



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107651722 A

(43)申请公布日 2018.02.02

(21)申请号 201610602669.7

(22)申请日 2016.07.24

(71)申请人 天津师范大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道393号

(72)发明人 丁斌 占海红 武向侠

(74)专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理
事务所(普通合伙) 12214

代理人 王秀奎

(51)Int.Cl.

C02F 1/28(2006.01)

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C07F 1/10(2006.01)

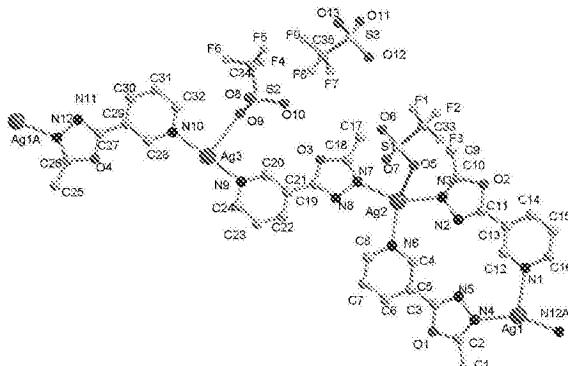
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

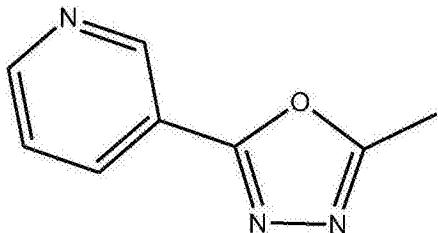
基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟
甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用

(57)摘要

本发明公开基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)
吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中
的应用,化学通式为: $\{[Ag_3(L)_4] \cdot 3CF_3SO_3\}$,L为
3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶,作为配体,按照
化学通式 $\{[Ag_3(L)_4] \cdot 3CF_3SO_3\}$ 所示的摩尔比例
称取AgCF₃SO₃和配体3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)
吡啶混合均匀后,在150—180摄氏度下反应,自
然冷却至室温20—25摄氏度后得到无色透明晶
体,即为本发明的配合物,该配合物表现出针对
多种染料的吸附性能,具有应用潜能。



1. 基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用,其特征在于,化学通式为 $\{[Ag_3(L)_4] \cdot 3CF_3SO_3\}$,L为3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶,作为配体,其结构式为



分子式	$C_{35}H_{28}Ag_3F_9N_{12}O_{13}S_3$
分子量	1415.48
晶系	triclinic
空间群	P-1
边长 a (Å)	8.6773(11)
边长 b (Å)	15.4665(19)
边长 c (Å)	18.997(2)
角度 α (°)	77.458(3)
角度 β (°)	82.510(3)
角度 γ (°)	76.521(2)
体积 V (Å³)	2411.6(5)
单胞中的分子个数	2
密度 (g·cm⁻³)	1.949

每个配合物的基本结构单元包含3个中心银原子的结构,第一中心银原子与三个氮原子形成三配位的配位构型 AgN_3 ,三个氮原子分别来自三个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中,其中一个氮原子来自吡啶环上的氮原子,两个氮原子来自5-甲基-1,3,4-噁二唑环上与甲基取代位相邻的氮原子;第二中心银原子与三个氮原子和一个氧原子形成四配位的配位构型 AgN_3O ,其中三个氮原子分别来自三个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中,一个氮原子来自吡啶环上的氮原子,两个氮原子来自5-甲基-1,3,4-噁二唑环上与甲基取代位相邻的氮原子,一个氧原子来自三氟磺酸根的氧原子;第三中心银原子与两个氮原子和一个氧原子形成三配位的配位构型 AgN_2O ,其中两个氮原子分别来自两个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中吡啶环上的氮原子,一个氧原子来自三氟磺酸根的氧原子;另有一个三氟甲磺酸分子处于游离态。

2. 根据权利要求1所述的基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用,其特征在于,配合物的键长和键角如下所示:

{[Ag ₃ (L) ₄]·3CF ₃ SO ₃ (1)}			
Ag(1)-N(4)	0.2209±0.00004 纳米	Ag(1)-N(12A)	0.2211±0.00004 纳米
Ag(1)-N(1)	0.2458±0.00004 纳米	Ag(2)-N(7)	0.2284±0.00003 纳米
Ag(2)-N(3)	0.2297±0.00004 纳米	Ag(2)-N(6)	0.2352±0.00004 纳米
Ag(2)-O(5)	0.2591±0.00004 纳米	Ag(3)-N(9)	0.2152±0.00003 纳米
Ag(3)-N(10)	0.2154±0.00003 纳米	Ag(3)-O(9)	0.2789±0.00003 纳米
N(12A)-Ag(1)-N(1)	104.13(14) 角度	N(12A)-Ag(1)-N(4)	151.96(14) 角度
N(4)-Ag(1)-N(1)	103.68(13) 角度	N(7)-Ag(2)-N(6)	109.20(13) 角度
N(7)-Ag(2)-N(3)	143.19(14) 角度	N(7)-Ag(2)-O(5)	94.06(14) 角度
N(3)-Ag(2)-N(6)	104.96(13) 角度	N(3)-Ag(2)-O(5)	77.79(1) 角度
N(6)-Ag(2)-O(5)	123.73(1) 角度	N(9)-Ag(3)-N(10)	175.45(1) 角度
N(9)-Ag(3)-O(9)	92.24(1) 角度	N(10)-Ag(3)-O(9)	90.87(1) 角度

3. 根据权利要求1所述的基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用,其特征在于,将配合物与已经带有染料的体系均匀混合,并在室温下静置至少12小时,优选12—48小时。

4. 根据权利要求1所述的基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用,其特征在于,染料为刚果红、甲基橙、柠檬黄。

5. 根据权利要求4所述的基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用,其特征在于,使用紫外分光光度计分别对配合物吸附染料前后的强度予以测定,以确定对应波长:刚果红为500nm,甲基橙为460nm,柠檬黄为428nm。

6. 根据权利要求4所述的基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用,其特征在于,针对刚果红的吸附/去除效果为0.4—0.5mol/mol,针对甲基橙的吸附/去除效果为12—12.5mg/mol,针对柠檬黄的吸附/去除效果为10—10.5mg/mol。

基于3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物在吸附染料中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成和金属有机化学技术领域,涉及3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶构筑的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物的合成,更具体的说是3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶构筑的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物的合成及其在染料分子刚果红吸附方面的应用。

背景技术

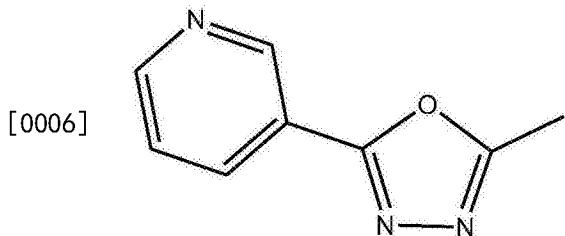
[0002] 配位化学是在无机化学基础上发展起来的一门科学,它所研究的主要对象是配位化合物(coordination compounds,简称配合物)。自十九世纪末二十世纪初年轻学者 Werner提出了现在常称之为维尔纳配位理论的学说创立配位化学以来,它始终处于无机化学研究的前沿。配位化合物是指独立存在的稳定化合物进一步结合原子或离子而形成的复杂化合物。分子材料的研究是近年最引人注目的一类前沿课题,国际上先进的美、英、德、法等国均将此研究列入各自的高技术发展规划,1995年日本也已将分子材料确定为基础科学先导研究的七项课题之一而予以重点资助。分子材料是指由分子单元组装成的三维物质,这一结构上的特点使我们有可能通过选择适当的分子及不同的组装方式来制备具有特定功能性质的宏观物质。这类配合物兼有无机化合物和有机化合物的特性,由于其组成的复杂性、金属和配体种类的多样性、配位环境的可调性,使之成为分子材料中最具有潜在应用前景的一类体系。近年国外已集此类研究为一门生物、材料、化学交叉的学科,称之为金属配合物材料化学。近年来,随着现代工业的发展,阴离子染料污染物已经成为一个越来越严重的环境问题,例如刚果红等,一直都是化学家们关注的焦点。因为这些阴离子污染物会对人体健康和环境产生严重损害,已经被美国环境保护局列为在世界范围内需要优先处理的环境污染物。由于这些阴离子染料污染物已被广泛应用于冶金,颜料制造,皮革鞣制和木材等领域,制备能够从工业废水中捕获和分离这些阴离子污染物的新型材料是非常重要的。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶构筑的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物及其合成方法,采用一价阴离子为主体,以3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶作为配体,合成以3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶为配体的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物。

[0004] 本发明的技术目的通过下述技术方案予以实现:

[0005] 3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶配体的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物(1),化学通式为: $\{[Ag_3(L)_4] \cdot 3CF_3SO_3\}$,L为3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶,作为配体,其结构式为



分子式	$C_{35}H_{28}Ag_3F_9N_{12}O_{13}S_3$
分子量	1415.48
晶系	triclinic
空间群	P-1
边长 a (Å)	8.6773(11)
边长 b (Å)	15.4665(19)
边长 c (Å)	18.997(2)
角度 α (°)	77.458(3)
角度 β (°)	82.510(3)
角度 γ (°)	76.521(2)
体积 V (Å³)	2411.6(5)
单胞中的分子个数	2
密度 (g·cm⁻³)	1.949

[0008] 配合物分子中出现了3个中心银原子的结构,配合物中配体L桥联中心的Ag(I)离子最终形成了一维链的结构,对于每个配合物的基本结构单元,第一个Ag与三个氮原子形成三配位的配位构型 AgN_3 ,三个氮原子分别来自三个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中,其中一个氮原子来自吡啶环上的氮原子,两个氮原子来自5-甲基-1,3,4-噁二唑环上与甲基取代位相邻的氮原子;第二个Ag与三个氮原子和一个氧原子形成四配位的配位构型 AgN_3O ,其中三个氮原子分别来自三个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中,一个氮原子来自吡啶环上的氮原子,两个氮原子来自5-甲基-1,3,4-噁二唑环上与甲基取代位相邻的氮原子,一个氧原子来自三氟磺酸根的氧原子;第三个Ag与两个氮原子和一个氧原子形成三配位的配位构型 AgN_2O ,其中两个氮原子分别来自两个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中吡啶环上的氮原子,一个氧原子来自三氟磺酸根的氧原子;另有一个三氟甲磺酸分子处于游离态。

[0009] 上述配合物的制备方法,按照下述步骤进行:

[0010] 按照化学通式 $\{[Ag_3(L)_4] \cdot 3CF_3SO_3\}$ 所示的摩尔比例称取 $AgCF_3SO_3$ 和配体3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶混合均匀后,在150—180摄氏度下反应,自然冷却至室温20—25摄氏度后得到无色透明晶体,即为本发明的配合物。

[0011] 在上述制备方法中,反应温度为160—170摄氏度,反应时间至少12小时,优选40—72小时。

- [0012] 在上述制备方法中,选择 AgCF_3SO_3 均匀分散在水中,配体3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶均匀分散在乙醇中,再将水和乙醇分散均匀,水和乙醇的体积为(1—1.5):2。
- [0013] 在上述制备方法中,通过机械搅拌或者超声实现均匀分散。
- [0014] 在上述制备方法中,选择在水热釜中进行反应并予以保温。
- [0015] 本发明的配合物在吸附/去除水环境中染料的应用,染料为刚果红、甲基橙、柠檬黄。
- [0016] 将本发明的配合物与已经带有染料的体系均匀混合,并在室温下静置至少12小时,优选12—48小时。
- [0017] 使用紫外分光光度计分别对配合物吸附染料前后的强度予以测定,以确定对应波长:刚果红为500nm,甲基橙为460nm,柠檬黄为428nm。
- [0018] 针对刚果红的吸附/去除效果为0.4—0.5mol/mol,针对甲基橙的吸附/去除效果为12—12.5mg/mol,针对柠檬黄的吸附/去除效果为10—10.5mg/mol。
- [0019] 本发明属于有机合成和金属有机化学技术领域,提供具有一维结构的3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶构筑的三氟甲磺酸-Ag(I)配合物及其合成方法,该配合物表现出针对多种染料的吸附性能,具有应用潜能。

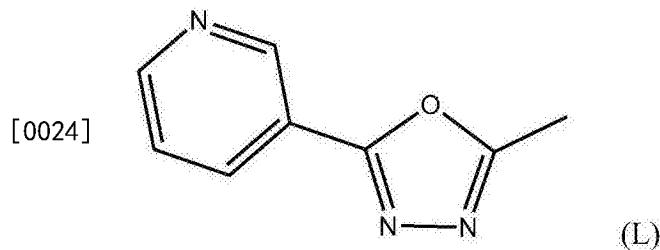
附图说明

- [0020] 图1为本发明的 $[\text{Ag}_3(\text{L})_4] \cdot 3\text{CF}_3\text{SO}_3$ 配合物(1)的分子结构示意图。
- [0021] 图2为本发明的 $[\text{Ag}_3(\text{L})_4] \cdot 3\text{CF}_3\text{SO}_3$ (1)的吸附刚果红12小时前后的紫外光谱。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。下述实施例中使用的药品: AgCF_3SO_3 、3-吡啶羧酰肼、原乙酸三乙酯、乙醇,刚果红,甲基橙,柠檬黄从百灵威试剂公司购买,级别为分析纯级别。实验操作运用Schlenk技术,溶剂经过标准流程纯化。熔点通过Boetius区截机测定。 ^1H NMR谱通过汞变量Vx300分光光度计记录,测量区间:300MHz。化学位移, δ ,参考国际标准的TMS测定。

[0023] 实施例1:制备配体3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶,结构式为



[0025] 35mmol 3-吡啶羧酰肼放入95mmol(2.7等量)原乙酸三乙酯中,回流12小时,冷却到室温后抽滤,利用15mL乙醚洗涤两次,真空干燥,得到了白色针状的配体L。制备文献:J.Org.Chem.1953,18,1368。

[0026] 实施例2:制备配合物(L)

[0027] 在进行制备时,按照化学通式进行称取三氟甲磺酸银和配体进行反应,在本实施例中选择两者为等摩尔比,以使两者充分反应。称取0.1284g(0.5mmol) AgCF_3SO_3 用5mL水溶解,称取配体L 0.081g(0.5mmol)用10mL乙醇溶解,将以上两种溶液混合,然后放到15mL的

水热釜中在160℃下保持三天(每天为24小时),缓慢降温(即自然冷却至室温20—25摄氏度)后得到无色透明晶体。

[0028] 实施例3:配合物的测定

[0029] (1)元素分析结果,实验值(%):C,29.75%;H,2.09%;N,11.99%;按照化学通式计算理论值(%):C,29.70%;H,1.99%;N,11.87%,说明配合物中元素组成基本与理论计算一致。

[0030] (2)单晶衍射

[0031] 选取大小为0.22mm×0.21mm×0.20mm的单晶用BRUKER SMART 1000X-射线单晶衍射仪,采用石墨单色器的MoK α 辐射($\lambda=0.071\text{ 073nm}$)作为衍射光源,在296(2)K温度下,以 ω - Φ 扫描方式,在 $1.102^\circ \leq \theta \leq 28.230^\circ$ 范围内,共收集18030个衍射点,其中11794个独立衍射点。晶体结构由直接法解出,非氢原子由差值Fourier合成法得到,确定和修正氢原子的方法是理论加氢,对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数对结构进行全矩阵最小二乘法修正,全部计算用SHELXS-97和SHELXL-97程序包完成。配合物的主要晶体学数据列于下表。

[0032] 配合物的单晶学数据

分子式	<chem>C35H28Ag3F9N12O13S3</chem>
分子量	1415.48
晶系	triclinic
空间群	P-1
边长 a (Å)	8.6773(11)
边长 b (Å)	15.4665(19)
边长 c (Å)	18.997(2)
角度 α (°)	77.458(3)
角度 β (°)	82.510(3)
角度 γ (°)	76.521(2)
体积 V (Å ³)	2411.6(5)
单胞中的分子个数	2
密度 (g·cm ⁻³)	1.949
吸光系数 (mm ⁻¹)	1.444
权重因子	1.016
衍射点的一致性因子 $R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.0482
衍射点的一致性因子 wR_2^a	0.0946

[0034] (3)晶体结构

[0035] 如附图1所示,配合物的晶体属于三斜晶系,空间群为P-1空间群,配合物分子中出

现了三个中心银(Ag1,Ag2,Ag3)的结构,配合物中配体L桥联中心的Ag(I)离子最终形成了一维双链的结构,对于每个配合物1的基本结构单元,第一中心银原子(Ag1)与三个氮原子形成三配位的配位构型 AgN_3 ,三个氮原子分别来自三个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中,其中一个氮原子来自配体上吡啶环(六元环)的氮原子(N1),两个氮原子来自配体上噁二唑环(五元环)上与甲基取代位相邻的氮原子(N4,N12);第二中心银原子(Ag2)与三个氮原子和一个氧原子形成四配位的配位构型 AgN_3O ,其中三个氮原子分别来自三个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中,一个氮原子来自配体上吡啶环(六元环)的氮原子(N6),两个氮原子来自配体上噁二唑环(五元环)上与甲基取代位相邻的氮原子(N3,N7),一个氧原子来自三氟磺酸根的氧原子(O5);第三中心银原子(Ag3)与两个氮原子和一个氧原子形成三配位的配位构型 AgN_2O ,其中两个氮原子分别来自两个不同配体分子3-(5-甲基-1,3,4-噁二唑)吡啶中吡啶环(六元环)上的氮原子(N9,N10),一个氧原子来自三氟磺酸根的氧原子(O9);另有一个三氟甲磺酸分子处于游离态,配合物的部分键长和键角如下表所示:

{[Ag ₃ (L) ₄]·3CF ₃ SO ₃ (1)}				
[0036]	Ag(1)-N(4)	0.2209±0.00004 纳米	Ag(1)-N(12A)	0.2211±0.00004 纳米
	Ag(1)-N(1)	0.2458±0.00004 纳米	Ag(2)-N(7)	0.2284±0.00003 纳米
	Ag(2)-N(3)	0.2297±0.00004 纳米	Ag(2)-N(6)	0.2352±0.00004 纳米
	Ag(2)-O(5)	0.2591±0.00004 纳米	Ag(3)-N(9)	0.2152±0.00003 纳米
	Ag(3)-N(10)	0.2154±0.00003 纳米	Ag(3)-O(9)	0.2789±0.00003 纳米
	N(12A)-Ag(1)-N(1)	104.13(14) 角度	N(12A)-Ag(1)-N(4)	151.96(14) 角度
	N(4)-Ag(1)-N(1)	103.68(13) 角度	N(7)-Ag(2)-N(6)	109.20(13) 角度
	N(7)-Ag(2)-N(3)	143.19(14) 角度	N(7)-Ag(2)-O(5)	94.06(14) 角度
	N(3)-Ag(2)-N(6)	104.96(13) 角度	N(3)-Ag(2)-O(5)	77.79(1) 角度
	N(6)-Ag(2)-O(5)	123.73(1) 角度	N(9)-Ag(3)-N(10)	175.45(1) 角度
	N(9)-Ag(3)-O(9)	92.24(1) 角度	N(10)-Ag(3)-O(9)	90.87(1) 角度

[0037] 实施例4:水环境中污染物的处理

[0038] (1)用作刚果红染料吸附材料

[0039] 刚果红染料分子化学名为:二苯基-4,4'-二(偶氮-2-)-1-氨基萘-4-磺酸钠,分子式为C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂,为棕红色粉末,溶于水呈黄红色,溶于醇呈橙色。用于作为酸碱指示剂,变色范围为3.5到5.2,碱态为红色,酸态为蓝紫色。

[0040] 通过紫外分光光度计,分别对配合物在水溶液中测定吸附刚果红前后的紫外吸收强度,确定对刚果红吸附效果。取制备的配合物1(0.1mmol)放置在刚果红(0.01mol·L⁻¹,0.1mmol)的水溶液(10mL)中。摇晃相应的混合物并放在室温20—25摄氏度下12小时,吸附过程由紫外可见光谱测试,刚果红在500nm分别具有明显的吸收,在不同的时间间隔范围内,用移液器吸取0.1mL的溶液,用去离子水稀释到2mL后测量相应溶液的紫外可见峰强度。对于未吸附的的阴离子污染物的浓度可以通过以下公式计算:

$$[0041] D = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

[0042] 其中D是配合物1对于刚果红的吸附率,C₀,A₀和C₁,A₁分别是吸附之前和吸附之后刚果红在水溶液中浓度以及吸光度。配合物1对水溶液中的刚果红染料具有好的吸附/移除效果,吸附过程中水溶液的颜色从澄清亮红色变为几乎无色,表明了刚果红染料已经被有效吸附到本发明的配合物中,吸附率为0.41mol/mol(for Congo Red),如附图2所示。多次测试平均可达0.4—0.5mol/mol。

[0043] (2)用作针对甲基橙染料的吸附材料

[0044] 通过紫外分光光度计,分别对配合物在水溶液中测定吸附甲基橙前后的紫外吸收强度,确定对甲基橙的吸附效果。取制备的配合物1(0.1mmol)放置在甲基橙(0.01mol·L⁻¹,0.1mmol)的水溶液(10mL)中。摇晃相应的混合物并放在室温20—25摄氏度下48小时,吸附过程由紫外可见光谱测试,甲基橙在460nm分别具有明显的吸收,在不同的时间间隔范围内,用移液器吸取0.1mL的溶液,用去离子水稀释到2mL后测量相应溶液的紫外可见峰强度。对于未吸附的阴离子污染物的浓度可以通过以下公式计算:

$$[0045] D = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

[0046] 其中D是配合物1对于甲基橙的吸附率,C₀,A₀和C₁,A₁分别是吸附之前和吸附之后甲基橙在水溶液中浓度以及吸光度。配合物1对水溶液中的甲基橙染料具有吸附/移除效果,吸附率为12.36mg/mol,多次测试平均可达12—12.5mg/mol。

[0047] (3)用作针对柠檬黄染料的吸附材料

[0048] 通过紫外分光光度计,分别对配合物在水溶液中测定吸附柠檬黄前后的紫外吸收强度,确定对柠檬黄的吸附效果。取制备的配合物1(0.1mmol)放置在柠檬黄(0.01mol·L⁻¹,0.1mmol)的水溶液(10mL)中。摇晃相应的混合物并放在室温20—25摄氏度下48小时,吸附过程由紫外可见光谱测试,柠檬黄在428nm分别具有明显的吸收,在不同的时间间隔范围内,用移液器吸取0.1mL的溶液,用去离子水稀释到2mL后测量相应溶液的紫外可见峰强度。对于未吸附的的阴离子污染物的浓度可以通过以下公式计算:

$$[0049] D = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

[0050] 其中D是配合物1对于柠檬黄的吸附率,C₀,A₀和C₁,A₁分别是吸附之前和吸附之后柠檬黄在水溶液中浓度以及吸光度。配合物1对水溶液中的柠檬黄染料具有吸附/移除效果,吸附率为10.35mg/mol,多次测试平均可达10—10.5mg/mol。

[0051] 关于资助研究或开发的声明:本发明是在天津市应用基础与前沿技术研究计划天津市自然科学基金项目(Grant no.14JCQNJC05900)以及国家自然科学基金项目(Grant No.21301128)的资助下进行的。

[0052] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

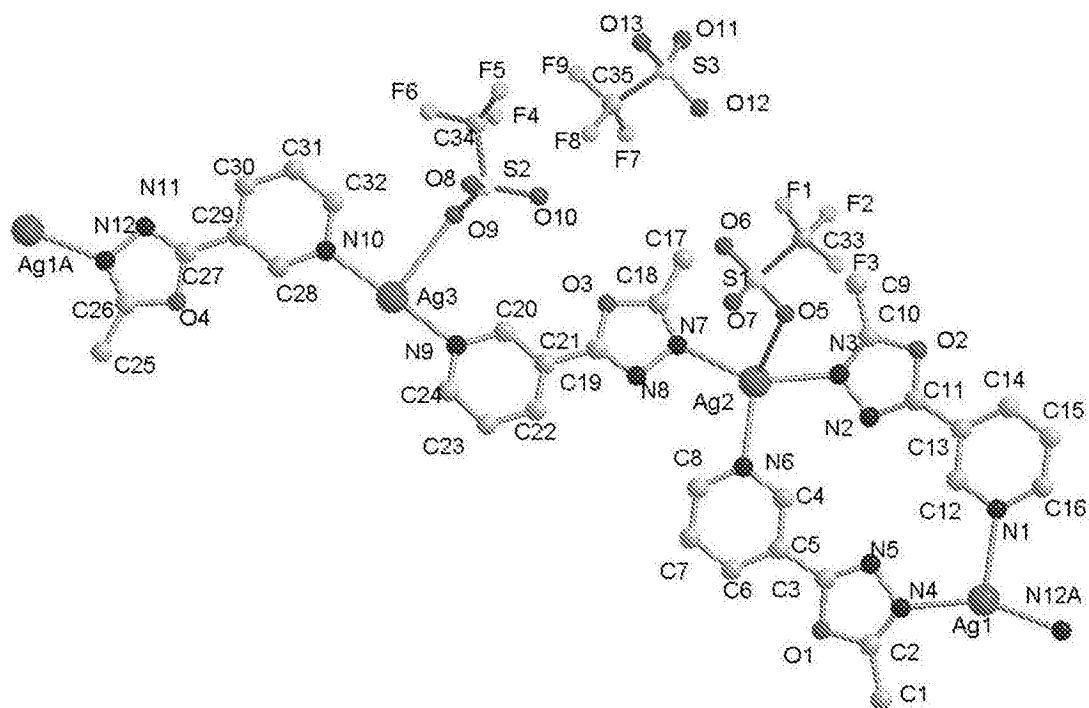


图1

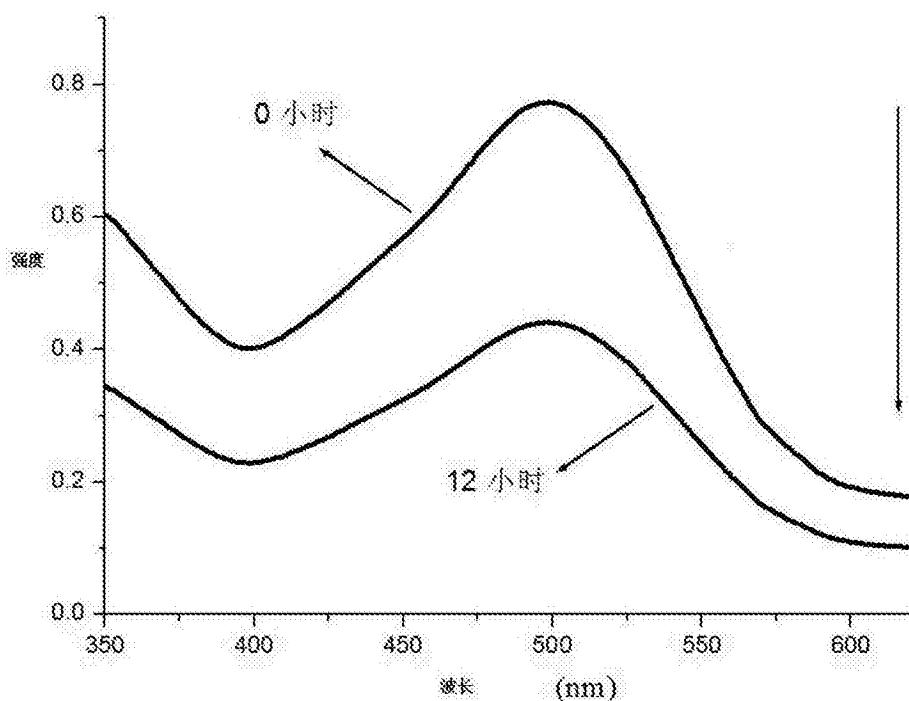


图2