



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107868018 A

(43)申请公布日 2018.04.03

(21)申请号 201711170531.5

(22)申请日 2017.11.22

(71)申请人 遵义医学院

地址 563000 贵州省遵义市大连路201号

(72)发明人 史大斌 赵茂元

(74)专利代理机构 遵义市遵科专利事务所

52102

代理人 刘学诗

(51) Int. Cl.

C07C 229/52(2006.01)

C07C 227/18(2006.01)

C07C 227/02(2006.01)

C07C 209/10(2006.01)

C07C 209/74(2006.01)

C07C 211/61(2006.01)

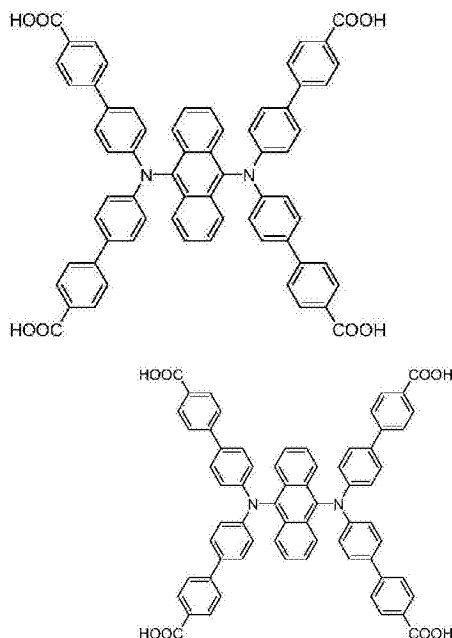
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法

(57)摘要

本发明的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成方法,9,10-二溴蒽与二苯胺经Buchwald-Hartwig芳胺化反应生成N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺(A),A与NBS反应生成N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺(B)。化合物B与4-甲氧羰基苯硼酸在惰性气体保护条件下加入催化剂反应生成N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺(C)。化合物C经水解反应生成目标化合物D:N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺。本发明合成一个尚无文献报道的多苯环芳香四羧酸化合物,具有合成方法简单,合成成本低、产率高、产品纯度高的优点。目标化合物D如下式:



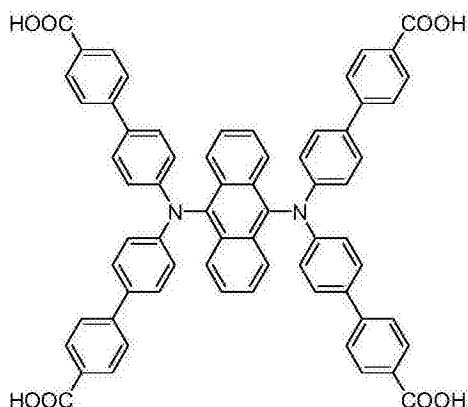
1. 一种N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法,其特征在于,合成步骤为:

(i) 以9,10-二溴蒽和二苯胺为原料,加入一定量叔丁醇钠和适量催化剂,加入甲苯作为溶剂,在氮气或氩气保护下快速加入三叔丁基膦,摩尔比9,10-二溴蒽:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.5~3.2:2.1~2.8,9,10-二溴蒽与甲苯的用量比是1毫摩:10~15毫升,加完后在100~140℃油浴加热反应10~16小时,反应结束蒸出甲苯,加20~40mL水稀释,二氯甲烷萃取(40~60mL×3),收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后以石油醚和二氯甲烷按体积比为50:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物A:N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺;

(ii) N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺和NBS(N-溴代丁二酰亚胺)按摩尔比1:3.0~5.5混合后溶于一定溶剂中,N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺与溶剂的用量比是1毫摩:10.0~15.0毫升,在0~30℃反应2~10小时,反应结束后加饱和亚硫酸钠溶液10.0~20.0毫升,加水10~30毫升稀释,收集有机相并用无水硫酸镁对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后用10~30mL无水乙醇重结晶纯化3次,过滤、干燥得化合物B:N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺;

(iii) 在氩气或氮气保护下,在250mL三口瓶中分别加入N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺、4-甲氧羰基苯硼酸、碳酸钾和一定量的二氧六环,摩尔比N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺:4-甲氧羰基苯硼酸:碳酸钾为1:5.0~10.0:5.0~10.0,N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺与溶剂的比为1毫摩:15.0~30.0毫升。加入一定量的钯盐作为催化剂,90℃反应30~50小时,反应结束蒸出1,4-二氧六环,加20~40mL水稀释,二氯甲烷萃取(30~70mL×3),收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,蒸出二氯甲烷溶剂得粗产物,最后以石油醚和二氯甲烷按体积比为20:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物C:N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺;

(iv) 将N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺和NaOH按摩尔比1:20~40加入1,4-二氧六环和水的混合溶剂中,体积比为3~5:1,95℃回流8~15小时,蒸除过量1,4-二氧六环,加水稀释,加入过量的稀HCl酸化至pH=2,析出黄色固体,真空干燥得最终化合物D:N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺,它的化学结构式为:



2. 根据权利要求1所述的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法,其特征在于:制备A时,在氮气或氩气保护下快速加入三叔丁基膦,摩尔比1,4-二溴苯:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.5~3.2:2.1~2.8,1,4-二溴苯与甲苯的用量比是1毫摩:10~15毫升。

3. 根据权利要求1所述的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法, 其特征在于: 制备化合物A使用的催化剂为双(二亚苄基丙酮)钯, 用量为1,4-二溴苯摩尔数的1~5%。

4. 根据权利要求1所述的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法, 其特征在于: 制备化合物B时, A和NBS的摩尔比为1:3.0~5.5, A与溶剂的用量比是1毫摩: 10.0~15.0毫升。

5. 根据权利要求1所述的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法, 其特征在于: 制备化合物C时, 摩尔比B:4-甲氧羰基苯硼酸:碳酸钾为1:5.0~10.0:5.0~10.0, B与溶剂的比为1毫摩:15.0~30.0毫升, 纯化B用石油醚和二氯甲烷按体积比为20:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂。

6. 根据权利要求1所述的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法, 其特征在于: 制备化合物C使用的催化剂为四(三苯基膦)钯, 用量为B的物质的量的1~5%。

7. 根据权利要求1所述的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法, 其特征在于: C和NaOH按摩尔比1:20~40, 溶剂1,4-二氧六环和水的混合溶剂中, 体积比为3~5:1, 酸化至pH=2。

N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺合成法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学技术领域,尤其涉及一种四元羧酸N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺的合成方法。

背景技术

[0002] 金属有机框架(Metal-organic frameworks)是由有机桥联配体与金属离子通过配位键或辅以其它弱作用力而形成的具有高度规整且无限扩展结构的一类配位化合物,这类化合物有时也被称为配位聚合物(Coordination polymers)。近年来,四元羧酸类桥联配体构筑的金属有机框架的研究受到广泛关注,其原因是羧基配体的溶解性相对较好,配位能力强,生成多孔骨架热稳定高,配位模式易于调控,生成的多孔结构富于变化。此类配体中,长链脂肪族羧酸柔性大,网络容易产生互穿较难形成高维的刚性孔道结构,骨架内孔隙率往往小于。而芳香族多羧酸配体具有更大的刚性,不仅有利于晶体的生长,也有助于合成出具有特殊的光、电、磁等功能复合的刚性金属有机框架材料。随着合成技术的不断发展,采用芳香性羧酸合成的金属有机框架越来越多。

[0003] 构筑羧酸类金属有机框架材料的主要策略是SUB策略和以此为基础形成的“目标性网格合成策略”。羧基不仅可以采取多种方式与金属离子配位,部分配位点还可以将金属离子连接成具有特定构型的多核簇次级结构单元(SUB),SUB在反应过程中能够保持结构的完整性,且具有金属离子所不具备的功能。与金属离子相比,它具有以下优点:SUB呈电中性,可以与中性桥联配体相互连接生成中性的结构骨架,受抗衡离子影响小,有利于目标产物的设计和预测;SUB体积较大,且具有较好的刚性和稳定性,能有效避免网络穿插,构造出一些含大孔洞的刚性结构骨架;当SUB端基位点的配位基团被含有相同配位基团的桥联配体取代后,可将刚性的SUB拓展成更高维度的结构,并且可根据SUB和配位点之间间隔基的结构和功能信息,预测出目标产物的拓扑结构和功能;含有弱端基配位基的SUB有利于生成含不饱和配位中心的金属活性中心,在催化领域具有潜在的应用前景。利用SUB策略设计合成具有特定形状的金属有机框架多孔材料成为该领域的研究热点,通过选用不同的金属离子、不同构型的配体分子或加入辅助试剂,人们已经成功设计合成出从双核单元到十一核单元甚至无限的M-C-O棒状SUB。延长的刚性四角羧酸配体通常能得到结构新颖、比表面积大的多微孔MOFs材料,并能改变微孔结构,使其微孔内电子环境得到优化从而提高上述应用性能,因此,设计合成结构新颖的延长四元羧酸配体并应用于MOFs材料的合成已成为当今研究的热点之一。然而,大尺寸的刚性四元羧酸化合物合成比较困难。因此本发明中所涉及的结构新颖的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺是一种具有巨大潜在应用价值的配体。目前尚无文献报道该化合物。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种合成成本低、产率高、产品纯度高的新型N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺的合成方法。

[0005] 本发明的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺的合成方法,合成步骤为:

[0006] (i)以9,10-二溴蒽和二苯胺为原料,加入一定量叔丁醇钠和适量催化剂,加入甲苯作为溶剂,在氮气或氩气保护下快速加入三叔丁基膦,摩尔比9,10-二溴蒽:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.5~3.2:2.1~2.8,9,10-二溴蒽与甲苯的用量比是1毫摩:10~15毫升。加完后在100~140℃油浴加热反应10~16小时,反应结束蒸出甲苯,加20~40mL水稀释,二氯甲烷萃取(40~60mL×3),收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后以石油醚和二氯甲烷按体积比为50:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物A:N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺;

[0007] (ii)N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺和NBS(N-溴代丁二酰亚胺)按摩尔比1:3.0~5.5混合后溶于一定溶剂中,N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺与溶剂的用量比是1毫摩:10.0~15.0毫升,在0~30℃反应2~10小时,反应结束后加饱和亚硫酸钠溶液10.0~20.0毫升,加水10~30毫升稀释,收集有机相并用无水硫酸镁对其进行除水处理,过滤,真空浓缩,最后用10~30mL无水乙醇重结晶纯化3次,过滤、干燥得化合物B:N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺;

[0008] (iii)在氩气或氮气保护下,在250mL三口瓶中分别加入N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺、4-甲氧羰基苯硼酸、碳酸钾和一定量的二氧六环,摩尔比N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺:4-甲氧羰基苯硼酸:碳酸钾为1:5.0~10.0:5.0~10.0,N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺与溶剂的比为1毫摩:15.0~30.0毫升。加入一定量的钯盐作为催化剂,90℃反应30~50小时,反应结束蒸出1,4-二氧六环,加20~40mL水稀释,二氯甲烷萃取(30~70mL×3),收集有机相并用无水亚硫酸钠对其进行除水处理,过滤,蒸出二氯甲烷溶剂得粗产物,最后以石油醚和二氯甲烷按体积比为20:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂用柱色谱法分离提纯得到化合物C:N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺;

[0009] (iv)将N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺和NaOH按摩尔比1:20~40加入1,4-二氧六环和水的混合溶剂中,体积比为3~5:1,95℃回流8~15小时,蒸除过量1,4-二氧六环,加水稀释,加入过量的稀HCl酸化至pH=2,析出黄色固体,真空干燥得最终化合物D:N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺。

[0010] 所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法,制备A时,在氮气或氩气保护下快速加入三叔丁基膦,摩尔比1,4-二溴苯:二苯胺:叔丁醇钠为1:2.5~3.2:2.1~2.8,1,4-二溴苯与甲苯的用量比是1毫摩:10~15毫升。

[0011] 所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法,制备A以甲苯作为溶剂,在100~140℃油浴加热反应10~16小时,反应结束蒸出甲苯,加20~40mL水稀释,二氯甲烷萃取(20~40mL×3),柱层析纯化A以石油醚和二氯甲烷按体积比为50:0.8~1.2。

[0012] 所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法,其特征在于:制备化合物A使用的催化剂为双(二亚苄基丙酮)钯,用量为1,4-二溴苯摩尔数的1~5%。所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法,制备化合物B时,A和NBS的摩尔比为1:3.0~5.5,A与溶剂的用量比是1毫摩:10.0~15.0毫升。所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法,其特征

在于：制备化合物B时，纯化B用10~30mL无水乙醇重结晶3次。

[0013] 所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法，制备化合物C时，摩尔比B:4-甲氧羰基苯硼酸:碳酸钾为1:5.0~10.0:5.0~10.0。B与溶剂的比为1毫摩:15.0~30.0毫升。纯化B用石油醚和二氯甲烷按体积比为20:0.8~1.2的混合溶剂为洗脱剂。

[0014] 所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法，制备化合物C使用的催化剂为四(三苯基膦)钯，用量为B的物质的量的1~5%。

[0015] 所述的一种四元羧酸N,N,N',N'-四(4'-羧基联苯基)-9,10-蒽二胺的合成方法，制备化合物D时，C和NaOH按摩尔比1:20~40，溶剂1,4-二氧六环和水的混合溶剂中，体积比为3~5:1，酸化至pH=2。

[0016] 用本方法合成结构新颖的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺的有益效果是：延长的刚性四元羧酸类配体广泛应用于MOFs材料的合成中，这类材料通常具有有序的孔道结构、大的比表面积，使这类材料在气体储藏与分离、化学传感、催化及药物缓释等不同领域具有潜在应用。延长的刚性四羧酸配体通常能得到结构新颖、比表面积大的多微孔MOFs材料，并能改变微孔结构，使其气孔内电子环境得到优化从而提高上述应用性能。因此，设计合成结构新颖的延长四元羧酸配体并应用于MOFs材料的合成已成为当今研究的热点之一。然而，大尺寸的刚性四元多羧酸化合物合成比较困难。因此，用本方法合成结构新颖的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺是一种具有巨大潜在应用价值的四元羧酸配体。

附图说明

[0017] 图1本发明中目标化合物D的结构式示意图。

[0018] 图2本发明中化合物A和B的合成示意图。

[0019] 图3本发明中化合物C的合成示意图。

[0020] 图4本发明中化合物D的合成示意图。

具体实施方式

[0021] 本发明的N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺的合成方法，合成步骤为：

[0022] 以9,10-二溴蒽，二苯胺为原料经Buchwald-Hartwig芳胺化反应生成N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺(A)，A与NBS溴化反应生成N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺(B)，合成路线如图2所示。B与对甲氧羰基苯硼酸经Suzuki偶联反应生成N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺(C)，合成路线如图3所示。C最后水解得到目标化合物N,N,N',N'-四[4-(4'-羧基)联苯基]-9,10-蒽二胺(D)，合成路线如图4所示。

[0023] 具体实施例如下：

[0024] (i) 如图2所示：依次称取9,10-二溴蒽(1.0g, 3.0mmol)、二苯胺(1.5g, 9.0mmol)、双(二亚苄基酮)钯(0.1g, 0.17mmol)、叔丁醇钠(0.71g, 7.4mmol)加入150mL三口瓶中，加入30mL甲苯，置换氩气三次后加入3.5mL三叔丁基膦，氩气保护下130℃回流反应12h。反应结束蒸出甲苯，加30mL水，二氯甲烷萃取(50mL×3)，收集有机层，无水Na₂SO₃干燥、过滤，蒸出

溶剂得反应粗产物,干燥后经硅胶柱层析(洗脱剂:石油醚/二氯甲烷=50/1)纯化,得黄色粉末A(1.12g),产率73%。熔点:>300℃。

[0025] 化合物A核磁 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和高分辨质谱数据: ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 8.18(dd, $J=6.8, 3.0\text{Hz}$, 4H), 7.34(dd, $J=6.8, 3.0\text{Hz}$, 4H), 7.19(t, $J=7.6\text{Hz}$, 8H), 7.11(d, $J=8.0\text{Hz}$, 8H), 6.90(t, $J=7.1\text{Hz}$, 4H)。 ^{13}C NMR(101MHz, CDCl_3) δ 147.67, 137.36, 131.81, 129.23, 126.72, 125.03, 121.29, 120.25。HRMS(ESI), $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2$, 实测值(计算值), m/z : 513.6415[M+H] $^+$ (513.6423)。

[0026] (ii) 如图2所示:称取N,N,N',N'-四苯基-9,10-蒽二胺(1.05g, 2.05mmol)加入100mL三口瓶中,缓慢向三口瓶中加入30mL氯仿,加入N-溴代丁二酰亚胺(1.71g, 9.6mmol),室温避光搅拌4h,停止反应,加入饱和 Na_2SO_3 溶液,收集有机相,无水 MgSO_4 干燥、过滤,蒸出氯仿得反应粗产物,无水乙醇重结晶3次,干燥得黄色粉末B(1.63g),产率96%。熔点:187-189℃。

[0027] 化合物B核磁 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和高分辨质谱数据: ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 8.06(dd, $J=6.7, 3.1\text{Hz}$, 4H), 7.39(dd, $J=6.7, 3.0\text{Hz}$, 4H), 7.28(d, $J=8.6\text{Hz}$, 8H), 6.93(d, $J=8.6\text{Hz}$, 8H)。 ^{13}C NMR(101MHz, CDCl_3) δ 146.25, 135.38, 132.40, 131.15, 127.33, 124.61, 121.84, 118.94。HRMS(ESI), $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{N}_2$, 实测值(计算值), m/z : 829.2272[M+H] $^+$ (829.2266)。

[0028] (iii) 如图3所示:在100mL三口瓶中分别加入N,N,N',N'-四(4-溴苯基)-9,10-蒽二胺(1.5g, 1.8mmol)、4-甲氧羰基苯硼酸(2.6g, 14.4mmol)、碳酸钾(1.74g, 12.6mmol)、40mL 1,4-二氧六环、6mL水和四(三苯基膦)钯(104mg, 5mol%),置换氩气三次后,氩气保护下90℃反应48h,反应结束蒸出1,4-二氧六环,加30mL水稀释,二氯甲烷萃取(60mL \times 3),收集有机层,无水 Na_2SO_3 干燥、过滤,蒸出二氯甲烷得反应粗产物,干燥后经硅胶柱层析(洗脱剂:石油醚/二氯甲烷=20/1)纯化,得黄色粉末C(1.23g, 1.17mmol),产率65%。熔点:195-197℃。

[0029] 化合物C核磁 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和高分辨质谱数据: ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 8.05(d, $J=8.0\text{Hz}$, 8H), 7.96(d, $J=8.0\text{Hz}$, 8H), 7.62(d, $J=8.1\text{Hz}$, 8H), 7.49(d, $J=11.2\text{Hz}$, 8H), 7.31(d, $J=7.9\text{Hz}$, 8H), 3.93(s, 6H), 3.89(s, 6H)。 ^{13}C NMR(101MHz, CDCl_3) δ 166.90, 166.50, 144.54, 142.95, 139.60, 132.97, 131.52, 130.16, 129.38, 129.26, 129.05, 128.41, 127.66, 126.25, 117.77, 52.22, 52.06。HRMS(ESI), $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$, 实测值(计算值), m/z : 1050.1715[M+H] $^+$ (1050.1705)。

[0030] (iv) 如图4所示:在250mL的圆底烧瓶里依次加入N,N,N',N'-四[4-(4'-甲氧羰基)联苯基]-9,10-蒽二胺(1.0g, 1.0mmol)、NaOH(1.0g, 25mmol)、60mL 1,4-二氧六环和20mL水,95℃反应12h,蒸出1,4-二氧六环,加入适量的水溶解羧酸钠盐,过滤,滤液中加稀HCl酸化至pH为2左右,析出沉淀,静置,倾倒上层清液,抽滤、水洗干燥得黄色粉末D(0.94g, 0.9mmol),产率98%。熔点:256-258℃。

[0031] 化合物D核磁 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和高分辨质谱数据: ^1H NMR(400MHz, DMSO) δ 12.91(s, 4H), 7.93(t, $J=7.2\text{Hz}$, 16H), 7.76(d, $J=7.6\text{Hz}$, 8H), 7.61(d, $J=8.6\text{Hz}$, 4H), 7.54(s, 8H), 7.18(d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H)。 ^{13}C NMR(101MHz, DMSO) δ 167.61, 167.52, 143.97, 143.55, 140.90, 132.52, 132.18, 130.36, 130.17, 130.00, 129.46, 127.74, 126.49, 120.30。HRMS(ESI), $\text{C}_{66}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8$ [M-H] $^+$, 实测值(计算值), m/z : 992.0458(992.0462)。以上所述,仅是本发明的较

佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,任何未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围内。

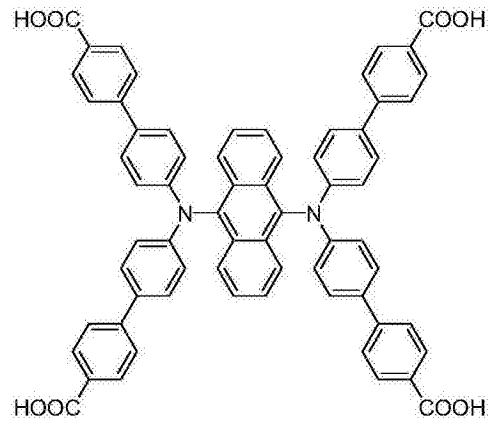


图1

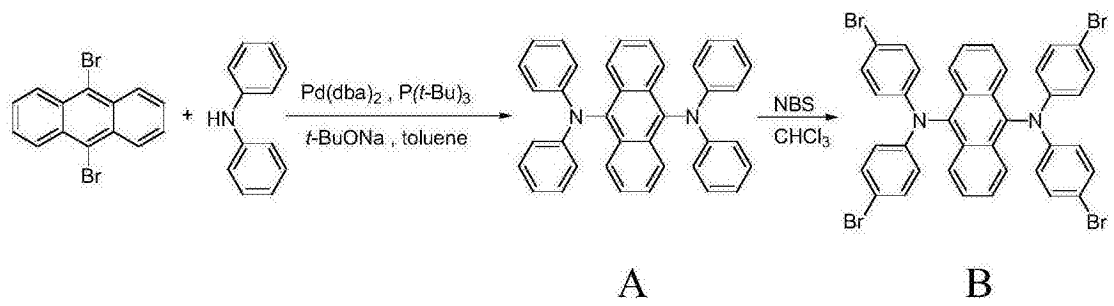


图2

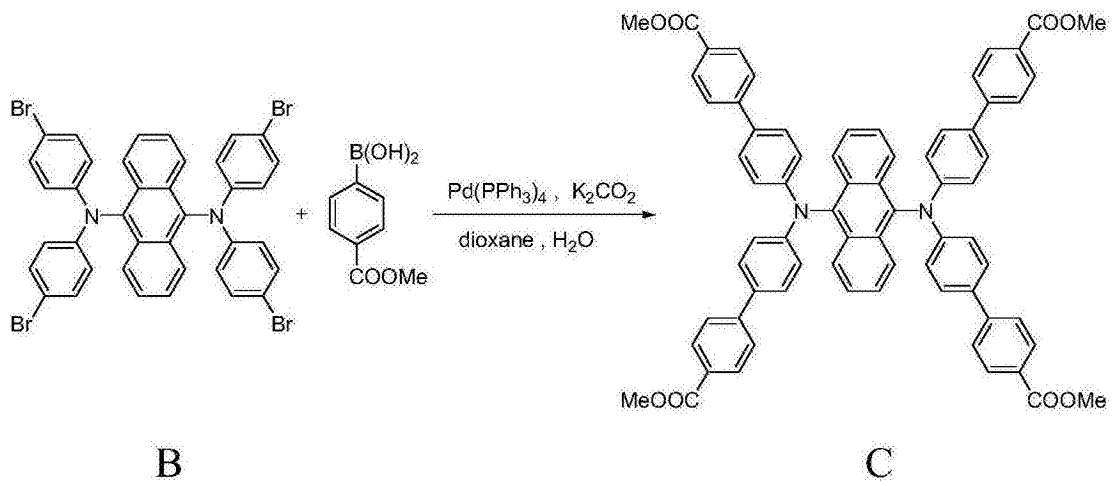


图3

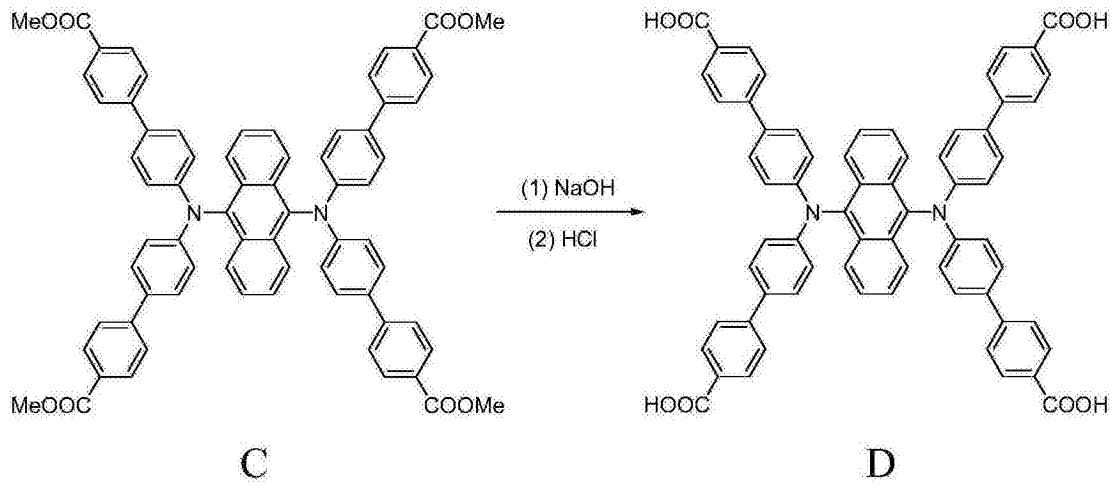


图4