

在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中 水杨酸酯水解反应动力学研究

隋 华** 李干佐* 杨 博

(山东大学教育部胶体和界面化学开放实验室 济南 250100)

摘要 应用 UV-vis 法, 在不同温度条件下, 对水杨酸酯(丁酯、苯酯)在 CTAB 溶液中的水解反应进行跟踪, 测定了不同浓度的表面活性剂存在下的反应速率常数, 得出 CTAB 对其反应是禁阻作用. 通过温度对其反应速率影响, 计算它们的反应活化能. 并用 ^1H NMR 方法, 确定了反应物在 CTAB 胶束中的增溶位置, 对禁阻的机理进行了探讨.

关键词 胶束, 水杨酸丁酯, 水杨酸苯酯, 水解反应动力学, ^1H NMR

Kinetic Studies on the Hydrolysis of Salicylates in CTAB Surfactant Solution

SUI Hua LI Gan - Zuo* YANG Bo

(Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of State Education Ministry, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The hydrolysis kinetics of two salicylates (*n*-butyl salicylate, phenyl salicylate) are studied in CTAB surfactant solution by using UV-vis spectroscopy. The rate constants, activation energies and frequency factors are also obtained.

The solubilization positions of salicylate in CTAB micelle are determined by using ^1H NMR. The examined results indicate that *n*-butyl salicylate is solubilized predominantly in the palisade layer and the micellar interior core, but phenyl salicylate solubilization is localized in the palisade layer and adsorbed at micelle water 'interface'. For phenyl salicylate molecules, most of which solubilized in the interface, there are more chances for them to be attacked by OH^- , so the reaction is faster than the former.

The mechanisms for the forbidden hydrolyses of salicylates in aqueous CTAB and micelle are also discussed.

Keywords micelle, butyl salicylate, phenyl salicylate, hydrolysis kinetic, ^1H NMR.

1959年 Dgnstee 等人提出胶束催化后, 引起人们广泛的兴趣. 1975年 Fendler^[1]和 1991年 Gratzal^[2]对胶束和微复相催化的类型、特点和机理作了全面介绍. 表面活性剂是两亲性分子, 它们在水中或在有机溶剂体系中, 能形成各种各样的有序分子组合体, 包括胶束、微乳液、溶致液晶、囊泡等. 这些组合体能增溶反应物质(底物), 并作为反应的微环境, 强烈

影响底物的反应途径、机理、速率和产率, 目前已广泛用于各个领域, 如酯的水解^[3~7]; 聚合反应^[8~10]; 不对称有机物的合成^[11,12]; 超细粒子的制备^[13,14]等. 本文研究 CTAB 溶液浓度对水杨酸酯水解反应影响, 测定它们反应的活化能, 通过 ^1H NMR 测定底物的增溶位置, 从理论上探讨 CTAB 溶液起禁阻作用的机理.

* E-mail: Coliw@sdu.edu.cn. ** 现在山东大学环境工程系

收稿日期: 1999-01-18, 修回日期: 1999-04-30, 定稿日期: 1999-07-08, 国家自然科学基金(2937110)资助项目

(Received January, 18, 1999. Revised April, 30, 1999. Accepted July, 8, 1999)

1 原理和方法

1.1 表观一级反应

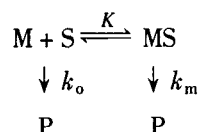
水杨酸酯水解反应为二级反应, $dc/dt = k_2 c_{\text{碱}} \cdot c_{\text{酯}}$. 在碱过量的情况下, 可用表观一级反应处理, 其反应速率常数为:

$$k'_1 = k_2 \cdot c_{\text{碱}} \quad (1)$$

则 $dc/dt = k'_1 c_{\text{酯}}$ 式中 k_2 为二级反应速率常数, k'_1 为表观一级反应速率常数, $c_{\text{酯}}$ 为水杨酸酯浓度. 我们假定, 在 CTAB 胶束存在下, 水杨酸酯水解反应仍为二级反应, 在碱过量的条件下, 作表观一级反应处理.

1.2 胶束催化和禁阻的表达

在胶束催化中, 要考虑反应物和胶束之间的结合, 反应速率遵守 Michaelis - Menten 方程



式中, M 为胶束, S 为底物, MS 为胶束 - 底物复合物, P 为反应产物, k_o 和 k_m 分别为体相和胶束相的速率常数, K 为平衡常数.

在胶束溶液中, 实验观测以产物 P 生成的总速率常数 k_p 为:

$$k_p = k_o f_o + k_m f_m \quad (2)$$

式中, f_o 和 f_m 分别为未复合和复合底物分数.

由上式可见, 在胶束溶液中, 反应速率的增加和降低, 取决于反应物在胶束相中和在体相中的反应速率, 以及反应物在二相中的分配. 一般以无表面活性剂时的反应速率常数 k_o 为标准, 与表面活性剂溶液中的反应总速率常数 k_p 相比较, 若 $k_p/k_o > 1$, 起催化作用, $k_p/k_o < 1$, 则起禁阻作用.

2 实验部分

2.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 分析纯产品, 山东省济宁化工研究所产品, 用无水乙醇和丙酮(均为 A.R. 级)混合溶液重结晶两次, 于 50℃ 下真空干燥而得.

水杨酸丁酯, 分析纯, 上海试剂厂; 水杨酸苯酯, 分析纯, 天津化学试剂厂; 二氧六环, 分析纯, 上海化学试剂厂; 水, 二次蒸馏水.

2.2 溶液配制

(1) 于 50mL 容量瓶中, 配制各种浓度的 CTAB 溶液, 要求溶液中 NaOH 浓度为 $9.509 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

(2) 用二氧六环配制 $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水杨酸丁酯、水杨酸苯酯溶液, 作为反应底物.

2.3 催化动力学研究

用 UV - 365 双光束紫外可见分光光度计(日本岛津产品), 固定水杨酸丁酯和苯酯溶液的特征吸收波长, 分别为 297.1nm 和 296.2nm, 然后对它们的水解反应过程进行跟踪, 在石英比色皿中加入 3mL CTAB 溶液, 恒温 5min, 注入 20μL 底物溶液, 即水杨酸酯在 CTAB 溶液中浓度为 $6.67 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 搅拌混合均匀, 开始记录反应物在不同时刻的吸光度值 A_t , 直到吸光值恒定为止, 此时吸光值为 A_{∞} . 由于 NaOH 浓度比底物约大 14.2 倍, 为此本试验的水解反应可视为表观一级反应 $\ln(A_{\infty} - A_t)$ 与时间 t 是线性关系, 由计算机处理求得其的斜率, 并计算出表观一级反应速率常数 k'_1 . 再代入式(1), 可求得水解二级速率常数 k_2 .

2.4 底物增溶位置的测定

用重水配制一系列增溶了不同量的底物的 CTAB 胶束溶液, 用 FX - 90Q 傅立叶变换核磁共振仪(日本 JEOL 公司制造), 用 8K 数据点测定, 测量精度为 4.8×10^{-9} , 通过 CTAB 胶束和增溶酯后胶束的两个试样的 ^1H NMR 谱图, 可得到各种氢相应的化学位移变化值为 $\Delta\delta_{\text{H}}$.

3 结果与讨论

3.1 底物在胶束中增溶位置^[15-17]

当表面活性剂浓度超过 cmc 时 ($1.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 胶束形成, 并能提供极性环境中的非极性反应场所, 对水杨酸酯具有增溶作用, 用 ^1H NMR 来确定底物在胶束中的增溶位置, 首先测定 $6 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 浓度的 CTAB 胶束溶液中, 表面活性剂分子的氮甲基 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 长链亚甲基 $(\text{CH}_2)_n$ 和末端甲基 CH_3 的化学位移; 然后在胶束溶液中增溶水杨酸酯达到饱和, 再测定表面活性剂分子的三种甲基的化学位移. 图 1 是其中一张 ^1H NMR 谱图, 从上述二次化学位移值, 可以计算加入酯的各种甲基化学位移的 $\Delta\delta_{\text{H}}$ 值.

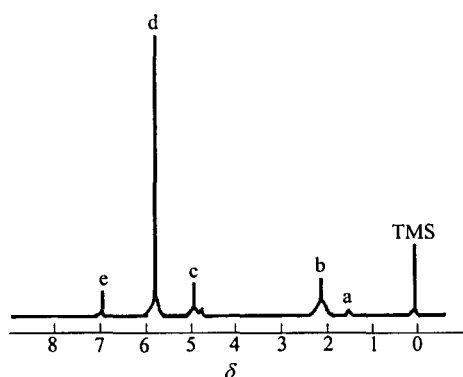


图1 在CTAB胶束中增溶水杨酸苯酯的 ^1H NMR谱
a- CH_3 ; b- $(\text{CH}_2)_n$; c- $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; d- D_2O

在芳环上有六个 π 电子,可以在碳环平面内的回路上自由运动,当外磁场和芳环平面垂直时,若它磁矩的方向与外磁场相反,在环的上下方为屏蔽区,在其他方向为去屏蔽区^[18].为此它能使该环的上下方周围其他分子位移向高场移动, $\Delta\delta_{\text{H}}$ 值的大小决定该基团与苯环的距离^[19],由此可判断芳烃分子增溶位置.从表1数据可分析,水杨酸丁酯增溶在CTAB胶束栅栏层中,其芳环平面与栅栏层中CTAB

分子烃链是平行的,而 $\Delta\delta_{(\text{CH}_2)_n}$ 的变化值为最大(0.076),这反映了水杨酸丁酯主要增溶在CTAB分子的长链亚甲基区域.水杨酸苯酯分子含有两个苯环,由于 $\Delta\delta_{\text{N}(\text{CH}_3)_3} = 0.071$ 和 $\Delta\delta_{(\text{CH}_2)_n} = 0.078$,两个值都较大,说明该分子的两个苯环平面都与栅栏层中CTAB分子的烃链平行,一个苯环处在长链亚甲基区域,另一个苯环处于极性头附近,这也反映出水杨酸苯酯分子主要增溶在CTAB分子的极性头和长链亚甲基区域.

表1 增溶物的不同甲基的 $\Delta\delta_{\text{H}}$ 值

$\Delta\delta$ 值	$\Delta\delta_{\text{N}(\text{CH}_3)_3}$	$\Delta\delta_{(\text{CH}_2)_n}$	$\Delta\delta_{\text{CH}_3}$
水杨酸丁酯	0.024	0.076	0.046
水杨酸苯酯	0.071	0.078	0.049

3.2 水杨酸酯水解反应速率常数

在40℃, 50℃和60℃时,水杨酸丁酯和水杨酸苯酯在不同浓度CTAB溶液中,测定其水解反应吸光度和时间的变化,然后计算反应速率常数分别列于表2和表3,表中数据皆从三次实验平均值得到的.

表2 不同温度和不同CTAB浓度溶液中水杨酸丁酯水解反应的速率常数

$c_{\text{CTAB}}/$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	40℃		50℃		60℃	
	$k_1 \times 10^4/$	$k_2 \times 10^2/$	$k_1 \times 10^4/$	$k_2 \times 10^2/$	$k_1 \times 10^4/$	$k_2 \times 10^2/$
	s^{-1}	($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	s^{-1}	($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	s^{-1}	($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0	2.210	1.050	5.10	5.39	11.25	11.83
4×10^{-4}	0.840	0.883	2.09	2.20	4.93	5.18
8×10^{-4}	0.509	0.535	1.38	1.46	3.55	3.73
1×10^{-3}	0.364	0.382	0.98	1.03	2.48	2.61
4×10^{-3}	0.266	0.280	0.84	0.88	2.09	2.20
6×10^{-3}	0.119	0.125	0.71	0.74	1.77	1.86
4×10^{-2}	0.098	0.103	0.57	0.60	1.40	1.47

表3 不同温度和不同CTAB浓度溶液中水杨酸苯酯水解反应的速率常数

$c_{\text{CTAB}}/$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	40℃		50℃		60℃	
	$k_1 \times 10^4/$	$k_2 \times 10^2/$	$k_1 \times 10^4/$	$k_2 \times 10^2/$	$k_1 \times 10^4/$	$k_2 \times 10^2/$
	s^{-1}	($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	s^{-1}	($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	s^{-1}	($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0	13.80	14.50	29.00	30.70	52.3	55.1
4×10^{-4}	4.49	4.73	10.40	10.90	23.6	25.0
1×10^{-3}	3.62	3.84	8.35	8.79	18.4	19.3
2×10^{-3}	3.31	3.48	7.68	8.08	16.9	17.8
6×10^{-3}	3.14	3.33	7.65	8.04	16.8	17.7
8×10^{-3}	2.98	3.13	7.15	7.52	15.7	16.5
4×10^{-2}	2.64	2.78	5.94	6.25	12.7	13.4

3.2.1 水杨酸苯酯水解速率常数与水杨酸丁酯水解速率常数比较 从表 2,3 可知,当 CTAB 浓度为零时,即在水溶液中 k'_1 和 k_2 值,水杨酸苯酯大于水杨酸丁酯,其解释如下:

当 NaOH 分子的 OH^- 进攻水杨酸酯的羰基碳时, $\text{C}=\text{O}$ 由 sp^2 变成 sp^3 杂化,双键打开,按 BAC2 (碱催化酰氧键断裂双分子) 历程, OH^- 上去,酚氧基离去. 分子内张力得到释放,而苯酯分子比丁酯分子伸展更充分,因此前者更易受到 OH^- 的攻击. 另外,

从两种酯的增溶位置,苯酯增溶在界面层多于丁酯,易受到 OH^- 的攻击,为此苯酯的 k'_1 和 k_2 值高于丁酯.

3.2.2 CTAB 浓度对水解反应的影响 从表 2,3 列出反应速率常数,以及图 2,3 中 k_2 和 CTAB 浓度曲线看出,开始水杨酸酯的水解反应随着 CTAB 浓度的增加先是迅速下降,然后到一定浓度后趋于平台,严格地说,稍稍下降.

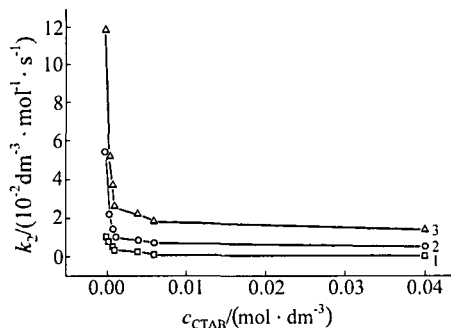


图 2 水杨酸丁酯在不同温度下的 $k_2 - c$ 曲线
1—40℃, 2—50℃, 3—60℃

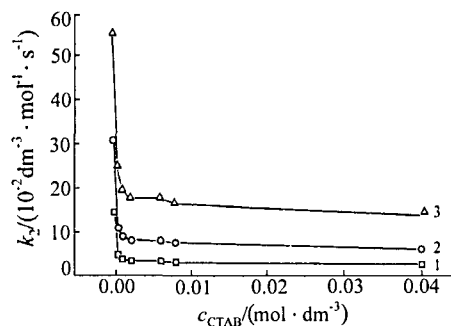
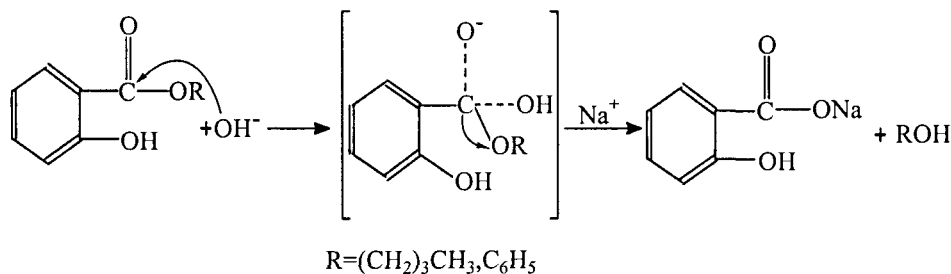


图 3 水杨酸苯酯在不同温度下的 $k_2 - c$ 曲线
1—40℃, 2—50℃, 3—60℃



众所周知,水杨酸酯的水解反应历程(BAC2)是分两步进行的:

- (1) 亲核试剂 OH^- 进攻羰基碳原子;
- (2) OH^- 上, 酚氧基离去, 其反应历程 (见上式).

由此,水解反应速率与亲核试剂 OH^- 进攻羰基碳原子的难易程度和碰撞几率有关. CTAB 在 $9.509 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液中,我们测定其 cmc 为 $5.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,从图 2,3 中看出,曲线的拐点就在其 cmc 附近. 酯水解需要 OH^- 攻击,当活性剂浓度在 cmc 以下,由于其解离得到 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+ \cdot (\text{CH}_3)_3$ 阳离子,对 OH^- 有吸引作用,则不利于水解反应进行,为此反应速率随 CTAB 浓度增加而明显下降;当 CTAB 浓度达到或超过 cmc 时,这些反应的 $k_p/k_o < 1$. (k_o 为无表面活性剂时的反应速率常数,

k_p 为胶束溶液总的反应速率常数). CTAB 胶束对水解反应起到禁阻作用,主要有两个原因:一是 o/w 胶束,CTAB 分子的极性基团 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 处于界面上,它对 OH^- 有吸引作用,影响其对酯基 COOR 上碳的攻击.二是由 ^1H NMR 研究结果表明,一部分酯增溶在胶束的界面,另一部分增溶在胶束的栅栏层和胶核,这样能进行水解反应酯的浓度减少,降低了反应速率.另外从酯分子在界面上增溶形态分析,与酯基连接的苯基往往在其外侧,也阻止 OH^- 对酯基的攻击.

至于水杨酸酯在纯水的反应速率要比胶束中的高,其原因是在水中的酯基受到来自各个方向的 OH^- 进攻,而增溶在界面层上反应物的酯基只能受到某一方向 OH^- 进攻,为此在水中有利于酯的水解.当 CTAB 浓度超过 cmc 时,再加 CTAB,则增加胶

束个数.由于酯的浓度固定,为此,每个胶束增溶酯的浓度降低,为此其反应速率也降低.

3.3 对表观活化能的影响

根据 Arrhenius 公式

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \ln k = \ln A - E_a/RT$$

式中 k 为反应速率常数, E_a 为水杨酸酯水解反应的表观活化能, A 为该反应的指前因子.由表 1,2 中 40℃, 50℃ 和 60℃ 时的 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图所得直线的斜率和截距,用计算机计算出相应条件下的活化能 E_a 和指前因子 A ,其结果列于表 4,5.

表 4 不同 CTAB 浓度溶液中水杨酸丁酯水解反应的活化能 E_a

$c_{CTAB}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0	4.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
$E_a/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$	70.3	76.6	83.9	83.2	82.0	81.4	80.1
$A \times 10^{-8}/\text{s}^{-1}$	11.9	5.10	0.51	0.28	0.15	8.32	5.12

表 5 不同浓度 CTAB 胶束溶液中水杨酸苯酯水解反应的活化能 E_a

$c_{CTAB}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	8.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
$E_a/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$	62.3	70.6	70.3	70.6	70.1	70.4	68.2
$A \times 10^{-8}/\text{s}^{-1}$	34.5	2.72	1.95	2.01	1.66	1.73	8.35

由表 4,5 中表观活化能 E_a 的数据可归纳为:

(1) 在 CTAB 溶液中酯水解的表观活化能 E_a 比无 CTAB 溶液时的水解表观活化能 E_a 明显增大,这表明 CTAB 溶液对水杨酸酯水解反应有明显的禁阻作用.

(2) 由于两种酯在胶束中增溶位置的差别,则水杨酸丁酯水解的表观活化能大于水杨酸苯酯,为此在相同温度条件下,前者反应速率小于后者.

(3) CTAB 浓度达到 cmc 值后,由于水杨酸酯浓度一定($6.67 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),随着 CTAB 浓度增加,胶束个数增加,每个胶束中增溶酯分子个数的降低,这不利于水解反应进行;另外酯分子增溶于胶束界面的比例增加,则有利于水解反应进行.这两个相反因素的作用,使得在 cmc 后,其反应活化能 E_a 变化不大.当 CTAB 浓度达到 $4.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,后者因素起主导作用,所以其活化能都降低,有利反应的进行.

3.4 对指前因子的影响

对于指前因子,从表 4,5 看出,在未加表面活性剂,酯与 OH^- 之间进行自由碰撞,其碰撞因子数值较大.当加入 CTAB 后, A 值降低,由于 CTAB 在水中解离带正电, OH^- 有静电引力作用,必然使两种反应质点的碰撞频率降低,故 A 值变小. CTAB 浓度超过 cmc 值后,胶束形成对酯进行增溶,又使两种质点碰撞频率进一步降低, A 值处于低值.当 CTAB 浓度再增加时(表 4,5 后 2 项),胶束个数增加,又有利酯与 OH^- 之间碰撞,故 A 值又有提高.另外,在胶束中的丁酯和苯酯反应的 A 值相比,前者的值小于后者.

这可以从它们的增溶位置去解释,即丁酯较多增溶在胶束的栅栏层中,而苯酯较多增溶在胶束界面上,为此前者碰撞因子的值减少.

综上所述,得出以下结论:

(1) 从测定水解速率常数和反应活化能,均得出 CTAB 溶液对水杨酸酯水解反应有明显的禁阻作用.

(2) ^1H NMR 研究结果可知,水杨酸丁酯主要增溶在胶束栅栏层和胶核中;水杨酸苯酯主要分布在胶束界面和栅栏层.

(3) CTAB 浓度小于 cmc 时,由于其阳离子对 OH^- 有吸引作用,故对酯的水解速率影响大;当其浓度大于 cmc 时,两种酯受到增溶,对其水解速率影响更大.

(4) 指前因子 A 受到溶液中表面活性剂浓度和两种酯在胶束中增溶位置的影响.

References

- 1 J. H. Fendler, E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular System". Academic Press, New York, 1975, p. 104.
- 2 M. Gratzel, K. Kalyanasundaram, "Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems", Marcel Dekker Inc., New York, 1991, p. 64.
- 3 B. K. Mishra, B. S. Valaulikar, J. T. Kunjappu, C. Manohar, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, 127, 373.
- 4 Zeng Xian - Cheng, Li Qi - Lin, Li Gan - Zuo, Huang Qi - Zhong *Chem. J. Chin. Univ.*, 1995, 16, 937; 1995, 16, 1605 (in Chinese).
- 5 Zeng Xian - Cheng, Li Qi - Lin, Li Gan - Zuo, Huang Qi - Zhong, *J. Dispersion Sci. Tech.*, 1996, 17, 101.

- 6 Li Gan - Zuo, Xia Rui, Zeng Xian - Cheng, Liu Qing - Hua, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **1992**, 13, 201.
- 7 Hao Jing - Cheng, Li Gan - Zuo, Xia Rui, Wang Han - Qing, *Acta Chimica Sinica*, **1997**, 55, 761 (in Chinese).
- 8 Li Gan - Zuo, Xia Rui, Hao Jing - Cheng, Wang Han - Qing, *Chin. Sci. Bull.*, **1995**, 40(9), 799 (in Chinese).
- 9 W. R. P. Rai, M. Sasthav, H. M. Cheung, *Polymer*, **1995**, 36 (13), 2637.
- 10 Hao Jing - Cheng, Li Gan - Zuo, Wang Han - Qing, *Polymer*, **1996**, 37 (14), 3117.
- 11 Hui Yong - Zheng, *J. Org. Chem.*, **1982**, 4, 292.
- 12 Zhang Yong - Ming, *Synth. Commun.*, **1993**, 23, 329.
- 13 Ma Hou - Yi, Li Gan - Zuo, Sheng Tai - Cheng, Wang Xiu - Wen, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **1992**, 3(6), 647.
- 14 Guo Rong, Yan Peng - Quan, Liu Zheng - Ming, Shen Ming, Zhu Xia - Shi, *Acta Chimica Sinica*, **1994**, 52, 729 (in Chinese).
- 15 Zhao Guo - Xi, "Physical Chemistry of Surfactant" (Revised edition), Beijing University Press, Beijing, **1991**, p. 214 (in Chinese).
- 16 Sui Wei - Ping, Li Gan - Zuo, Xu Gui - Ying, Hao Shu - Xuan, Sui Hua, *Chin. J. Chem. Phys.*, **1997**, 10(4), 371 (in Chinese).
- 17 Zhang Yuan - Qing, Zeng Xian - Cheng, Li Gan - Zuo, Cheng Si - Qing, Chen Zi - Min, Tian An - Min, *Acta Physico - Chimica Sinica*, **1997**, 13(11), 1024 (in Chinese).
- 18 Yan Bao - Zhen, "Application of NMR for Analysis Chemistry", Chemical Industry Press, Beijing, **1995**, p. 72 (in Chinese).
- 19 G. J. T. Tiddy, P. R. Rep, *Nud. Magn. Reson.*, **1977**, 6, 207.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)