



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105348316 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510755290. 5

(22) 申请日 2015. 11. 09

(71) 申请人 衡阳师范学院

地址 421002 湖南省衡阳市珠晖区衡花路
16 号

(72) 发明人 邝代治 蒋伍玖 朱小明 庾江喜
张复兴 谭宇星 冯泳兰

(51) Int. Cl.

C07F 7/22(2006. 01)

A01N 55/04(2006. 01)

A01P 21/00(2006. 01)

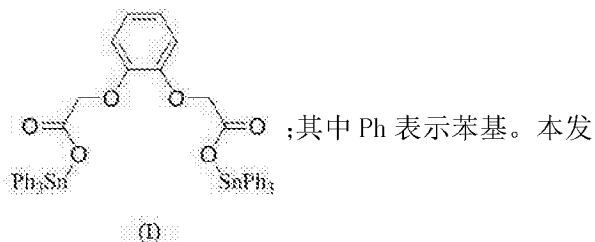
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯及其制备方法和应用

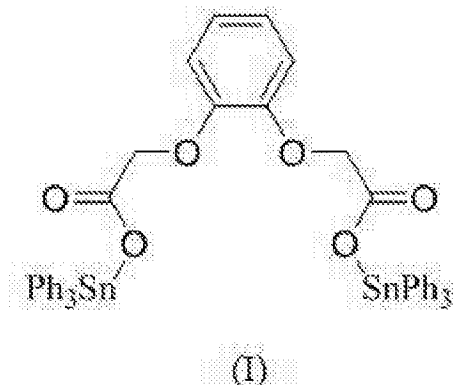
(57) 摘要

本发明公开的一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯, 为如下结构式(I)的配合物:



明还公开了该配合物的制备方法和在生物除草活性中的应用。

1. 一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯, 为如下结构式 (I) 的化合物:



其中 Ph 表示苯基。

2. 如权利要求 1 所述的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯, 其红外数据:

IR(KBr, cm^{-1}): 2956.8(s), 2854.6(w), 1770.6(s), 1508.3(vs), 1213.2(s), 758.0(m), 601.7(w), 532.3(w), 418.5(w)。

3. 如权利要求 1 所述的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯, 其核磁数据:

^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.85(m, 4H, Ph-H), 7.25 ~ 7.66 (m, 30H, Ph-H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz), δ (ppm): 174.93 ($-\text{COO}$), 114.61 ~ 154.63 (Ph-C), 66.29 ($-\text{OCH}_2-$)。

4. 权利要求 1 所述的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备方法, 是在有氮气保护的反应容器中按顺序依次加入邻苯二氧乙酸、三苯基氢氧化锡及反应溶剂, 在搅拌回流下反应 8 ~ 25h; 冷却, 过滤, 在压力 0.004 ~ 0.011MPa, 温度 28 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 用旋转蒸发仪蒸干滤液, 得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品, 用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶, 在 14 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 控制溶剂挥发结晶, 得白色固体, 即为三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述邻苯二氧乙酸与三苯基氢氧化锡的物质的量比为 1:2 ~ 1:2.3。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述反应溶剂的用量为每毫摩尔邻苯二氧乙酸加 10 ~ 25 毫升。

7. 如权利要求 4 或 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述反应溶剂为无水甲醇或无水乙醇或无水苯。

8. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述二氯甲烷-甲醇混合溶剂中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:3 ~ 1:15。

9. 权利要求 1 或 4 所述三苯基锡邻苯二氧乙酸酯在植物生长调节中的应用。

10. 权利要求 9 所述的应用, 其中所述植株为马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜或苜蓿。

一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯及其制备方法,以及该三苯基锡邻苯二氧乙酸酯在植物生长调节中的应用。

背景技术

[0002] 在农业除草,长期、大量使用一种除草剂或其组合剂,杂草会产生抗药性,因此,除草剂需要不断发明创新。人们为了寻找高活性、高选择性以及环境相容性好的除草化合物,卓有成效的途径之一是利用具有活性的化合物为先导开发新药物。众所周知,自从发现 2,4-二氯苯氧乙酸具有高效、高选择性的除草和生物调节作用后,苯氧羧酸类除草剂由于结构简单、活性高、成本低,一直是产量最大、使用面积最广的一类除草剂。

[0003] 苯氧乙酸不仅应用广泛,而且结构特殊,与一般的苯甲酸、脂肪酸不同,它带有刚性苯环、柔性的烷氧基和强配位的羧基,具有与金属灵活多变的配位方式和空间构型多变形形成不同结构的有机金属配合物的特点,可构筑具有新颖结构和特殊性能的新化合物。

[0004] 有机锡及其衍生物不仅具有良好的生物活性,被用作杀虫、杀菌和抗癌药物,以及防污涂料、木材防腐等。一些有机锡化合物,还具有优于或者相当于 2,4-二氯苯氧乙酸的除草活性。它们低植物毒性、一般对非目标组织的毒性低,环境中在光、热和生物作用下,能容易较快地转变成毒性较小的化合物,最后降解成无毒的二氧化锡残渣,作为除草剂兼有杀虫、杀菌多种作用,显示出良好的开发价值。因此,以苯氧乙酸和有机锡化合物为前体,通过羧基与锡的成键作用形成有机锡苯氧乙酸酯,或通过羰基与锡的配位形成配合物,把两类具有除草活性的化合物合为一体,寻求药效较佳、选择性更好、使用安全的除草剂新品种,具有重要意义。

[0005] 文献(无机化学学报, 2006, 22: 656-660)报道,二烷基锡萘氧乙酸酯的合成方法。

[0006] 文献(有机化学, 2006, 11: 1571-1575)报道,一系列新型含芳氧乙酸酯基三唑酮类化合物,这一系列化合物的除草活性测试结果表明,苯环上不同的取代基对除草活性有明显的影响。

[0007] 文献(化学学报, 1995, 53: 1034-1040)报道,混合三烷基锡衍生物甲基二环己基锡(取代)苯氧乙酸酯的合成方法和生物活性,研究表明,这些化合物除了有很好的杀螨活性,还有一定的杀菌、除草和植物激素作用。

[0008] 文献(无机化学学报, 2010, 26: 1507-1510)报道,三正丁基锡 2,4-二氯苯氧乙酸酯的合成方法以及其结构。

[0009] 文献(化学研究与应用, 2010, 22: 926-929)报道,含硅二烷基锡苯氧乙酸配合物的合成方法。

[0010] 文献(有机化学, 1991, 11: 82-87)报道,三环己基锡芳氧乙酸盐的合成方法以及杀螨和对植物生长调节剂的作用。

[0011] 文献(Journal of Organometallic Chemistry, 2014, 758: 19-24)报道,二正

丁基锡间苯二氧乙酸酯的合成方法。

[0012] 文献(高等学校化学学报, 1991, 12: 1186-1189)报道,三丁基锡羟氧乙酸盐的合成和除草活性,并且该类化合物的除草活性优于或接近除草剂 2,4-二氯苯氧乙酸。

[0013] 文献(化学学报, 1995, 53: 721-728)报道,混合三丁基锡羧酸酯对燕麦、稗草、马唐、油菜、苜蓿、苋菜等试验材料的除草活性,部分化合物具有较好的抑制效果。

[0014] 中国专利 CN 1097546 A 公开的混合三烷基锡衍生物农药具有很强的杀菌、杀虫、杀螨及除草等两种以上的生物活性。

[0015] 美国专利 US 3723089 公开了一种有机锡化合物对芥菜、藜、马唐、玉米、小麦、棉、豌豆等植株的植物生长调节作用。

[0016] 美国专利 US 4260552 公开了一系列多取代有机锡化合物对藜、曼陀罗、牵牛花、马唐、谷莠子以及稗草等植株的除草活性,大多数化合物对被测植株的生长抑制率达 100%。

[0017] 基于三烷基锡芳氧乙酸酯类化合物是经实验证明对植物具有生长调节作用的物质,本发明选择三苯基氢氧化锡的有机锡,邻苯二氧乙酸为配体,在一定条件下反应,合成得到了对马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿的生长调节作用较强的化合物,为开发新的植物生长调节剂提供了新的途径。

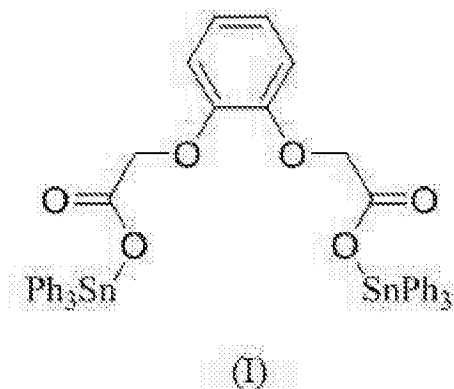
发明内容

[0018] 本发明的第一目的是提供了一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。

[0019] 本发明的第二目的是提供上述三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备方法。

[0020] 本发明的第三目的是提供上述三苯基锡邻苯二氧乙酸酯在植物生长调节剂中的应用。

[0021] 作为本发明第一方面的一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯,为如下结构式(I)的化合物:



其中 Ph 表示苯基。

[0022] 本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯经元素分析、红外光谱分析及核磁共振谱结构分析,结果如下:

元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0023] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s),2854.6(w),1770.6(s),1508.3(vs),1213.2(s),758.0(m),601.7(w),532.3(w),418.5(w)。

[0024] 1H NMR($CDCl_3$, 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-OCH_2-$),6.85(m, 4H, Ph-H),7.25 ~ 7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0025] ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz), δ (ppm) :174.93 (-COO), 114.61 ~ 154.63 (Ph-C), 66.29 (-OCH₂-)。

[0026] 作为本发明第二方面的一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备方法,是在有氮气保护的反应容器中按顺序依次加入邻苯二氧乙酸、三苯基氢氧化锡及反应溶剂,在搅拌回流下反应 8 ~ 25h;冷却,过滤,在压力 0.004 ~ 0.011MPa,温度 28 ~ 50°C条件下,用旋转蒸发仪蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,在 14 ~ 35°C条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。

[0027] 在本发明的一个优选实施例中,所述邻苯二氧乙酸与三苯基氢氧化锡的物质的量比为 1:2 ~ 1:2.3。

[0028] 在本发明的一个优选实施例中,所述反应溶剂的用量为每毫摩尔邻苯二氧乙酸加 10 ~ 25 毫升。

[0029] 在本发明的一个优选实施例中,所述反应溶剂为无水甲醇或无水乙醇或无水苯。

[0030] 在本发明的一个优选实施例中,所述二氯甲烷-甲醇混合溶剂中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:3 ~ 1:15。

[0031] 作为本发明第三方面的一种三苯基锡邻苯二氧乙酸酯在植物生长调节剂中的应用。

[0032] 申请人对上述三苯基锡邻苯二氧乙酸酯进行了植物生长调节活性确认研究,确认化合物具有植物生长调节作用,也就是说上述化合物的用途是在植物生长调节中的应用,具体地说就是在制备马齿苋或反枝苋或决明子或刺苋或红圆叶苋菜或苜蓿植物生长调节剂中的应用。

[0033] 本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯对马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿等显示出良好的抑制生长作用,本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯除草活性高、成本低、制备方法简单等特点,为开发新的除草剂提供了新途径。

附图说明

[0034] 图 1 为三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的 IR 谱图。

[0035] 图 2 为三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的 ^1H NMR 谱图。

[0036] 图 3 为三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的 ^{13}C NMR 谱图。

具体实施方式

[0037] 通过以下实施例进一步详细说明本发明,但应注意本发明的范围并不受这些实施例的任何限制。

[0038] 实施例 1:

三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备:

50 mL有氮气保护的三口烧瓶中,加入 0.226g (1.0 mmol) 邻苯二氧乙酸、0.734g (2.0 mmol) 三苯基氢氧化锡、25 mL 无水苯,搅拌加热回流 10h,反应完成后,冷却至室温,过滤,在压力 0.005MPa,温度为 46°C条件下,用旋转蒸发仪蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,其中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:6,在 14 ~ 35°C条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸

酯。产率:44.9%。熔点:153℃~155℃。

[0039] 元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0040] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s), 2854.6(w), 1770.6(s), 1508.3(vs), 1213.2(s), 758.0(m), 601.7(w), 532.3(w), 418.5(w)。

[0041] 1H NMR($CDCl_3$, 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-OCH_2-$), 6.85(m, 4H, Ph-H), 7.25~7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0042] ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125MHz), δ (ppm):174.93 ($-COO$), 114.61~154.63 (Ph-C), 66.29 ($-OCH_2-$)。

[0043] 实施例 2:

三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备:

50 mL有氮气保护的三口烧瓶中,加入0.226g (1.0 mmol) 邻苯二氧乙酸、0.771g (2.1 mmol) 三苯基氢氧化锡、25 mL无水甲醇,搅拌加热回流 8h,反应完成后,冷却至室温,过滤,在压力 0.004MPa,温度为 28℃条件下,用旋转蒸发器蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,其中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:7,在 14~35℃条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。产率:49.0%。熔点:153℃~155℃。

[0044] 元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0045] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s), 2854.6(w), 1770.6(s), 1508.3(vs), 1213.2(s), 758.0(m), 601.7(w), 532.3(w), 418.5(w)。

[0046] 1H NMR($CDCl_3$, 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-OCH_2-$), 6.85(m, 4H, Ph-H), 7.25~7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0047] ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125MHz), δ (ppm):174.93 ($-COO$), 114.61~154.63 (Ph-C), 66.29 ($-OCH_2-$)。

[0048] 实施例 3:

三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备:

150 mL有氮气保护的三口烧瓶中,加入 1.130g (5.0 mmol) 邻苯二氧乙酸、3.853g (10.5 mmol) 三苯基氢氧化锡、60 mL无水乙醇,搅拌加热回流 12h,反应完成后,冷却至室温,过滤,在压力 0.009MPa,温度为 48℃条件下,用旋转蒸发器蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,其中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:3,在 14~35℃条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。产率:48.4%。熔点:153℃~155℃。

[0049] 元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0050] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s), 2854.6(w), 1770.6(s), 1508.3(vs), 1213.2(s), 758.0(m), 601.7(w), 532.3(w), 418.5(w)。

[0051] 1H NMR($CDCl_3$, 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-OCH_2-$), 6.85(m, 4H, Ph-H), 7.25~7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0052] ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125MHz), δ (ppm):174.93 ($-COO$), 114.61~154.63 (Ph-C), 66.29 ($-OCH_2-$)。

[0053] 实施例 4:

三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备：

250 mL 有氮气保护的三口烧瓶中,加入 2.260g (10.0 mmol) 邻苯二氧乙酸、8.441g (23.0 mmol) 三苯基氢氧化锡、160 mL 无水苯,搅拌加热回流 25h,反应完成后,冷却至室温,过滤,在压力 0.011MPa,温度为 50℃条件下,用旋转蒸发器蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,其中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:15,在 14~35℃条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。产率:45.2%。熔点:153℃~155℃。

[0054] 元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0055] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s),2854.6(w),1770.6(s),1508.3(vs),1213.2(s),758.0(m),601.7(w),532.3(w),418.5(w)。

[0056] 1H NMR($CDCl_3$, 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-OCH_2-$),6.85(m, 4H, Ph-H),7.25~7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0057] ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125MHz), δ (ppm):174.93 ($-COO$),114.61~154.63 (Ph-C),66.29 ($-OCH_2-$)。

[0058] 实施例 5：

三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备：

250 mL 有氮气保护的三口烧瓶中,加入 1.820g (10.0 mmol) 邻苯二氧乙酸、7.890g (21.5 mmol) 三苯基氢氧化锡、100 mL 无水乙醇,搅拌加热回流 22h,反应完成后,冷却至室温,过滤,在压力 0.006MPa,温度为 36℃条件下,用旋转蒸发器蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,其中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:9,在 14~35℃条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。产率:49.1%。熔点:153℃~155℃。

[0059] 元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0060] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s),2854.6(w),1770.6(s),1508.3(vs),1213.2(s),758.0(m),601.7(w),532.3(w),418.5(w)。

[0061] 1H NMR($CDCl_3$, 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-OCH_2-$),6.85(m, 4H, Ph-H),7.25~7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0062] ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125MHz), δ (ppm):174.93 ($-COO$),114.61~154.63 (Ph-C),66.29 ($-OCH_2-$)。

[0063] 实施例 6：

三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的制备：

500 mL 有氮气保护的三口烧瓶中,加入 3.640g (20.0 mmol) 邻苯二氧乙酸、15.597g (42.5 mmol) 三苯基氢氧化锡、280 mL 无水甲醇,搅拌加热回流 16h,反应完成后,冷却至室温,过滤,在压力 0.007MPa,温度为 38℃条件下,用旋转蒸发器蒸干滤液,得三苯基锡邻苯二氧乙酸酯粗产品,用二氯甲烷-甲醇混合溶剂重结晶,其中二氯甲烷与甲醇的体积比为 1:4,在 14~35℃条件下,控制溶剂挥发结晶,得白色固体,即为本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯。产率:48.1%。熔点:153℃~155℃。

[0064] 元素分析 ($C_{46}H_{38}O_6Sn_2$):理论值:C 59.78, H 4.14;实测值:C 59.74, H 4.16。

[0065] IR(KBr, cm^{-1}):2956.8(s),2854.6(w),1770.6(s),1508.3(vs),1213.2(s),

758.0(m), 601.7(w), 532.3(w), 418.5(w)。

[0066] ^1H NMR(CDCl_3 , 500MHz), δ (ppm): 4.56 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.85(m, 4H, Ph-H), 7.25 ~ 7.66 (m, 30H, Ph-H)。

[0067] ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz), δ (ppm): 174.93 ($-\text{COO}$), 114.61 ~ 154.63 (Ph-C), 66.29 ($-\text{OCH}_2-$)。

[0068] 试验例:

本发明的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯,其除草活性测定是通过平皿法实验方法实现的。

[0069] 平皿法:

采用平皿法来测定实施例 1 制备的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯对马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿等农作物中常见杂草的除草活性。

[0070] 测试过程:用分析天平称量一定量的待测样品,加入少量 DMF 溶解,滴加 1 滴乳化剂(吐温-80),加蒸馏水分别稀释至所需浓度待用。

[0071] 用直径 9cm 的培养皿,内置两层滤纸及 10 粒已露出芽白的马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿等种子,分别加入 5mL 上述试样溶液为培养液,直接用蒸馏水作培养液作空白对照,处理后放置于人工气候箱中培养生长,保持温度 25℃,湿度 80%RH,光照 30%,光照周期昼/夜=16/8 的培养条件,培养 6 天,测定结果,每次试验平行测试三次。

[0072] 数据处理:用直尺测量植株的茎和根的长度,取其平均值,计算药剂的抑制率。结果为正说明药剂具有抑制作用,结果为负说明药剂有促进作用。

[0073] 抑制率 = [(空白平均长度 - 处理平均长度) / 空白平均长度] * 100%

以平皿法对马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿等种子的除草活性测试结果如表 1 所示,结论为三苯基锡邻苯二氧乙酸酯对马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿等显示出良好的抑制生长作用。

[0074] 表 1 三苯基锡邻苯二氧乙酸酯的除草活性实验数据(生长抑制率%)。

浓度 (mg/L)	马齿苋		反枝苋		决明子		刺苋		红圆叶苋菜		苜蓿	
	茎	根	茎	根	茎	根	茎	根	茎	根	茎	根
10	25	-18	-6	-42	49	2	-15	-42	24	5	53	6
25	43	6	19	56	53	59	-6	44	24	9	56	32
50	76	15	42	69	56	52	-2	44	32	40	67	48
100	76	51	59	70	70	67	34	61	63	65	67	54
150	100	100	57	78	100	100	53	70	100	100	100	100
200	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0075] 其余实施例制备的三苯基锡邻苯二氧乙酸酯以平皿法对马齿苋、反枝苋、决明子、刺苋、红圆叶苋菜、苜蓿等农作物种子的除草活性测试方法同试验例,测试结果与表 1 基本相同。

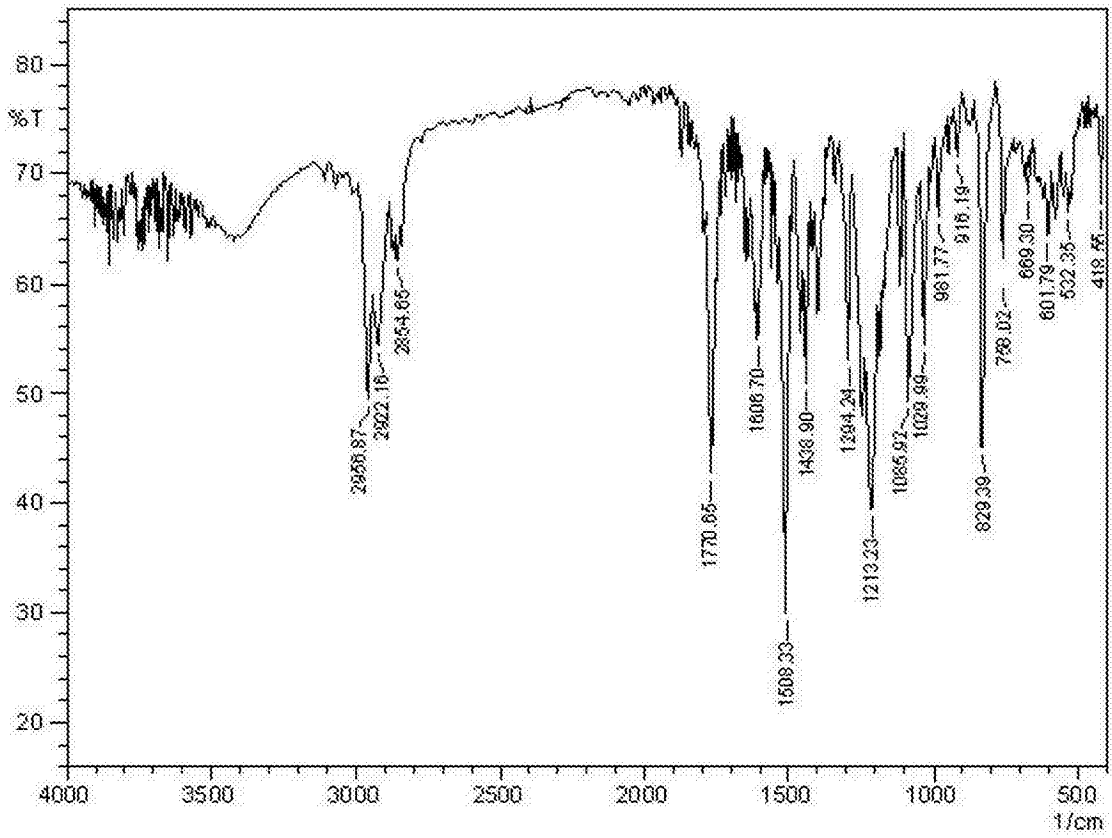


图 1

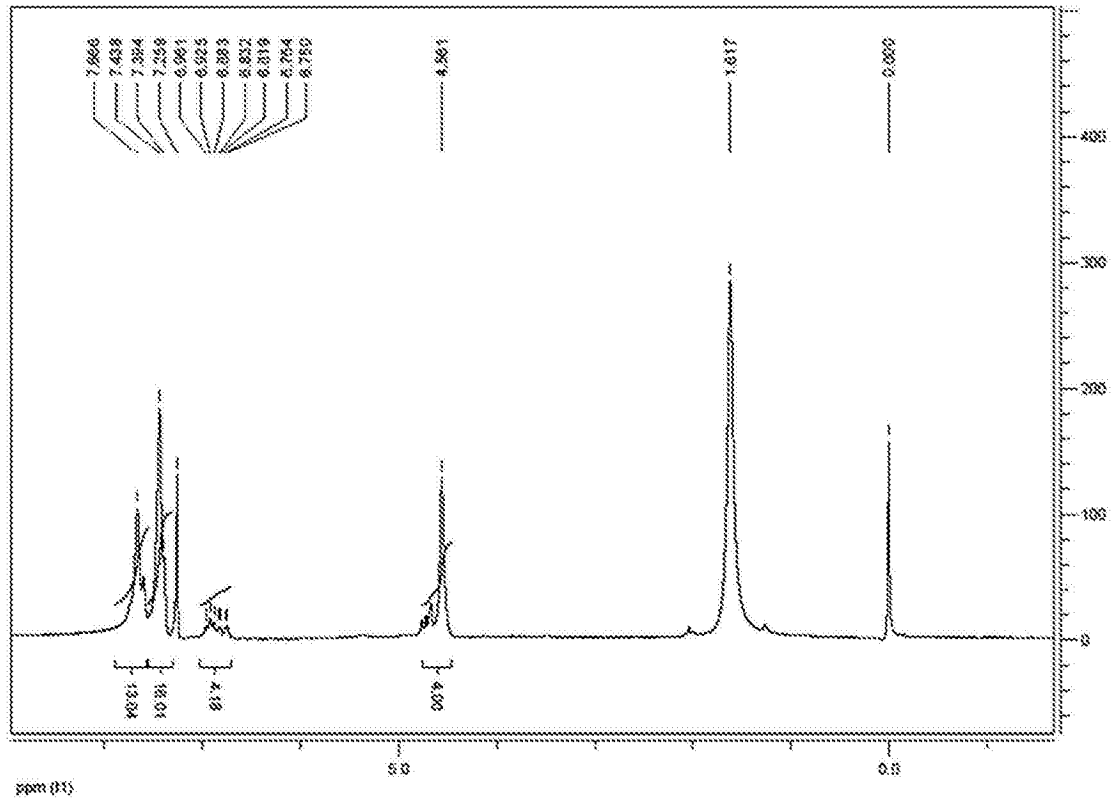


图 2

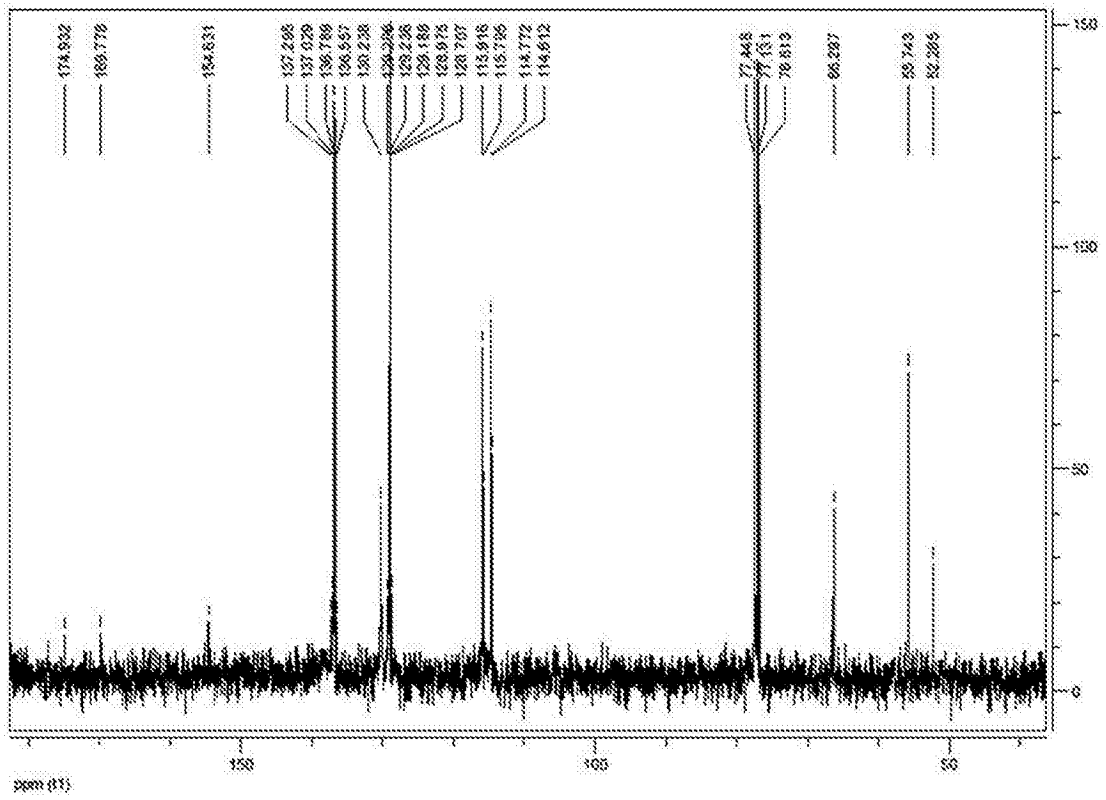


图 3