有机化合物在离子液体中的无限稀释活度系数理论预测

葛明兰, 熊杰明, 王利生

北京石油化工学院化学工程系, 北京 102617;

北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081

E-mail: geminglan@hotmail.com

2008-10-30 收稿, 2009-03-11 接受

北京市优秀人才培养项目资助(编号: 20081D0500500140)

摘要 基于理论线性溶剂化能模型 (TLSEr), 应用半经验分子轨道能 AM1 法计算烷烃、芳烃、醇类、氯代甲烷等 34 种有机非极性和极性化合物的量化参数, 建立了描述有机溶质在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐 ([BMIM][CF₃SO₃]) 和 1-丙基-2,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐([PDMIM][BF₄])中无限稀释活度系数 γ_i^∞ 的理论预测模型. 该模型能够解释溶质和离子液体(ILs)之间的相互作用机理, 适于估算有机溶质在 ILs 中的 γ_i^∞ . 研究结果可能为针对具体不同的反应或分离过程等实现有效的 ILs 设计提供理论依据.

关键词

有机化合物

量子化学参数

离子液体

无限稀释活度系数

理论线性溶剂化能模型

室温离子液体(ILs)作为新型绿色溶剂已经受到人们的广泛关注^[1-4]. 选择离子液体作为溶剂, 首先要了解其与溶质分子之间相互作用的情况, 才有可能针对具体不同的反应或分离过程等实现有效的离子液体设计. 无限稀释活度系数 γ_i^∞ 是一种重要的化工物性参数, 它不仅是评价溶剂分离性能的关键参数, 反映溶剂的选择性和溶解能力, 而且是表征溶质与溶剂分子间相互作用强弱的依据, 正好反映溶质-溶剂相互作用对溶液非理想性的贡献以及溶质与溶剂分子的极限作用情况等. 理论线性溶剂化能模型 (TLSEr)^[5]在分析与溶质-溶剂相互作用有关的有机物性质, 如有机污染物的水溶性、辛醇/水分配系数、非反应性毒性、HPLC保留因子以及分配系数(K_p)等取得了很大的成功^[6-10]. 本文基于TLSEr模型, 应用半经验分子轨道能AM1法计算了 34 种有机溶质的量化参数, 运用多元线性回归方法对有机溶质分子的结构参数与有机溶质在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([BMIM][CF₃SO₃])和 1-丙基-2,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐([PDMIM][BF₄])中的 γ_i^∞ 进行了

关联, 所建立的描述有机溶质在离子液体中 γ_i^∞ 的预测模型能够对溶质和离子液体溶剂之间的相互作用机理进行解释, 并适于估算多种溶质在离子液体中的无限稀释活度系数.

1 材料与方法

() 无限稀释活度系数. 数据来源于本课题组采用气相色谱法, 以离子液体为固定相, 测定的常压下 303.15~363.15 K温度范围内有机溶质在离子液体中的 γ_i^∞ ^[11-14]. 限于篇幅, 本文只给出 323.15 K的 $\ln \gamma_i^\infty$ 分析结果, 详见表 1.

() 量子化学参数. 采用半经验分子轨道计算软件 MOPAC2002 中 AM1 算法, 控制计算的关键词为 AM1, PRECISE, ESP, DIPOLE, POLAR, NONITER 等, 在 Minimum RMS = 0.001 的条件下计算得到以下参数: 平均分子极化率(α)、偶极矩(μ)、分子最高占据轨道能(E_{HOMO})、分子最低未占据轨道能(E_{LUMO})、分子中氢原子的最正原子静电荷(q^+)、分子中最负原子负电荷(q^-). 体积项(van der Waals 体积, V_{mc})采用

引用格式: 葛明兰, 熊杰明, 王利生. 有机化合物在离子液体中的无限稀释活度系数理论预测. 科学通报, 2009, 54: 1419~1423

Ge M L, Xiong J M, Wang L S. Theoretical prediction for the infinite dilution activity coefficients of organic compounds in ionic liquids. Chinese Sci Bull, 2009, 54, doi: 10.1007/s11434-009-0251-y

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2009-54-10-1419>

表 1 溶质的量子化学参数及 $T = 323.15\text{ K}$ 溶质分别在 [BMIM][CF₃SO₃] 和 [PDMIM][BF₄] 中 $\ln\gamma_i^\infty$ 实验值和预测值及残差比较

溶质 ()	量子化学参数						[BMIM][CF ₃ SO ₃]			[PDMIM][BF ₄]		
	V_{mc}	μ	E_{HOMO}	E_{LUMO}	q^-	q^+	实测值	预测值	残差	实测值	预测值	残差
正戊烷	377.55	0.01	-11.11	3.77	-0.21	0.08	3.17	2.60	0.57	4.79	4.06	0.73
正己烷	430.9	0.00	-11.08	3.74	-0.21	0.08	3.52	3.22	0.30	5.23	4.79	0.44
正庚烷	484.7	0.01	-11.07	3.68	-0.21	0.08	3.88	3.83	0.05	5.73	5.54	0.19
正辛烷	538.45	0.00	-11.07	3.64	-0.21	0.08	4.31	4.45	-0.14	6.16	6.28	-0.12
壬烷	591.47	0.01	-11.06	3.60	-0.21	0.08	4.64	5.06	-0.42	6.40	7.02	-0.62
癸烷	644.98	0.00	-11.06	3.58	-0.21	0.08	6.36	5.68	0.68	8.24	7.78	0.46
环己烷	419.82	0.00	-10.94	3.66	-0.16	0.08	2.95	3.21	-0.26	4.42	4.68	-0.26
甲基环己烷	453.8	0.01	-10.82	3.61	-0.21	0.09	3.29	3.36	-0.07	4.90	4.93	-0.03
2,2,4-三甲基戊烷	497.24	0.02	-11.00	3.65	-0.21	0.09	3.93	3.90	0.03	5.81	5.57	0.24
环己烯	402.79	0.24	-9.56	1.32	-0.17	0.09	2.31	1.81	0.50	3.41	2.94	0.47
苯乙烯	416.72	0.01	-9.00	0.02	-0.21	0.13	0.91	1.00	-0.09	1.52	1.73	-0.21
苯	330.62	0.00	-9.65	0.55	-0.13	0.13	0.60	0.54	0.06	1.14	1.03	0.11
甲苯	381.72	0.26	-9.33	0.52	-0.18	0.13	1.02	0.91	0.11	1.68	1.61	0.07
乙苯	430.55	0.32	-9.30	0.54	-0.21	0.13	1.51	1.37	0.14	2.41	2.22	0.19
邻二甲苯	430.55	0.40	-9.17	0.54	-0.18	0.13	1.30	1.46	-0.16	2.06	2.29	-0.23
间二甲苯	427.07	0.26	-9.19	0.53	-0.18	0.13	1.52	1.43	0.09	2.32	2.24	0.09
对二甲苯	433.82	0.06	-9.06	0.49	-0.18	0.13	1.47	1.49	-0.02	2.27	2.29	-0.03
甲醇	182.08	1.62	-11.13	3.78	-0.33	0.20	-0.41	-0.94	0.53	-0.19	-0.49	0.29
乙醇	239.56	1.55	-10.88	3.56	-0.33	0.20	0.03	-0.40	0.43	0.47	0.16	0.31
正丙醇	293.24	1.54	-10.85	3.49	-0.33	0.20	0.30	0.20	0.10	1.03	0.88	0.15
正丁醇	338.47	1.52	-10.85	3.42	-0.33	0.20	0.57	0.71	-0.14	1.44	1.50	-0.06
正戊醇	347.13	1.53	-10.85	3.39	-0.33	0.20	0.85	0.80	0.05	1.67	1.60	0.07
异丙醇	291.44	1.62	-10.89	3.49	-0.33	0.20	0.27	0.19	0.08	0.90	0.88	0.02
异丁醇	336.39	1.47	-10.87	3.46	-0.33	0.20	0.49	0.71	-0.22	1.25	1.49	-0.24
仲丁醇	338.47	1.64	-10.80	3.51	-0.33	0.20	0.52	0.73	-0.21	1.30	1.53	-0.23
异戊醇	389.13	1.52	-10.80	3.38	-0.33	0.20	0.70	1.29	-0.59	1.50	2.19	-0.69
乙腈	218.63	2.89	-12.46	1.66	-0.14	0.11	-0.28	-0.10	-0.18	0.32	0.68	-0.36
丙酮	274.32	2.92	-10.67	0.84	-0.29	0.11	-0.10	-0.46	0.35	0.94	0.58	0.36
1,4-二氧杂环己烷	330.3	0.00	-10.21	2.83	-0.27	0.11	0.16	1.16	-1.00	1.14	2.22	-1.08
四氢呋喃	309.8	1.92	-10.18	3.11	-0.28	0.09	0.32	0.95	-0.63	1.78	2.33	-0.54
乙酸乙酯	356.99	1.83	-11.25	1.15	-0.36	0.12	0.67	0.55	0.12	2.17	1.77	0.40
二氯甲烷	252.07	1.50	-11.39	0.59	-0.10	0.13	0.07	-0.15	0.22	0.61	0.28	0.33
三氯甲烷	295.75	1.16	-11.77	-0.30	-0.04	0.16	-0.08	0.12	-0.20	0.34	0.25	0.09
四氯化碳	335.16	0.00	-12.38	-1.12	-0.01	0.00	1.36	1.58	-0.22	2.21	2.69	-0.48

Hyperchem7.5 软件包中 AM1 算法计算. 详见表 1.

模型采用 SPSS 软件 (14.0 版本) 进行多元线性回归分析获得.

2 结果与讨论

Wilson 等人基于线性溶剂化能理论 (LSER)^[15] 的基本思想并结合量子化学提出了理论线性溶剂化能模型 (TLSE). 该模型以理论计算的参数来替代 LSER 中的溶剂化变色参数, 通用方程如下:

$XYZ = XYZ_0 + aV_{mc} + b\pi_1 + c\varepsilon_b + dq^- + e\varepsilon_a + fq^+$, (1)
式中 XYZ 代表某种与溶质/溶剂作用有关的性质; XYZ_0 代表模型中的常数项; V_{mc} 为分子体积, 代表使

溶质分子溶剂化时所需空穴大小; π_1 为极化率项, 代表溶质中电子转移的能力, $\pi_1 = \text{化合物的极化率}(\alpha) / \text{分子体积}(V_{mc})$. Wilson 等人认为, 极化率 α 包含了极性与体积(空穴)两种效应的影响. $\varepsilon_b + q^-$ 表示氢键接受能力(氢键碱度): 共价碱性(ε_b)和静电碱性(q^-), 其中 $\varepsilon_b = [\text{溶质的最高占有轨道能 } E_{HOMO} - \text{水的最低未占有轨道能 } E_{LUMO}] / 100$, q^- 由分子中原子最负的净电荷表示. $\varepsilon_a + q^+$ 表示氢键给予能力(氢键酸度): 共价酸性(ε_a)和静电酸性(q^+), 其中 $\varepsilon_a = [\text{溶质的最低未占有轨道能 } E_{LUMO} - \text{水的最高占有轨道能 } E_{HOMO}] / 100$. q^+ 由分子中原子最正的氢原子的净电荷表示. a, b, c, d, e, f 为系数, 可由多元回归分析获得.

应用模型(1)获得回归方程后,需要查看回归方程中变量间是否有明显的自相关性.若各变量之间存在较高相关,会使回归方程的精确性产生严重影响.用变异膨胀因子(variance inflation factors, VIF)来评价方程中各自变量与模型的多重相关程度, $VIF = 1.0$, 表示各变量无自相关; VIF 在 $1.0 \sim 5.0$ 之间,表示回归方程可以接受; $VIF > 10$, 表示回归方程不稳定,需重新挑选参数^[16].

我们首先将模型(1)直接用于描述 34 种溶质在离子液体 [BMIM][CF₃SO₃] 和 [PDMIM][BF₄] 中的 $\ln \gamma_i^\infty$ 值,通过模型中各参数的自相关矩阵和 VIF 值对所得回归方程进行偏回归系数检验,发现回归方程不稳定.虽然该模型已经成功地用于有机物的理化性质及活性预测,但该理论模型本身尚有不完善之处.极化率与分子体积性质密切相关,平均极化率主要是表示分子的体积性质,因此方程中的变量间存在着明显的自相关关系,提供了相互重叠的信息,使得方程对溶质与溶剂的相互作用机制的解释不明确.为解决上述问题,在 TLSER 基础上,我们进行适当改进,建立了一种新的模型(2),并将其成功应用于溶质在离子液体中的无限稀释活度系数的预测.

$$XYZ = XYZ_0 + aV_{mc} + b\mu + cE_{HOMO} + dq^- + eE_{LUMO} + f q^+. \quad (2)$$

该模型中仍用 van der Waals 体积 V_{mc} 表征分子体积项.由于极化率 α 包含了极性与体积(空穴)两种效应的影响,无法说明主要的影响来自体积项还是极化率项,因此模型中不再引用 α ($\pi_i = \alpha/V_{mc}$),而是采用分子偶极矩(μ)表征 TLSER 中的偶极-极化性.后 4 项参数的意义与 Wilson 等的 TLSER 模型相同,并将模型中参数全部转化为化合物的量化参数.

根据模型(2),应用 SPSS14.0 分析软件(enter 法),将实验测得的 323.15 K 下 34 种溶质分别在 [BMIM]-[CF₃SO₃] 和 [PDMIM][BF₄] 中 $\ln \gamma_i^\infty$ 实验值进行回归分析,得到如下模型:

对于 [BMIM][CF₃SO₃],

$$\ln \gamma_i^\infty = -3.732 + 0.0118V_{mc} - 0.081\mu - 0.146E_{HOMO} + 3.104q^- + 0.377E_{LUMO} - 6.483q^+, \quad (3)$$

$n = 34, R = 0.978, R^2(\text{adj}) = 0.946, SE = 0.390, F = 98.219, P = 0.000.$

对于 [PDMIM][BF₄],

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^\infty = & -3.618 + 0.0143V_{mc} + 0.001\mu - 0.1674E_{HOMO} \\ & + 1.670q^- + 0.484E_{LUMO} - 13.446q^+, \quad (4) \\ n = & 34, R = 0.983, R^2(\text{adj}) = 0.960, SE = 0.427, \\ F = & 132.23, P = 0.000. \end{aligned}$$

这里, n 表示样品数, R 表示复相关系数, $R^2(\text{adj})$ 表示经过自由度校正的复相关系数, SE 表示拟合值的标准误差, F 表示方差分析的方差比, P 表示显著性水平.

对回归方程(3)和(4)偏回归系数的检验,得到模型中各参数的自相关矩阵和 VIF 值,见表 2. 方程(3)和(4)中的变量间的最大相关系数及 VIF 值(均小于 5),表明回归方程可以接受. R 接近于 0.980, $R^2(\text{adj})$ 接近于 0.950,说明模型的关联能力良好.图 1 和图 2 给出溶质在两种离子液体中的 γ_i^∞ 的预测值与实验值的比较.从图中可以看出,计算值和实验值很接近,除了 1,4-二氧杂环己烷的残差值不小于 1,对于其他 33 种溶质,方程(3)和(4)的残差值分别小于 0.68 和 0.73 个对数单位.模型对 γ_i^∞ 的拟合效果比较理想,说明该预测模型可以用来关联不同溶质在离子液体

表 2 方程(3)和(4)中变量的相关矩阵以及 VIF 值

变量	相关矩阵						VIF 值
	μ	E_{LUMO}	E_{HOMO}	q^+	V_{mc}	q^-	
μ	1.00						4.12
E_{LUMO}	0.47	1.00					3.55
E_{HOMO}	0.58	0.68	1.00				2.57
q^+	-0.14	-0.09	-0.28	1.00			2.45
V_{mc}	0.46	-0.16	-0.11	0.36	1.00		2.54
q^-	0.59	0.75	0.55	0.28	0.15	1.00	4.78

图 1 溶质在 [BMIM][CF₃SO₃] 中 $\ln \gamma_i^\infty$ 实验值与预测值比较

图2 溶质在[PDMIM][BF₄]中 $\ln \gamma_i^\infty$ 实验值与预测值比较

[BMIM][CF₃SO₃]和[PDMIM][BF₄]中的 γ_i^∞ , 以及描述溶质与离子液体之间的相互作用。

无限稀释活度系数 γ_i^∞ 反映了溶质与溶剂分子的极限作用情况。根据线性溶解能理论, 溶质和溶剂之间的相互作用性质由三个与能量有关的步骤构成: (1) 在溶剂中形成可以容纳溶质分子的空穴(吸热过程); (2) 溶质分子互相分离并进入空穴(放热过程), 主要是溶质分子与溶剂分子间的偶极-偶极和诱导偶极-诱导偶极相互作用; (3) 溶质与溶剂间产生吸引力(放热过程), 主要是溶质分子与溶剂分子间的氢键作用。据此, 可以认为溶质-溶剂相互作用取决于三项能量的线性组合。由方程(3)和(4)可以看出, 对于[BMIM]-[CF₃SO₃]和[PDMIM][BF₄], 溶质静电酸性(q^+)是决定

溶质-ILs相互作用的最主要因素, 说明溶质与溶剂间产生吸引力(放热过程)起主导作用, ILs本身具有较强的亲电性。这与文献报道的研究相吻合^[17], 也能解释我们的实验结果: (1) 离子液体对非极性物质显示非极性固定相特征, 对极性物质显示极性固定相特征, 故非极性物质的保留时间短, γ_i^∞ 远远大于极性物质的值; 同时环化、双键的引入使离子液体与化合物分子间的作用力增强, 故这些非极性物质(芳烃等)的 γ_i^∞ 远远小于烷烃的值; (2) 离子液体的阳离子与醇分子氧原子上的孤对电子相互作用, 阴离子与醇分子中氢质子相互作用, 致使醇在离子液体的 γ_i^∞ 较小。直链醇的 γ_i^∞ 均随着碳数的增加而增加, 而支链的醇, 其值均小于对应的直链醇; (3) 二氯甲烷与三氯甲烷的 γ_i^∞ 比较接近, 四氯化碳的值明显增大, 这是因为二氯甲烷和三氯甲烷是极性分子, 而四氯化碳是非极性分子。这一结果表明, 极性溶质较非极性溶质更易溶于离子液体中, 即极性分子与离子液体中的带电离子之间有较强的作用。

由方程(3)和(4)可以看出, 决定溶质-ILs 相互作用的其他因素按贡献程度大小依次是静电碱性(q^-)、共价酸性(E_{LUMO})、共价碱性(E_{HOMO})等。这进一步说明, 溶质-ILs 的相互作用取决于溶质与溶剂间所产生的吸引力(放热过程), 线性溶解能理论的第一和第二个过程相对这一步来说作用较小。离子液体的纯离子环境和离子液体本身的高度不对称结构可能是导致此结果的主要原因。

参考文献

- 1 Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future. *Science*, 2003, 302: 792–793 [DOI]
- 2 Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity. *J Phys Org Chem*, 2005, 18: 275–297 [DOI]
- 3 张锁江, 孙宁, 吕兴梅, 等. 离子液体的周期性变化规律及导向图. *中国科学 B 辑: 化学*, 2006, 36: 23–35
- 4 Ranke J, Stolte S, Stormann R, et al. Design of sustainable chemical products—the example of ionic liquids. *Chem Rev*, 2007, 107: 2183–2206 [DOI]
- 5 Wilson L Y, Famini G R. Using theoretical descriptors in quantitative structure-activity relationships: Some toxicological indices. *J Med Chem*, 1991, 34: 1668–1674 [DOI]
- 6 Lowrey A H, Cramer C J, Urban J J, et al. Quantum chemical descriptors for linear solvation energy relationships. *Comput Chem*, 1995, 19: 209–215 [DOI]
- 7 Katritzky A R, Fara D C, Yang H, et al. Quantitative measures of solvent polarity. *Chem Rev*, 2004, 104: 175–198 [DOI]
- 8 Huddleston J G, Willauer H D, Burney M T, et al. Comparison of an empirical and a theoretical linear solvation energy relationship applied to the characterization of solute distribution in a poly(ethylene) glycol-salt aqueous biphasic system. *J Chem Inf Comput Sci*, 2004, 44: 549–558
- 9 孙聪, 冯流. 一种估算有机物空气/颗粒物分配系数的方法. *科学通报*, 2005, 50: 961–963
- 10 龙建君, 张铭钦, 张欣. 一元醇亲脂性基于理论线性溶解能相关的 QSPR 研究. *计算机与应用化学*, 2005, 22: 883–890
- 11 Wang M H, Wu J S, Wang L S, et al. Activity coefficients at infinite dilution of alkanes, alkenes and alkyl benzenes in

- 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. J Chem Eng Data, 2007, 52: 1488–1491[DOI]
- 12 Ge M L, Wang L S, Li M Y, et al. Activity coefficients at infinite dilution of alkanes, alkenes and alkyl benzenes in 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate using gas-liquid chromatography. J Chem Eng Data, 2007, 52: 2257–2260[DOI]
- 13 Ge M L, Wang L S. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate using gas-liquid chromatography. J Chem Eng Data, 2008, 53: 846–849[DOI]
- 14 Ge M L, Wu J S, Wang M H, et al. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. J Chem Eng Data, 2008, 53: 871–873[DOI]
- 15 Kamlet M J, Doherty R, Taft R W, et al. Linear solvation energy relationships. 26. Some measures of relative self-association of alcohols and water. J Am Chem Soc, 1983, 105: 6741–6743[DOI]
- 16 戴家银, 韩朔葵, 王连生. 应用不同结构参数预测取代苯甲醛类化合物的分配性质. 中国环境科学, 2000, 20: 292–295
- 17 Mutelet F, Jaubert J N, Rogalski M, et al. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids: Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in 1-propyl boronic acid-3-alkylimidazolium bromide and 1-propenyl-3-alkylimidazolium bromide using inverse gas chromatography. J Chem Eng Data, 2006, 51: 1274–1279[DOI]

《中国科学 B 辑: 化学》 2009 年 第 39 卷 第 5 期 目次

评述

基于胆酸的功能性分子的研究进展	张佳玮 朱晓夏 377
-----------------------	-------------

论文

对称和不对称的 1,2,5-噻二唑-1,4-戊氧苯基取代的四氮杂卟啉化合物有机半导体场效应性质的密度泛函理论研究		蔡雪 张跃兴 齐冬冬 姜建壮 393
Ti ⁺ 离子和 C ₂ H ₄ 分子自旋禁阻反应中 C—H 键活化机理的理论研究		吕玲玲 刘新文 袁琨 王小芳 王永成 403
用离子液前驱体合成高荧光性能的 ZnO 和 CdS 纳米材料		陶磊明 许红涛 安艳清 杜祖亮 武四新 412
纳米自组合成大孔容介孔氧化铝		王鼎聪 420
NH ₃ 处理温度对 N 掺杂 P ₂₅ -TiO ₂ 的可见光催化活性的影响		陈蔚萍 王岩 金振声 冯彩霞 张纪伟 吴志申 张治军 432
胶束催化 2-氯乙基苯的氯甲基化		刘启发 陆明 韦唯 440
利用 Nafion 膜和 SFCN 在低温常压下电化学合成氨		徐高超 刘瑞泉 王进 447
一种新型设计肽作为药物载体的潜在应用研究		阮丽萍 张航与 罗涵琳 赵晓军 452
基于雌激素β受体结构雌激素类化合物的三维定量结构-活性关系与分子对接研究		杨旭曙 王晓栋 罗斯 季力 秦良 李荣 孙成 王连生 459

英文版论文摘要

两个由 4,4'-联吡啶双氧化物桥连的基于八氟钨()酸盐的三维异金属化合物的合成、晶体结构及磁学性质		袁梅 高松 赵飞 张闻 王哲明 469
新潜在高能量密度化合物(HEDC)多硝酸酯基金刚烷由气态到固态的理论研究		许晓娟 肖鹤鸣 470
TTF、TCNQ 及电荷转移复合物 TTF-TCNQ 在 Au(111)表面吸附的 ECSTM 研究		严会娟 李珊珊 闫存极 陈庆 万立骏 471
硼环平面八配位及九配位的铝和镓		郭谨昌 姚文志 李卓 李思殿 472