

不对称双缩二氨基硫脲荧光探针的合成及其对金属离子的识别性能研究

石治川*, 赵志刚

(西南民族大学化学与环境保护工程学院, 四川 成都 610041)

摘要:以 1,3-二氨基硫脲、苯甲醛与噻唑-5-甲醛为原料,合成了一种新型不对称双席夫碱结构荧光探针 *N'*-亚苄基-2-(噻唑-5-基亚甲基)胍基-1-硫代碳酰肼(L),并通过 NMR、IR、ESI-MS 和元素分析对其结构进行表征。在缓冲溶液(pH=7.0)中,探针 L 可以高选择性地荧光识别 Zn^{2+} ,检测限为 3.5×10^{-7} mol/L, pH 适用范围为 5~10。当 Zn^{2+} 与探针 L 配位时,生成 1:2 型配合物(L- Zn^{2+}),在 365 nm 紫外灯照射下,由无色变成亮绿色强荧光,具有潜在的应用价值。

关键词:硫脲; 荧光探针; 席夫碱; 锌离子; 识别

中图分类号: O62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0227-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.049

Synthesis of asymmetric bis Schiff base fluorescent probe and study on its recognition to metal ions

SHI Zhi-chuan*, ZHAO Zhi-gang

(College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: *N'*-benzylidene-2-(thiazole-5-methylidene) hydrazine-1-thiocarbonyl hydrazide (L), a novel asymmetric bis-Schiff base fluorescent probe, is synthesized by using 1, 3-thiocarbohydrazide, benzaldehyde and thiazole-5-formaldehyde as starting materials, and its structure is characterized by NMR, IR, ESI-MS and elemental analysis. In an ethanol/tris (pH 7.0) buffer solution, the probe L can high-selectively recognize Zn^{2+} with fluorescence responding, the experimental results demonstrate that the detection limit is 3.5×10^{-7} mol·L⁻¹, and the proper pH range is 5~10. When Zn^{2+} is coordinated with probe L, a 1:2 type complex (L- Zn^{2+}) is formed and fluorescence color of the system changes from non-fluorescence to strong bright-green fluorescence under 365 nm UV lamp irradiation.

Key words: thiocarbazine; fluorescent probe; Schiff base; Zn^{2+} ; recognition

锌是人体内不可或缺的重要元素,在人体内起着至关重要的作用,如基因表达、参与细胞凋亡、神经传递、金属酶调节,同时也是 RNA 和 DNA 聚合酶的组成部分^[1-4]。近年来重金属污染物的排放对环境危害越来越大,对人类健康也造成巨大威胁。人体内积累较高浓度的锌离子会引起阿尔茨海默症、帕金森病、糖尿病、免疫系统受损;缺少锌离子可能会引起腹泻、认知功能受损及大脑发育异常等现象等^[5],因此,锌离子检测备受人们的关注。在众多检测方法中,荧光法由于操作简便、可实时监测而受到人们的青睐。基于不同荧光基团作为荧光传导信号检测锌离子已有大量报道^[6-9],但是部分探针分子仍然存在着合成线路较长、只能在纯溶剂中检测等缺点,限制了这些荧光探针的进一步应用。

在硫脲席夫碱的活性亚结构—CSNHN=CH—单元中,N、S 2 个杂原子的杂化轨道上均含有孤电子对,丰富的孤电子对存在使得硫脲席夫碱类化合物不仅可以与金属离子形成稳定的配合物,其自身还具有很好的生物相容性^[10]。此外,其结构中的 S 原子还常以硫桥的形式配位,既能是氢键供体,也可是受体,可以形成分子内或分子间氢键,构筑多维和各种拓扑结构的超分子化合物^[11]。因此,开发合成简单、经济实用的硫脲席夫碱荧光探针分子仍然具有重要的意义^[12-13]。笔者合成的硫脲双席夫碱化合物结构中含有 2 个共轭体系,相较于单个共轭体系分子更易于产生 n- π^* 和 π - π^* 的电子跃迁,进而发生某些光学性质的特效反应,在识别金属离子和作为荧光探针配体方面具有很好的研究价值。其合成路线如图 1 所示。

收稿日期:2019-05-17;修回日期:2019-07-03

基金项目:西南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金资助青年教师基金项目(2015NZYQN23)

作者简介:石治川(1985-),男,硕士,实验师,主要从事有机荧光小分子合成,通讯联系人,szc169@163.com。

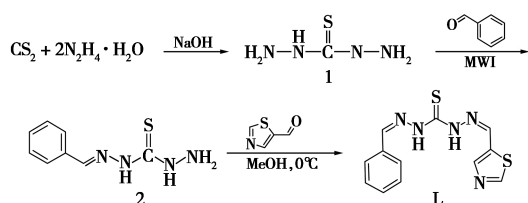


图 1 目标探针 L 的合成路线

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲醛,分析纯,成都科龙化工试剂厂生产;噻唑-5-甲醛,质量分数为 98%,上海毕得医药科技有限公司生产;醋酸盐或硝酸盐,分析纯,成都科龙化工试剂厂生产;实验用水为去离子水。

400 MHz 核磁共振仪 (Me₄ Si 作内标),美国 Agilent 公司生产;FINNIGAN-LCQ DECA 型质谱仪,美国赛默飞公司生产;FTIR-1500 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片),天津中世沃克科技发展有限公司生产;Vario MICRO 型自动元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;WRS-1B 型数字熔点仪,温度计未经校正,上海精密仪器仪表有限公司生产;UV-6100 型双光束紫外-可见分光光度计,上海美普达公司生产;Dual-FL 型快速荧光光谱仪,日本 HORIBA 公司生产;WP-UPT-10 型超纯水机,四川沃特尔水处理设备有限公司生产;FE28 型 pH 计,美国梅特勒-托利多公司生产;XH-100A 型微波反应器,北京祥鹤科技有限公司生产。

1.2 探针 L 的合成及表征

1.2.1 1,3-二氨基硫脲(1)的合成^[14]

在圆底烧瓶中分别加入水合肼(40 mL, 80%)和 2-氯乙醇(1.5 mL),冰浴下滴加 CS₂(15 mL)有黄色固体析出。再分批加入 NaOH(1.5 g)后加热搅拌 8 h,得到的滤渣在水中重结晶后得到 1,3-二氨基硫脲(1),收率 84%,m. p. 171 ~ 172°C (文献[14]中的值:170 ~ 172°C)。

1.2.2 *N'*-亚苄基-1-硫代碳酰肼(2)的微波合成^[14]

在三颈瓶中依次加入 1,3-二氨基硫脲(1)(1.06 g, 0.01 mol)、水(60 mL)和冰醋酸(催化量),缓慢滴加苯甲醛溶液(0.01 mol, 50 mL 乙醇),微波辐射下回流反应 5 min。冷却过滤,无水乙醇重结晶得到 *N'*-亚苄基-1-硫代碳酰肼,收率为 93%,m. p. 195 ~ 196°C (文献[15]中的值:193 ~ 194°C)。

1.2.3 *N'*-亚苄基-2-(噻唑-5-基亚甲基)胍基-1-硫代碳酰肼(L)的合成及表征

在圆底烧瓶中依次加入甲醇(5 mL)、*N'*-亚苄基-1-硫代碳酰肼(2)(1 mmol)、噻唑-5-甲醛(0.95 mmol)和 1 滴冰醋酸,冰浴下 TLC 监测反应进程,所得粗产品用乙醇重结晶得到 220 mg 黄色固体 L,收率为 77%,m. p. 183 ~ 184°C。IR (KBr), ν , cm⁻¹: 3 251、3 131、1 656、1 610、1 527、1 491、1 224、1 101。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 11.97 (s, 1H, NH)、11.71 (s, 1H, NH)、9.18 (s, 1H, Thiazole-H₂)、8.90 (s, 1H, Thiazole-H₄)、8.26 (s, 1H, N=CH)、8.16 (s, 1H, N=CH)、7.85 (s, 2H, ArH)、7.44 (s, 3H, ArH)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz), δ : 175.07、156.75、146.09、143.95、141.90、135.06、134.37、130.58、129.16、127.96。ESI-MS, m/z : 290.14 [M+1]⁺。元素分析, C₁₂H₁₁N₅S₂, 实测值(计算值), %: C 49.82(49.85)、H 3.84(3.83)、N 24.18(24.19)。

1.3 溶液的配制

1.3.1 Tris-HCl 缓冲液

称取 12.141 1 g 三羟甲基氨基甲烷 (Tris), 用去离子水溶解并定容至 1 000 mL (0.1 mol/L); 量取浓盐酸 9.0 mL, 用去离子水定容至 1 000 mL (0.1 mol/L)。二者定量混合 $V(\text{Tris}) : V(\text{HCl}) = 50/42$, 用 pH 计微调至 7.4。

1.3.2 不同 pH 溶液

称取 4.001 1 g NaOH, 用去离子水溶解并定容至 100 mL (1 mol/L); 取 9.0 mL 浓盐酸, 加入去离子水定容至 100 mL (1 mol/L)。通过分别滴加上述浓度的 NaOH 和 HCl 溶液, 将 $V(\text{乙醇})/V(\text{Tris}) = 1/1$ 溶液的 pH 依次调为 4、5、6、7、8、9、10 的溶液。

1.3.3 探针 L 储备溶液

称取 144.7 mg 探针 L, 用 100 mL DMSO 溶解完全后, 加入乙醇/Tris (pH 7.0) 溶液并置于 500 mL 容量瓶中, 定容至标线, 摇匀, 得到浓度为 1×10^{-3} mol/L 的探针 L 储备液。

1.3.4 各种金属离子储备液

以 Zn²⁺ 溶液配制为例, 称取 21.9 mg 二水合醋酸锌, 用去离子水溶液定容至刻度线, 得到浓度 1×10^{-3} mol/L 的 Zn²⁺ 溶液。其他金属离子 (Ag⁺、Al³⁺、Ba²⁺、Ca²⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺) 采用醋酸盐或硝酸盐配制成浓度为 1×10^{-3} mol/L 的去离子水溶液。

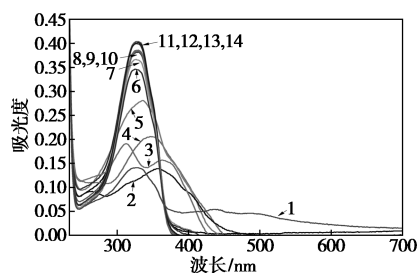
1.4 光谱性质的检测方法

荧光滴定实验:在含有 3 mL 乙醇/Tris (pH 7.0)溶液的 5 mL 比色管中加入 500 μL 探针 L 储备液(1×10^{-3} mol/L),然后依次加入 500 μL 各种金属离子储备液(1×10^{-3} mol/L),最后再加入乙醇/Tris (pH 7.0)溶液定标,摇匀,待测。探针 L 的最佳激发波长为 400 nm,最佳发射波长为 488 nm,狭缝宽度为 5 nm,灵敏度为 2。

2 结果与讨论

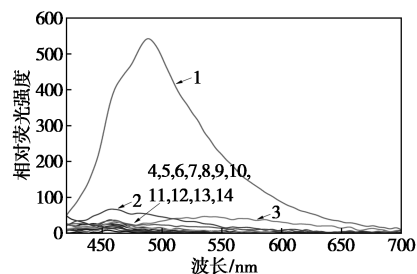
2.1 探针 L 对不同金属阳离子的选择性

在探针 L 分子中,亚胺 N 原子易与 Zn^{2+} 发生配位,导致分子刚性增强,从而引起光谱性质的变化。在 L 浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的乙醇/Tris (pH 7.0)溶液中,分别加入相同浓度(100 $\mu\text{mol/L}$)的不同金属阳离子 (Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+}),分别检测各自的紫外-可见光光谱和荧光光谱,结果分别如图 2、图 3 所示。



1— Zn^{2+} ; 2— Cu^{2+} ; 3— Al^{3+} ; 4— Ag^+ ; 5— Hg^{2+} ; 6— Fe^{3+} ;
7— Ba^{2+} ; 8— Ca^{2+} ; 9— Pb^{2+} ; 10— Mg^{2+} ; 11— Mn^{2+} ;
12— Cr^{3+} ; 13— Ni^+ ; 14—空白

图 2 探针 L 的紫外-可见光光谱



1— Zn^{2+} ; 2— Ag^+ ; 3— Al^{3+} ; 4— Ni^+ ; 5— Pb^{2+} ; 6— Cr^{3+} ;
7— Mg^{2+} ; 8— Ba^{2+} ; 9— Hg^{2+} ; 10— Mn^{2+} ; 11— Ca^{2+} ;
12— Fe^{3+} ; 13— Cu^{2+} ; 14—空白

图 3 探针 L 的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm)

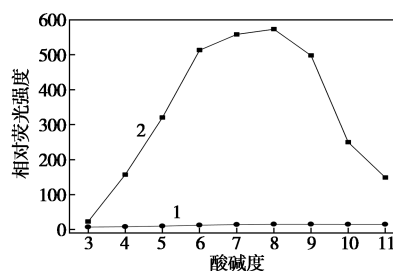
由图 2 可以看出,探针 L 本身在 329 nm 处有 1 个较强的吸收峰,当加入不同金属阳离子后,其在此处的吸收峰均出现不同程度的降低。其中,当加入

Ag^+ 或 Cu^{2+} 后,吸收峰发生了明显的红移,这是因为探针 L 与 Ag^+ 或 Cu^{2+} 络合后使探针分子中 $\text{C}=\text{N}$ 异构化受阻,增加了分子的刚性和体系的共轭程度。特别地,当加入 Zn^{2+} 后,探针 L 除了在 329 nm 处的吸收峰显著降低外,在 440 nm 和 488 nm 处分别出现了 2 个较小的吸收峰。

由图 3 可以看出,探针 L 本身有很微弱的荧光,当加入 Zn^{2+} 后,在 488 nm 处的荧光强度显著增强,而当加入其他金属离子时,荧光强度并无明显变化。在紫外灯 365 nm 照射下,探针 L 溶液本身几乎没有荧光,当加入 Zn^{2+} 后,溶液发出亮绿色强荧光,而当加入其他离子时,溶液没有荧光产生。说明探针 L 可以与 Zn^{2+} 结合产生螯合型荧光增强,从而实现了对 Zn^{2+} 的专一识别检测。

2.2 不同 pH 对探针 L 及 L- Zn^{2+} 体系荧光强度的影响

探针 L 和 L- Zn^{2+} 在不同 pH 下的荧光光谱如图 4 所示。



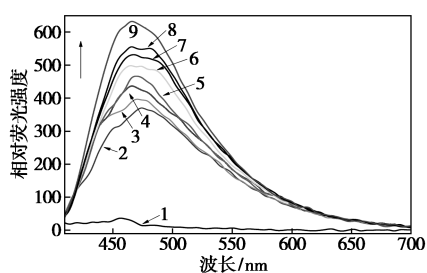
1—L; 2—L- Zn^{2+}

图 4 不同 pH 下探针 L 及 L- Zn^{2+} 体系在 488 nm 处的荧光强度(1×10^{-4} mol/L)

由图 4 可以看出,随着 pH 的增大,探针 L 的荧光强度基本上没有变化,而 L- Zn^{2+} 体系则显著增强。当 $\text{pH} < 7$ 时,荧光强度急速增加;当 $\text{pH} > 7$ 以后,探针的荧光强度继续增加,然后逐渐降低。这是由于席夫碱结构在强酸性条件下容易发生分解。而碱性过大时,体系中的 Zn^{2+} 会形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,两者都会对探针 L 与 Zn^{2+} 的结合产生较大影响。因此,探针 L 可有效识别 Zn^{2+} 的 pH 适用范围为 5~10。

2.3 探针 L 对 Zn^{2+} 的荧光滴定及检测限

在 L 浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的乙醇/Tris (pH 7.0) 溶液中,逐渐滴加 Zn^{2+} ,测定不同 Zn^{2+} 浓度下的荧光光谱,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着 $c(\text{Zn}^{2+})$ 从 0、20、40、60、80、100、120、140 $\mu\text{mol/L}$ 逐渐增大到 160 $\mu\text{mol/L}$ 时,体系 L- Zn^{2+} 的荧光强度也随之逐渐增强。



1—0 $\mu\text{mol/L}$; 2—20 $\mu\text{mol/L}$; 3—40 $\mu\text{mol/L}$; 4—60 $\mu\text{mol/L}$;
5—80 $\mu\text{mol/L}$; 6—100 $\mu\text{mol/L}$; 7—120 $\mu\text{mol/L}$; 8—140 $\mu\text{mol/L}$;
9—160 $\mu\text{mol/L}$

图 5 不同浓度 Zn^{2+} 存在时 L ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 的
荧光光谱

将锌离子浓度与探针 L 在 488 nm 处的荧光强度绘制工作曲线, 结果如图 6 所示。

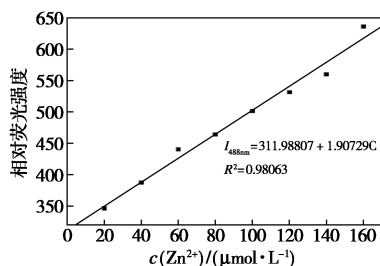


图 6 不同浓度 Zn^{2+} 与 L ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)
荧光强度的线性拟合

由图 6 可以看出, 在 20~160 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 其线性回归方程为 $I_{488 \text{ nm}} = 311.98807 + 1.90729C$ ($R^2 = 0.98063$)。根据检测限的计算公式^[15-16], 计算该方法的检测限为 $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

2.4 探针 L 识别 Zn^{2+} 的抗干扰性

为探究 L 对 Zn^{2+} 的识别是否会受到其他金属离子的影响, 进行了离子抗干扰实验。在 L 浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的乙醇/Tris (pH 7.0) 溶液中加入 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 Zn^{2+} , 同时分别加入相同浓度的其他金属离子, 测试其荧光光谱。以 488 nm 处荧光峰强度为基准, 所得相关数据如图 7 所示。由图 7 可以看出, 当加入 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 时, 荧光强度出现略微的离子干扰, 这是因为 Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 与探针 L 存在一定的结合能力, 从而阻碍了 Zn^{2+} 与 L 之间的络合, 导致荧光强度有微弱的降低。而当加入其他金属离子时, 其荧光强度与只加入 Zn^{2+} 时相比并无明显变化, 表明探针 L 对 Zn^{2+} 的识别具有良好的荧光响应和优异的抗干扰能力, L 是一种具有潜在应用价值的 Zn^{2+} 荧光增强型探针。

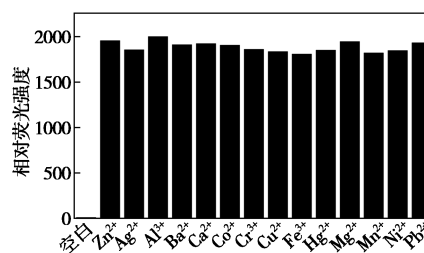


图 7 共存离子对 L-Zn^{2+} 体系荧光强度的影响

2.5 探针 L 与 Zn^{2+} 络合比的探究

为了研究探针 L 的络合模型, 利用等摩尔连续变换法, 保持探针 L 与 Zn^{2+} 的总浓度之和为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 不变, 然后连续改变 Zn^{2+} 的摩尔分数, 并测定其相应的荧光强度。通过 Job's plot 作图法作图, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, L-Zn^{2+} 的荧光强度随 Zn^{2+} 浓度的增加先增强后降低, 最大摩尔分数对应数值为 0.71, 即探针 L 与 Zn^{2+} 所形成的是 1:2 络合物。

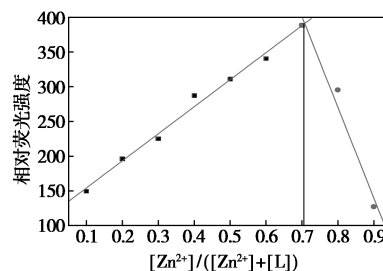
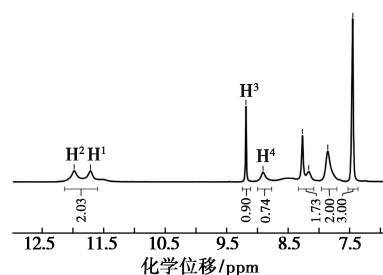
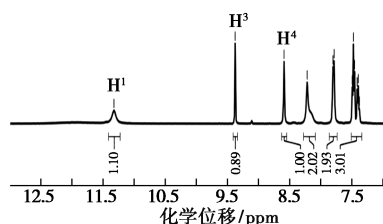


图 8 探针 L 与 Zn^{2+} 在乙醇/Tris (pH 7.0)
溶液中的络合比测定曲线

进一步通过核磁滴定法探究 Zn^{2+} 与 L 的结合模式。将 L 溶于 DMSO-d_6 , 逐渐加入 Zn^{2+} , 其核磁共振谱如图 9 所示。



(a) L 核磁氢谱



(b) L-Zn^{2+} 核磁氢谱

图 9 探针 L 和 L-Zn^{2+} 的核磁滴定

由图9可知,随着 Zn^{2+} 的加入,噻唑相邻位置的 H^3 由高场(9.18 ppm)向低场(9.38 ppm)移动, H^2 消失;而苯环相邻的 H^1 则由低场(11.71 ppm)向高场(11.32 ppm)移动, H^4 也向高场发生了偏移(由8.90 ppm移到8.59 ppm)。由此可见,探针L中2个亚胺-N、硫羰基-S参与了与 Zn^{2+} 的络合配位。综上所述,根据等摩尔变换法、核磁滴定结果,推断L与 Zn^{2+} 络合模式如图10所示。

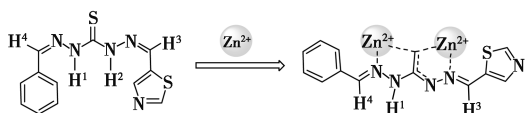


图10 探针L与 Zn^{2+} 的络合模型

3 结论

以1,3-二氨基硫脲为母体,设计并合成了一种双席夫碱结构的用于检测 Zn^{2+} 的荧光增强型探针L。在体积分数为50%的乙醇-水溶液中,于中性或弱碱性条件下,探针L能够特异性识别 Zn^{2+} ,并表现出非常高的选择性。探针L与 Zn^{2+} 结合的物质量的比为1:2,并且具有较强的稳定性、良好的抗干扰性和反应活性,具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Liu F F, Fan G B, Pu S Z. A new "turn-on" fluorescent chemosensor for Zn^{2+} based on a diarylethene derivative and its practical applications[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371(15): 248-254.
- [2] Li D, Ma Y D, Duan H Z, et al. Fluorescent/SERS dual-sensing and imaging of intracellular Zn^{2+} [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1038(14): 148-156.
- [3] Wu G F, GAO Q, LI M X, et al. A Ratiometric probe based on coumarin-quinoline for highly selective and sensitive detection of Zn^{2+} ions in living cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 355(15): 487-495.
- [4] Erdemir S, Tabakci B. Selective and sensitive fluorescein-benzothiazole based fluorescent sensor for Zn^{2+} ion in aqueous media [J]. *Journal of Fluorescence*, 2017, 27(6): 2145-2152.
- [5] Upadhyay Y, Anand T, Babu L T, Paira P, et al. Three-in-one type fluorescent sensor based on a pyrene pyridoxal cascade for the selective detection of $Zn(II)$, hydrogen phosphate and cysteine [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(3): 742-749.
- [6] Gupta V K, Singh A K, Kumawat L K. A turn-on fluorescent chemosensor for Zn^{2+} ions based on antipyrine schiff base [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 204(1): 507-514.
- [7] Hu J H, Sun Y, Qi J, et al. A new unsymmetrical azine derivative based on coumarin group as dual-modal sensor for CN^- and fluorescent "OFF-ON" for Zn^{2+} [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 2017, 175(15): 125-133.
- [8] Wechakorn K, Suksen K, Piyachaturawat P, et al. Rhodamine-based fluorescent and colorimetric sensor for zinc and its application in bioimaging [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228(2): 270-277.
- [9] Wu W N, Mao P D, Wang Y, et al. Quinoline containing acetyl hydrazone: An easily accessible switch-on optical chemosensor for Zn^{2+} [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 2018, 188(5): 324-331.
- [10] Li Y Q, Shi W, Ma J C, et al. A novel optical probe for Hg^{2+} in aqueous media based on mono-thiosemicarbazone Schiff base [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 338(1): 1-7.
- [11] Hosseini-yazdi S A, Samadzadeh-aghdam P, Ghadari R. Computational DFT study on nickel symmetric bis(thiosemicarbazone) complexes: Electronic absorption and redox potentials [J]. *Polyhedron*, 2019, 160(1): 35-41.
- [12] Hosseinpour S, Hosseini-yazdi S A, White J. Binuclear zinc (II) complexes of N(4)-substituted bis(thiosemicarbazone) ligands incorporating hydroxyl group and their non-hydroxyl analogues [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 461: 150-160.
- [13] Li Z F, Xiang Y, Tong A J. Ratiometric chemosensor for fluorescent determination of Zn^{2+} in aqueous ethanol [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 619(1): 75-80.
- [14] 杨学军, 石治川, 赵志刚. 单缩二氨基硫脲的微波合成及其抗菌活性 [J]. *合成化学*, 2011, 19(3): 352-355.
- [15] Li Z, Feng X, Zhao Y L. Microwave induced efficient synthesis of (un) substituted benzaldehyde (5-aryl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) hydrazones using silica-supported dichlorophosphate as a recoverable dehydrant [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2008, 45(5): 1489-1492.
- [16] Chen Z, Chen J, Pan D, et al. "Reactive" optical sensor for Hg^{2+} and its application in environmental aqueous media and biological systems [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(9): 2429-2435. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。