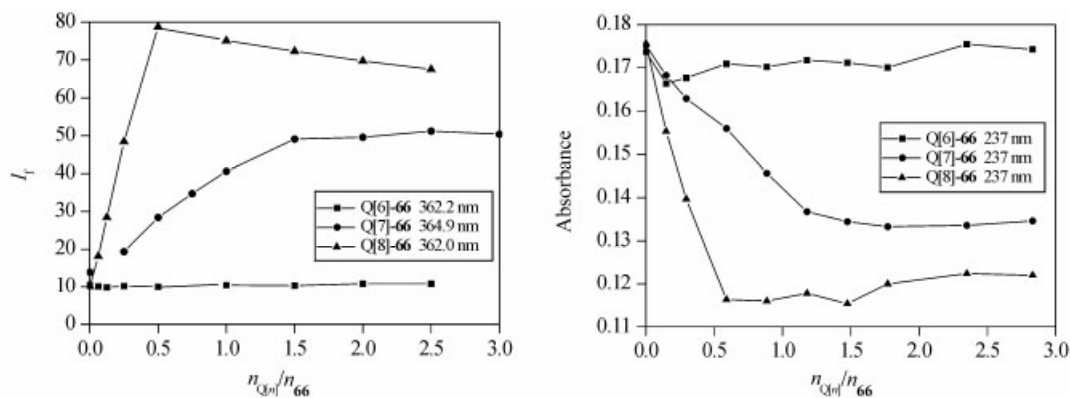


图 5 Q[6,7,8]与 66 的 $A \sim n_{Q[n]}/n_{66}$ 和 $I_f \sim n_{Q[n]}/n_{66}$ 曲线
 Figure 5 $A \sim n_{Q[n]}/n_{66}$ and $I_f \sim n_{Q[n]}/n_{66}$ curves of Q[6,7,8] with 66

出 Q[7], Q[8]与 66 的包结常数 K 分别为 5.08×10^3 和 $1.40 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 且紫外吸收光谱法与荧光光谱法测得的结果一致.

3 结论

综上所述, Q[6], Q[7]以及 Q[8]与多种 2,2'-联吡啶衍生物相互作用考察结果表明: 利用 $^1\text{H NMR}$ 技术、荧光光谱以及紫外可见光谱方法, 所获得的相关主客体包结配合物的结构特征及其光谱性质, 是相互印证、相互补充的, 且也可是单独使用的考察方法. 通过所获得的信息, 我们对相关主客体的结构特征以及性质有比较清晰的认识和了解. 对于 Q[6], 除了能与客体 55 形成如图 6a 所示的不对称的包结配合物, 其他相关客体均因尺寸过大而不能与其发生有效的包结. 对于 Q[8], 由于具有较大的端口口径和内腔空间, 与 44, 55, 66 以双客体包结的特征作用模式发生相互作用(见图 6b).

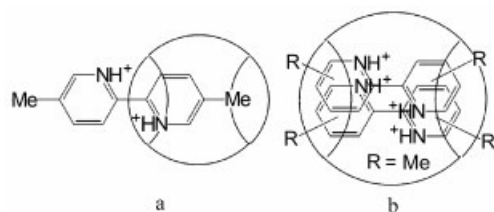


图 6 相关主客体相互作用可能的典型模式

Figure 6 Typical interaction models of the host and guest

对于 Q[7], 由于其端口以及内腔大小的特殊性, 从 HyperChem 绘制的模型结构来看, 包结一个客体分子, 略显空旷, 主客体间不能发生有效作用, 若包结两个客体分子, 其空腔则显得非常拥挤. 所以测定结果显得不够明确. 另外, 在实验中发现的一些特殊现象, 如利用 $^1\text{H NMR}$ 技术和紫外吸收光谱方法虽然没有观察到 Q[6]与 44 的相互作用, 但 Q[6]却对 44 有荧光增敏作用, 这一现象产生的机制和原因, 还有待于进一步的探究.

References

- Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
- Jeon, Y. M.; Kim, J.; Whang, D.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9790.
- Neugebauer, R.; Knoche, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 529.
- El, H. M.; Young, H. K.; Luhmer, M.; Kim, K.; Bartik, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2104.
- Hoffmann, R.; Knoche, W.; Fenn, C.; Buschmann, H. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1507.
- Virovets, A. V.; Samsonenko, D. G.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Clegg, W. *J. Struct. Chem. (Trans. of Zh. Strukt. Khim.)* **2001**, *42*, 319.
- He, X. Y.; Li, G.; Chen, H. L. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 633.
- Day, A. I.; Arnold, A. P. *WO 0068232*, **2000**, 8 [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, P362775k].
- Kim, J.; Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540.
- Day, A. I.; Blanck, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 275.
- Isobe, H.; Sato, S.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1287.
- Jon, S. Y.; Selvapalam, N.; Oh, D. H.; Kang, J. K.; Kim, S. Y.; Jeon, Y. J.; Lee, J. W.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10186.
- Day, A. I.; Arnold, A. P.; Blanch, R. J. *Molecules* **2003**, *8*, 74.
- Lagona, J.; Fettingner, J. C.; Isaacs, L. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3745.
- Zhao, Y.-J.; Shen, Y.-Q.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z.; Zhang, J.-X.; Wei, Z.-B.; Long, L.-S.; Day, A. I. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 1111.
- Lorenzo, S.; Day, A.; Craig, D.; Blanch, R.; Arnold, A.; Dance, I. *Cryst. Eng. Commun.* **2001**, *49*, 1.
- Kim, S. Y.; Jung, I. S.; Kim, K.; Kim, J.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2119.
- Blanch, R. J.; Sleeman, A. J.; White, T. J.; Arnold, A. P.; Day, A. I. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 147.
- Shen, Y.-Q.; Xue, S.-F.; Zhao, Y.-J.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 2333 (in Chinese). (申永强, 薛赛凤, 赵云洁, 祝黔江, 陶朱, 科学通报, **2003**, *48*, 2333.)
- Liu, J.-X.; Tao, Z.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Zhang, J.-X. *J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 139 (in Chinese). (刘静欣, 陶朱, 薛赛凤, 祝黔江, 张建新, 无机化学学报, **2004**, *20*, 139.)
- Zhang, G.-L.; Xu, Z.-Q.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z. *J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 655 (in Chinese). (张桂玲, 徐周庆, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 无机化学学报, **2003**, *19*, 655.)
- Luo, X.-Q.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z. *J. Guizhou Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2001**, *20*, 184 (in Chinese). [罗绪强, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 贵州大学学报(自然科学版), **2003**, *20*, 184.]
- Zhang, N.; Li, J. H. *Thermochim. Acta* **1994**, *235*, 105.
- Jiang, Y.-B.; Huang, X.-Z.; Cheng, G.-Z. *Chemistry* **1990**, (9), 46. [江云宝, 黄贤智, 陈国珍, 化学通报, **1990**, (9), 46.]