

2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉及其金属有机配合物的 密度泛函和自然键轨道理论计算

李志锋^{*,1} 吕玲玲¹ 袁 焜¹ 康敬万²

(¹天水师范学院生命科学与化学学院,天水 741001)

(²西北师范大学化学化工学院,甘肃省高分子材料重点实验室,兰州 730070)

摘要:采用密度泛函理论(DFT),在 B3LYP/6-31G 水平上对 2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉(2,7'-Ethq₂)及其 3 种金属 M(M=Zn, Mg, Be)有机配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的结构进行了全优化,并用 ZINDO 和 TDDFT 方法计算了它们的吸收光谱。同时,利用自然键轨道理论(NBO)对分子内氢键进行了分析。结果表明,光谱计算值与实验值基本符合,该类化合物均具有较大的电子亲和能,改变中心金属原子对配合物吸收光谱性质影响不大。和 2,7'-Ethq₂ 相比,M(2,7'-Ethq₂)₂ 的吸收光谱产生明显红移。2,7'-Ethq₂ 及其 M(2,7'-Ethq₂)₂ 分子内存在较强的氢键,氢键与环上的碳原子形成五元环,分子内氢键的存在使分子的稳定性增加。

关键词: 8-羟基喹啉衍生物; 氢键; 自然键轨道理论; 含时密度泛函; 光谱

中图分类号: O614.24⁺1; O614.22; O614.21; O641.12⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0105-06

Theory Calculation of 2,7'-(Ethylene)-bis-8-hydroxyquinoline and Its Metal-organic Compounds by Means of DFT and NBO

LI Zhi-Feng^{*,1} LU Ling-Ling¹ YUAN Kun¹ KANG Jing-Wan²

(¹College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001)

(²Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: The structures of 2,7'-(Ethylene)-bis-8-hydroxyquinoline [2,7'-Ethq₂] and its metal-organic compounds M(2,7'-Ethq₂)₂ (M=Zn, Mg, Be) were optimized at B3LYP/6-31G level. The absorption spectra based on the above structure were obtained by the time-dependent density functional theory TD-B3LYP with the 6-31G basis set and ZINDO methods. At the same time, dihydrogen bond in 2,7'-Ethq₂ and M(2,7'-Ethq₂)₂ have been studied using NBO analysis. The calculated results of absorption spectrum for 2,7'-Ethq₂ are in good agreement with the experimental data. All compounds are excellent electrontransporting materials, absorption spectrum wave bands of which can be tuned little by different metals on the ligand of 2,7'-(Ethylene)-bis-8-hydroxyquinoline anion. The absorption of M(2,7'-Ethq₂)₂ have a substance red shift compared with that of 2,7'-Ethq₂. There are also intramolecular hydrogen bonds in the molecules, which make the molecules more stable.

Key words: bis(8-hydroxyquinolinolato) derivatives; hydrogen bond; NBO; TDDFT; spectrum

0 引 言

自从 Tang^[1]将 8-羟基喹啉铝(Alq₃)制成有机金属配合物电致发光器件(OLED)以来,电致发光器件

的实验和理论研究引起了人们的广泛关注^[1-4]。目前研究的小分子电致发光材料(ELM)多以 8-羟基喹啉为主^[5]。对颜色的调制是发展全彩平板显示的关键,由于喹啉金属配合物具有成膜性好、电子传输性能

收稿日期:2007-08-13。收修改稿日期:2007-11-06。

甘肃省教育厅科研基金资助项目(No.0708-11),天水师范学院科研基金资助项目(No.TSA0604)。

*通讯联系人。E-mail:SciResli@163.com

第一作者:李志锋,男,32岁,讲师;研究方向:量子化学及电化学。

优良以及可以发射不同颜色的光的特点,人们期望在 8-羟基喹啉配体中引入不同的取代基以改变配体的电子结构,从而进一步合成具有不同金属中心离子的喹啉金属配合物,以达到调制发射波长和发光亮度的目的^[6,7]。量子化学计算方法是研究化合物电子光谱及其它性质的一种有效手段^[8-10]。最近,袁国赞等^[11]报道了一种新的 2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉配体。本文在 B3LYP/6-31G 水平上对 2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉及其设计的 3 种金属喹啉有机配合物进行了优化计算,并用 TDDFT 和 ZINDO 方法分别计算了吸收光谱,考察了溶剂对 2,7'-Ethq₂ 吸收光谱的影响。分析了 2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉(2,7'-Ethq₂)及其衍生物 2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉金属 M(M=Zn, Mg, Be)配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂ 结构与光谱性质间的联系,并讨论了氢键对配体及其金属配合物的稳定化作用。本文工作为设计合成高效有机金属电致发光材料提供了理论依据。

1 计算方法

运用 Gaussian03 中的 HF/6-31G 和 B3LYP/6-31G 方法对 2,7'-Ethq₂ 及其金属配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂(M=Zn, Mg, Be)分子结构进行全优化计算,并以频率计算确认其稳定构型,在此基础上进行了 ZINDO 和 TDDFT 方法下的吸收光谱计算。文中有关 NBO 分析计算用 NBO 5.0 程序完成。

2 结果与讨论

2.1 2,7'-Ethq₂ 及其金属配合物的几何构型

用 HF 及 B3LYP 方法,选用 6-31G 基组,对目标化合物 2,7'-Ethq₂ 的反式和顺式几何构型进行全自由度优化,优化得到的 2,7'-Ethq₂ 最稳定构型及部分参数如图 1(a)所示。从图 1 可以看出,2,7'-Ethq₂ 的所有原子均在一个平面上。计算结果表明,B3LYP 结果较 HF 方法得到的结构参数与实验值更接近,因此,利用 B3LYP/6-31G 优化得到的 2,7'-Ethq₂ 最稳定构型的结果进行相关讨论。在 2,7'-Ethq₂ 中,C(1)-C(12)和 C(2)-C(3)键键长均介于 C-C 单键(0.154 nm)和 C=C 双键(0.134 nm)之间,具有一定的双键性质,这些原子通过 C(1)-C(12)键与喹啉一起构成了大的共轭体系,使电子云在共轭链中自由运动,有利于电子的传输,增强了 2,7'-Ethq₂ 的电子传输能力。NBO 分析表明,在 2,7'-Ethq₂ 最高占据轨道(HOMO)中占主要成分的 N(1),N(2),O(1),O(2)所带的净电荷分别为-0.663, -0.565, -0.650, -0.653 e, 它们可以作为配位原子向金属离子提供电子形成金属配合物,相对来说,N(1)和 O(1)的负电荷更多,它们具有与金属优先成键形成配合物的趋势。基于此,我们构造了如图 1(b)~1(d)所示的 2,7'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉金属 M(M=Be, Mg, Zn)配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂, 构型部分参数示于图上。可以看

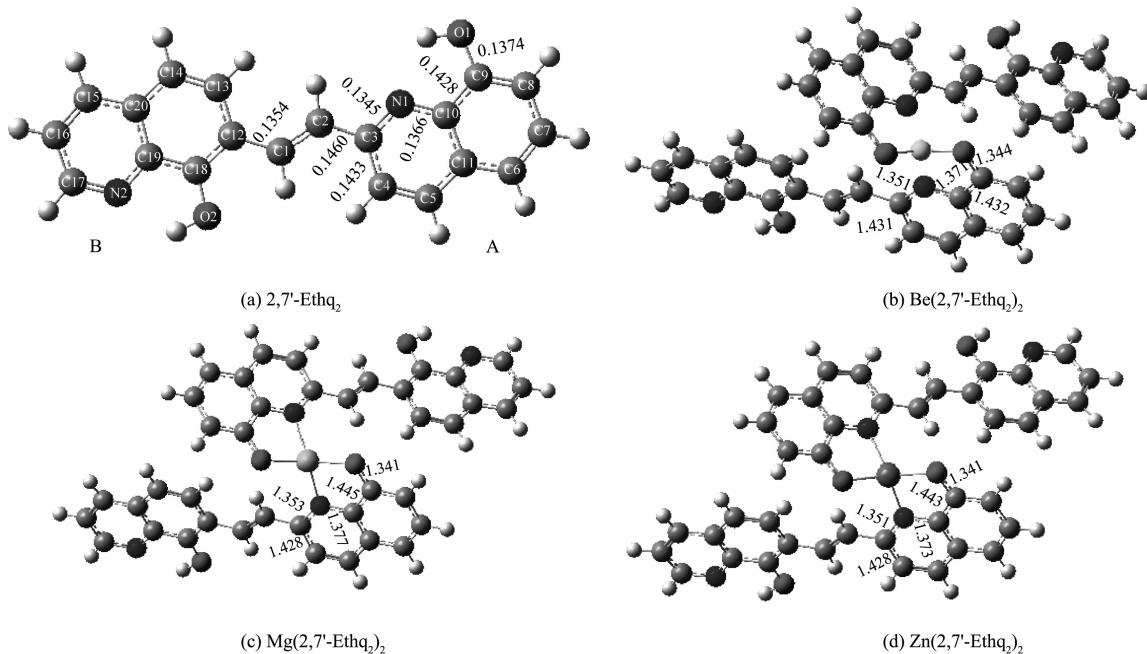


图 1 2,7'-Ethq₂ 及其金属配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的优化构型及构型部分参数

Fig.1 Optimized geometry of 2,7'-Ethq₂, M(2,7'-Ethq₂)₂ and selected optimized parameters (bond length: 10⁻¹ nm)

出, $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ ($M=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Be}$) 中 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 结构单元与 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 单体均具有相似的几何构型。相对来说, 与金属成键的喹啉 A 中构型参数变化较大, 依 $\text{Zn} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Be}$, $\text{C}(3)\text{-N}(1)$ 、 $\text{C}(10)\text{-N}(1)$ 和 $\text{C}(9)\text{-C}(10)$ 键分别增长 0.000 6、0.000 8、0.000 6、0.000 7、0.001 1、0.000 5 nm 和 0.001 5、0.001 7、0.000 4 nm, 而 $\text{C}(3)\text{-C}(4)$ 及 $\text{C}(9)\text{-O}(1)$ 键分别减小 0.000 5、0.000 5、0.000 2 nm 和 0.003 3、0.003 3、0.003 0 nm。从二面角来看, 在金属配合物中, 喹啉 A 和 B 之间有了一定的扭曲, 它们不再共平面。

2.2 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 及其金属配合物 $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ 中的氢键

氢键对化合物的结构和性质均具有较大的影响。 $2,7'\text{-}(\text{乙炔基})\text{-二-8-羟基喹啉}$ 分子内和分子间均存在氢键^[12]。在构型(a)中, $\text{N}(1)$ 和 $\text{N}(2)$ 与相邻羟基 H 原子之间的距离分别为 0.210 nm、0.208 nm, 键长均

介于 N, H 原子的范德华半径之和 0.270 nm 与共价半径之和 0.111 nm 之间, 表明 $\text{N}(1)$ 和 $\text{N}(2)$ 分别与相邻的羟基 H 原子之间形成 2 个较强的氢键。此外, (a) 构型以分子内氢键可形成 2 个五元环, 降低了分子内环的张力, 这些促使(a)构型分子体系总能量降低, 分子内氢键的存在使分子的稳定性增加。NBO 分析进一步表明, 在构型(a)中, 主要是喹啉 A 与 B 中 2 个 N 原子的孤电子对分别与相邻的 H-O 的 σ 轨道相互作用, 二级稳定化能分别为 $29.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $26.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在 $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ 中, 吡啶 N 原子与羟基 H 原子之间的距离 $\text{N}\cdots\text{H}$ 均为 0.208 nm, 说明金属配合物中也存在分子内氢键。NBO 分析表明, 金属配合物中存在着 $\text{LP}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{H-O})$ 的电荷转移。图 2 列出了 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 及其金属配合物 Be ($2,7'\text{-Ethq}_2$)₂ 和 Mg ($2,7'\text{-Ethq}_2$)₂ 分子内氢键中电子转移的三维图, 表明了氢键中的电子转移特征。

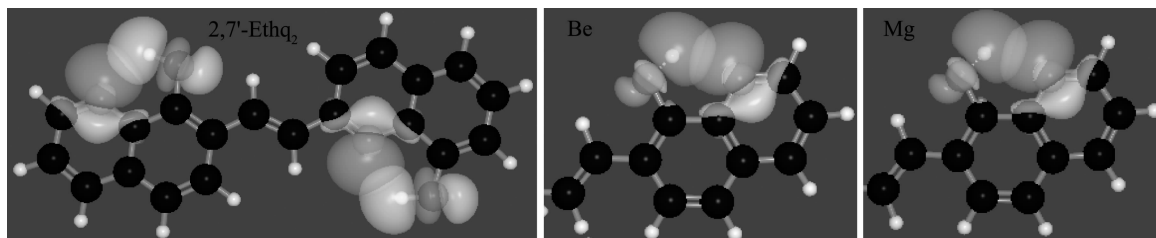


图 2 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 及 $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ ($M=\text{Be}, \text{Mg}$) 中 $\text{LP}(\text{N})$ 与 $\sigma^*(\text{H-O})$ 相互作用的三维图

Fig.2 Interaction of $\text{LP}(\text{N})$ with $\sigma^*(\text{H-O})$ bond in $2,7'\text{-Ethq}_2$ and $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ ($M=\text{Be}, \text{Mg}$)

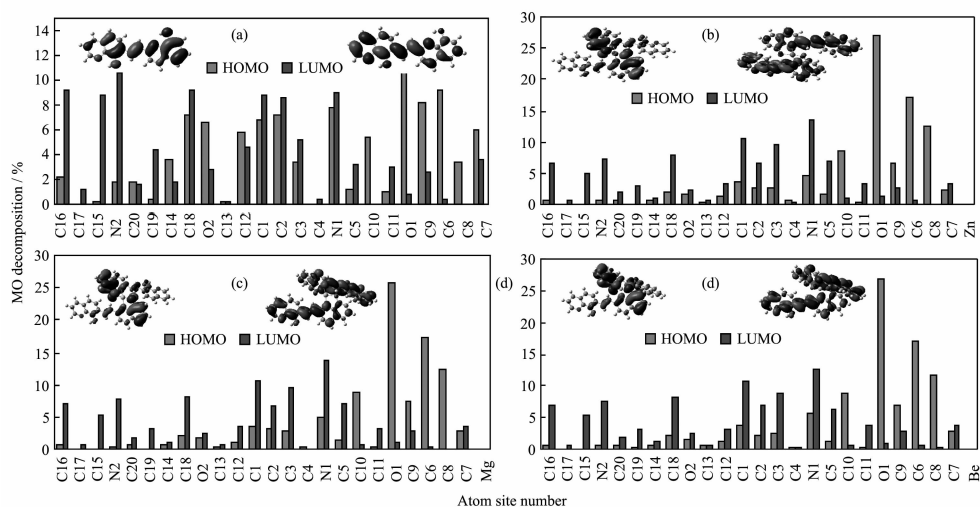
2.3 前线分子轨道及吸收光谱

电致发光器件中有机及其金属有机配合物的发光波长和发光效率取决于电子跃迁和能量转移机理, 配合物前线分子轨道与电子传输性能关系密切。以 B3LYP/6-31G 方法对 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 及其 $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ 分子轨道成分进行分析, 用参与组合的各类原子的轨道系数的平方和的百分比来表示该原子对前线轨道 HOMO 或 LUMO 的贡献。4 种分子的前线轨道 HOMO 和 LUMO 轨道图及各原子对轨道的贡献分别见图 3(a)~3(d)。

从图 3(a)可以看出, 对化合物 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 最高占据轨道 HOMO 贡献最大的原子为喹啉 A 中的 O1 原子, 其次为 C6 原子, 而喹啉 B 中的 C17 及喹啉 A 中的 C4 原子对 HOMO 基本没有贡献; 在最低空轨道 LUMO 中, 贡献最大的为喹啉 B 中的 N2 原子, 占总贡献的 10% 左右, 其次为 C16, 占 9% 左右, 而喹啉 A 中的 C8 及 C10 对 LUMO 没有贡献。可以看出, 虽然电子从 HOMO 向 LUMO 跃迁时电子云从喹啉 A 向喹啉 B 发生了转移, 但 HOMO 及

LUMO 轨道中电子云分布均具有“离域”的特征。从图可以看出, $2,7'\text{-Ethq}_2$ 与 M ($M=\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Be}$) 形成配合物时, 对前线轨道的电子云分布有很大影响, 此 3 种金属配合物分子的 HOMO 和 LUMO 分别具有相似的特征。在配合物的 HOMO 中, 喹啉 A 中 O1 的贡献最大, 分别占 26.93% (Zn)、25.86% (Mg) 和 26.73% (Be), 其次为 C6 和 C8, 喹啉 A 对 HOMO 贡献分别占总贡献的 84.19% (Zn)、84.15% (Mg) 和 84.28% (Be), 表明 HOMO 轨道中电子云的分布具有“定域”的特征; 在 LUMO 中, 喹啉 A 和喹啉 B 的贡献相当, 分别为 42.54%、39.61%、42.38%、41.43% 和 40.54%、41.20%, 表明 $M(2,7'\text{-Ethq}_2)_2$ 的 LUMO 中电子云的分布均具有“离域”的特征。需要说明的是, 虽然金属 M 与 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 的配合对电子云在 $2,7'\text{-Ethq}_2$ 结构单元中的分布具有很大影响, 但从图 3(b)~(c)可以看出, 金属 M 离子本身对前线轨道的贡献不大, 说明金属离子本身对发光的贡献小。

以上分析表明, $2,7'\text{-Ethq}_2$ 基态到激发态的跃迁, 主要是喹啉 A 到喹啉 B 的电子转移, 而 $M(2,7'\text{-$

图 3 2,7'-Ethq₂ 及 M(2,7'-Ethq₂)₂ [M=Zn, Mg, Be] 的前线分子轨道组成Fig.3 MO decomposition of 2,7'-Ethq₂ and M(2,7'-Ethq₂)₂ [M=Zn, Mg, Be]

Ethq₂)₂ 发生基态到激发态的跃迁主要是定域在喹啉 A 中电子的向喹啉 A 和 B 的离域化转变。

化合物的 HOMO 和 LUMO 之间的能量差 (能隙) 是反应物质导电性质和发光性质的一个重要参数^[12]。表 1 为用 B3LYP/6-31G 优化得到的各个化合物 HOMO-3~LUMO+3 轨道的轨道能以及能隙值。可以看出,与 2,7'-Ethq₂ 相比,M(2,7'-Ethq₂)₂ 的能隙减小,预示着配合物的电子亲和势增大,导电能力增强,吸收波长将发生红移。在金属配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂ 中,Zn(2,7'-Ethq₂)₂ 的能隙值最小,预示着 Zn(2,7'-Ethq₂)₂ 的红移程度最大。和 Znq₂ 能隙值 3.39^[7]相比,Zn(2,7'-Ethq₂)₂ 的能隙值减小了 0.47 eV。通常,能隙主要取决于分子的有效共轭长度,共轭长度越长,能隙就越窄。当 2,7'-Ethq₂ 与金属 M 形成配合物时,其共轭长度较 2,7'-Ethq₂ 及 Znq₂ 增长,导致 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的能隙值较 2,7'-Ethq₂ 和 Znq₂

减小。

在优化基态分子构型的基础上,计算了 4 个分子的吸收光谱,其中 2,7'-Ethq₂ 的最大吸收波长计算值 397.14 nm 与实验值 377 nm 一致。在与实验一致的溶剂 CHCl₃ 中,选用极化连续模型 PCM (Polarizable Continuum Model) 计算的溶剂存在时的最大吸收波长为 386.53 nm,与实验值仅有 9.53 nm 的误差。

表 2 列出了用 ZINDO 和 TD-DFT 计算得到的配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂ 及 2,7'-Ethq₂ 的吸收光谱的结果。2,7'-Ethq₂ 的最强吸收光谱主要是 HOMO (82) → LUMO(83)的跃迁,其跃迁成分占 58.57%, HOMO-1(81) → LUMO(83)占 21.36%,振子强度 *f* 为 0.058 9;Zn(2,7'-Ethq₂)₂ 主要是 HOMO(178) → LUMO(179)和 HOMO-1(177)→LUMO+1(180)的跃迁,前者占 24.31%,后者占 58.92%,振子强度 0.0177;化

表 1 前线轨道能隙值

Table 1 Energy gap of frontier molecular orbitals

Orbital	2,7'-Ethq ₂	Zn(2,7'-Ethq ₂) ₂	Mg(2,7'-Ethq ₂) ₂	Be(2,7'-Ethq ₂) ₂
HOMO-3	-0.266 09	-0.210 31	-0.209 42	-0.211 04
HOMO-2	-0.240 89	-0.209 96	-0.209 31	-0.210 78
HOMO-1	-0.21606	-0.18801	-0.1885	-0.19071
HOMO	-0.200 2	-0.186 78	-0.186 98	-0.189 8
Energy gap / eV	3.38	2.92	2.95	2.98
LUMO	-0.075 94	-0.079 47	-0.078 49	-0.080 14
LUMO+1	-0.055 64	-0.079 24	-0.078 31	-0.079 77
LUMO+2	-0.038 38	-0.056 25	-0.055 49	-0.057 04
LUMO+3	-0.013 29	-0.055 41	-0.054 68	-0.056 07

表 2 2,7'-Ethq₂ 及 M(2,7'-Ethq₂)₂[M=Zn, Mg, Be] 的吸收光谱Table 2 Absorption wavelength (λ_{cal}) of 2,7'-Ethq₂ and M(2,7'-Ethq₂)₂ [M=Zn, Mg, Be]

Compound	$\lambda_{\text{cal}} / \text{nm}$		
	TD-DFT	ZINDO	Exp ^[11]
2,7'-Ethq ₂	397.14, 386.53*	347.9	377
Zn(2,7'-Ethq ₂) ₂	493.03	—	—
Mg(2,7'-Ethq ₂) ₂	483.21	402.86	
Be(2,7'-Ethq ₂) ₂	486.34	402.91	

*Denotes the absorption wavelength of 2,7'-Ethq₂ in solvent of CHCl₃

合物 Mg(2,7'-Ethq₂)₂ 中主要是 HOMO(169)→LUMO(170)和 HOMO-1(168)→LUMO+1(171)的跃迁,两者分别占 19.67%和 60.70%,振子强度 0.0177;而在 Be(2,7'-Ethq₂)₂ 中,主要贡献为 HOMO-1(164)LUMO(166),占 53.96%,其次为 HOMO(165)→LUMO+1(167),占 33.07%,振子强度为 0.018 3。由表可见,与 2,7'-Ethq₂ 相比,M (2,7'-Ethq₂)₂ 的最大吸收波长均发生较大红移。其中 Zn(2,7'-Ethq₂)₂ 的红移程度最大,这和能隙讨论结果一致。同时,我们计算了 N(2)、

O(2)原子作为配位原子分别与 Zn, Mg 和 Be 形成金属配合物的吸收光谱,最大吸收波长计算值分别为 503.10, 495.23 和 493.46 nm, 和与 N(1)、O(1)形成金属配合物的最大吸收波长相比,均红移了约 10 nm。

2.4 电离势及电子亲和能

电离势可看作是分子失去电子的能量变化,电子亲和势可看作是在分子上得到电子的能量变化,通过考察分子的电离势和电子亲和势可获取分子得失电子行为的相关信息^[13]。表 3 给出了在 B3LYP/6-31G 水平优化的分子和离子几何构型的基础上计算得到的电离势 I_p 和电子亲和势 E_A 。从表可以看出,与 2,7'-Ethq₂ 相比,M(2,7'-Ethq₂)₂ 的电离势减小,说明 M(2,7'-Ethq₂)₂ 失去电子的势垒减小,电子容易失去。相对来说,M(2,7'-Ethq₂)₂ 中 Mg(2,7'-Ethq₂)₂ 的最容易失去电子。而 2,7'-Ethq₂ 及 M(2,7'-Ethq₂)₂ 均具有较大的电子亲和能,其中 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的电子亲和能均在 1.00 以上,表明 M(2,7'-Ethq₂)₂ 较 2,7'-Ethq₂ 具有更强的电子亲和能力,均可望被开发成优良的电子传输材料。

表 3 2,7'-Ethq₂ 和 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的电离势 I_p 及电子亲和势 E_A 的计算结果Table 3 Calculated results of ionization potential I_p and electron affinities E_A for M(qPh)₂

	2,7'-Ethq ₂	Zn(2,7'-Ethq ₂) ₂	Mg(2,7'-Ethq ₂) ₂	Be(2,7'-Ethq ₂) ₂
I_p / eV	6.78	6.38	6.26	6.27
E_A / eV	0.76	1.09	1.11	1.18

3 结 论

用密度泛函理论(DFT)及自然键轨道理论(NBO)对 2,7'-(乙 烯基)-二-8-羟基喹啉(2,7'-Ethq₂)及其 3 种金属 M(M=Mg, Be)配合物 M(2,7'-Ethq₂)₂ 进行了研究。理论计算的 2,7'-Ethq₂ 气相及液相的最大吸收光谱波长与实验值一致。电子在基态与激发态间的跃迁,2,7'-Ethq₂ 中主要是电子云由喹啉 A 向喹啉 B 的转移,而 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的电子云则更趋向于离域化。该方法可以较为准确的预测该类化合物的电子光谱。在 2,7'-Ethq₂ 及其 M(2,7'-Ethq₂)₂ 中均存 X-H...Y 类型的氢键,吡啶 N 原子上的孤对电子向 $\sigma^*(\text{H-O})$ 发生了迁移,该氢键对 2,7'-Ethq₂ 及其 M(2,7'-Ethq₂)₂ 稳定具有重要作用。电子亲和势计算表明,2,7'-Ethq₂ 及其 M(2,7'-Ethq₂)₂ 的电子亲和势较大,均可望被开发成优良的电子传输材料。

参考文献:

- [1] Tang C W, Van Slyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**,**51**(12): 913~915
- [2] TAN Ke(谭 克), TENG Yue-Li(滕云雷), KAN Yu-He(阚玉和), et al. *Chem. J. Chin. Univ.*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2005**,**26**(1):84~87
- [3] Linda S S, Floerfida E B, Richard S S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(21):6119~6125
- [4] Liao Y, Chen Y G, Su Z M, et al. *Synth. Met.*, **2003**,**137**(1~3): 1093~1095
- [5] WU Fang-Ying(吴芳英), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), HU Mei-Hua(胡美华), et al. *Acta Chim. Sin.*(*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**(15):1451~1454
- [6] ZHOU Ya-Dong(周亚东), ZENG He-Ping(曾和平), JING Hui-Lian(靖慧莲), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(*Youji Huaxue*), **2006**,**26**(6):783~792
- [7] LI Zhi-Feng(李志锋), LU Ling-Ling(吕玲玲), YUAN Kun(袁

- 焜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):659~663
- [8] Yang G C, Fang L, Tan K, et al. *Organometallics*, **2007**, **26**(8):2082~2087
- [9] Nori-Shargh D, Ghanizadeh F R, Hosseini M M, et al. *J. Mol. Stru-Theochem*, **2007**, **808**(1):135~144
- [10] Li Z F, Lu L L, Kang J W, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2007**, **52**(15):2035~2041
- [11] YUAN Guo-Zan(袁国赞), ZENG He-Ping(曾和平). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(1):37~41
- [12] Wang J F, Feng J K, Ren A M, et al. *Mocromolecules*, **2004**, **37**:3451~3458
- [13] Curioni A, Mauro Boero, Andreoni W, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **294**(4):263~271