

由联苯二甲酸构筑的锌、镉配位聚合物的合成、结构及性质研究

陶 武 刘杰民* 郑延军 孙长艳

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 用凝胶扩散法合成了 2 个新型的配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (**1**) 和 $[\text{Cd}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) (H_2bpdc =4,4'-联苯二甲酸)。X-射线单晶衍射分析表明配合物 **1** 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=0.693\ 66$ (11) nm, $b=3.160\ 7$ (5) nm, $c=0.626\ 80$ (9) nm, $\beta=96.467^\circ$; 配合物 **2** 属于正交晶系, $Pnma$ 空间群, 晶胞参数为 $a=0.586\ 69$ (7) nm, $b=2.914\ 1$ (4) nm, $c=0.786\ 63$ (10) nm。热重分析和荧光光谱分析表明配合物 **1** 和 **2** 的热稳定性较好, 与游离配体相比其荧光的发射波长发生红移而强度明显增强。

关键词: 凝胶扩散法; 4,4'-联苯二甲酸; 热稳定性; 荧光性能

中图分类号: O614.24⁺¹; O614.24⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2419-06

Synthesis, Crystal Structure and Properties Research of Zn/Cd Coordination Polymers Based on 4,4'-Biphenyldicarboxylic acid

TAO Wu LIU Jie-Min* ZHENG Yan-Jun SUN Chang-Yan

(The School of Chemical and Biological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Two coordination polymers $[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (**1**) and $[\text{Cd}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**) (H_2bpdc =4,4'-biphenyldicarboxylic acid) had been synthesized by gel diffusion method. The crystal structure has been determined by X-ray single crystal diffractometry. The results revealed that compound **1** crystallized in monoclinic system with space group $C2/c$, $a=0.693\ 66$ (11) nm, $b=3.160\ 7$ (5) nm, $c=0.626\ 80$ (9) nm, $\beta=96.467^\circ$, and compound **2** crystallized in orthorhombic system with space group $Pnma$, $a=0.586\ 69$ (7) nm, $b=2.914\ 1$ (4) nm, $c=0.786\ 63$ (10) nm. The complexes were stable up to 400 °C, and had strong emission at room temperature. CCDC: 800390, **1**; 800393, **2**.

Key words: gel diffusion method; 4,4'-biphenyldicarboxylic acid; thermal stability; luminescent property

0 引言

配位聚合物是指由金属离子和有机配体形成的具有无限结构的配位化合物。配位聚合物作为一种新型功能性分子材料, 具有其它材料都无法比拟的结构可裁性和易功能化的特性。由于它在选择性催化^[1-3]、分子识别^[4-6]、主-客体交换^[7-8]、气体分离和存储^[9-11]、生物传导^[12]、光电^[13-19]以及磁性^[20-22]材料等领域具有诱人的应用前景, 被认为是当前最有潜在能力的功能材料之一。在配位聚合物的构筑过程中, 有机配

体在金属中心之间起着桥梁的作用, 目前配位聚合物的研究主要集中在由有机羧酸为配体, 其中由于芳香羧酸在结构上具有一定的刚性和稳定性, 是构筑配位聚合物常用刚性配体。

4,4'-联苯二甲酸(4,4'-biphenyldicarboxylic acid, 简称 H_2bpdc) 是一个具有 4 个配位原子的多齿芳香羧酸配体, 因为具有 2 个羧基官能团, 作为桥联配体可采取多种配位模式, 另外 2 个羧基之间成 180°角, 从而在构筑配位聚合物时能减小空间位阻; 其中的联苯基能形成刚性骨架结构, 另一方面联苯

收稿日期: 2011-04-01。收修改稿日期: 2011-07-04。

国家自然科学基金(No.20877008), 新世纪优秀人才计划(No.NCET-09-0218), 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liujm@ustb.edu.cn; 会员登记号: E310900553S。

二甲酸的构型可以沿着 C-C 键轴旋转而产生扭曲,从而表现出一定的柔性,可以从不同的构建方向与金属中心形成多样的结构。基于以上特征,4,4'-联苯二甲酸在形成配位聚合物时其配位模式更加灵活,从而能构筑更多的具有新颖结构的配位聚合物,使得 4,4'-联苯二甲酸成为研究较多的优良配体之一。

尽管目前关于 4,4'-联苯二甲酸的研究报道,特别是 Zn/Cd/Co 配位聚合物较多^[23-31],但是由于 bpdc 配体自身的结构特征,通过采用不同的合成方法,改变反应条件和金属-配体间的配比,引入其他配体或客体分子,或者 bpdc 配体采取不同的配位模式,最近几年依然陆续有新的结构的 Zn/Cd-bpdc 新配合物出现。本文选取 4,4'-联苯二甲酸作为配体,采用凝胶扩散法,合成出 2 个新的配位聚合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)和 $[\text{Cd}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**),并对其结构进行了 X-射线衍射分析,结果表明 **2** 与文献中 Zn/Cd-bpdc 配合物相比 bpdc 配体采取了新的配位模式;为了研究其配合物的热稳定性,对其进行了热重-差热分析;荧光光谱结果显示这 2 个配合物均能发出强光,有望成为新型发光材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯试剂,联苯二甲酸钠盐由联苯二甲酸用两倍物质的量比的氢氧化钠溶解,降

压蒸馏,萃取,过滤后得到^[32-33]。

仪器:Bruker SMART 1000 CCD X-射线单晶衍射仪;TGA-SDTA 851e 热重分析仪(氮气气氛,升温速率:10 °C·min⁻¹);HITACHI F-4500 型荧光光谱仪。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 的制备:配制浓度为 0.4% 的琼脂溶液,加热煮沸后趁热倒入 U 形管中约 60 mL 左右,室温下静置 12 h,待其胶化凝固后,向 U 形管两侧分别同时缓慢加入 10 mL 0.06 mol·L⁻¹ 的 4,4'-联苯二甲酸钠溶液和 0.06 mol·L⁻¹ 的 Zn(Ac)₂ 溶液,室温下静置约两周后在 U 形管底部生长出少量无色透明块状的单晶。

配合物 **2** 的制备:方法同上,所用凝胶为 10% 的正硅酸乙酯,金属盐选用 0.06 mol·L⁻¹ 的 CdSO₄ 溶液。

1.3 晶体结构的测定

选择合适规格大小的配合物单晶样品,采用 Bruker SMART 1000 CCD X-射线单晶衍射仪,使用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm),以 φ - ω 扫描方式在 $2.10^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$ 范围内收集衍射数据。晶体结构采用直接法解得,氢原子用理论加氢的方法得到。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正,所有的计算均使用 SHELXTL 程序完成。表 1 列出了配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of compound **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	ZnC ₁₄ H ₁₄ O ₇	CdC ₁₄ H ₁₂ O ₆
Formula weight	359.62	388.64
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	C2/c	Pnma
a / nm	0.693 66(11)	0.5.866 9(7)
b / nm	3.160 7(5)	2.914 1(4)
c / nm	0.626 80(9)	0.786 63(10)
β / (°)	96.467	
Volume / nm ³	1.365 5(4)	1.344.9(3)
Z	4	4
D _c / (g·cm ⁻³)	1.749	1.919
F(000)	736	768
Temperature / K	294(2)	293(2)
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.833	1.649
Crystal size / mm	0.40×0.15×0.13	0.44×0.26×0.24
θ range for data collection	2.58° to 27.57°	2.68° to 27.50°

续表 1

Limiting indices	$-8 \leq h \leq 9, -40 \leq k \leq 23, -8 \leq l \leq 8$	$-7 \leq h \leq 5, -37 \leq k \leq 18, -10 \leq l \leq 6$
Reflections collected/unique (R_{int})	4 044/1 571(0.033 1)	5 662/1 577(0.029 9)
Completeness to $\theta=27.57^\circ$ / %	98.9	99.7
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.796 6 and 0.527 6	0.693 0 and 0.530 7
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	1 571/4/114	1 577/2/106
Goodness-of-fit on F^2	1.043	1.296
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.031 5, wR_2=0.075 6$	$R_1=0.052 9, wR_2=0.118 0$
R indices (all data)	$R_1=0.047 9, wR_2=0.081 9$	$R_1=0.058 0, wR_2=0.120 0$
Largest diff. peak and hole / ($e \cdot \text{nm}^{-3}$)	0.306 and -0.430	2.326 and -4.354

CCDC:800390, **1**;800393, **2**。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物 **1** 和 **2** 的主要键长和键角列于表 2 中。

配合物 **1** 的单晶结构与曾报道过的 $[\text{Co}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27] 属相同结构。其中的 Zn(II) 的配位环境如图 1 所示, 每个 Zn 原子连接 4 个配位水分子, 配位水分子作为桥联将 Zn 相连形成 1D 双链型结构, 所有的 Zn 原子处于一条直线上。如图 2 所示, 这些桥联配位水分子使配合物形成 1D 无限延伸链状结

构。来自于 4 个配位水分子中的 4 个 O 原子与 Zn 原子配位成键占据 Zn 八面体的赤道面位置, 相邻 O3-Zn-O3 的键角在 $84.10^\circ \sim 95.90^\circ$ 之间, 对称的 O3-Zn-O3 的键角为 180° , 4 个 O 原子几乎共平面, 分别来自于 2 个 bpdc 羧基中的 2 个 O 原子与 Zn 原子连接配位占据了八面体的轴向位置, O1-Zn-O3 的键角在 $87.99^\circ \sim 92.01^\circ$ 之间, 几乎垂直, Zn-O3 键长在 $0.216 17 \sim 0.218 93 \text{ nm}$ 之间, 而 Zn-O1 键长均为 $0.197 47 \text{ nm}$, 最终形成了稍微变形以 Zn 原子为中心的八面体构型。

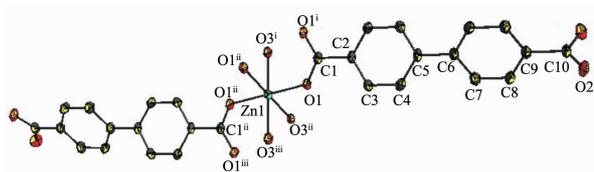
在配合物 **1** 中, bpdc 配体呈现了独特的配位方

表 2 配合物 **1** 和 **2** 的主要键长与键角Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) of complex **1** and **2**

1					
O(3)-Zn(1)	0.216 17(17)	Zn(1)-O(3) ⁱ	0.218 93(17)	Zn(1)⋯Zn(1) ⁱ	0.313 40(5)
Zn(1)-O(3)-Zn(1) ⁱ	92.16(7)	O(1)-Zn(1)-O(3) ^j	92.01(7)	O(3)-Zn(1)-Zn(1) ⁱ	44.27(5)
O(1)-Zn(1)-O(1) ⁱⁱ	180.00(2)	O(1)-Zn(1)-Zn(1) ⁱ	76.84(5)	O(3) ⁱⁱⁱ -Zn(1)-Zn(1) ⁱ	136.43(5)
O(1)-Zn(1)-O(3) ⁱⁱ	90.70(7)	O(1) ⁱⁱ -Zn(1)-Zn(1) ⁱ	103.16(5)	O(3) ^j -Zn(1)-Zn(1) ⁱ	43.57(5)
O(1)-Zn(1)-O(3)	89.30(7)	O(3) ⁱⁱ -Zn(1)-Zn(1) ⁱ	135.73(5)		
2					
Cd(1)-O(4)	0.225 5(9)	Cd(1)-O(3)	0.237 2(7)	Cd(1)-O(1)	0.243 5(5)
Cd(1)-O(2)	0.230 5(5)				
O(2)-Cd(1)-O(3)	85.66(15)	O(3)-Cd(1)-O(1)	92.53(17)	O(1)-Cd(1)-O(1) ⁱ	80.8(2)
O(4)-Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	84.8(3)	O(3) ⁱⁱⁱ -Cd(1)-O(1)	139.47(11)	O(4)-Cd(1)-O(2)	93.85(15)
O(2)-Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	84.57(12)	O(4)-Cd(1)-O(1) ⁱ	91.3(3)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(2)	166.1(3)
O(3)-Cd(1)-O(3) ⁱⁱ	90.24(15)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(1) ⁱ	55.40(16)	O(4)-Cd(1)-O(3)	175.0(3)
O(4)-Cd(1)-O(1)	91.3(3)	O(2)-Cd(1)-O(1) ⁱ	135.96(17)		
O(2)-Cd(1)-O(1)	55.40(16)	O(3)-Cd(1)-O(1) ⁱ	92.53(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1: ⁱ $-x+2, y, -z+1/2$; ⁱⁱ $-x+2, -y+2, -z$; ⁱⁱⁱ $x, -y+2, z-1/2$; 2: ⁱ $x, -y+3/2, z$; ⁱⁱ $x+1/2, y, -z+1/2$



Symmetry code: $^i-x+2, y, -z+1/2$; $^{ii}-x+2, -y+2, -z$; $^{iii}x, -y+2, z-1/2$

图 1 配合物 1 中 Zn(II) 配位环境

Fig.1 Coordination environment of Zn(II) ion in compound 1 with thermal ellipsoids at 40% probability level

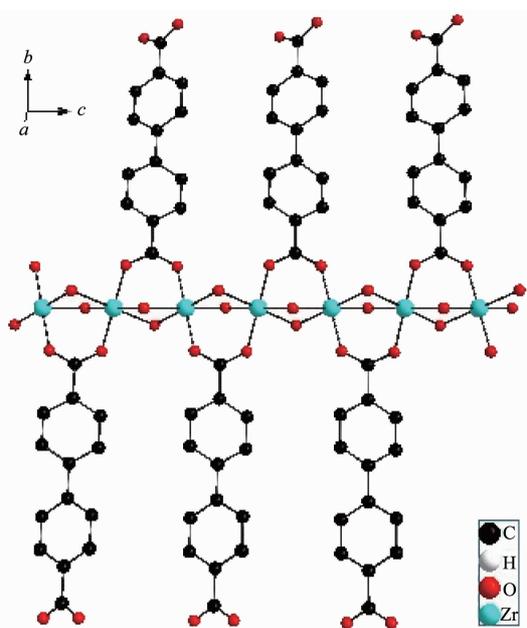


图 2 配合物 1 沿 a 轴方向 1D 链状延伸图

Fig.2 1D chain along the a axis of compound 1

式, 只有 1 个羧基参与配位, 采取桥联双齿配位模式, 并且 2 个苯环之间发生扭曲。苯环间之所以产生扭曲, 可能是由于氢键的作用和苯环间的 $\pi-\pi$ 堆积作用。水分子和羧基都是潜在的能形成氢键的官能基团。在配合物 1 中, 大量存在的配位水分子和羧基为氢键的形成创造了条件, 形成了大量的 O-H \cdots O 氢键, 配位水分子作为氢键给体, 而 bpdca 配体上的羧基氧原子作为氢键受体, H3B \cdots O2 距离为 0.179 3 nm。正是由于氢键的存在, 使得 bpdca 配体未配位羧基与配位水分子之间形成 1 个孔道, 结晶水分子 (H4A-O4-H4B) 通过氢键而存在于这个孔道之中, O2 \cdots H4A 和 O4 \cdots H3A 间的距离分别为 0.187 6 和 0.187 4 nm。

在配合物 2 中, 每个 Cd 离子所处的配位环境相同, 其配位数为 7, 与 Cd 离子配位的 7 个 O 原子中有 3 个是来自于配位水分子的 O 原子, 还有 4 个

是分别来自于 2 个不同 bpdca 配体中羧基的 O 原子, bpdca 配体的 2 个羧基采取了相同的配位模式, 每个羧基都以整合双齿配位(图 3)。而 3 个水分子则采取了不同的配位模式, 其中有 1 个水分子的 O 原子采取单齿配位。另外有 2 个水分子以桥联双齿配位, 作为桥联基将不同的 Cd 离子相连。同一层中以水为桥联基的 Cd 离子形成“Cd-O”1D 链状结构。沿 c 轴方向, 金属层的 Cd 离子再以 bpdca 为桥联配体, 形成“Cd-bpdca”金属-配体交错 2D 层状结构(图 4)。

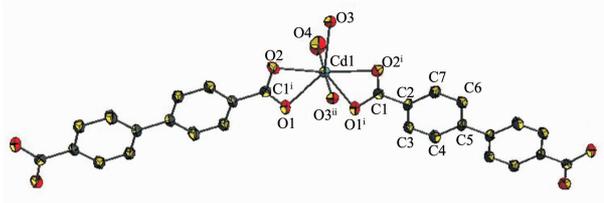


图 3 配合物 2 中 Cd(II) 的配位环境

Fig.3 Coordination environment of Cd(II) ion in compound 2 with thermal ellipsoids at 40% probability level

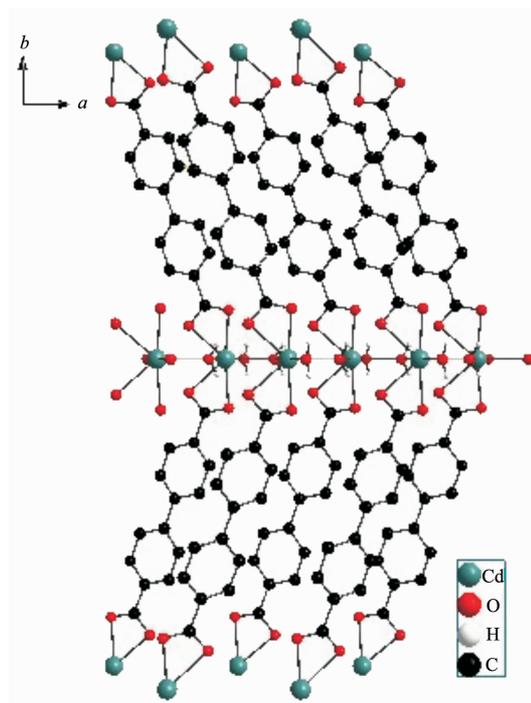


图 4 配合物 2 沿 c 轴方向的 2D 层状结构

Fig.4 2D layered structure along the c axis of compound 2

2.2 热稳定性研究

为了研究配合物 1 和 2 的热稳定性, 对其进行了热重分析。从图 5 可以看出, 配合物 1 在整个温度范围内发生了 3 次失重, 第 1 次失重温度范围是

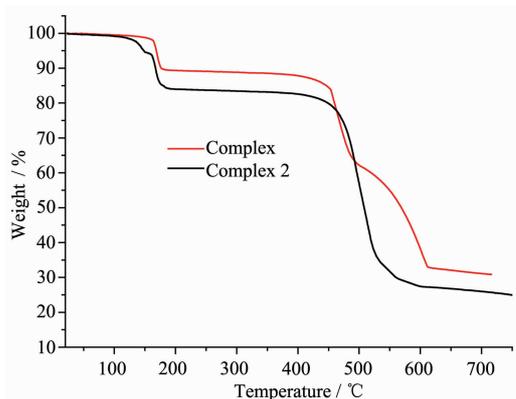


图 5 配合物 1 和 2 的热重分析

Fig.5 Thermogravimetric analysis curve of compound 1 and 2

100~140 °C,该过程失重 5.4%,对应于配合物中的 1 个结晶水分子,理论值为 5.0%;在 160~200 °C 出现第 2 次失重 10.5%,对应于配合物中的 2 个配位水分子,理论值为 10.0%;第 3 次失重从 400 °C 开始,是配位键断裂,骨架坍塌,有机骨架燃烧分解过程,到 530 °C 左右失重速率减缓,继续失重最后剩下 ZnO,热重损失为 59%,理论值为 62.5%,实验值与理论值基本吻合。配合物 2 在整个温度范围内发生了 2 次失重,第 1 次失重温度范围是 145~180 °C,该过程失重 10.7%,对应于配合物中的 2 个配位水分子,X 射线单晶结构解析理论值为 9.3%;第 2 次失重从 400 °C 开始,是配位键断裂,骨架坍塌,有机骨架燃烧分解过程,最后剩下 CdO,热重损失为 55.4%,理论值为 57.8%,实验值与 X-射线单晶结构解析理论值基本吻合。从热重分析可以得出,配合物 1 和 2 在室温下稳定,均在 400 °C 才开始分解,具有较好的热稳定性。

2.3 荧光光谱分析

在室温下对 bpdc 配体、配合物 1 和 2 的固态荧光光谱进行了研究,在激发波长为 334 nm 时,bpdc 配体得到 409 nm 的发射波长;在激发波长为 345 nm 时,配合物 1 在 446 nm 处出现强的荧光发射峰;在激发波长为 330 nm 时,配合物 2 在 440 nm 处出现强的荧光发射峰。从图 6 可以看出,bpdc 配体、配合物 1 和 2 的发射峰强度均较好,由于金属离子的引入,bpdc 配体的羧基发生配位,参与配位后荧光的发射波长发生红移而强度明显增强。配合物荧光强度增强的原因可能是配体与金属离子键合后有效的增强了配体的刚性,减少了配体内部电荷转移带来的能量损失^[34-35]。

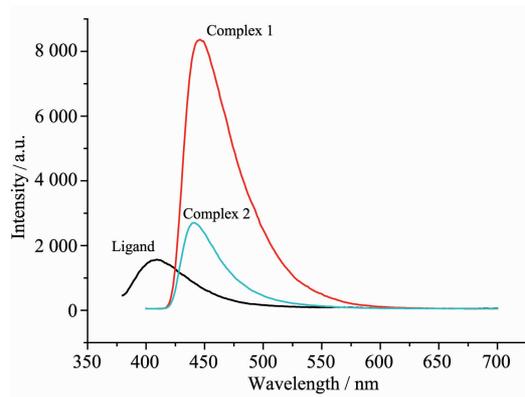


图 6 室温下配合物 1 和 2 的固体荧光光谱

Fig.6 Solid-state fluorescent emission spectrum of compound 1 and 2 at room temperature

参考文献:

- [1] Chen L, Yang Y, Jiang D L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**: 9138-9143
- [2] Yauhen Y K, Maximilian N K, Joaquin S, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:11096-11105
- [3] Marta A, Tatiana R A, Margarida M A, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:6865-6873
- [4] Sophia L, Israel G. *Cryst. Growth Des.*, **2010**,**10**:4596-4606
- [5] Sankarasekaran S, Arun K B, Partha S M. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:10235-10237
- [6] Chen B L, Xiang S C, Qian G D. *Accounts Chem. Res.*, **2010**, **43**:1115-1124
- [7] Li Z X, Hu T L, Ma Hong, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**:1138-1144
- [8] Zhang J W, Junk M J, Luo J T, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**: 13415-13421
- [9] Pan L, Kristie M, Hayden A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:3062-3067
- [10] Zhao D, Timmons D J, Yuan D Q, et al. *Accounts. Chem. Res.*, **2011**,**44**:123-133
- [11] Zhao X Q, Zhan B, Yan S P, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**: 5832-5834
- [12] LUO Fei-Hua (罗飞华), HU Zong-Qiu (胡宗球), YANG Li (杨莉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(4):682-686
- [13] Daniel L, Jrg L, Jan G, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**:213-219
- [14] Huang X G, Wang Q, Yan X H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:2332-2340
- [15] Zhang C F, Liu A, Qian D J, et al. *Applied Materials And Interfaces*, **2009**,**1**:1250-1258
- [16] Pal R R, Higuchi M, Kurth D G, et al. *Org. Lett.*, **2009**,**11**:

- 3562-3565
- [17]LI Rong-Xun(李荣勋), DENG Yue-Yi(邓月义), LIU Bao-Cheng(刘保成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(4):609-614
- [18]FU Jun-Dan(傅君丹), YE Li-Qing(叶莉青), ZHANG Chun-Yan(张春艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1):179-183
- [19]LIU Hong-Wen(刘宏文), LU Wen-Guan(卢文贯). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(3):529-532
- [20]Sarma R, Deka H, K Boudalis A, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**,**11**:547-554
- [21]Wang Y Q, Jia Q X, Gao E Q, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:1551-1560
- [22]Wang X Y, Sevov S C. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**:1037-1043
- [23]He J H, Zhang Y T, Yu J H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2006**, **41**:925-933
- [24]Shi X, Zhu G S, Wang X H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**, **5**:207-213
- [25]Rosi N L, Kim J, Eddaoudi M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:1504-1518
- [26]Long L S, Ren Y P, Ma L H, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**:690-693
- [27]Pan L, Ching N, Huang X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:5333-5340
- [28]Fang Q R, Zhu G S, Jin Z, et al. *Angew. Chem.*, **2007**,**119**:6758-6762
- [29]Zhou L J, Wang Y Y, Zhou C H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:300-306
- [30]Liang Y C, Hong M C, Cao R, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**,**4**:599-601
- [31]Kongshaug K O, Fjellvåg H. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:1852-1857
- [32]Zheng Y, Calvez G, Kerbellec N, et al. *Inorg. Chem. Acta*, **2009**,**362**:1478-1484
- [33]Kerbellec N, Daiguebonne C, Bernot K, et al. *J. Alloy Compd.*, **2008**,**451**:377-383
- [34]ZHANG Jun-Jun(张俊珺), YANG Nian-Fa(阳年发), ZHANG Chun-Hua(张春华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(3):533-536
- [35]KANG Wei(康伟), DENG Zhao-Peng(邓兆鹏), GAO Shan(高山). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1):131-134