

手性超分子凝胶材料的研究进展

刘国锋, 张 荻, 冯传良

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 超分子凝胶作为一类新型的智能自组装软材料, 从分子水平到微纳米水平的组装过程中, 手性发挥了重要的作用。一般情况下, 手性信号都是直接从分子转换到纳米纤维中, 但也有一些有趣的现象, 即混合两种对映体可以调控得到不同手性形态的纤维结构, 甚至一些本身不具备手性的构筑块同样可以通过外界诱导得到具有手性结构的组装体。对纤维手性自组装机理的研究不仅揭示了分子手性到纤维微纳米手性转换这一重要过程, 而且对新型的手性材料和微纳米器件的开发也有启发作用。有关微纳米水平的手性材料在手性识别、不对称催化、生物大分子结晶和无机材料的手性模板剂、生物医用等领域的应用研究也逐渐得到重视。主要综述了近二十年来有关手性超分子凝胶的研究, 主要从凝胶因子的手性自组装、手性在分子水平和微纳米水平上的形貌调控和表征方法、超分子凝胶的手性应用几个方面进行概述, 并对手性超分子凝胶的应用和研究前景进行了展望。

关键词: 超分子凝胶; 手性; 自组装; 纳米纤维

中图分类号: U214.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)07-0420-11

Progress of Supramolecular Chiral Gel Materials

LIU Guofeng, ZHANG Di, FENG Chuanliang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Supramolecular gel is a kind of new intelligent self-assembly soft material. The chirality has played an important role in constructing chiral information from molecular level to nanometer fiber level. In most cases, chiral information is directly constructed from molecular building to the nanometer fiber. There are also some interesting phenomenon, which is that two mixed two enantiomers can get different chiral fiber structure, even someone building blocks with no chiral can also get chiral self-assembly structures. Studying chiral self-assembly not only reveals the process of switching chiral information from molecules to micro/nano chiral fiber, but also promotes the development of novel chiral materials and micro/nano devices. The application of fiber chiral in chiral recognition, asymmetric catalysis, biological mineralization, biological materials, and other areas has been paid attention. This paper summarizes recent progress in the chiral fiber assembly, mainly on structure and function of the chiral supramolecular gel.

Key words: supramolecular gels; chirality; nanofiber; self-assembly

1 前 言

近二十年来, 超分子凝胶作为一种新型的智能可控软材料已经成为材料和化学研究的前沿和热点^[1-5]。超分子凝胶是指通过氢键、疏溶作用、范德华力、库仑力、 $\pi-\pi$ 堆积、金属配位和主客体作用等非共价键作用自组装形成纳米纤维, 再通过纤维间的交织和缠绕形

成具有空间分布的三维网络结构, 从而将大量的溶剂分子束缚在其网络空间中, 形成宏观可视的凝胶。相对传统高分子凝胶的共价键作用, 超分子凝胶因分子间的非共价键作用较弱且具有可逆性, 因而超分子凝胶对外界刺激极其敏感, 被广泛应用于各种智能传感材料^[6], 如光、电、磁、超声、液晶、温度、pH、离子和分子识别、能量转移、机械响应等的研究; 同时, 通过对超分子凝胶因子合理的分子设计, 可使凝胶材料具有良好的生物组织相容性, 因而可用于细胞三维培养^[7]、生物医用^[8]和组织工程^[9]等生物医用材料的研究; 另外, 利用凝胶材料的微纳米三维空间网络, 可以包裹小分子药物并利用超分子凝胶对各种外场刺激响应性能, 实现对药物分子的有效可控释放, 因而可作为药物的缓释或控释

收稿日期: 2013-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(51173105, 51273111); 教育部新世纪优秀人才 09-0539 等项目资助

第一作者: 刘国锋, 男, 1987年生, 博士研究生

通信作者: 冯传良, 男, 1972年生, 博士生导师, 教授

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.07.04

体系^[10]；同理，利用三维微纳米空间网络大的比表面积，也可以用于染料分子的吸附，从而可以用于环境污染的治理^[11]；利用超分子凝胶纳米纤维大的比表面积，可以为化学反应提供足够多的反应位点，同时，利用纳米纤维和凝胶因子本身的空间立体结构，可作为化学反应的手性催化剂和载体^[2]；另外，还可以以纳米纤维为模板，复制出具有各种形貌和功能的无机材料^[12]。

手性是自然界的基本属性之一，对生命和人类健康有重要影响。目前，手性药物合成、手性催化、手性分离、手性识别、手性材料等研究领域依然是科学研究的前沿课题。超分子凝胶材料作为一类新型的智能材料，其凝胶因子大部分都具有手性结构，而且研究表明：手性不仅影响了凝胶的组装和形成过程，同时对其功能化应用也具有重要作用。2005年I. Huc等^[13]在《Top Curr Chem》上发表题为“Chirality Effects in Self-Assemble Fibrillar Networks”的手性超分子凝胶专辑，系统地介绍了2005年以前自组装纤维体系中的手性效应。紧接着，2009年D. K. Smith^[14]在《Chemical Society Reviews》上发表题为“Lost in Translation? Chirality Effects in the Self-Assembly of Nanostructured Gel-Phase Materials”综述文章，再一次总结了手性在纳米纤维组装过程中，从分子水平向纤维微纳米水平再到凝胶宏观水平的演化过程，这为手性纳米材料的应用提供了理论基础。本文主要概述了近二十年来有关手性超分子凝胶的研究，主要从超分子凝胶的手性结构和功能两方面进行概述，介绍这一领域的最新进展。

2 超分子凝胶

2.1 超分子凝胶

超分子凝胶又称为物理凝胶，因为超分子凝胶是通过非化学键分子间作用形成。超分子凝胶是由凝胶因子和溶剂共同组成的单一相，按溶剂组成为水凝胶和有机凝胶两大类。凝胶因子之所以能组装形成凝胶，是基于凝胶因子本身的结构特性，如基于酰胺基、脲基、羧基、羧基等能形成氢键作用的酰胺基衍生物，脲基衍生物，氨基酸及多肽其衍生物，糖类衍生物；基于烷基长链和氟碳链的疏水作用的长链烷烃或氟碳化合物类；基于范德华力的甾体化合物类衍生物；基于离子络合作用的有机金属化合物类；基于静电作用的表面活性剂类；基于 $\Pi-\Pi$ 堆积作用的芳香族衍生物类等；基于主客体识别作用的超分子凝胶等。

2.2 超分子凝胶的作用方式

超分子凝胶主要是借助于分子间的非共价作用起作用，通常包括氢键作用、亲疏溶剂作用、库仑力作用、

离子络合作用、 $\Pi-\Pi$ 堆积作用和主客体作用几大类。

氨基酸衍生物类、糖基衍生物和脲类衍生物等是研究最为广泛的超分子凝胶。该类超分子凝胶的形成机理是基于化合物中的酰胺基、脲基、羧基和羟基等官能团，借助于分子间氢键自组装形成纳米纤维，纤维之间再通过物理作用形成三维的空间网络结构，该网络结构将周围的溶剂分子束缚住后，阻止了溶剂的宏观流动，从而形成了半固态或准固态的凝胶。

疏水作用是指非极性分子间或分子的非极性基团间的吸引力。疏水作用对生命体中的蛋白质的性质起到极其重要的作用，同样地，疏水作用对某些超分子水凝胶的形成也表现出重要的作用。基于疏水作用和范德华力作用的凝胶因子主要有甾体类化合物和长链烷烃或氟碳化合物类，这一类凝胶主要是基于烷基长链和甾体大环的疏水和范德华力作用，促使凝胶因子在溶剂中形成有序的聚集体，从而组装成具有各向异性的纳米纤维。凭借长链烷烃的范德华力作用的凝胶因子研究较早，而且大部分只能形成有机凝胶，目前研究相对较少。

基于库仑力即静电作用的超分子凝胶主要有具两亲性的表面活性剂类。凝胶的形成本身就是基于亲疏溶剂作用的一种平衡，所以，两亲性的表面活性剂自然是凝胶研究的对象，而基于离子络合作用的金属超分子凝胶的研究是最近几年研究的热点。通过 $\Pi-\Pi$ 堆积作用自组装形成纳米纤维，主要是芴基、萘、蒽等含芳香环类体系，由于这一类芳环往往具有一定的荧光，这就为纤维的光功能化提供了一种新的途径。

主客体作用主要是一些主体大环如环糊精和冠醚类与客体分子间形成一定配比的定量组装体。这一类凝胶不仅具有超分子凝胶良好的分子设计性、保持了超分子凝胶对外场刺激的响应性及可逆性，而且具备高分子凝胶优异的力学强度。

需要说明的是，不管是基于何种非共价键作用，超分子凝胶的形成都不是单凭靠其中某一种非共价键作用单独作用的，往往是多种非共价键作用的协同作用的结果。

3 手性超分子凝胶

手性是自然界的基本属性之一，大到天体星球的运行轨道、小到生物大分子DNA和小分子核糖和氨基酸等，无不具有手性。手性普遍存在于自然界和生命体中，如天然的氨基酸都是L型，而天然的糖类则基本上是D型。手性在药物分子中可以决定药物的活性，可能其中一种对映体具有药物活性，另一种却没有，甚至具有毒害作用。同时手性分子在光学材料和液晶材料领域

也表现出独特而优异的性能。因此, 对手性问题的研究不仅可以促进药物、材料等学科的发展, 也对探讨自然界生命的手性起源具有重大意义^[15]。

同样, 凝胶因子本身也具有手性, 手性不仅影响了凝胶因子的自组装过程和纤维的形貌, 同时也对凝胶的功能化应用也有重要的影响。

3.1 手性凝胶因子

尽管对超分子凝胶的广泛研究已进行了近二十年, 但到目前为止, 仍然没有一个理论能准确地预测具有何种结构的凝胶因子一定能形成凝胶。然而令人高兴的是, 科学家们通过总结已报道研究的大量凝胶因子的分子结构特征时, 发现绝大部分凝胶因子分子本身都具有手性, 而且手性的存在对凝胶的形成至关重要。

M. Zinic 等^[16]在总结基于草酰二氨基酸和草酰二氨基酸衍生物的超分子凝胶时, 认为具有对称性的非手性氨基酸分子倾向于形成层状氢键网络而结晶化, 而具有手性的氨基酸和氨基酸衍生物则倾向于通过氢键作用形成凝胶。

当然, 也有少数凝胶因子本身不具手性却能形成凝胶。根据对 I. Huc 等^[13]总结的 11 种分子本身不具手性而能形成凝胶的例子进行分析, 发现这些凝胶因子的结构中都含有疏水性的烷基长链, 所以这些凝胶因子无一例外, 只能形成有机凝胶而不能形成水凝胶。

更多时候凝胶因子都具有手性结构。因为如基于多肽及氨基酸类衍生物、糖基及其衍生物、甾体类以及各种具有烷基支链的凝胶因子本身都具有手性。而且, 很容易想象, 手性作为一种空间构型的差异, 必然会影响凝胶因子通过分子间作用自组装形成纤维这一过程。所以, 手性的存在会影响纤维的形成与否以及其手性形貌的变化。

3.2 凝胶因子的手性自组装

S. Shinkai 等^[17]在研究甲基 4, 6-O-苯基单糖的异构体间的胶凝性能时, 发现单糖结构的轻微变化就会引起凝胶的显著变化甚至影响凝胶的形成, 同时, 他们还发现单糖分子手性的存在对凝胶的形成与否起着重要作用, 从而引起了科研工作者对手性超分子凝胶研究的关注。

凝胶因子手性的存在对凝胶形成的影响可以表现为以下几种方式: 纯对映体有利于凝胶因子的自组装和凝胶的形成, 而引入对映体的混合物, 可能大大降低凝胶的稳定性甚至导致不能形成凝胶。某些凝胶因子在纯对映体中表现出良好胶凝性能, 而在外消旋下则不能组合成纤维而不能形成凝胶^[18], 或者仅仅形成很弱的不稳定的凝胶^[13]。当凝胶因子结构不只含一个手性中心

时, 那它可能具有多种非对应异构体。这些异构体之间的溶解性、在不同溶剂中的胶凝性能、临界胶凝浓度和温度等都有可能不同。

J. Van Esch 等^[19]研究基于 1, 2-环己烷核的二脲基有机凝胶因子(图 1)间的手性协同识别研究时发现, 只有纯对映体的凝胶因子才能形成性能稳定的凝胶。同时, 将两种不同的凝胶因子进行共组装时发现, (R)-1 与 (R)-2 发生共组装比 (R)-2 与 (S)-2 更加容易和稳定, 同理, (S)-1 与 (S)-2 发生共组装比 (S)-1 与 (R)-2 更加容易和稳定, 即表现出良好的手性选择性和协同效应。另一个表现出协同效应的例子参考文献[20]。

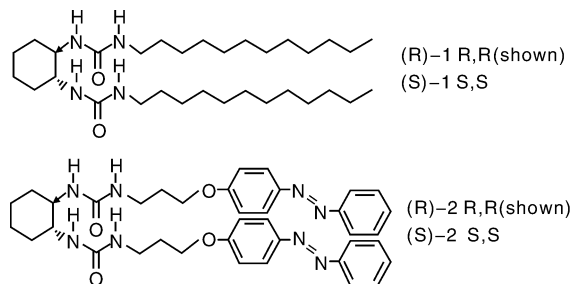


图 1 基于 1, 2-环己烷核的二脲基凝胶因子

Fig. 1 1, 2-disubstituted cyclohexane biurea gelators

手性的存在不仅会影响凝胶因子自组装成纤维并最终形成宏观可视的凝胶, 而且对纤维的形貌影响也极为重要。Lehn J-M 等^[21]在研究 3 和 4 双组分凝胶的性能时(图 2), 发现当凝胶因子为 L-3 + L-4 的混合物时, 得到左手螺旋纤维; 当凝胶因子为 D-3 + D-4 的混合物时, 得到右手螺旋纤维; 而在 rac-(3+4)的体系中则可以同时看到右手和左手螺旋纤维, 也就是说无论是纯对映体还是外消旋的凝胶因子都能形成性能和形貌稳定的凝胶。最近, A. Banerjee 等^[22]研究基于苯环核 1,

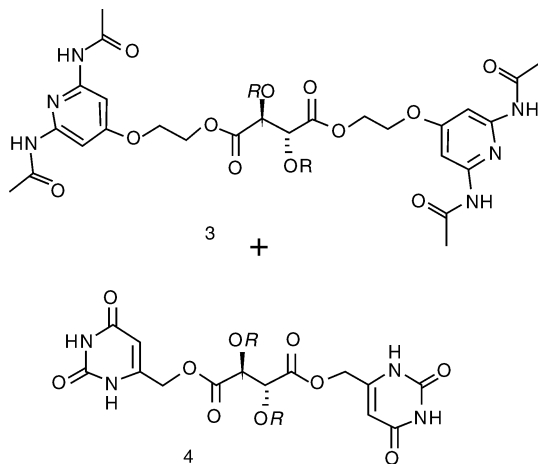


图 2 双组分凝胶因子

Fig. 2 two-component gel factor

3, 5 - 取代的酰胺衍生物的手性自组装时得到三螺旋的纳米纤维, 并且通过 TEM 观察发现, 对映体凝胶因子得到的纤维的三螺旋刚好相反, 而对于无手性的凝胶因子则得到笔直的纤维, 没有任何扭曲或螺旋。

D. K. Smith 等^[23]研究双组分凝胶因子的手性自组装, 发现手性对分子自组装形成纳米纤维具有一定的调控作用, 手性不仅影响凝胶-溶胶转变温度, 而且对凝胶的力学性能也具有显著的影响。J. van Esch 等^[24]研究基于环己烷核的水凝胶时, 发现 1, 3, 5 - 三取代基均为 L - 型或 D - 型的苯丙氨酸衍生物时, 凝胶因子在水中结晶析出, 不能形成凝胶; 而当取代基苯丙氨酸为 DDL 或 LLD 时, 则能形成水凝胶, 并且通过 TEM 表征发现 LLD 形成右手螺旋的纳米纤维簇, 而 DDL 型则形成左手螺旋的纤维, 将纯手性的分子与凝胶因子混合, 发现得到的凝胶的凝胶-溶胶转变温度升高, 同时也改变了纤维的螺旋结构, 进一步发现在苯丙氨酸外围再接第二个氨基酸或引入一亲水基团时, 原先不能形成凝胶的分子也能变成很好的凝胶因子。

从上面的研究例子可以发现, 并不是只有纯对映体才能形成凝胶, 外消旋化的凝胶因子同样可以组装成纤维并形成凝胶。而且有的凝胶因子其外消旋体比纯对映体更加容易形成凝胶^[21]。并且改变对应体的比例即在不同的 ee 值(异构体混合)下, 其纤维形态也有所不同。与之相反的是, 也有纯对映体不能形成凝胶或者形成的凝胶很弱, 而将两者混合外消旋后则可以形成性能优异的稳定凝胶。

3.3 手性与纤维形态的调控

纤维的形态包括棒状、缎带和管状几种形式, 这些形状又可以分为扭曲、盘绕和螺旋几种结构。当手性分子自组装成纤维结构, 其手性通过微纳米的纤维在超分子水平上得以体现出来。但是, 分子自组装成纤维的手性并不一定直接表现在纤维的形貌上, 与选择的溶剂、样品的冷却速度、样品的组装时间等实验条件密切相关。

溶剂对纤维形态的影响是极为显著的, 但可惜的是溶剂对纤维形态的影响并不是十分确定。有些凝胶因子在不同极性溶剂如氯仿、甲苯和水中, 其纤维形态基本一致^[25], 而对于另外一些凝胶体系, 即使是溶剂极性的微小变化也会引起凝胶纤维的形态的改变。J. W. Steed 等^[26]研究阴离子调控二脲基低分子量凝胶因子的组装行为时发现, 凝胶在氯仿和乙腈不同溶剂中形成的纤维扭曲的方向则正好相反。也有的凝胶因子在某些溶剂中为扭曲和螺旋的带状结构, 而在某些溶剂中则不表现出手性的形态^[27]。

纤维的形成是一个动态平衡过程, 所以冷却速度和组装时间对纤维形态的影响至关重要^[28]。同样, 凝胶因子的化学结构即取代基的改变不仅影响纤维的直径, 而且取代基的长度和取代基上碳原子个数的奇偶性对纤维的形态也会产生重要影响。R. Oda 等^[29]系统研究了凝胶因子浓度、外界添加剂(参杂物)、时间、温度、冷却速度、异构体混合(ee 值)、分子化学结构、溶剂等对两亲性的酒石酸盐自组装形成的纳米手性带的形态进行有效地调控。

A. Banerjee 等^[30]在研究对映体凝胶因子与 D/L 氨基酸衍生物手性共组装时, D - 型凝胶因子与 D - 型赖氨酸共组装得到右手螺旋的纤维, L - 型凝胶因子与 L 型赖氨酸共组装得到左手螺旋的纤维, 有意思的是, 将两种共组装体系等量混合时, 得到的是一个由四组分外消旋化的体系, 不仅可以形成凝胶, 而且发现得到的纤维既有左手螺旋又有右手螺旋, 即 D - 型凝胶因子与 D - 型赖氨酸共组装, L - 型凝胶因子与 L 型赖氨酸共组装, 表现出很好的纤维自整理功能。进一步研究 L - 型凝胶因子与 L 型赖氨酸共组装体系, 当往体系中加入 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 时, 组装得到直的纤维, 作者推测纤维的螺旋是由于凝胶因子间的酸碱作用引起。

添加剂和凝胶因子混合的共组装也会对纤维的形态产生影响^[31]。当然, 最起决定性的因素是凝胶因子本身分子的手性结构。可以说, 纤维的手性很大程度上是凝胶因子手性自组装在微纳米尺度上的体现。对于某个右旋的凝胶因子, 其得到的纤维是右手螺旋的, 而其左旋凝胶因子组装的纤维则一般为左手螺旋缠绕。当然, 也有例外情况, 某些纯对映体的凝胶因子组装可同时得到既有向右螺旋又有向左螺旋的纤维^[32-33]。同样的, 凝胶因子对映体间的混合同样也会对纤维的形态产生影响^[21,34]。有时, 甚至非手性的凝胶因子组装也可以得到具有螺旋结构的纤维^[35]。

一般而言, 纤维要具有螺旋结构, 必须满足几个条件: 首先, 凝胶因子通常为两亲性的分子结构, 这就意味着分子内包含两个相反的部分, 其中一部分具疏溶剂作用以利于分子间的聚集, 另一部分则易溶于溶剂, 是整个分子在溶剂中保持一种溶解与聚集的平衡状态; 其次, 分子内具有某些化学官能团能够为分子的聚集提供一个具有方向性的非共价键作用或者刚性基团以利于形成纤维结构过程的预结晶。这些官能团主要是提供氢键作用, 所以通常为氨基酸或酰胺基、糖类^[36]、葡萄糖酰胺^[37]和脲基^[19]等衍生物。而刚性基团通常是含有芳香环结构, 具有 $\pi-\pi$ 堆积作用^[38]。

3.4 手性的表征方法

手性在这里涉及到两个层面, 即分子手性和组装体

的手性。分子的手性主要可以借助于核磁 (NMR) 和圆二色 (CD) 两种手段进行表征; 而组装体的手性, 即微纳米纤维的手性, 表征手段较多但相对也较困难。目前对纤维手性的表征主要是观察脱除溶剂后的纤维形态, 但这是基于纤维在去除溶剂前后其形态未发生改变这一前提之下, 而要保持纤维在去除溶剂前后其形态未发生改变依然是一个难点。目前, 通过 SEM、AFM、TEM 等电子显微技术可以直观地观察纤维的手性形貌, 而采用 WAXS^[39]、固体 NMR 和 IR 光谱^[40]等手段表征干凝胶纤维的结构, 则可由此推测纤维内凝胶因子分子的排列和组装方式。

3.4.1 分子手性

探讨自组装纤维内分子堆积的方式以及考查分子间和分子内的作用有很多种表征手段。尽管对于固体聚集态, 单晶 X 射线衍射可以提供分子堆积和构型最精确和完全的方法, 但用于研究手性纤维则有诸多受限, 首先, 要获得适合单晶 X 射线衍射测试的凝胶因子晶体极难; 在晶体范围内要得到纤维内部分子堆积方式也很难; 单晶测试可以测出晶体长程有序的堆积结构, 却没法计算出手性纤维的扭曲和缠绕的排列方式。所以单晶测试并不能为手性纤维形态的产生提供足够的信息。所以, 从分子水平上研究纤维手性的表征方法主要有核磁 (NMR)^[41]、圆二色 (CD)^[8], 而 CD 谱是最为常用也更为有效的方法。CD 可以测出左右旋的偏振光信号, 通常是检测紫外/可见光区的信号。相对于吸收谱, CD 谱的信号相对较弱, 但生色团分子构型以及分子排列的方式的轻微改变也能被 CD 谱灵敏地捕捉到。所以, 当手性分子聚集成纤维时, 就能观察到非常大的 CD 谱变化, 尽管有时仅仅是峰强度的简单增强。CD 信号有时是由连有手性基团的非手性生色团产生的, 这一类手性信号的强度与手性基团和生色团间的距离呈反比例关系, 一般随距离的增加而急剧减弱。然而, 在自组装纤维中, 手性环境通常是由于分子的手性堆积所引起的, 所以, 有时尽管生色团远离手性中心, 由于整体的堆积产生了手性的扭转, 同样可以观察到诱导产生的 CD 信号。若生色团本身没有手性基团, 但是和手性分子一起共组装时, 依然可以观察到生色团的手性 CD 信号。这一类 CD 信号就完全是由手性组装诱导产生, 尽管在纤维水平观察不到手性, 但这一类手性信号确实存在的。对于小分子凝胶因子, CD 谱被广泛用于研究凝胶因子的组装, 考查临界转变温度^[42], 因为 CD 信号会在聚集态开始形成时发生剧变, 但此时不一定发生胶凝, 因为胶凝是指纤维组装到足够长, 可以束缚溶剂和增加粘度时才发生。同样的, 临界胶凝浓度^[43]、离子^[43]和溶

剂^[44]对凝胶因子胶凝的影响都可以通过 CD 谱来考查。

CD 谱也可以观察到纤维中是否混有某些手性分子或不同聚集态中的相分离。特别的是, 如果两对映体间的混合, 同时在它们的自组装时发生完全的相分离, 即对映体各自组装成手性相反的纤维, 那么 CD 信号的强度就与 ee 值呈线性关系。类似的, 若两对映体共结晶成外消旋 (无手性) 的晶体, CD 信号与 ee 值仍呈线性关系。如果两对映体间能发生共组装, 则 CD 信号强度与 ee 值的线性关系会发生偏离。也就是说, CD 信号与 ee 值仍呈线性关系表示组装过程发生了相分离现象。另一个需要说明的是, 振动圆二色 (VCD) 能够提供 CD 额外的振动区的偏振吸收信号, 有助于研究那些不带生色团的分子堆积方式。

3.4.2 纤维手性

显微镜技术是迄今为止最为常用的观察手性纤维形貌结构的技术, 小角中子散射 (SANS)、小角 X-射线散射 (SAXS) 则一般用于辅助测定手性纤维的某些参数, 如螺距和纤维直径等。光学显微镜分辨率降低, 只能用于观察直径在几百纳米以上的纤维形貌, 因为可见光的分辨极限为 200 nm。但采用光学显微镜观察的优点在于可以直接观察手性纤维的形貌, 而不用制样或干燥, 避免了人为处理因素的干扰。但当遇到手性纤维形貌不是十分清晰时, 采用一般的基于透射成像的光学显微镜会遇到一些麻烦, 这时可以选择采用微分干涉相差显微镜进行观察, 此时要特别注意聚焦的位置, 不然可能得到正好相反的结果。

电子显微镜技术是研究纤维手性形貌最为常用的技术手段, 包括扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 两种, 相对于光学显微技术, 电子显微技术的分辨率得到大大提高。采用电子显微技术需要满足几个基本条件: 首先, 样品必须处于高真空环境或热力学固定态下观察, 直接在溶液中观察容易发生组装体的塌陷和结构的收缩; 再者, 由于支撑样品的碳膜和纤维中的有机分子具有相同的电子密度, 为了得到衬度更好的图像, 样品一般需要染色或镀金。这些人为的方法都可能一定程度上改变了纤维的尺寸或凝胶本来的形貌。就算假使这些人工处理过程并未改变纤维的形貌, 纤维的左手或右手螺旋也未必非常地直观。对于 TEM 技术, 采用合适的染色方法和适当的观察角度对样品的观察也是十分关键的。另外, 制样要十分小心, 只要其中某一步的疏忽大意都有可能与期望的纤维形貌失之交臂。

冷冻技术也是一种十分有效的制样方法, 与干燥法制样的主要区别在于: 冷冻法采用快速冷冻技术, 保持了固体样品的组装形貌, 避免了人为制样过程和染色对

某些特定结构。对于无机化合物而言,要直接制备或模仿有机化合物自组装形成各种形貌和结构的材料并非易事,而借助于溶胶-凝胶法,以凝胶为模板则可轻易地制备得到无机螺旋结构材料。

自从 S. Shinkai 等^[48]1998 年首次报道以基于胆固醇类衍生物的有机凝胶为模板成功拷贝出管状中空硅纤维以来,采用有机凝胶为模板制备各种形貌的无机材料得到了迅速发展,而且成功制备出具有螺旋手性的各种无机材料,大大丰富了无机手性材料的结构,也为无机材料在催化、识别、分离等领域的应用提供了广泛的前景。由于胆固醇结构中含有手性碳,而由其衍生物组装得到的纳米纤维具有手性形貌,因此自然想到是否可以将有机凝胶的手性纤维拷贝下来,制备具有手性结构的无机材料,这无疑将对催化、手性识别和分离领域具有重要意义。

Y. Ono 等(图 4)^[49]将 5 和 6 以一定的比例混合得到混合凝胶,再通过溶胶-凝胶法可以制备得到具螺旋形的无机硅纤维,其中,5 和 6 的比例很关键,因为 5 中含正电荷,对于无机二氧化硅的聚合十分重要,但只有 5 时,由于正电荷过于密集,掺入少量的 6 正好起到稀释正电荷的作用,从而为拷贝螺旋纤维提供了可能。由此,无机手性材料可以通过调节凝胶纤维中电荷密度拷贝得到,即通过调节凝胶纤维中电荷密度可以调控拷贝的无机纤维的形貌,这也为制备无机手性材料提供了重要的依据。

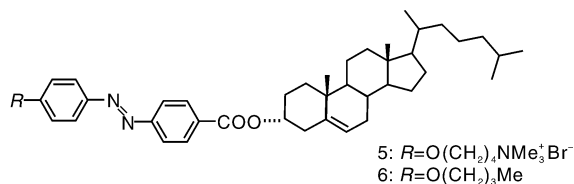


图 4 含偶氮类苯超分子凝胶

Fig. 4 Azo benzene supramolecular gelator

尽管如此,要通过混合两种凝胶因子,通过调控电荷密度制备手性的无机材料依然很困难。随后, Jung 等想到一个绝妙的想法,利用金属离子与冠状化合物之间的络合作用就可以轻易地引入金属离子从而可以非常容易的调控电荷密度。因此他们设计了一个以胆固醇骨架为手性自组装位点,以氮杂冠醚为金属作用位点的有机凝胶,文献[50]报道了以该有机凝胶为模板制备含 Ag^+ 或 Cs^+ 离子的螺旋无机硅-金属杂化材料。由于无机金属杂化材料在催化工业领域具有极其广泛的用途,采用有机模板法制备具手性的无机硅-金属杂化材料将在催化科学领域发挥重要的价值。采用 TEM 分析以二苯[30冠-10]衍生物^[51](图 5)在乙酸中的有机凝胶为

模板制备得到的纤维为中空的线形和螺旋形纳米管状结构,并且得到的无机硅纤维和有机凝胶纤维均为右手螺旋结构,这也进一步证明无机材料的宏观手性结构是来源于微观的分子手性和纤维手性。而不同无机层间的间距为 8-9 nm,这也与有机模板纤维的直径相吻合,进一步说明无机材料的结构和形貌是以有机凝胶为模板所精致地复制而成的,从而准确地拷贝出有机纤维的手性结构。采用有机凝胶为模板转录手性无机材料还具有相当的稳定性, Jung 等^[52]以具有手性中心的环己烷二酰胺凝胶因子为模板剂,采用对映体分别制备了具左右螺旋的无机硅材料。这些充分说明了采用有机凝胶模板法转录纤维的手性结构具有精确、稳定、可靠的特点,从而为制备无机手性材料奠定了良好的实验基础。

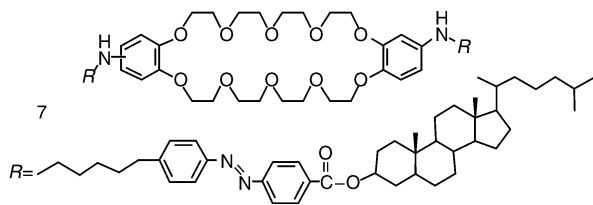


图 5 二苯[30冠-10]衍生物超分子凝胶

Fig. 5 Diphenyl [30 crown-10] derivatives supramolecular gel

以有机凝胶为模板,不仅可以制备硅材料,而且可以制备各种金属手性材料。S. Shinkai 等^[53]以基于吡啶季铵盐的有机凝胶(图 6)为模板,以 $Ti[OCH-(CH_3)_2]_4$ 为原料,通过溶胶-凝胶聚合,成功制备了 TiO_2 中空金属纳米螺旋纤维。随后, Jung 等^[54]以有机凝胶为模板,制备具有右手螺旋结构的 TiO_2 缎带和双层纳米管。这就说明采用有机凝胶为模板,不仅可以制备具有各种手性形貌的无机材料,而且可以制备各种金属和非金属的无机手性微纳米材料。采用有机凝胶模板法不仅能制备无机手性材料,还可以制备无机-有机杂化材料。Moreau 等^[55]采用一种很有独创性的方法,与之前已有有机模板制备无机手性硅材料相类似,他们依然以有机凝胶为模板,只不过是硅直接以共价键的形式先固定在有机凝胶因子中,即以倍半硅氧烷为诱导剂,这就避免了采用 TEOS 为原料,通过分子间的氢键作用,自

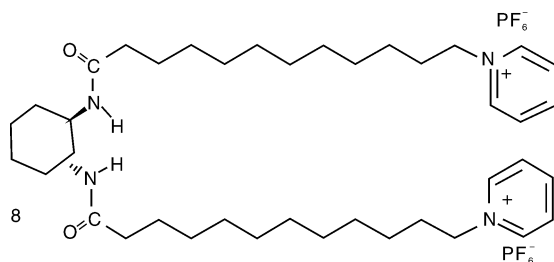


图 6 吡啶季铵盐类凝胶因子

Fig. 6 Pyridine quaternary ammonium gelator

组装形成具有手性的有机-无机杂化材料，杂化材料的手性取决于分子本身的手性。更有意思的是，该二氧化硅缩聚过程是在纯水中进行，而在纯水中环己烷类凝胶因子根本不能形成凝胶，这就导致制备的材料与有机凝胶系统中真实的纤维形态不太一样。

以凝胶为模板制备有关无机手性材料的研究，尽管实现了很多方面的进步，如克服了以往必须具备正电荷或含氨基的模板才能拷贝成功的困难，但到目前为止还只是以有机凝胶为模板，而以水凝胶为模板拷贝纤维形貌的研究还很少报道^[56]。另外，如何实现大批量大面积的形貌稳定可控的无机手性材料材料依然是个挑战。

3.5.3 催化化学反应

将有机反应开发成水相催化反应系统无论从环境保护的角度还是经济角度考虑，选用水作为反应介质具有原子经济性和绿色溶剂的双重优点，无疑引起研究者巨大的兴趣。Miravet J. F. 和 Escude B. 等^[57]以基于 L-脯氨酸的超分子水凝胶作为一种高效的异相有机催化剂催化羟醛缩合反应(图 7)表现出较高的对映体选择性能(ee 值高达 90%)和可循环性(可循环使用 3 次)。由于水凝胶作为固体状的异相催化剂可以很容易地实现循环使用和回收利用；再者，由于超分子水凝胶易于受到外界刺激如温度或 pH 的调控，其自组装具有动态可逆性，可以方便地调控其催化活性。由于超分子凝胶自组装的可逆性，使得超分子凝胶作为催化剂具有易于自我恢复和回收利用的特点。作者指出，只有在聚集态时凝胶才表现出催化效果，因为聚集态脯氨酸的碱性会得到加强，同时，也因为聚集态限制了反应试剂分子的流动性，更有利于阻碍不同对映体产物的产生，因而表现出良好的不对称催化性能，当然，选择合适的反应温度也十分关键。

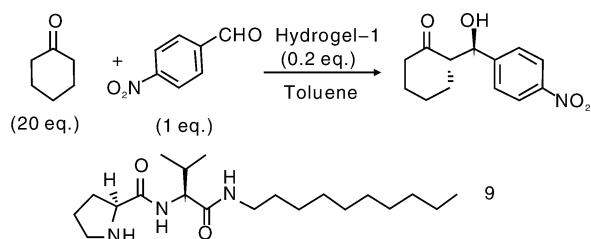


图 7 脯氨酸类水凝胶及其催化性能

Fig. 7 Proline derivate hydrogel and its catalytic property

利用有机凝胶为模板制备无机二氧化硅手性材料的重要意义之一就是期望无机二氧化硅微纳米手性材料能在不对称催化领域具有潜在的应用价值。I. Sato 等^[58](图 8)利用手性凝胶为模板，分别得到向左螺旋和右螺旋的无机二氧化硅材料，发现该二氧化硅可以作为不对称合成的载体，研究 5-醛基嘧啶与二异丙基锌反应，

在左手螺旋的二氧化硅上反应得到以 R 型 5-嘧啶醇为主的产物，在右手螺旋的二氧化硅上反应得到以 S-型 5-嘧啶醇为主的产物，发现并表现出极强的对映体选择性，最高 ee 值高达 96%~97%。

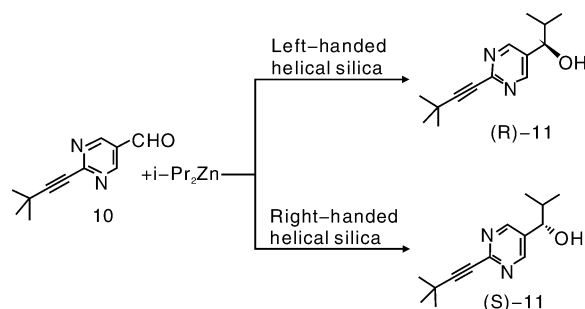


图 8 手性 SiO₂ 催化有机不对称合成

Fig. 8 Chiral SiO₂ as catalyst in organic asymmetric synthesis

3.5.4 生物医用材料

基于氨基酸衍生物的水凝胶由于体系中水的质量比高达 99% 以上，具有优良的组织相容性，与人体内的胶原极为相似，有望开发为一类新型的生物材料。Xu 等^[59]利用 D-型多肽对酶水解的稳定性，将药物分子封装在凝胶中，发现只需 1% 的凝胶因子就可在体内采用同位素示踪法检测药物分子的可控释放。Zhang 等在 1993 年发现多肽链具有胶凝化功能，并且形成的三维多空纳米纤维与人体内的胶原蛋白具有较高的相似度，其多肽水凝胶不仅可以形成三维的空间网络结构，且纤维间形成的孔洞直径基本保持在 50~500 nm 之间，这对细胞的粘附、生长、增殖和分化所需营养物质以及代谢产物的运输极其有利。最近他们^[60]利用固相多肽合成技术合成了纯 D-型的 EAK16 多肽分子，该多肽链具有良好的胶凝性能，在 K⁺、Ca²⁺、Na⁺ 等离子存在下对凝胶的形成更加有利，而且 D-型的 EAK16 多肽分子在人体内并不存在，所以对酶的消化作用具有更好的抵抗作用，通过对比 D 型与 L 型多肽凝胶因子对血清的凝结实验发现，D 型多肽凝胶因子具有更加迅速的胶凝性能，得到的凝胶也更加稳定，因而可作为伤口的愈合剂并有望实现商业化应用。

4 结 语

超分子凝胶作为一类非常重要的自组装软材料，同时，分子手性在构筑块从分子水平构建纳米水平的纤维手性中发挥了重要的作用。在大部分情况下，手性信号都是直接从分子构筑块转换到纳米纤维中，也有一些有趣的现象，即混合两种对映体可以调控得到不同手性形态的纤维结构，甚至一些本身不具备手性的构筑块同样可以通过外界诱导作用得到具有手性结构的组装体。对

纤维手性自组装的研究不仅揭示了分子手性到纤维微米手性转换这一重要过程,而且对新型的手性材料和微纳器件的研究也有促进作用。

总之,手性作为超分子凝胶的重要特性之一,有关手性从分子水平向微纳米水平的转变机理的研究目前还并不是十分清楚,相关的理论研究还有待于进一步加深;另外,超分子凝胶作为一类新型的软材料,其手性应用研究才刚刚开始,尽管在分子识别、手性催化、作为无机材料手性模板剂等方面的研究刚开始兴起,在生物医用材料的研究也还比较少,这些都将是未来有待进一步发展的领域。

参考文献 References

- [1] Estroff L A, Hamilton A D. Water Gelation by Small Organic Molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2004(104): 1 201 – 1 218.
- [2] Escuder B, Rodriguez-Llansola F, Miravet J F. Supramolecular Gels as Active Media for Organic Reactions and Catalysis[J]. *New Journal of Chemistry*, 2010(34): 1 044 – 1 054.
- [3] Buerkle L E, Rowan S J. Supramolecular Gels Formed from Multi-Component Low Molecular Weight Species[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012(41): 6 089 – 6 102.
- [4] Steed J W. Supramolecular Gel Chemistry: Developments over the Last Decade[J]. *Chemical Communications*, 2011(47): 1 379 – 1 383.
- [5] Dastidar P. Supramolecular Gelling Agents; can They be Designed[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008(37): 2 699 – 2 715.
- [6] Chen X, Huang Z, Chen S Y, *et al.* Enantioselective Gel Collapsing: A New Means of Visual Chiral Sensing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010(132): 7 297 – 7 299.
- [7] Jayawarna V, Jowitt Ali M, Miller T A, *et al.* Nanostructured Hydrogels for Three-Dimensional Cell Culture Through Self-Assembly of Fluorenylmethoxycarbonyl-Dipeptides[J]. *Advanced Materials*, 2006(18): 611 – 614.
- [8] Xing B, Yu C W, Chow K H, *et al.* Hydrophobic Interaction and Hydrogen Bonding Cooperatively Confer a Vancomycin Hydrogel: A Potential Candidate for Biomaterials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002(124): 1 4846 – 1 4847.
- [9] Khademhosseini A, Langer R. Microengineered Hydrogels for Tissue Engineering[J]. *Biomaterials*, 2007(28): 5 087 – 5 092.
- [10] Altunbas A, Lee S J, Rajasekaran S A, *et al.* Encapsulation of Curcumin In Self-Assembling Peptide Hydrogels As Injectable Drug Delivery Vehicles[J]. *Biomaterials*, 2011(32): 5 906 – 5 914.
- [11] Dou X Q, Li P. Zhang D, *et al.* C-2-symmetric Benzene-Based Hydrogels With Unique Layered Structures for Controllable Organic Dye Adsorption[J]. *Soft Matter*, 2012(8): 3 231 – 3 238.
- [12] Kjeld J C, van Bommel A F, Shinkai S. Organic Templates for The Generation of Inorganic Materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003(42): 980 – 999.
- [13] Brizard A, Oda R, Huc I. Chirality Effects in Self-assembled Fibrillar Networks[J]. *Top Curr Chem*, 2005(256): 167 – 218.
- [14] Smith D K. Lost In Translation? Chirality Effects in the Self-Assembly of Nanostructured Gel-Phase Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009(38): 684 – 694.
- [15] Wang Y, Xu J, Chen H. Emerging Chirality in Nanoscience[J]. *Chem Soc Rev*, 2012(42): 2 930 – 2 962.
- [16] Frkaneć L, Zinic M. Chiral Bis(Amino Acid)-and Bis(Amino Alcohol)-Oxalamide Gelators. Gelation Properties, Self-Assembly Motifs and Chirality Effects[J]. *Chemical Communications*, 2010(46): 522 – 537.
- [17] Yoza K, Amanokura N, Ono Y, *et al.* Sugar-Integrated Gelators of Organic Solvents-Their Remarkable Diversity in Gelation Ability and Aggregate Structure[J]. *Chemistry-A European Journal*, 1999(5): 2 722 – 2 729.
- [18] Tomoyuki Koga M M, Nobuyuki Higashi. Structural Control of Self-Assembled Nanofibers by Artificial β -Sheet Peptides Composed of D-or L-Isomer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005(127): 17 596 – 17 597.
- [19] De Loos M, van Esch J, Kellogg R M, *et al.* Chiral Recognition in Bis-Urea-Based Aggregates and Organogels through Cooperative Interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001(40): 613 – 616.
- [20] Dzoli Z, Wolsperger K, Zini M. Synergic Effect in Gelation by Two-Component Mixture of Chiral Gelators[J]. *New Journal of Chemistry*, 2006(30): 1 411.
- [21] Čaplar V, Žinić M, Pozzo J L, *et al.* Chiral Gelators Constructed from 11-Aminoundecanoic (AUDA), Lauric and Amino Acid Units. Synthesis, Gelling Properties and Preferred Gelation of Racemates vs. the Pure Enantiomers[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004(19): 4 048 – 4 059.
- [22] Bose P P, Drew M G B, Das A K, *et al.* Formation of Triple Helical Nanofibers Using Self-Assembling Chiral Benzene – 1, 3, 5 – Tricarboxamides And Reversal of The Nanostructure's Handedness Using Mirror Image Building Blocks[J]. *Chemical Communications*, 2006(30): 3 196 – 3 198.
- [23] Hirst A R, Smith D K, Feiters M C, *et al.* Two-Component Dendritic Gel: Effect of Stereochemistry on the Supramolecular Chiral Assembly[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2004(10): 5 901 – 5 910.
- [24] Friggeri A, van der Pol C, van Bommel K J C, *et al.* Cyclohexane-Based Low Molecular Weight Hydrogelators; A Chirality Investigation[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005(11): 5 353 – 5 361.

- [25] Boettcher C, Schade B, Fuhrhop J H. Comparative Cryo-Electron Microscopy of Noncovalent N-Dodecanoyl-(d-and l-) serine Assemblies in Vitreous Toluene and Water [J]. *Langmuir*, 2001(17): 873–877.
- [26] Lloyd G O, Piepenbrock M O M, Foster J A, *et al.* Anion Tuning of Chiral Bis(Urea) Low Molecular Weight Gels [J]. *Soft Matter*, 2012(8): 204–216.
- [27] Koumoto K, Yamashita T, Kimura T, *et al.* TEM and SEM Observations of Super-Structures Constructed in Organogel Systems From A Combination of Boronic-Acid-Appended Bola-Amphiphiles With Chiral Diols [J]. *Nanotechnology*, 2001(12): 25.
- [28] Svenson S, Messersmith P B. Formation of Polymerizable Phospholipid Nanotubules and Their Transformation into a Network Gel [J]. *Langmuir*, 1999(15): 4 464–4 471.
- [29] Brizard A, Aimé C, Labrot T, *et al.* Counterion, Temperature, and Time Modulation of Nanometric Chiral Ribbons from Gemini-Tartrate Amphiphiles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007(129): 3 754–3 762.
- [30] Adhikari B, Nanda J, Banerjee A. Multicomponent Hydrogels from Enantiomeric Amino Acid Derivatives: Helical Nanofibers, Handedness and Self-Sorting [J]. *Soft Matter*, 2011(7): 8 913–8 922.
- [31] John G, Jung J H, Minamikawa H, *et al.* Morphological Control of Helical Solid Bilayers in High-Axial-Ratio Nanostructures through Binary Self-Assembly [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2002(8): 5 494–5 500.
- [32] Thomas B, Lindemann N C M, Clark N A. Left-and Right-Handed Helical Tubule Intermediates from A Pure Chiral Phospholipid [J]. *Physical Review E*, 1999(59): 3 040–3 047.
- [33] Thomas B N, Lindemann C, Corcoran C M R, *et al.* Phosphonate Lipid Tubules II [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002(124): 1 227–1 233.
- [34] Spector M S, Selinger J, Singh V A, *et al.* Controlling The Morphology of Chiral Lipid Tubules [J]. *Langmuir*, 1998(14): 3 493–3 500.
- [35] Pakhomov S, Hammer R P, Mishra B K, *et al.* Chiral Tubule Self-Assembly from An Achiral Diynoic Lipid [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003(100): 3 040–3 042.
- [36] Gronwald O, Shinkai S. Sugar-Integrated Gelators of Organic Solvents [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2001(7): 4 328–4 334.
- [37] Fuhrhop J H, Boettcher C. Stereochemistry and Curvature Effects in Supramolecular Organization and Separation Processes of Micellar N-Alkylaldonamide Mixtures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990(112): 1 768–1 776.
- [38] Nakashima T, Kimizuka N. Light-Harvesting Supramolecular Hydrogels Assembled from Short-Legged Cationic L-Glutamate Derivatives and Anionic Fluorophores [J]. *Advanced Materials*, 2002(14): 1 113–1 116.
- [39] Estroff L A, Leiserowitz L, Addadi L, *et al.* Characterization of an Organic Hydrogel: a Cryo-Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Study [J]. *Advanced Materials*, 2003(15): 38.
- [40] Placin F, Desvergne J, Belin P C, *et al.* Molecular Arrangement in the Gel Fibers of 2, 3-Didecyloxyanthracene (DDOA): a Spectroscopic and Theoretical Approach [J]. *Langmuir*, 2003(19): 4 563–4 572.
- [41] Berthier D, Buffeteau T, Leger J M, *et al.* From Chiral Counterions to Twisted Membranes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002(124): 13 486–13 494.
- [42] Spector M S, Singh A, Messersmith P B, *et al.* Chiral Self-Assembly of Nanotubules and Ribbons From Phospholipid Mixtures [J]. *Nano Letters*, 2001(1): 375–378.
- [43] Ihara H, Sakurai T, Yamada T, *et al.* Chirality Control of Self-Assembling Organogels from a Lipophilic L-Glutamide Derivative with Metal Chlorides [J]. *Langmuir*, 2002(18): 7 120–7 123.
- [44] Gronwald O, Shinkai S. ‘Bifunctional’ Sugar-Integrated Gelators for Organic Solvents and Water-On the Role of Nitro-Substituents in 1-O-methyl-4, 6-O-(Nitro Benzylidene)-Monosaccharides for the Improvement of Gelation Ability [J]. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 2001(10): 1 933–1 937.
- [45] de Loos M, van Esch J, Kellogg R M, *et al.* Chiral Recognition in Bis-Urea-Based Aggregates and Organogels through Cooperative Interactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001(113): 633–636.
- [46] Jintoku H, Takafuji M, Oda R, *et al.* Enantioselective Recognition by a Highly Ordered Porphyrin-Assembly on a Chiral Molecular Gel [J]. *Chemical Communications*, 2012(48): 4 881–4 883.
- [47] Jin Q, Zhang L, Zhu X, *et al.* Amphiphilic Schiff Base Organogels: Metal-Ion-Mediated Chiral Twists and Chiral Recognition [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012(18): 4 916–4 922.
- [48] Ono Y, Nakashima K, Sano M, *et al.* Organic Gels are Useful as A Template for The Preparation of Hollow Fiber Silica [J]. *Chemical Communications*, 1998(14): 1 477–1 478.
- [49] Yoshiyuki Ono K N, Masahito San, Junichi Hojo, *et al.* Template Effect of Cholesterol-Based Organogels on Sol-Gel Polymerization Creates Novel Silica with A Helical Structure [J]. *Chemistry Letters*, 1999(10): 1 119–1 120.
- [50] Jong Hwa Jung Y O, Seiji Shinkai. Sol-Gel Polycondensation of Tetraethoxysilane in A Cholesterol-Based Organogel System Results in Chiral Spiral Silica [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000(39): 1 862–1 865.
- [51] Jong Hwa Jung H K, Mitsutoshi Masuda, Toshimi Shimizu,

et al. Helical Ribbon Aggregate Composed of a Crown-Appended Cholesterol Derivative Which Acts as an Amphiphilic Gelator of Organic Solvents and as a Template for Chiral Silica Transcription[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001 (123) : 8 785 – 8 789.

[52] Jong Hwa Jung Y O, Kenji Hanabusa, Shinkai S. Creation of Both Right-Handed and Left-Handed Silica Structures by Sol-Gel Transcription of Organogel Fibers Comprised of Chiral Diaminocyclohexane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000(122) : 5 008 – 5 009.

[53] Satoshi Kobayashi K, KNobuhiro Hamasaki H, Shirai M. H Preparation of TiO₂ Hollow-Fibers Using Supramolecular Assemblies[J]. *Chemistry of Materials*, 2000(12) : 1 523 – 1 525.

[54] Jong Hwa Jung, Hideki Kobayashi, Kjeld J C van Bommel, *et al.* Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO₂ Structures Using an Organogel Template[J]. *Chemistry of Materials*, 2002(14) : 1 445 – 1 447.

[55] Joel J E, Moreau L V, Michel Wong C M, *et al.* New Hybrid Organic-Inorganic Solids with Helical Morphology via H-Bond Mediated Sol-Gel Hydrolysis of Silyl Derivatives of Chiral (R, R)-or (S, S)-Diureidocyclohexane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001(123) : 1 509 – 1 510.

[56] Yang Y, Suzuki M, Fukui H, *et al.* Preparation of Helical Mesoporous Silica and Hybrid Silica Nanofibers Using Hydrogelator[J]. *Chemistry of Materials*, 2006(18) : 1 324 – 1 329.

[57] Rodriguez-Llansola F, Miravet J F, Escuder B A. Supramolecular Hydrogel as a Reusable Heterogeneous Catalyst for the Direct Aldol Reaction[J]. *Chemical Communications*, 2009(47) 7 303 – 7 305.

[58] Itaru Sato, Kousuke Kadowaki, Hiroki Urabe, *et al.* Highly Enantioselective Synthesis of Organic Compound Using Right- and Left-Handed Helical Silica[J]. *Tetrahedron Letters*, 2003(44) : 721 – 724.

[59] Liang G L, Yang Z M, Zhang R J, *et al.* Supramolecular Hydrogel of A D-Amino Acid Dipeptide for Controlled Drug Release in Vivo[J]. *Langmuir*, 2009(25) : 8 419 – 8 422.

[60] Luo Z, Wang S, Zhang S. Fabrication of Self-Assembling D-Form Peptide Nanofiber Scaffold D-EAK16 for Rapid Hemostasis[J]. *Biomaterials*, 2011(32) : 2 013 – 2 020.

先进复合材料在航空及海洋装备的应用研讨会在京召开

2013 年 7 月 18 日，由中国工程院化工、冶金与材料工程学部主办，中船重工集团 725 研究所和北京航空航天大学材料学院承办的“先进复合材料在航空及海洋装备的应用研讨会”在北京工大建国饭店召开。中国工程院周廉院士、陈祥宝院士，北京航空航天大学材料学院副院长马朝利教授，中船重工集团 725 研究所先进复合材料国防科技重点实验室张建设主任以及中航工业集团、中国商飞等相关企业的专家、学者 50 余人参加了此次研讨会。大会由陈祥宝院士和张建设主任共同主持。

本次研讨会是中国工程院“中国海洋工程材料应用现状及发展战略”咨询项目系列会议之一，也是从材料角度将航空材料与海洋工程用材料进行对接的会议。项目负责人周廉院士介绍了本咨询项目的背景和具体内容，阐述了发展海洋工程材料的重要性和迫切性。同时，来自复合材料应用、生产部门的各位专家针对我国复合材料在海洋领域和航空领域的现状分别作了相关报告。

上海飞机设计研究院周良道副总师的“大型客机复合材料结构应用”，中航通用飞机有限责任公司黄岭才副总经理的“通用航空发展现状及先进材料/制造技术在通用飞机上的应用”，中船重工 725 研究所张建设主任的“船用复合材料应用现状及进展”，北京航空材料研究院先进复合材料国家重点实验室副主任包建文的“大型飞机复合材料技术与应用现状”，海洋化工研究院陈先研究员“固体浮力材料在航空及海洋装备的应用”，威海拓展纤维有限公司李书乡董事长“碳纤维浅谈”，北京大学先进技术研究院常务副院长白树林教授的“长纤维增强热塑性复合材料的工艺与应用”的报告，分别反映了各自研究领域的现状和研究进展。

本次研讨会报告内容丰富，涵盖面广，从复合材料生产、加工、应用多角度反映了我国复合材料在航空领域和海洋领域的开发和应用现状，对全面了解和掌握我国复合材料的应用需求、设计要求、科研存在问题和未来发展趋势有着重大的意义。本次研讨会创新性的将海洋领域用材和航空领域用材进行了对接，对我国复合材料的全面发展和产业化应用有着巨大的推动作用。

(本刊通讯员)