

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: B200436006

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

新型树状分子接枝多糖的合成、液晶自组装以及分子动力学的研究

Synthesis, Liquid Crystal Self-assembly, and Molecular Dynamics of Novel Dendrimerized Polysaccharide

赵 雅 青

指导教师姓名: 董炎明 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2011年4月

论文答辩时间: 2011年5月

学位授予日期: 2011年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011年6月

新型树状分子接枝多糖的合成、液晶自组装以及分子动力学的研究

赵雅青

指导教师

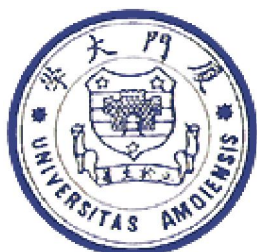
董炎明

教授

厦门大学

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Synthesis, Liquid Crystal Self-assembly, and Molecular Dynamics of Novel Dendrimerized Polysaccharide



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Doctor of Science
at Xiamen University

by

Yaqing Zhao

Advisor: Prof. Yanming Dong

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

June, 2011

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪言	1
1.1 天然多糖纤维素、甲壳素/壳聚糖的化学改性	1
1.1.1 纤维素及其衍生物简介	1
1.1.1.1 纤维素简介	1
1.1.1.2 纤维素的化学改性	2
1.1.2 甲壳素/壳聚糖及其衍生物简介	4
1.1.2.1 甲壳素/壳聚糖简介	4
1.1.2.2 甲壳素/壳聚糖的化学改性	5
1.2 多糖及其衍生物液晶自组装研究现状	10
1.2.1 纤维素及其衍生物液晶的研究	10
1.2.1.1 纤维素及其衍生物溶致液晶性的研究	11
1.2.1.2 纤维素及其衍生物热致液晶性的研究	13
1.2.2 甲壳素/壳聚糖及其衍生物液晶的研究	14
1.2.2.1 甲壳素/壳聚糖的液晶研究	15
1.2.2.2 甲壳素/壳聚糖衍生物的液晶研究	15
1.3 树状分子自组装与液晶性研究现状	16
1.3.1 向列型液晶	17
1.3.2 近晶型液晶	18
1.3.3 柱状六方相液晶	19
1.3.4 柱状四方相液晶	21
1.3.5 立方相液晶	22
1.3.6 胆甾相液晶	23
1.4 树状液晶分子在分子纳米技术中的应用	24
1.4.1 分子纳米技术	24

1. 4. 2 纳米纤维	24
1. 4. 3 分子纳米转子	24
1. 4. 4 树状液晶分子在分子纳米技术中的应用	25
1. 5 树状分子接枝多糖研究概况	26
1. 6 本论文主要工作与设想	29
1. 7 参考文献	30
第二章 HECS-g-DOVOB 的合成及其溶致液晶性的表征	48
2. 1 前言	48
2. 2 DOVOB 接枝羟乙基壳聚糖 (HECS-g-DOVOB) 的合成与表征	49
2. 2. 1 实验部分	49
2. 2. 1. 1 试剂与仪器	49
2. 2. 1. 2 合成路线	50
2. 2. 1. 3 合成与中间产物的结构表征	51
2. 2. 2 HECS-g-DOVOB 的结构表征	55
2. 2. 2. 1 HECS-g-DOVOB 的 ¹ HNMR 谱图	55
2. 2. 2. 2 HECS-g-DOVOB 的 FTIR 谱图	56
2. 2. 2. 3 圆二色性谱 (CD) 和紫外吸收光谱 (UV)	57
2. 2. 3 系统实验	58
2. 3 HECS-g-DOVOB 的溶致液晶性的表征	59
2. 3. 1 HECS-g-DOVOB 的溶致液晶性	59
2. 3. 2 HECS-g-DOVOB 的荧光性能	62
2. 4 结论	64
2. 5 参考文献	65
第三章 EC-g-DOBOB 的合成及其自组装性能表征	67
3. 1 前言	67
3. 2 EC-g-DOBOB 的合成	67
3. 2. 1 实验部分	67

3.2.1.1 试剂与仪器	67
3.2.1.2 合成路线	68
3.2.2 树状分子的合成与化学结构的核磁表征	69
3.2.3 EC-g-DOBOB 的合成	73
3.2.3.1 多糖衍生物的选择	73
3.2.3.2 接枝反应体系（溶剂及催化剂）的选择	74
3.2.3.3 EC-g-DOBOB 的合成	75
3.3 EC-g-DOBOB 的结构表征	75
3.3.1 EC-g-DOBOB 的红外表征	75
3.3.2 EC-g-DOBOB 的核磁表征	76
3.3.3 EC-g-DOBOB 的元素分析测取代度	77
3.3.4 EC-g-DOBOB 的 GPC 测分子量与分子量分布	77
3.4 EC-g-DOBOB 的液晶性	77
3.4.1 乙基纤维素的热致液晶性和溶致液晶性	77
3.4.2 DOBOB 的热致液晶性	78
3.4.3 EC-g-DOBOB 的热致液晶性	81
3.4.4 EC-g-DOBOB 的溶致液晶性	85
3.4.5 一种新的具有双液晶性的纤维素衍生物	85
3.5 结论	86
3.6 参考文献	87

第四章 EC-g-DOVOB 的合成及其自组装性能和分子动力学

的研究	90
4.1 前言	90
4.2 相关化合物的合成与结构表征	91
4.2.1 试剂与仪器	91
4.2.2 EC-g-DOVOB 的合成与结构表征	92
4.2.2.1 EC-g-DOVOB 的合成	92
4.2.2.2 EC-g-DOVOB 的结构表征	92

4. 2. 3 EC-g-DOVOB _d 的合成与结构表征	94
4. 2. 3. 1 DOVOB _d 的合成与核磁表征	94
4. 2. 3. 2 EC-g-DOVOB _d 的合成	98
4. 2. 3. 3 EC-g-DOVOB _d 的结构表征	98
4. 3 固体 ²H NMR 技术应用于分子运动的表征	99
4. 3. 1 固体 ² H NMR 技术	99
4. 3. 2 玻璃化转变现象	102
4. 4 EC-g-DOVOB 分子运动的研究	102
4. 4. 1 树状分子 DOVOB 的分子设计	102
4. 4. 1. 1 树状分子 DOBOB 的分子结构局限性	102
4. 4. 1. 2 树状分子 DOVOB 的分子设计	103
4. 4. 1. 3 固体 ² H NMR 研究树状分子 DOVOB 的分子运动	105
4. 4. 2 EC-g-DOVOB 的分子运动的研究	106
4. 4. 2. 1 DSC 研究 EC-g-DOVOB 的玻璃化转变	106
4. 4. 2. 2 EC-g-DOVOB 的 POM 和 XRD 表征	107
4. 4. 2. 3 固体 ² H NMR 研究 EC-g-DOVOB 的分子运动	108
4. 5 结论	110
4. 6 参考文献	111
第五章 树状分子及其接枝产物的光致发光性的研究	114
5. 1 前言	114
5. 2 荧光分析法	115
5. 3 树状分子与接枝产物的荧光分析	116
5. 3. 1 树状分子 DOBOB 与 DOVOB 的荧光分析	116
5. 3. 2 几种接枝产物的荧光分析	117
5. 4 荧光量子效率的测定	118
5. 5 结论	120
5. 6 参考文献	121

第六章 用圆二色性谱研究 <i>N</i>-邻苯二甲酰化壳聚糖溶致胆甾相 的临界浓度	123
6.1 前言	123
6.2 <i>N</i>-邻苯二甲酰化壳聚糖的合成与表征	124
6.2.1 实验部分	124
6.2.1.1 试剂	124
6.2.1.2 仪器与测定方法	124
6.2.2 <i>N</i> -邻苯二甲酰化壳聚糖的合成	125
6.2.3 <i>N</i> -邻苯二甲酰化壳聚糖的结构表征	125
6.3 胆甾相液晶的特性及其圆二向色性研究	126
6.3.1 胆甾相液晶的光学性质	126
6.3.2 旋光谱(ORD 谱)与圆二向色性谱(CD 谱)	127
6.4 用圆二向色性谱研究 PhthCS 在不同溶剂中的临界浓度	129
6.4.1 PhthCS/DMF 溶液临界浓度的研究	129
6.4.2 PhthCS 在其他溶剂中临界浓度的研究	130
6.4.3 CD 谱图影响因素的讨论	132
6.5 结论	134
6.6 参考文献	134
附录	136
论文创新点及研究工作展望	136
博士期间参与研究课题	138
攻读博士学位期间发表和交流的论文	139
致谢	140

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Chemical Modification of cellulose and chitin/chitosan	1
1.1.1 Introduction of cellulose and its derivatives	1
1.1.1.1 Introduction of cellulose	1
1.1.1.2 Chemical modification of cellulose	2
1.1.2 Introduction of chitin/chitosan and its derivatives	4
1.1.2.1 Introduction of chitin/chitosan	4
1.1.2.2 Chemical modification of chitin/chitosan	5
1.2 Studies on liquid crystal self- assembly of polysaccharide and its derivatives	10
1.2.1 Studies on liquid crystalline of cellulose and its derivatives	10
1.2.1.1 Studies on lyotropic liquid crystalline of cellulose and its derivatives	11
1.2.1.2 Studies on thermotropic liquid crystalline of cellulose and its derivatives	13
1.2.2 Studies on liquid crystalline of chitin/chitosan and its derivatives	14
1.2.2.1 Studies on liquid crystalline of chitin/chitosan	15
1.2.2.2 Studies on liquid crystalline of chitin/chitosan derivatives	15
1.3 Studies on self-assembly and liquid crystalline of dendrimers	16
1.3.1 Nematic liquid crystal	17
1.3.2 Smectic liquid crystal	18
1.3.3 Hexagonal columnar liquid crystal	19
1.3.4 Tetragonal columnar liquid crystal	21

1.3.5 Cubic liquid crystal	22
1.3.6 Cholesteric liquid crystal.....	23
1.4 Applications of dendrimers in Molecular Nano-Technology(MNT)	24
1.4.1 Molecular nano-technology.....	24
1.4.2 Nano fiber	24
1.4.3 Molecular Nano-Rotor.....	24
1.4.4 Applications of dendrimers in Molecular Nano-Technology.....	25
1.5 Overview dendrimerized polysaccharide.....	26
1.6 Objective of this dissertation	29
1.7 References.....	30

Chapter 2 Synthesis of HECS-g-DOVOB and Characterization

of Lyotropic Liquid Crystalline.....	48
2.1 Introduction.....	48
2.2 Synthesis and characterization of HECS-g-DOVOB	49
2.2.1 Experiment.....	49
2.2.1.1 Reagents and instruments	49
2.2.1.2 Synthetic route.....	50
2.2.1.3 Synthesis and characterization of intermediate.....	51
2.2.2 Characterization of HECS-g-DOVOB.....	55
2.2.2.1 ¹ HNMR spectrum of HECS-g-DOVOB.....	55
2.2.2.2 FTIR spectrum of HECS-g-DOVOB.....	56
2.2.2.3 Circular dichroism (CD) and UV absorption (UV).....	57
2.2.3 System experiment	58
2.3 Characterization of lyotropic liquid crystalline of HECS-g-DOVOB	59
2.3.1 Lyotropic liquid crystalline of HECS-g-DOVOB.....	59
2.3.2 Fluorescence of HECS-g-DOVOB	62
2.4 Conclusions.....	64
2.5 References.....	65

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库