

两种新碗形分子的合成及其纤维状晶的研究

曾尔曼 陈丹梅 董炎明* 胡晓兰

(厦门大学材料学院材料科学与工程系 厦门 361005)

摘要 以香兰素为原料,采用三聚法合成了 2 种外围脂肪族基团碳数分别为 3 和 5 的环三亚藜芦基(cyclotrimeratrylene,CTV)系衍生物碗形分子——CTV-3 和 CTV-5,其中,用先关环后衍生化的合成路线克服了因 CTV-5 的外围基团太长、分子对称性不好而无法用传统方法合成的难题。产物的化学结构经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、质谱以及元素分析确认。在偏光显微镜下观察到纤维状晶叠加在碗形分子的向列液晶结构上。纤维状晶是从液晶态冷却时形成并装饰在原液晶结构上的一种结晶形态。通过 SEM 测定,观察到纤维状晶实际上是由厚度约为 100~200nm、宽度为 2~5 μm 的无限长的单层片晶组成的多层片晶,而片晶则是由直径约为 100nm 的微纤组成的。微纤可以推断是碗形分子柱的束状聚集体。

关键词 CTV 碗形分子 热致液晶 纤维状晶

Studies on Synthesis of Two Novel Bowl-like Molecules and Their Fibrous Crystals

Zeng Erman, Chen Danmei, Dong Yanning*, Hu Xiaolan

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract Two novel bowl-like cyclotrimeratrylene (CTV), i. e. CTV-3 and CTV-5 termed according to the different peripheral groups with carbon number 3 and 5 respectively, were synthesized. CTV-3 was prepared by a the typical trimerization via a multistep sequence from vanillin, however it remains restricted to the preparation of the CTV-5 with larger peripheral group and less molecular symmetry via this conventional method. In this paper, an alternative synthesis route with first closing ring and then derivatization was designed to prepare CTV-5. The chemical structures of the products were characterized by means of ^1H NMR, ^{13}C NMR, mass spectrometry and element analysis. For the final products CTV-3 and CTV-5, many fibrous crystals were observed under polarized optical microscopy, which crystallized during the cooling from nematic phase, and decorated the so-called liquid crystal grainy texture. By means of scanning electron microscope, it can be observed the fibrous crystals were actually very long multi-layer lamellae, which consist of single layer lamellae with the thickness of about 100 to 200nm, width of 2 to 5 μm and infinite length. The single layer lamellae were further composed of fibrils which diameter was about 100nm. It could be deduced that these fibrils were the aggregates of bowl-like molecular columns.

Keywords Bowl-like CTV, Thermotropic liquid crystal, Fibrous crystal

所谓 CTV (Cyclotrimeratrylene) 是一类环状三聚体,分子具有碗形结构和较大的刚性,采用强酸催化藜芦醇(3,4-二取代苯甲醇)的三聚法合成^[1~3]。一部分 CTV 衍生物具有液晶性,而且 CTV 单元能够自组装,堆砌形成柱状液晶相^[4]。CTV 除液晶性外,还具有光学活性和手征性等性质^[5~8];可以作为主体与大分子客体、金属离子、有机金属复合配合物等形成腔内主-客体配合物^[9~13],因而这类形状特殊的分子可能具有其它潜在用途。

虽然碗形分子的研究引起了人们的兴趣^[14,15],但文献中缺少对碗形分子的结晶形态方面的报道。本文合成了两种外围脂肪链基团较长的碗形分子,观察到纤维状晶,并进一步研究其结构和形成机理。

国家自然科学基金项目(20774077)、福建省自然科学基金项目(E0510003)和厦门市科技计划项目(3502Z20055013)资助
2008-07-30 收稿,2008-09-03 接受

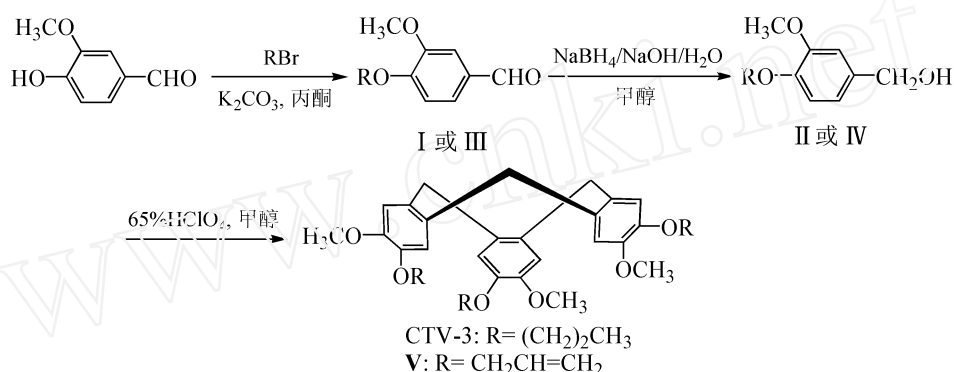
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所使用的试剂和溶剂为化学纯或分析纯,溶剂使用前均经过重蒸馏纯化。产物分离提纯中所用的硅胶为烟台市芝罘黄务硅胶试验厂生产的薄层层析硅胶 H(60型,化学纯)。核磁共振波谱仪(美国 Bruker AV400 NMR);质谱仪(Bruker Dalton Esquire 3000 plus);元素分析仪(意大利 Carlo Erba 1110 CHNS-O);差示扫描量热仪(德国 Netzsch DSC204),升温 and 降温速率均为 10 /min;偏光显微镜(日本 Nikon Eclipse ME600),附有瑞士 Mettler 热台;扫描电镜(XL30 ESEM);薄层色谱(TLC)用薄层层析硅胶 HS2GF254板(烟台市芝罘黄务硅胶试验厂生产,厚度=0.20~0.30mm),碘蒸气显色。

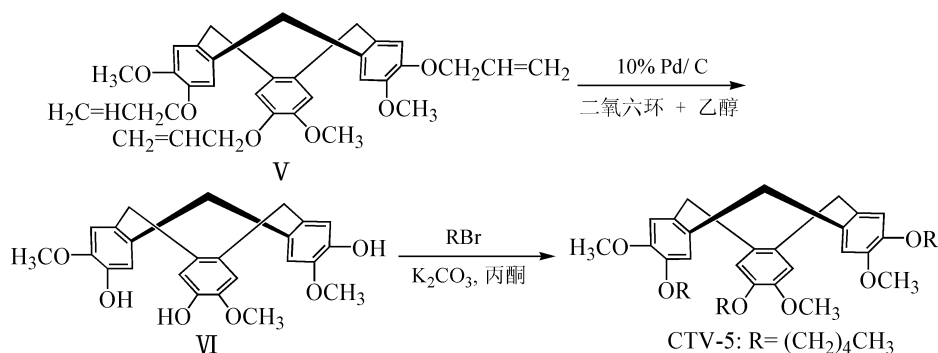
1.2 中间体和产物 CTV-3、CTV-5 的制备及结构表征

参照文献^[16],合成路线如图式 1 和图式 2 所示:



图式 1 CTV-3 及其中间体()至()的结构式和合成路线

Scheme 1 The structure and synthesis route of CTV-3 and intermediates() to()



图式 2 CTV-5 和中间体 的结构式和合成路线

Scheme 2 The structure and synthesis route of CTV-5 and intermediate

具体的合成步骤和产物的结构表征如下:

选用香兰素为反应的初始原料。通过 2 步合成得到 3,4-位不对称取代的苯甲醇,作为合成 CTV 衍生物的原料。具体步骤是,首先由溴代正丙烷或烯丙基溴与香兰素进行亲核取代反应,再经还原反应得相应的苯甲醇。

1.2.1 3-甲氧基-4-正丙氧基苯甲醛()和 3-甲氧基-4-烯丙氧基苯甲醛() 将香兰素(15.2g, 100mmol)、无水碳酸钾(14.5g, 105mmol)、溴代正丙烷/烯丙基溴(95mmol)置于 500mL 三颈瓶中,加入 250mL 丙酮。将上述混合物搅拌、回流 24h。待反应完全后,减压下蒸去丙酮,残留物用 100mL 的三氯甲烷溶解,过滤;加入无水硫酸镁干燥,过滤,减压蒸去三氯甲烷,产物用正己烷重结晶 3 次,得到淡黄色晶

体 (13.3g,产率:72%)/ (13.7g,产率:75%)。化合物 :元素分析 $C_{11}H_{14}O_3$,实验值(计算值)/%:C 68.23(68.02);H 7.35(7.27); 1H NMR ($CDCl_3$,400MHz): 1.00(t,3H, $J=7.2$ Hz, CH_3),1.75~1.77(m,3H, CH_2CH_3),3.89(s,3H, CH_3OAr),3.97~3.99(m,2H, CH_2OAr),6.89(d, $J=8.4$ Hz,1H,ArH),7.35(d, $J=8.4$ Hz,1H,ArH),7.39(s,1H,ArH),9.85(s,1H,CHO); ^{13}C NMR ($CDCl_3$,100MHz): 10.4(CH_3),23.4(CH_2CH_3),56.0(CH_3OAr),73.2(CH_2OAr),110.2,110.8,126.0(ArH),130.0(ArCHO),149.4(ArOCH₃),154.6(ArOCH₂),190.8(CHO);MS(ESI^+ ,m/z) 194.2(M+Na⁺,计算值 217.1);化合物 :元素分析 $C_{11}H_{12}O_3$,实验值(计算值)/%:C 68.82(68.74);H 6.40(6.29); 1H NMR ($CDCl_3$,400MHz): 3.88(s,3H, CH_3OAr),4.65~4.67(m,2H, $OCH_2CH=$),5.28~5.34(m,1H,= CH_2),5.39~5.46(m,1H,= CH_2),6.03~6.12(m,1H,-CH= CH_2),6.94(d, $J=8.4$ Hz,1H,ArH),7.53(d, $J=6.4$ Hz,1H,ArH),7.65(s,1H,ArH),9.81(s,1H,ArCHO); ^{13}C NMR ($CDCl_3$,100MHz): 55.7(CH_3OAr),69.4(CH_2OAr),109.2,111.8和126.2(ArH),118.3(-CH= CH_2),130.0(ArCHO),132.2($CH_2CH=CH_2$),149.6(ArOCH₃),153.3(ArOCH₂),190.6(CHO);MS(ESI^+ ,m/z) 192.2(M+Na⁺,计算值 215.2)。

1.2.2 3-甲氧基-4-正丙氧基苯甲醇()和3-甲氧基-4-烯丙氧基苯甲醇() 将 或 (75mmol)溶解于甲醇(250mL)中,往其中滴加入硼氢化钠(3.32g,79.3mmol)和氢氧化钠水溶液(氢氧化钠 0.75g,18.8mmol,蒸馏水 60mL)的混合溶液。反应混合物于室温下搅拌 4 h,减压下蒸去甲醇,然后用 750mL 的蒸馏水稀释,经 5%的盐酸酸化;此时,合成 的反应采用二氯甲烷萃取、洗涤、分液,经无水硫酸镁干燥,过滤,减压蒸去溶剂,得到白色固体 (14.0g,产率:94%);而合成 的反应在用蒸馏水稀释后产生了大量白色固体沉淀,抽滤,洗涤沉淀至中性,干燥,得到白色固体 (13.8g,产率:95%)。化合物 :元素分析 $C_{11}H_{16}O_3$,实验值(计算值)/%:C 67.28(67.32);H 8.29(8.22); 1H NMR ($CDCl_3$,400MHz): 1.00(t,3H, $J=7.2$ Hz, CH_3),1.74~1.78(m,2H, CH_2CH_3),3.84(s,3H, CH_3OAr),3.97~3.99(m,2H, $J=6.8$ Hz, CH_2OAr),4.56(s,2H, CH_2OH),6.73(d, $J=8.0$ Hz,1H,ArH),6.85(d, $J=8.0$ Hz,1H,ArH),6.91(s,1H,ArH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$,100MHz): 10.4(CH_3),23.4(CH_2CH_3),55.6(CH_3OAr),64.6(s,2H, CH_2OH),73.2(CH_2OAr),110.2,112.7,118.4(ArH),137.1(ArCH₂OH),148.7(ArOCH₂),148.8(ArOCH₃);MS(ESI^+ ,m/z) 196.2(M+Na⁺,计算值 219.3);化合物 :元素分析 $C_{11}H_{14}O_3$,实验值(计算值)/%:C 68.52(68.02);H 7.40(7.27); 1H NMR ($CDCl_3$,400MHz):3.80(s,3H, CH_3OAr),4.50~4.52(m,2H, $OCH_2CH=$),4.55(s,2H, CH_2OH),5.24~5.28(m,1H,= CH_2),5.38~5.45(m,1H,= CH_2),6.02~6.10(m,1H,CH= CH_2),6.86(d, $J=8.4$ Hz,1H,ArH),7.39(d, $J=6.4$ Hz,1H,ArH),7.43(s,1H,ArH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$,100MHz):55.8(CH_3OAr),64.8(CH_2OH),69.9(CH_2OAr),110.8,113.3和118.3(ArH),117.5(-CH= CH_2),133.3($CH_2CH=CH_2$),134.2(ArCH₂OH),147.3(ArOCH₂),149.4(ArOCH₃);MS(ESI^+ ,m/z) 194.2(M+Na⁺,计算值 217.3)。

1.2.3 (±) 2,7,12-三甲氧基-3,8,13-三(2-正丙氧基/烯丙氧基)-10,15-二氢-5*H*-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-3和) 在 500mL 圆底烧瓶中,加入 100mL 甲醇,在磁力搅拌下完全溶解 30mmol 的 或 ,冰浴下缓慢滴加 50mL 65%的高氯酸,室温下反应 24 h。待反应完全(大量白色沉淀生成)后,加入 100mL 蒸馏水稀释,滴加 10%的氢氧化钠水溶液至溶液呈碱性,抽滤、水洗沉淀至中性,干燥。干燥后所得粗产物用无水乙醚进行抽提,得到白色干燥晶体 CTV-3和 。或过硅胶柱进行纯化,分别选用不同比例的环己烷/乙酸乙酯为洗脱液。化合物 CTV-3(2.41g,产率:45%)元素分析 $C_{33}H_{42}O_6$,实验值(计算值)/%:C 74.06(74.13);H 7.84(7.91); 1H NMR ($CDCl_3$,400MHz): 1.03(t,9H, $J=7.2$ Hz, CH_3),1.82~1.86(m,6H, CH_2CH_3),3.55(d,3H, $J=14.0$ Hz,ArH_aCH₂Ar),3.85(s,9H, CH_3OAr),3.99~4.01(m,6H, CH_2OAr),4.77(d,3H, $J=14.0$ Hz,ArH_aCH₂Ar),6.85(s,3H,ArCH),6.87(s,3H,ArCH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$,100MHz): 10.5(CH_3),22.5(CH_2CH_2),36.5(ArCH₂Ar),56.2(CH_3OAr),70.8(CH_2OAr),113.8,115.1(ArH),132.0(ArCH₂),147.2,148.2(ArOC);MS(ESI^+ ,m/z) 534.7(M+Na⁺,计算值 557.5)。化合物 :2.54g,产率:44%;元素分析 $C_{33}H_{36}O_6$,实验值(计算值)/%:C 75.22(74.98);H,6.98(6.86); 1H NMR ($CDCl_3$,

400MHz): 3.52 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H, $\text{ArH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 3.86 (s, 9H, CH_3OAr), 4.60 ~ 4.62 (m, 6H, $\text{ArOCH}_2\text{CH} =$), 4.74 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H, $\text{ArH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 5.26 ~ 5.30 (m, 3H, $-\text{CH} = \text{CH}_2$), 5.38 ~ 5.42 (m, 3H, $=\text{CH}_2$), 6.04 ~ 6.13 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH} =$), 6.82 (s, 3H, ArH), 6.88 (s, 3H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): 36.5 (ArCH_2Ar), 56.1 (CH_3OAr), 70.2 (CH_2OAr), 113.6, 115.6 (ArH), 117.5 ($-\text{CH} = \text{CH}_2$), 131.8, 132.3 (ArCH_2), 133.7 ($\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$), 146.7, 148.2 (ArOC); MS (ESI^+ , m/z) 528.6 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 计算值 551.5)。

1.2.4 (±) 2,7,12-三羟基-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5*H*-三苯并[a,d,g]环壬烯() 将 (5g, 9.5mmol) 溶解于 25mL 的 1,4-二氧六环中, 依次加入 45mL 的无水乙醇、1g 钯碳(加氢 10%) 催化剂和 1mL 65% 的高氯酸。混合物在氮气保护下, 置于 55 ~ 60 的油浴中搅拌 20 h。过滤, 除去催化剂, 滤液中加入 50mL 的二氯甲烷和 100mL 的水, 萃取、分液, 有机层用无水硫酸钠干燥, 减压蒸去二氯甲烷, 产物用乙醇-四氢呋喃重结晶得到白色针状晶体 (2.3g, 产率: 60%)。元素分析 $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$, 实验值(计算值)/%: C 70.72 (70.57); H 6.08 (5.92); ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400MHz): 3.35 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H, $\text{ArH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 3.72 (s, 9H, CH_3OAr), 4.57 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H, $\text{ArH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 5.58 (s, 3H, OH), 6.83 (s, 3H, ArH), 6.85 (s, 3H, ArH); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100MHz): 35.5 (ArCH_2Ar), 56.4 (CH_3OAr), 114.4 和 117.1 (ArH), 131.0 和 133.0 (ArCH_2), 145.2 和 146.4 (ArOC); MS (ESI^+ , m/z) 408.4 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 计算值 431.3)。

1.2.5 (±) 2,7,12-三甲氧基-3,8,13-三戊氧基-10,15-二氢-5*H*-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-5) 将 (1.24g, 3mmol) 溶解在 25mL 的丙酮中, 加入无水碳酸钾(2.8g, 20mmol)、溴代正戊烷(2.6mL, 30mmol), 搅拌、回流 48 h。待反应完全后, 减压下蒸去丙酮, 残留物溶解在 20mL 的三氯甲烷中, 过滤; 往滤液中加入无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸去三氯甲烷, 产物过硅胶柱层析(V (环己烷) V (乙酸乙酯) = 9:1) 纯化, 得到白色固体 CTV-5 (0.67g, 产率: 36%)。元素分析 $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_6$, 实验值(计算值)/%: C 75.72 (75.69); H 8.90 (8.79); ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 0.95 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H, CH_3), 1.38 ~ 1.47 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.82 ~ 1.86 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.56 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H, $\text{ArH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 3.86 (s, 9H, CH_3OAr), 4.00 ~ 4.02 (m, 6H, CH_2OAr), 4.78 (d, $J = 13.6$ Hz, 3H, $\text{ArH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 6.86 (s, 3H, ArH), 6.88 (s, 3H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): 14.1 (CH_3), 22.5 (CH_3CH_2), 28.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 36.5 (ArCH_2Ar), 56.2 (CH_3OAr), 69.2 (CH_2OAr), 113.7 和 114.9 (ArH), 131.9 (ArCH_2), 147.2 和 148.1 (ArOC); MS (ESI^+ , m/z) 618.8 ($\text{M} + \text{Na}^+$, 计算值 641.8)。

2 纤维状晶

2.1 偏光显微镜下的向列织构上叠加着纤维状晶

通过 DSC 确定化合物 CTV-3 和 CTV-5 的热致液晶温区分别为 145 ~ 215 和 80 ~ 100 。将此二者分别于热台偏光显微镜(POM-EP) 升温至各自的液晶温区后再冷却下来, 液晶态织构被“冻结”下来, 都是热致液晶向列相的粒状织构(图 1)。有趣的是, 还观察到许多纤维状结构, 叠加在向列液晶织构上

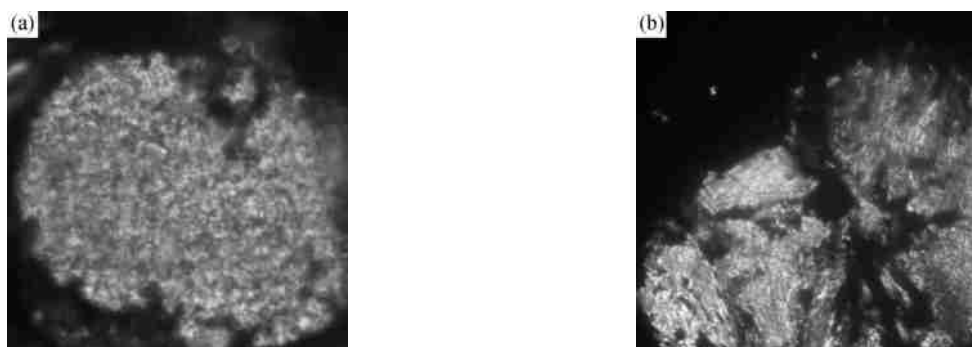


图 1 向列相粒状织构的 POM 照片

Fig. 1 The POM photographs of grainy texture

(a) CTV-3; 150 和 (b) CTV-5; 85 , 放大倍数为 60 ×

(图 2)。这些纤维状结构是在液晶织构才出现的,再次加热时,这些纤维状结构又在液晶织构消失之前消失。显然这种纤维状结构是一种结晶,即“纤维状晶”。

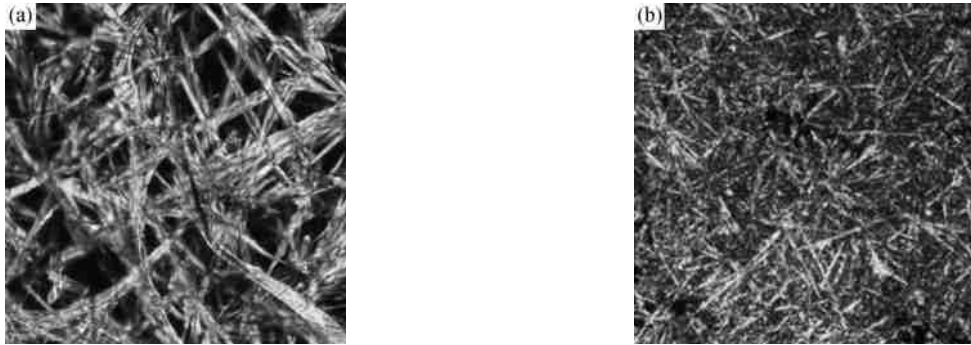


图 2 粒状织构上叠加的纤维状晶的 POM 照片

Fig. 2 The POM photographs of the fibrous crystals stacking on grainy texture

(a) CTV-3;室温和(b) CTV-5;室温,放大倍数为 60 ×

2.2 扫描电镜观察纤维状晶的结构细节

扫描电镜 (SEM) 的观察结果表明,纤维状晶实际上是长度无限的“一维”片晶。从 CTV-5 的纤维状晶的 SEM 照片 (图 3a) 可以看到片晶无序交错叠加,晶片宽约 2μm。对其中一根纤维状晶的头部进一步放大,可以看出片晶具有层状结构 (图 3b),由许多单层片晶组成。通过倾斜样品台,可以观察到单层片晶的厚度约为 100nm。

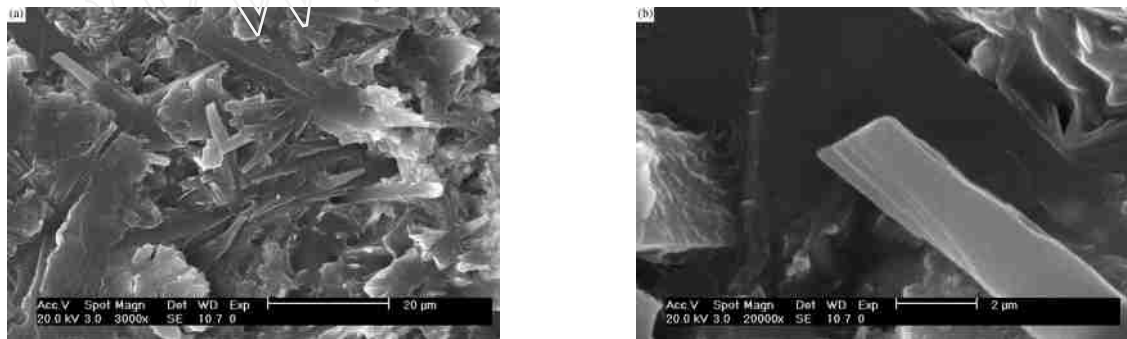


图 3 CTV-5 的纤维状晶的 SEM 照片

Fig. 3 The SEM photographs of the fibrous crystals of CTV-5

CTV-3 的纤维状晶的 SEM 照片 (图 4) 更清楚地暴露出纤维状晶的次结构单元是微纤。图 4(a) 的放大倍数较小,从中同时可以看到片状和细丝状两种结构,它们分别是纤维状晶(即片晶)和微纤。微纤是亚微米级纤维 (图 4(b)),直径为 100nm 量级,截面形状是圆形而不是矩形。从图 4(c) 和放大倍数更大的图 4(d) 更明显地观察到片晶的内部有许多微纤,其边缘有的微纤被部分抽出,有些微纤甚至完全从片晶剥离出来,散布在片晶之间。微纤的长轴方向与片晶的长轴方向是一致的。这些观察进一步提供了片晶由单层片晶组成而单层片晶由微纤组成的证据。CTV-3 的单层片晶厚度约为 200nm,宽度为 2~5μm。

2.3 纤维状晶的结构组成和形成机理

综合以上的观察和分析,可以认为纤维状晶的结构是,首先由碗形分子自组装形成柱状微结构(简称碗形分子柱),柱的直径根据分子结构计算大约在 5nm 左右;柱沿同一指向矢方向自组装成直径在 100nm 左右的微纤;微纤进而组装成单层片晶(厚度为 100~200nm,宽度约为 0.2~0.5μm,长度不限);单层片晶堆砌成更厚的片晶,即纤维状晶 (图 5)。

在这种结构中碗形分子柱是很长的,是什么强大的驱动力使碗形分子具有这样的自组装方式? 碟形分子虽然也能形成向列液晶或自组装成柱状液晶相,但没有见到形成纤维状晶的报道。显然由于拓扑结构的因素,碗形分子比碟形分子有更强的成柱驱动力,而且成柱后更加稳定。碗形分子是小分子,但碗形分子柱却相当于一根高分子链,它参与形成的纤维状晶与高分子在高剪切力下形成的纤维状

晶有类似之处。

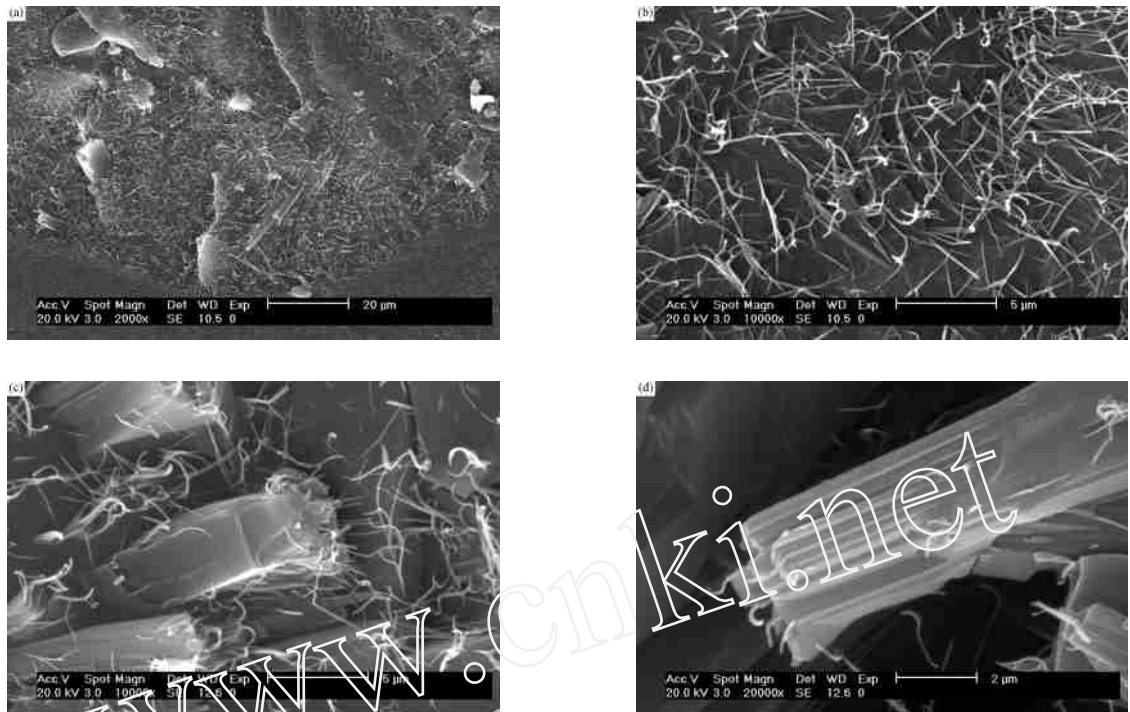


图4 CTV-3的纤维状晶的SEM照片

Fig. 4 The SEM photographs of the fibrous crystals of CTV-3

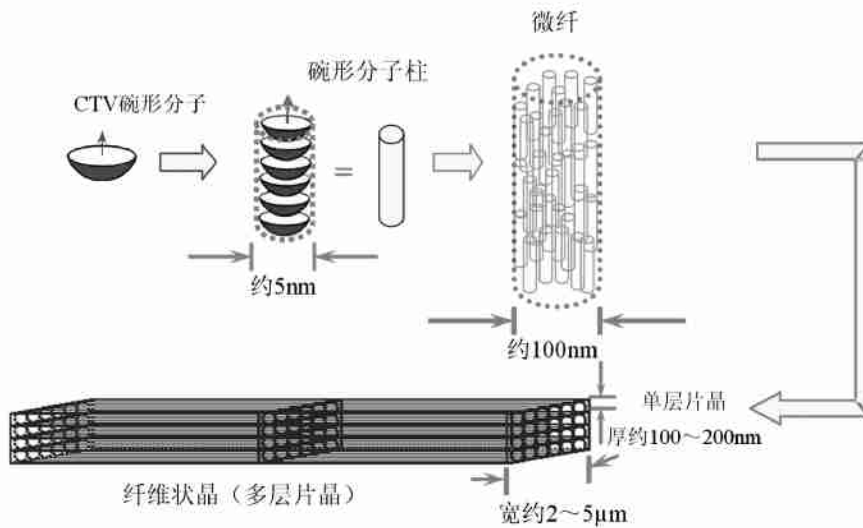


图5 由碗形分子自组装成的纤维状晶的示意图

Fig. 5 Illustration of fibrous crystals self-assembled by bowl-like molecules

碗形分子除了CTV系衍生物外,还有CTIV(cyclotetraveratrylene)和杯芳烃(calix[*n*]arene)等。虽然这些三维的小分子都能形成柱状液晶相,但其中只有CTV系衍生物能在柱状液晶相中保持碗形结构^[17]。也就是说,并非碗形分子都有这种成柱的强大驱动力,CTV系衍生物是难得的一个特例,从而使本文能观察到碗状分子纤维状晶的独特的结晶形态。纤维状晶往往有较高的强度,而且纤维状晶中CTV碗形分子柱的中心存在空腔,可以通过CTV衍生化得到不同外围基团的纤维状晶,这些特殊结构与性质希望能有潜在的应用前景。

3 结论

以香兰素为原料,采用三聚法合成了两种CTV系衍生物碗形分子,即外围脂肪族基团碳数分别为3

和 5 的 CTV 衍生物碗形分子——CTV-3 和 CTV-5。其中,CTV-5 的外围基团太长,分子对称性不好,无法用传统方法合成,本文特别设计了先关环后衍生化的合成路线予以制备。在偏光显微镜下观察到纤维状晶,叠加在碗形分子的向列液晶织构上。纤维状晶是从液晶态冷却时形成的装饰在原液晶织构上的一种结晶形态。通过 SEM 测定,直接观察到纤维状晶实际上是由无限长的厚度约为 100~200nm、宽度为 2~5 μ m 的片晶组成的,而片晶又进一步是由直径约为 100nm 的微纤组成的,微纤可以推断是碗形分子柱的束状聚集体。

参 考 文 献

- [1] A S Lindsey. *J. Chem. Soc.*, 1965:1685 ~ 1692.
 [2] J A Hyatt. *J. Org. Chem.*, 1978, 43(9):1808 ~ 1811.
 [3] A Collet, G Götterelli. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103(19):5912 ~ 5913.
 [4] A Collet, J Gabard. *J. Org. Chem.* 1980, 45(26):5400 ~ 5401.
 [5] M Jacques, A Collet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109(24):7544 ~ 7545.
 [6] J Canceill, A Collet, G Götterelli. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106(20):5997 ~ 6003.
 [7] J Canceill, A Collet, J Gabard et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(5):1299 ~ 1308.
 [8] J Malthete, A Collet. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109(24):7544 ~ 7545.
 [9] J Costante, C Garcia, A Collet. *Chirality*. 1997, 9(5/6):446 ~ 453.
 [10] M R Lutz, M Zeller, D P Becker. *Tetrahed. Lett.*, 2008, 49(34):5003 ~ 5005.
 [11] R Ahmad, M J Hardie. *Supramol. Chem.*, 2006, 18(1):29 ~ 38.
 [12] A Westcott. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(10):2950 ~ 2951.
 [13] T K Rosova. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2007, 46(47):9086 ~ 9088.
 [14] C J Sumbly, M J Hardie. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2005, 44(39):6395 ~ 6399.
 [15] R Lunkwitz, C Tschierske, S Diele. *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(10):2001 ~ 2011.
 [16] H Zimmermann, V Bader, R Poupko. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(34):15286 ~ 15301.
 [17] J Canceill, J Gabard, A Collet. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 3:122 ~ 123.
 [18] E Dalcanale. In *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Ed. J M Lehn. Vol. 10, Ch. 20, Pergamon:New York, 1996.

曾尔曼

1970 年 5 月生于福建

1992 年毕业于厦门大学本科,1998 年获佐治亚理工大学硕士学位,2001 年获佐治亚理工大学博士学位,现系厦门大学兼职副教授

从事化学合成和纳米材料研究

Email: zengerman@163.com



董炎明

1947 年 8 月生于福建

1970 年北京大学毕业,1981 年获北京化工大学硕士学位,现系厦门大学教授,博士生导师
从事高分子液晶和天然高分子研究

Email: ymdong@xmu.edu.cn

