

meso-四(对烷氧基苯基)卟啉锌配合物的合成、表征及热力学性质

王蔚玲 卢妍莲 黄可龙*
(中南大学化学化工学院,长沙 410083)

摘要: 合成得到系列 *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉及其锌配合物的晶体,其结构经 $^1\text{H NMR}$, UV-Vis 和元素分析确证。研究了配合物与吡啶客体的轴向配位热力学性质。结果表明:主体与客体的配位数均为 1;不同主体的平衡常数与电子效应和空间效应有关。研究了温度对平衡常数的影响,发现平衡常数随温度升高而降低。根据平衡常数计算了配合过程的热力学参数 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$, 结果表明反应为放热、熵减过程。

关键词: *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉; 合成; 轴向配位; 热力学

中图分类号: O614.24+1; O642.1+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)03-1393-05

Synthesis, Characterization and Thermodynamic Properties of *meso*-Tetrakis-(*para*-alkoxyphenyl) Zinc Porphyrins

WANG Wei-Ling LU Yan-Lian HUANG Ke-Long*
(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: *meso*-Tetrakis(*para*-alkoxyphenyl) porphyrins and their corresponding zinc complexes were synthesized as crystals. Molecular structures of all the synthesized compounds were confirmed by $^1\text{H NMR}$, UV-Vis and elemental analysis. Thermodynamic properties of the axial coordination between metallo porphyrins and indole were investigated by UV-Vis method. The coordination number is 1. The binding constants of different hosts are related to electron and space of the molecules. The binding constant reduced when the temperature increased. The standard molar enthalpy $\Delta_r H_m^\ominus$, standard molar entropy $\Delta_r S_m^\ominus$ and Gibbs free energy were obtained by the binding constant. It is found that the reaction is exothermic and the $\Delta_r S_m^\ominus$ is reductive.

Key words: *meso*-tetrakis(*para*-alkoxyphenyl)porphyrins; synthesis; axial coordination; thermodynamics

配合物的分子识别研究是目前配位化学、生物化学和仿生化学研究的前沿课题。金属卟啉可以通过中心金属离子、4 个 *meso* 位、4 个吡咯环的 8 个 β 位和卟吩环外的各种官能基团对含氮类小分子进行识别,在分子识别研究中扮演着重要角色^[1-5]。在生物体中,锌酶参与多种代谢过程,各种不同类型的酶中都有锌酶的存在,使得锌卟啉在分子识别中成为一类常见的人工受体,用来识别氨基酸、核酸

和咪唑类等生物小分子,带有不同官能团修饰的系列尾式卟啉与含氮类化合物轴向配位反应的研究在模拟生物中锌酶的作用和机理方面具有重要意义^[6]。

继 Shin-ichi 等^[7]报道了 *p*-烷氧取代四苯基卟啉及其金属配合物的液晶性能后,引起人们对此系列卟啉化合物液晶性能研究的兴趣^[8,9],但未见关于此类化合物分子识别性能研究的报道。

收稿日期:2007-04-10。收修改稿日期:2007-06-04。

中南大学 2005 年度文理研究基金资助项目(No.0601042)。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

第一作者:王蔚玲,女,40 岁,博士研究生;研究方向:有机合成。

本工作合成了 *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉及其锌配合物共 14 个化合物,并从分子识别的角度,用光谱法研究了系列 *meso*-四(对烷氧基苯基)锌卟啉对含氮类客体小分子的识别,主要考察了空间效应和电子效应对识别行为的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对羟基苯甲醛(化学纯)、吡咯(化学纯,使用前重新蒸馏)、碳酸钾(分析纯,使用前焙烧)、溴代烷烃(化学纯)、三氯甲烷(分析纯)、乙醇(分析纯)、丙酸(化学纯)、乙酸锌(分析纯)、硅胶(50~74 μm (200~300 目),

层析用),其他试剂均为市售分析纯试剂。

UV-3802 型紫外可见分光光度计,并配有恒温槽,Varian Inova-400 MHz 核磁共振波谱仪(CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标);Vario EL III 型元素分析仪。

1.2 *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉及其锌配合物的合成

目前报道的 *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉合成方法都是通过溴代烃与对羟基苯甲醛反应得到相应的对烷氧基苯甲醛,进一步与吡咯反应得到对应的 *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉^[10,11]。

本工作采用新的合成路线,具体合成路线如图 1 所示。

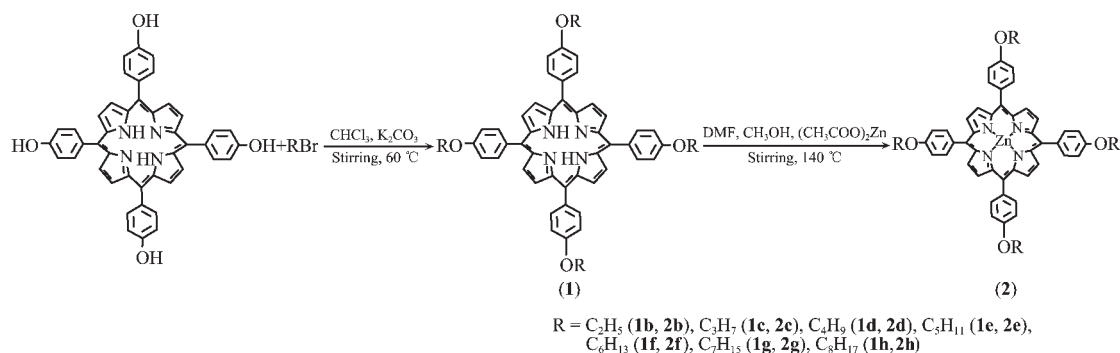


图 1 *meso*-四(对烷氧基苯基)锌卟啉的合成路线

Fig.1 Synthesis procedure of *meso*-tetrakis-(*para*-alkoxyphenyl) zinc porphyrins

meso-四对羟基苯卟啉按照文献^[12]方法合成。

meso-四(对烷氧基苯基)卟啉(1)的合成:在 50 mL 三颈瓶中加入 0.05 mmol *meso*-四对羟基苯卟啉、0.1 g 碳酸钾和 5 mL 三氯甲烷,搅拌,加热回流,滴加 0.25 mmol 溴代烷烃,TLC 跟踪反应,反应后,反应液多次水洗除去无机物,有机相浓缩干燥,用硅胶柱分离、纯化产物,以三氯甲烷为洗脱剂,收集第一主色带,经甲醇重结晶得紫红色晶体。按此法制备了 7 个 *meso*-四(对烷氧基苯基)卟啉(1)系列产物。

meso-四(对烷氧基苯基)锌卟啉(2)的合成:在 25 mL 三颈瓶中,加入 0.02 mmol 化合物 1 和 5 mL DMF,搅拌,加热至 140 $^{\circ}\text{C}$,滴加醋酸锌的甲醇饱和溶液 5 mL,TLC 跟踪反应,反应后,冷却结晶,抽滤,真空干燥,用硅胶柱分离纯化,三氯甲烷为洗脱剂,收集第一主色带,经甲醇重结晶得紫红色晶体。按此法制备了 7 个 *meso*-四(对烷氧基苯基)锌卟啉(2)系列产物。

化合物 1 和 2 的表征结果见表 1。

表 1 化合物的 UV-Vis, ^1H NMR 及元素分析数据

Table 1 UV-Vis, ^1H NMR and elemental analysis data of compounds

Compd.	UV-Vis, λ / nm (CHCl_3)	Elemental analysis, found (Calcd.) / %			^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)
		C	H	N	
1b	422*, 519, 557, 594, 650	79.41(78.96)	6.73(5.86)	7.24(7.08)	-2.78(s, 2H, NH), 3.19(t, 12H, CH_3), 4.29(t, 8H, OCH_2), 7.39(d, 8H, Ar-2-H), 8.10(d, 8H, Ar-3-H), 8.84(s, 8H, βH)
1c	422*, 519, 557, 593, 650	79.82(79.40)	5.97(6.43)	6.73(6.61)	-2.79(s, 2H, NH), 1.11(t, 12H, CH_3), 1.89(m, 8H, CH_2), 4.30(t, 8H, OCH_2), 7.49(d, 8H, Ar-2-H), 8.09(d, 8H, Ar-3-H), 8.83(s, 8H, βH)
1d	421*, 519, 557, 593, 650	79.68(79.79)	6.30(6.92)	6.85(6.20)	-2.77(s, 2H, NH), 1.10(t, 12H, CH_3), 1.69(m, 8H, CH_2), 2.01(m, 8H, CH_2), 4.32(t, 8H, OCH_2), 7.52(d, 8H, Ar-2-H), 8.11(d, 8H, Ar-3-H), 8.89(s, 8H, βH)

续表 1

1e	422*,519,557, 594,650	81.03(80.13)	6.84(7.36)	5.96(5.84)	-2.78(s, 2H, NH), 1.13(t, 12H, CH ₃), 1.43~1.59(m, 16H, (CH ₂) ₂), 1.98(m, 8H, CH ₂), 4.29(t, 8H, OCH ₂), 7.28(d, 8H, Ar-2-H), 8.08(d, 8H, Ar-3-H), 8.83(s, 8H, βH)
1f	421*,519,557, 594,650	81.01(80.44)	5.73(5.52)	6.51(6.30)	-2.76(s, 2H, NH), 0.99(t, 12H, CH ₃), 1.35~1.48(m, 16H, (CH ₂) ₂), 1.69(m, 8H, CH ₂), 2.00(m, 8H, CH ₂), 4.34(t, 8H, OCH ₂), 7.51(d, 8H, Ar-2-H), 8.11(d, 8H, Ar-3-H), 8.82(s, 8H, βH)
1g	421*,519,557, 593,650	81.12(80.71)	7.98(8.09)	5.34(5.23)	-2.78(s, 2H, NH), 0.98(t, 12H, CH ₃), 1.30~1.47(m, 24H, (CH ₂) ₃), 1.69(m, 8H, CH ₂), 1.99(m, 8H, CH ₂), 4.28(t, 8H, OCH ₂), 7.30(d, 8H, Ar-2-H), 8.09(d, 8H, Ar-3-H), 8.80(s, 8H, βH)
1h	422*,519,557, 599,650	80.52(80.95)	8.01(8.40)	5.15(4.97)	-2.77(s, 2H, NH), 0.98(t, 12H, CH ₃), 1.28~1.45(m, 32H, (CH ₂) ₄), 1.66(m, 8H, CH ₂), 2.02(m, 8H, CH ₂), 4.30(t, 8H, OCH ₂), 7.39(d, 8H, Ar-2-H), 8.20(d, 8H, Ar-3-H), 8.41(s, 8H, βH)
2b	417*,553,597	72.82(73.11)	5.67(5.19)	6.64(6.56)	3.20(t, 12H, CH ₃), 4.30(t, 8H, OCH ₂), 7.39(d, 8H, Ar-2-H), 8.11(d, 8H, Ar-3-H), 8.91(s, 8H, βH)
2c	417*,555,597	73.06(73.88)	5.83(5.76)	6.41(6.15)	1.11(t, 12H, CH ₃), 1.90(m, 8H, CH ₂), 4.29(t, 8H, OCH ₂), 7.45(d, 8H, Ar-2-H), 8.15(d, 8H, Ar-3-H), 8.95(s, 8H, βH)
2d	417*,554,599	73.63(74.56)	6.77(6.26)	5.69(5.80)	1.10(t, 12H, CH ₃), 1.63(m, 8H, CH ₂), 1.98(m, 8H, CH ₂), 4.29(t, 8H, OCH ₂), 7.50(d, 8H, Ar-2-H), 8.08(d, 8H, Ar-3-H), 8.95(s, 8H, βH)
2e	419*,553,599	74.57(75.17)	6.81(6.70)	5.64(5.48)	1.05(t, 12H, CH ₃), 1.40~1.59(m, 16H, (CH ₂) ₂), 2.00(m, 8H, CH ₂), 4.31(t, 8H, OCH ₂), 7.41(d, 8H, Ar-2-H), 8.10(d, 8H, Ar-3-H), 8.97(s, 8H, βH)
2f	418*,553,598	75.61(75.71)	7.26(7.10)	5.97(5.19)	0.99(t, 12H, CH ₃), 1.29~1.48(m, 16H, (CH ₂) ₂), 1.67(m, 8H, CH ₂), 1.99(m, 8H, CH ₂), 4.30(t, 8H, OCH ₂), 7.46(d, 8H, Ar-2-H), 8.09(d, 8H, Ar-3-H), 8.90(s, 8H, βH)
2g	419*,554,599	76.78(76.20)	7.34(7.46)	5.01(4.94)	0.99(t, 12H, CH ₃), 1.28~1.46(m, 24H, (CH ₂) ₃), 1.65(m, 8H, CH ₂), 1.98(m, 8H, CH ₂), 4.31(t, 8H, OCH ₂), 7.44(d, 8H, Ar-2-H), 8.11(d, 8H, Ar-3-H), 8.98(s, 8H, βH)
2h	417*,555,598	76.55(76.65)	7.73(7.79)	5.15(4.70)	0.98(t, 12H, CH ₃), 1.29~1.45(m, 32H, (CH ₂) ₄), 1.64(m, 8H, CH ₂), 1.98(m, 8H, CH ₂), 4.29(t, 8H, OCH ₂), 7.39(d, 8H, Ar-2-H), 8.12(d, 8H, Ar-3-H), 8.99(s, 8H, βH)

*represents Soret band; others represent Q bands.

1.3 热力学性质研究

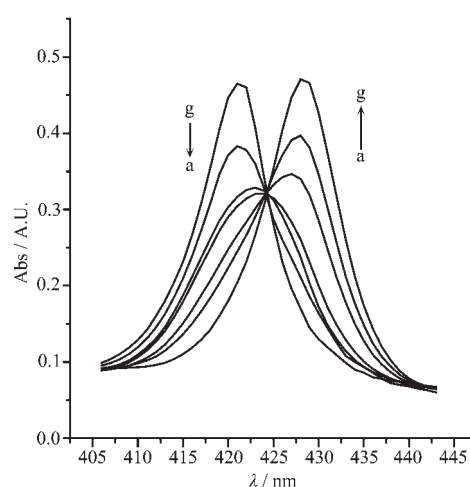
轴向配位平衡常数的测定采用紫外-可见光谱滴定法。由于主体与吡啶的轴配反应不易达到平衡,故采用客体浓度大过量于主体浓度的配位反应^[13]。以三氯甲烷为溶剂,系列主体锌卟啉浓度为 $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内改变客体浓度,将其避光放置,体系达平衡后,在 $15 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,分别测其在 420 nm 波长下的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 光谱分析

光谱分析结果表明,卟啉环上共轭大 π 轨道上的电子吸收能量,发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,卟啉化合物在 $400 \sim 500 \text{ nm}$ 之间出现 1 个强特征吸收谱带(Soret 带),一般在 420 nm 左右,此外卟啉在可见区还有 4 个吸收带(Q 带),分别在 $520, 550, 596, 650 \text{ nm}$ 左右。实验表明,侧链基团对 Soret 带及 Q 带没有产生很大影响。但是形成金属配合物之后,由于金属离子与卟啉环不在同一平面上,使得分子的平面性降低,卟啉大环的共轭程度减弱,Soret 带发生蓝移。同

时因为卟啉环的中心被金属离子占据,卟啉大环上 4 个 N 原子均与金属离子配位,从而使金属卟啉分子的对称性提高,能级靠近,表现为 Q 带的数目减少和强度减弱,仅剩 1~2 个吸收带,这是形成金属



$c_{\text{ZnPC}_4}: 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 15 \text{ }^\circ\text{C}$

c_{I} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): a: 0; b: 1.0×10^{-5} ; c: 5.0×10^{-5} ; d: 1.0×10^{-4} ;

e: 5.0×10^{-4} ; f: 1.0×10^{-3} ; g: 5.0×10^{-3}

图 2 主体 ZnPC_4 与吡啶识别反应的等吸光点图

Fig.2 Plot of isosbestic points of the ZnPC_4 with indole

卟啉的明显标志^[14,15]。

随着含氮类客体浓度的增加,主体与配体配位体系的 Soret 吸收带发生红移,并出现一个轴向配位物的特征峰,反映了反应物锌卟啉逐渐消耗,轴配物逐渐生成的过程,这可用 Gouterman 的 4 个轨道模型来解释^[16]。主要是因为当主体对客体分子进行识别时,由于含氮类亲核性较强客体的引入,客体电荷通过中心离子 Zn 转移到卟啉环上,卟啉环上电子密度增大,使 $a_{1u}(\pi)$ 轨道能量增加,与 $e_g^*(\pi)$ 间的能量差减小,激发能降低,从而造成 Soret 带的红移^[17]。同时观察到一个清晰的等吸光点(图 2)。表明锌卟啉与吡啶形成配合物,且这种配合物是 1:1 配合^[18]。

2.2 热力学参数计算

2.2.1 轴配反应配位数 n 与平衡常数 K^\ominus 的测定

采用分光光度法求系列金属卟啉与吡啶(L)轴配反应的热力学平衡常数,系列金属卟啉与吡啶轴配反应可表示为:



式中 n 为配位数,在测试波长范围内,配体无吸收,轴配反应(1)的平衡常数 K^\ominus 和配位数 n 均采用平衡移动法测得。根据平衡移动法,上述 K^\ominus 及 n 可由方程(2)求得。

$$\ln[(A_e - A_0)/(A_\infty - A_0)] = n \ln c_L + \ln K^\ominus \quad (2)$$

A_0 表示轴配反应未发生时体系的吸光度; A_∞ 表示轴配反应完全时体系的吸光度; A_e 表示轴配反应为平衡时体系的吸光度; c_L 表示轴配体的浓度。以 $\ln[(A_e - A_0)/(A_\infty - A_0)]$ 对 $\ln c_L$ 作图,其斜率即为配位数 n ,截距为平衡常数 K^\ominus ,具体数值列于表 2 和表 3。

表 2 不同温度下轴配反应的配位数 n

Table 2 Coordination numbers n of the conjugate reactions at various temperatures

Host	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	n_{ave}
ZnTPP	1.104	1.093	1.005	1.054	1.064
2b	1.012	1.004	1.024	1.006	1.115
2c	1.053	1.038	1.012	1.016	1.030
2d	1.102	1.091	0.987	0.957	1.006
2e	1.039	1.014	1.005	0.989	1.011
2f	1.041	1.025	0.996	1.015	1.019
2g	1.105	1.009	0.879	0.924	0.979
2h	1.063	1.016	0.966	0.892	0.984

表 3 不同温度下轴配反应的平衡常数

Table 3 Binding constants between hosts and guest at various temperatures

Host	K^\ominus			
	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
ZnTPP	5.1×10^4	3.8×10^4	3.1×10^4	2.4×10^4
2b	2.9×10^4	2.3×10^4	1.9×10^4	1.5×10^4
2c	1.9×10^4	1.4×10^4	1.0×10^4	7.6×10^3
2d	1.0×10^4	8.6×10^3	6.9×10^3	6.0×10^3
2e	9.7×10^3	6.9×10^3	5.0×10^3	3.5×10^3
2f	8.5×10^3	6.7×10^3	5.0×10^3	3.7×10^3
2g	7.3×10^3	5.7×10^3	4.8×10^3	3.8×10^3
2h	5.6×10^3	4.9×10^3	3.8×10^3	3.1×10^3

由表 3 可看出随着温度的升高,平衡常数均有不同程度的降低,温度升高不利于配位反应。且 7 种锌卟啉和用于对比的四苯基锌卟啉(ZnTPP)与吡啶识别过程的平衡常数顺序为 $K^\ominus_{ZnTPP} > K^\ominus_{2b} > K^\ominus_{2c} > K^\ominus_{2d} > K^\ominus_{2e} > K^\ominus_{2f} > K^\ominus_{2g} > K^\ominus_{2h}$ 。这与主体的结构有密切关系,系列锌卟啉的侧链是其影响因素,这种影响来自两个方面,即电子效应和空间效应。从电子效应来说,卟啉芳环上的侧链基团具有供电性,使得锌卟啉的缔合客体的能力下降,不利于提高反应的平衡常数;从空间效应来说,由于主体卟啉的侧链基团趋向于指向卟啉环的中心,这就对与主体中心锌离子配位的客体分子产生了排斥作用,基团体积的大小,影响锌卟啉的缔合客体能力。从数据上看, $n > 4$ 时各系统的 K^\ominus 的变化明显小于 $n < 4$ 时的 K^\ominus 的变化,这与文献^[19]报道结论相一致,即当侧链碳原子为 4 时,碳链长度最适合弯曲伸向卟啉环中心,从而影响了金属卟啉的缔合客体能力,所以当 $n > 4$ 时,金属卟啉缔合客体能力下降没有 $n < 4$ 时明显,与实验数据相符。

2.2.2 轴配反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

根据表 3 中的数据,由 van't Hoff 方程:

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / (RT) + \Delta_r S_m^\ominus / R \quad (3)$$

以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作线形拟合处理后,从得到的斜率和截距即可得反应的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的值,再根据 Gibbs 自由能公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$,可以得到 Gibbs 自由能的变化值,结果见表 4。

由表 4 可知, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 表明产物比反应物的能量低,这与配位反应均为放热过程相符; $\Delta_r S_m^\ominus < 0$, 说

表 4 轴配反应的热力学参数
Table 4 Thermodynamic functions of the coordination reaction

Host	$-\Delta_r H_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta_r S_m^\ominus /$ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$-\Delta_r G_m^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	r
ZnTPP	34.54	30.12	25.95	0.996
2b	30.54	20.73	24.57	0.999
2c	46.73	79.83	23.62	0.999
2d	25.11	10.48	22.08	0.996
2e	49.71	96.11	22.07	0.998
2f	39.04	60.33	21.66	0.998
2g	32.91	40.24	21.30	0.997
2h	31.82	38.24	20.67	0.991

r is the correlation coefficient of $\ln K^\ominus$ vs $1/T$.

明轴配反应是一个熵降低的过程, 混乱度减少, 有序度增加。总体而言, 整个轴配过程是焓、熵共同作用的结果。

3 结 论

合成系列 meso-四(对烷氧基苯基)卟啉及其锌配合物, 并研究金属配合物与吡啶客体的轴向配位热力学性质。结果表明: 主体与客体的配位数均为 1; 平衡常数随侧链增长而减小, 随温度升高而减小。计算了配合过程的热力学参数 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$, 表明反应为放热、熵减过程。

参考文献:

- [1] Tsukube H, Shinoda S. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**:2389~2404
 [2] WANG Shu-Jun(王树军), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LUO Dai-Bing(罗代兵), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**,**21**:2165~2170
 [3] Kuroda Y, Kato Y, Higashioji T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**,**117**:10950~10958
 [4] CHEN Zhang-Ping(陈彰评), DAI Ming(戴明), CHEN Shi-

- Qing(陈世清), et al. *Youji Huaxue(Chinese J. Org. Chem.)*, **2004**,**24**:199~204
 [5] Masahiko I, Ikuko Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**,**(2)**:331~333
 [6] Jones J G, Tondreau G A, Edwards J O, et al. *Inorg. Chem.*, **1985**,**24**:296~300
 [7] Shin-ichi K, Motoko T. *Tetrahedron Lett.*, **1990**,**31**(22):3157~3160
 [8] Segade A, Castella M, Lopez-Calahorra F. et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(21):5366~5374
 [9] Berg A, Shuali Z, Levanon H, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**(44):10060~10064
 [10] ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), CAI Jian(蔡剑), LIN Yuan-Bin(林原斌), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2000**, **58**(5):543~547
 [11] ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), WANG Xia-Yu(王霞瑜), CHANG Hui(常惠), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2006**,**27**(7):1198~1204
 [12] GUO Xi-Ming(郭喜明), SHI Yu-Hua(师宇华), ZHANG Yi-Hua(张艺华), et al. *Youji Huaxue(Chin. J. Org. Chem.)*, **2006**,**26**:247~251
 [13] LIU Dan(刘丹), ZHAO Xiao-Jing(赵小菁), ZHANG Ying-Hui(章应辉), et al. *Nankai Daxue Xuebao(Acta Sci. Nat. Univ. Nankai)*, **2006**,**39**:1~7
 [14] HU Zhen-Zhu(胡珍珠), ZOU Xin-Ping(邹欣平), CHEN Fang(陈芳), et al. *Guangpu Shiyanshi(Chinese J. Spectr. Lab.)*, **2005**,**22**(6):1175~1178
 [15] ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), CAI Jian(蔡剑), LIN Yuan-Bin(林原斌), et al. *Fenxi Huaxue(Chinese J. Anal. Chem.)*, **2000**,**28**(4):417~420
 [16] Ogoshi H, Mizutani T. *Acc. Chem. Res.*, **1998**,**31**:81~89
 [17] Wang D J, Zhang J, Shi T S, et al. *J. Photo-chem. Photobiol. A*, **1996**,**93**:21~25
 [18] Connors K A. *Binding Constants*. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc, **1987**.141~147
 [19] REN Qi-Zhi(任奇志), HUANG Jin-Wang(黄锦汪), LIN Cui-Wu(林翠梧), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **1999**,**3**:333~338