

特约专栏

巨型分子异构体的精准合成与可控组装

邵 宇^{1,2}, 杨曙光², 张文彬¹

(1. 北京大学化学与分子工程学院 软物质科学与工程中心 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京 100871)

(2. 东华大学先进低维材料中心 材料科学与工程学院 纤维改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 相对于有机小分子, 合成高分子的性质通常对微小的化学结构差别不敏感, 而更依赖于多个重复单元之间集合的物理作用。但是, 在生物大分子中, 精细的结构差别则往往决定了其折叠与功能。近年来, “巨型分子”的出现填补了这两者间的空白。巨型分子是基于分子纳米粒子的精密结构大分子, 主要包括巨型表面活性剂、巨型形状两性体、巨型多面体以及巨型不对称粒子等。由于其可通过点击化学等方法模块化构建, 使得研究精密结构区别对大分子组装的影响成为可能。总结了巨型分子异构体精准合成与可控组装的典型案例, 着重探讨了区域异构现象对其多层次组装行为的具体影响及其分子机制, 揭示了精确的一级结构在大分子组装中的重要性。

关键词: 巨型分子; 分子纳米粒子; 区域异构体; POSS; 精准合成; 自组装

中图分类号: O641.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0413-13

Precision Synthesis and Controlled Assembly of Giant Molecule Isomers

SHAO Yu^{1,2}, YANG Shuguang², ZHANG Wen-Bin¹

(1. Key Laboratory of Polymer Chemistry & Physics of Ministry of Education, Center for Soft Matter Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(2. Center for Advanced Low-Dimension Materials, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Compared with small molecules, the properties of synthetic polymers are not sensitive to the minute difference in their primary chemical structures, but rather depend on the collective interaction among monomers. Nonetheless, biomacromolecules exhibit an extraordinary sensitivity to the fine structural differences. The gap between these two categories has been filled with the emerging “giant molecules” over the past decade. Giant molecules are precise macromolecules based on molecular nanoparticles with rigid 3D framework, including but not limited to giant surfactants, giant shape amphiphiles, giant polyhedra, and giant molecular Janus particles. Their synthesis can be facilitated by click chemistry and other highly efficient chemical transformations with excellent atom economy. It is thus possible to study the influence of minute structural differences on their final assembly and properties. This review summarizes the relevant work on the difference between various isomers of giant molecules, especially regio-isomers. The molecular mechanism behind the distinct phase behaviors are thoroughly discussed, which reveals how the atomic precision on primary chemical structure dominates hierarchical assembly and how the difference propagates and gets amplified across different length scales.

Key words: giant molecules; molecular nanoparticles; regio-isomer; POSS; precision synthesis; self-assembly

1 前 言

同分异构是化学中十分重要的现象(图 1)^[1-5]。任何具有相同化学组成但键连方式不同的分子均可称为同分异构体。它主要分为两类: 构造异构体和立体异构体。前者具有不同的原子键连方式, 后者具有相同的原子键连方式, 但不同的三维分子结构。可想而知, 同分异构体具有相同的化学组成和相似的理化性质, 因此其分离

收稿日期: 2018-09-03 修回日期: 2018-11-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21674003, 91427304);
青年千人计划项目

第一作者: 邵 宇, 男, 1989 年生, 博士研究生

通讯作者: 张文彬, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wenbin@pku.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.01

制备具有较大的难度。在某些情况下,不同的异构体具有截然不同的性质。比如,具有不同手性的对映异构体中,可能一个具有药用价值,而另一个则具有毒性。异构体的选择性合成一直是有机化学的主题。而在高分子化学中,人们对异构体的关注相对较少。这一方面是由于随着分子尺寸的增加,所有可能的异构体的数目急剧增加,其精准合成更具挑战性,极为复杂;另一方面,合成大分子的性质对于精细的结构差别并不敏感,而更依赖于单体间集合的物理相互作用。比如,高分子链上手性中心的规整度可分为无规、间规、全同等,它很大程度上决定了高分子的物理性质,包括结晶性、机械强度等。但是单一位点的结构差异通常不会对整个合成高分子链的行为和功能产生很大的影响。相反,生物高分子(比如蛋白质)具有高度的组成异质性和结构精确性,对其结构的细微差别极为敏感。因此,在大分子科学中,同分异构现象一直是非常重要的,但却进展较少的研究方向。

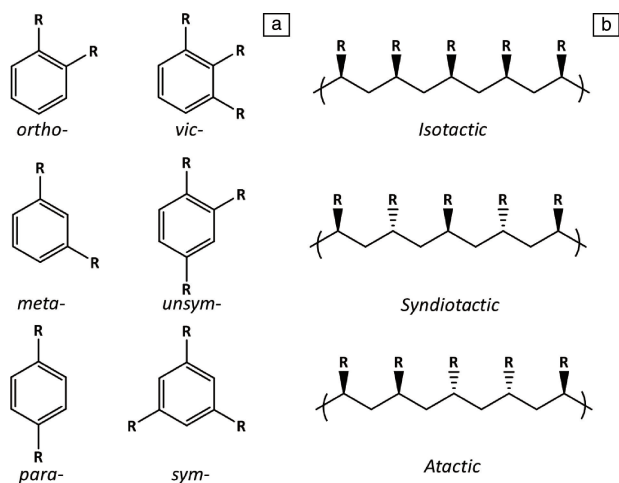


图 1 化学中常见的同分异构现象:(a)构造异构体(邻、间、对;连、偏、均);(b)立体异构体(全同、间同、无规)

Fig. 1 Common structural isomers in chemistry: (a) configurational isomers; (b) stereoisomers

近年来,一类被称之为“巨型分子”的化合物异军突起,填补了小分子和传统聚合物之间的空白。巨型分子是基于分子纳米粒子而构筑的一类精密结构大分子,包括巨型表面活性剂、巨型多面体、巨型形状两性体、巨型不对称(Janus)粒子等。分子纳米粒子是具有精确化学组成和刚性三维骨架的纳米基元,主要包括但不限于多面体寡聚倍半硅氧烷(POSS)、富勒烯、多金属氧酸盐(POM)以及折叠球蛋白等^[6,7]。它们与传统聚合物的无规链团具有不同的物理图景,是不可穿透、难以变形的一类纳米基元,因此在组装上也呈现出不同的特性,比如易于形成多级结构、组装结构较容易预测、容易诱导形成非传统相态以及组装对于一级结构较为敏感等特性。

尤其是这种敏感性使得巨型分子在这方面更类似于小分子。这就提供了一个研究精细结构差别对大分子组装影响的平台。

巨型分子异构体的合成并不容易,往往涉及到多步骤的合成以及繁琐的色谱分离过程。尽管如此,相比于传统聚合物,巨型分子的精密合成仍具有相当的优势。这不仅仅得益于点击化学以及其他多种高效的化学转化方法,还因为多种分子纳米粒子区域异构体的合成也已经取得了长足的进展,提供了丰富多彩的基元。这包括区域选择性官能化的富勒烯^{C₆₀}^[8]、笼状碳硼烷^[9]、金刚烷^[10]、多金属氧酸盐^[11]等衍生物。由于其杂化的分子骨架和简便的化学修饰方法,利用 POSS 作为基元进行巨型分子区域异构体的合成具有独特的优势。但 POSS 区域异构体的合成一直是巨大的挑战。研究者们早已做了诸多的尝试,如选择性合成对位^[12,13]、邻位^[14]异构体以及“double-decker”POSS 的结构^[15],在笼状结构上选择性断键重构^[16,17],利用半笼状前驱体^[18,19]或空间匹配性^[20]合成 Janus 型异构体等,然而其仍存在分离难、产量低、合成机理不明确、官能团无法进一步修饰、无法得到完整系列的异构体等问题,限制了其更广泛的应用,并缺乏系统的对比研究。针对这些问题,近年来的研究在其精准合成和可控组装上都取得了不少的进步。本综述将详细总结这方面的工作,讨论其中的关键与得失,提炼更为深入的科学问题,为进一步的工作建言献策。

2 巨型分子区域异构体的精准合成

2.1 分子纳米粒子构筑单元的合成及表征

基于 POSS 的分子纳米粒子区域异构体的合成难点主要在于不同异构体之间的分离。以具有中心对称结构的立方体型 T₈-POSS 为例,若其 8 个顶点的硅连有不同取代基团时会产生一系列的区域异构体。如图 2 所示,以两种官能团比例分别为 1:7, 2:6 以及 3:5 的分子为例,可分别得到 1 个, 3 个以及 3 个具有不同对称性的区域异构体^[21],其分离极具挑战性。为方便分离和后续官能化,POSS 顶点处连接的官能团应满足以下条件:其一,具有高反应性,方便后续官能化;其二,具有一定的极性,使得不同的异构体具有不同极性,可简单有效地分离。经过筛选,发现羟基官能化的八乙烯基 POSS 可满足以上要求。事实上,早在 20 世纪 90 年代,Feher 等就利用三氟甲磺酸处理八乙烯基 POSS,制备出羟基与双键的比例为 1:7 的单加成产物^[22]。但他未能分离出其他多加成产物。作者课题组通过改进其实验条件、控制投料比以及反应时间,大大提高了 3 种两取代异构体的产量,进一步利用柱色谱分离最先得到产量可观的所

有区域异构体^[23]。根据羟基在 POSS 立方体上位置的不同, 它们分别记为对位(*para*-)、间位(*meta*-)以及邻位(*ortho*-)。而在三取代异构体中, 则根据羟基位置两两不同命名为邻邻间-(*oom*-)、邻间对-(*omp*-)和间间间-(*mmm*-)。值得一提的是, 在苯环三取代异构体的传统命名法中, 用“连”(vicinal, 或 *vic*-)代表取代基团在 1、2、3 位; 用“偏”(unsymmetrical, 或 *unsym*-)表示 3 个基

团在 1、2、4 位; 用“均”(symmetrical, 或 *sym*-)表示取代基在 1、3、5 位。类比下, “连”可对应“邻邻间-”, “偏”可对应“邻间对-”, 而“均”可对应“间间间-”。考虑到 POSS 的三维结构, 对硅原子进行编号再命名会显得冗长, 因此采用这种相对位置命名法更为形象。无独有偶, 在同样具有三维立体结构的多取代笼状碳硼烷结构中, 研究者也采用了更为直观的相对位置命名法^[9]。

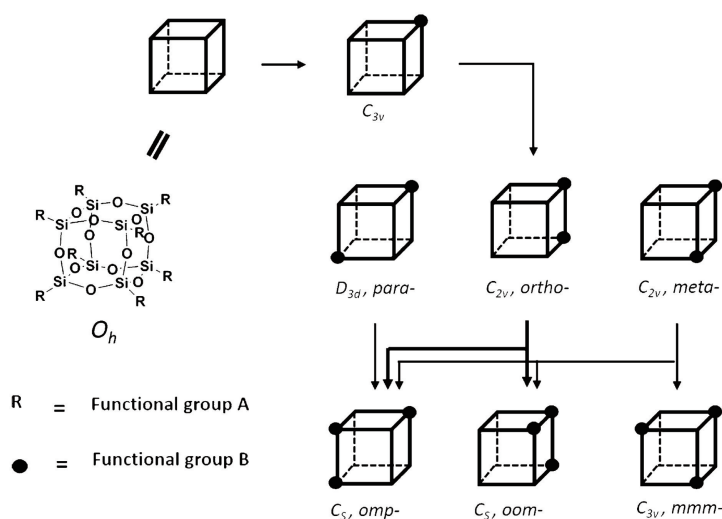


图2 以中心对称(O_h)的 T_8 -POSS 为原料, 通过随机打破对称性的方法, 制备对位、邻位、间位二加成异构体以及邻间对、邻邻间、间间间三加成异构体^[23]

Fig. 2 Breaking the cubic symmetry of T_8 -POSS (O_h) to C_{3v} for the monoadduct; D_{3d} (*para*-), C_{2v} (*ortho*-), and C_{2v} (*meta*-) for diadducts; and C_{3v} (*omp*-), C_s (*oom*-), and C_s (*mmm*-) for triadducts^[23]. Reprinted with permission from [23], copyright (2015) John Wiley & Sons, Inc

这些区域异构体可通过快速色谱法较为容易地分离。其中, $T_8V_6(OH)_2$ 及 $T_8V_5(OH)_3$ 的极性关系为 *para*- < *meta*- < *ortho*- < *omp*- ~ *mmm*- < *oom*-。作者课题组推测如此大的极性差别一方面来自于由对称性决定的分子整体的偶极距, 这与文献中测试的邻、间、对苯二酚的变化趋势数据一致^[24]; 另一方面来自于羟基与硅胶之间的相互作用, 相邻的羟基更像是双齿型结构, 因此与硅胶相互作用更强。三取代化合物中 *oom*- $T_8V_5(OH)_3$ 的极性最大, 容易分离, 但是另外两种异构体极性相差极小, 只能通过较小极性的展开剂多次展开并富集才能得到少量的 *mmm*-异构体的纯品。另外一种 *omp*-异构体可以利用骨架的对称性, 以对位二取代或邻位二取代为原料再次羟基化制备, 避免 *mmm*-异构体的生成, 这也是一种方便的选择性合成策略。值得注意的是, *oom*-异构体中 3 个羟基在 POSS 的同一面, 可被视为 Janus 粒子, 因此可基于此构建巨型不对称粒子。

核磁共振谱是表征 POSS 区域异构体最为简便直接的方法。当与硅直接相连的碳具有不同的杂化状态时,

硅的化学位移就具有明显的不同。 sp^2 的双键碳具有更强的去屏蔽效应, 会导致硅向低场方向移动至 -68 ppm 附近。而与 sp^3 碳连接的硅原子则出现在高场的 -80 ppm 附近。由于 POSS 具有刚性的骨架, 因此, 即使对于不同的异构体而言, 只要硅原子具有同样的化学环境, 它在硅谱中就只出现一个峰。这可以与其对称性完美地匹配, 不仅适用于二取代异构体(图3), 还适用于三取代异构体。事实上, 根据异构体的对称性, 可以初步判断硅谱的峰数以及强度^[23]。

深入分析表明这一系列区域异构体还存在更为量化的关系^[25]。为了探讨硅原子在不同异构体中化学位移与化学环境之间的关系, 将特定硅原子(Si_w)的化学环境描述为 $W(XXX)(YYY)Z$, 比如, 如果 A 基团为双键, B 基团为羟乙基, 则可表示为 $Si_w(A_{3-x}B_x)(A_{3-y}B_y)(A_{1-z}B_z)$, 其中 $x, y, z = 0, 1, 2, 3, z = 0, 1$ (图4a)。于是, 可以一个特殊的结构参数 n 来定义其化学环境:

$$n = 0.2x + y + 0.02z \quad (1)$$

其中 x, y, z 的指前因子并无特别重要的意义, 主要是

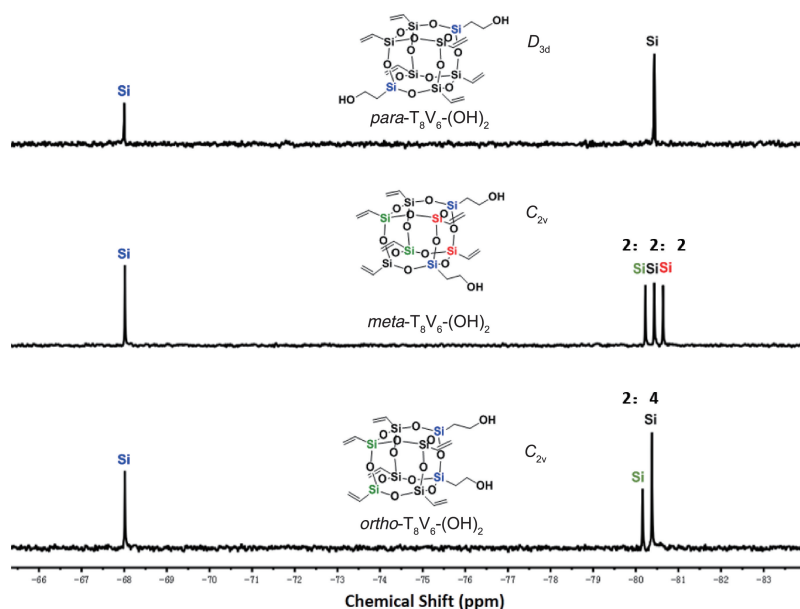


图 3 3 种二加成异构体在氘代氯仿溶剂中的核磁共振硅谱以及不同化学环境硅原子的归属^[23]

Fig. 3 ^{29}Si NMR spectra of $\text{T}_8\text{V}_6(\text{OH})_2$ diadducts in CDCl_3 , the assignment of silicon atoms is shown by color. Adapted with permission from [23], copyright (2015) John Wiley & Sons, Inc

避免 n 出现重复值, 并方便在一个图表中展示所有的数据及其规律。以化学位移 δ 对 n 做图, 发现 δ 值与 x, y 都呈现很好的线性关系, 并且不同组之间线性拟合得到的斜率近乎相等, 而对于 z 则很不敏感 (图 4b)。这一方面证实了归属的正确性, 一方面也说明刚性的 POSS 笼子使得硅原子周围不同取代基的影响具有很好的线性加和性。有趣的是, 利用这张图, 甚至可以预测其他区域异构体的化学位移与谱图样式。

这种可加和性也体现在核磁氢谱上。虽然这些 POSS 区域异构体的氢谱非常复杂, 但其中隐含了非常丰富的信息。首先, 双键表现出典型的 ABC 型自旋裂分, 谱图

上出现 3 组积分面积比为 1 : 1 : 1 的 dd 峰, 如果定义与硅同碳的氢为 H_A , 与硅处于顺式位置的氢为 H_B , 与硅处于反式位置的氢为 H_C , 通过分析偶合常数可知在八乙烯基 POSS 中 $J_{\text{A-C}}$ 、 $J_{\text{A-B}}$ 和 $J_{\text{B-C}}$ 分别为 20.5, 14.4 和 4.2 Hz, 而 $\delta_{\text{H}_\text{A}} = 5.94$ ppm, $\delta_{\text{H}_\text{B}} = 6.12$ ppm, 而 $\delta_{\text{H}_\text{C}} = 6.05$ ppm。经过羟基官能化后, T_8 -POSS 出现了一系列的对称性破缺, 使乙烯基也成为不同的组, 其化学位移发生细微的变化, 谱图变得非常复杂。作者课题组利用 Wist 等发展的算法^[26], 对氢谱进行了模拟, 发现其与实验数据高度吻合^[23]。因此, 这种对称性破缺不论对氢谱、碳谱还是硅谱都产生了重要而一致的影响, 使得区域异构体的表征变

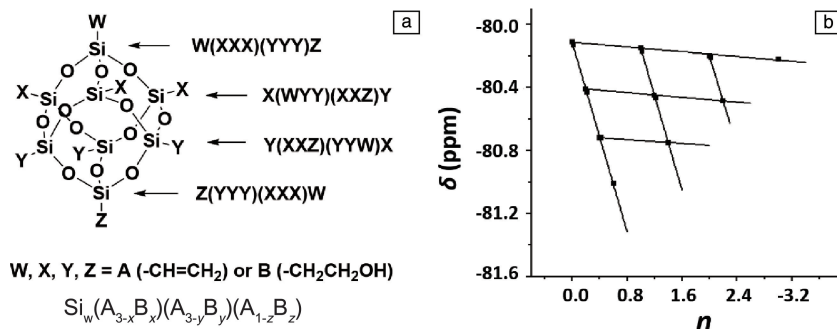


图 4 针对特定硅原子化学环境的分析以及符号示意 (a), 二加成产物硅谱中化学位移与结构参数 n 的相关性拟合 (b)^[23]

Fig. 4 Analysis and denotation of the chemical environments near the Si of interest with W substituent (a) and plot of chemical shifts of ^{29}Si NMR spectroscopic data versus the structure parameter n (b)^[23]. Adapted with permission from [23], copyright (2015) John Wiley & Sons, Inc

得更为可靠。当然最为可靠的方法来自于单晶结构解析。如图5所示, 对位构型在其单晶结构中毫无疑义地得到了证明^[27]。

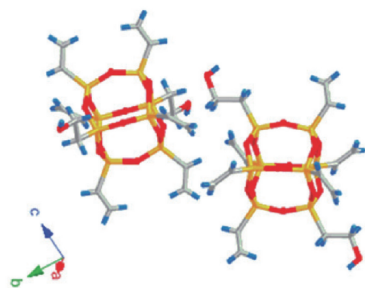


图5 对位异构体的单晶结构(红色为氧原子, 黄色为硅原子, 灰色为碳原子, 蓝色为氢原子)^[27]

Fig. 5 Single crystal structure of *para*-T₈V₆(OH)₂^[27]. Reproduced by permission of [27], copyright (2016) Royal Society of Chemistry

可以预期, 利用其他化学方法得到的类似化合物也可实现有效分离, 成为重要的纳米构筑单元。比如, 通过巯基-烯化学反应也可以将羟基连到八乙烯基 POSS 上, 得到双加成和三加成的异构体^[28]。此类点击反应的引入使得产物的获得更为灵活^[29, 30], 并能避免三氟甲磺酸使用时控制不好产生副反应的可能^[31]。值得注意的是, 通过再一次使用巯基-烯反应, 可方便地合成一系列具有 Janus 结构的巨型不对称粒子。此类巨型分子具有单一的分散度, 分子量从一千到几千可调, 并具有不同的亲疏水基团, 其朝向可通过区域异构体前体得到控制, 是合成理想纳米基元的一种思路。

2.2 巨型分子区域异构体的精准合成

分子纳米粒子区域异构体的成功制备为巨型分子区域异构体的精准合成提供了丰富的构筑单元, 可用以制备各种新颖的巨型分子, 如 Janus 星型高分子、巨型表面活性剂、巨型形状两性体与树枝状高分子等。只要改变 POSS 骨架结构的构型, 就可以直接控制相应大分子的拓扑结构。比如, 星型高分子是一类具有核以及发散的多链结构的高分子。相对于线性高分子而言, 它具有较低的粘度、较小的流体力学体积等多种特殊性质。但是, 合成具有确定臂组成与朝向的星型高分子一直是高分子化学的一大挑战。以往的合成方法具有结构单一、无法充分体现核结构的三维构型、步骤冗长等缺点。之前, 程正迪课题组曾利用静电聚集效应实现了以 POSS 为核的八臂星形高分子的快速合成^[32]。尽管以 POSS 为核接枝

同种高分子臂的星型高分子的合成已经十分成熟并在不同领域展现出突出的应用价值^[32-37], 但杂臂星型高分子的合成却鲜有报道。作者课题组使用不对称官能化的 POSS 区域异构体, 结合“grafting-from”和“grafting-onto”的策略, 首次完成了[2:6]型杂臂且臂朝向确定的星型高分子的合成^[27], 其中聚-ε-己内酯(PCL)链的朝向可根据 POSS 骨架邻、间、对位置的不同得到控制, 而其他6条聚苯乙烯(PS)链的高效连接可以通过铜催化的叠氮炔偶合(CuAAC)点击反应来保证。产物具有较好的单分散性, 分散度在1.1附近, 而且其PS臂数在5.6到5.7之间, 与理论值2:6非常吻合。对其进一步表征发现, PCL受到熔体中PS链的扰动而无法在降温中有效结晶。遗憾的是, 通过开环聚合得到的PCL链长并不完全相同, 因此, 它们并不是理想的异构体。

逐步接枝法可以将结构确定的大分子连接到母核上, 从而解决臂分子量不均一、不可控的问题。利用这种方法, 研究者们从官能化位点不同的前体就可以实现不同的接枝结构, 制备如 FPOSS-PS-*b*-PEO 和 PS-(FPOSS)-PEO 的异构体^[39], AC₆₀-PS-*b*-PEO 和 PS-(AC₆₀)-PEO 的异构体^[40], 以及 XPOSS-PS_{2n} 和 XPOSS-2PS_n 的异构体^[41]等。在这些异构体中, 巨型分子的组成是一致的, 但是其中分子纳米粒子或者尾链的接枝位置是不同的。最近 Lin 等非常详细和系统地研究了一系列不同接枝位点、不同接枝方式的异构体(化学式如图6所示), 并阐明了不同组装体对其电子迁移率的影响^[38]。类似地, 作者课题组也从3种二加成异构体出发, 通过次序的点击反应, 制备了具有两条尾链的巨型表面活性剂区域异构体 DPOSS-2PS(图7a)。由于PS链是通过阴离子聚合合成的, 具有很窄的多分散性, 因此可以保持3种异构体的分子量以及分子量分布几乎完全一致, 同时每个异构体的构型都得到很好的保持。其构型的差别首先体现在凝胶渗透色谱的流出曲线中, 与预期一致, 对位异构体具有更大的流体力学体积, 其保留时间小于间位异构体, 亦小于邻位异构体^[42]。但当尾链长度进一步增加时, 柔性的分子链会逐渐忘记其原始的接枝点, 不同异构体之间的区别也会越来越小。同样的策略亦可应用到形状两性体异构体的构筑中, 只需将柔性的高分子链替换成刚性的纳米粒子即可^[43]。而使用不同的异构体前体, 比如 oom-T₈V₅(OH)₃, 就可以合成[3:5]型杂臂 Janus 型星型高分子(图7b)^[44]。由于不同臂分子链之间的集合作用, 此类星型高分子在分子链极短的情况下就可以发生相分离, 形成特征尺寸低于5 nm 的纳米结构。

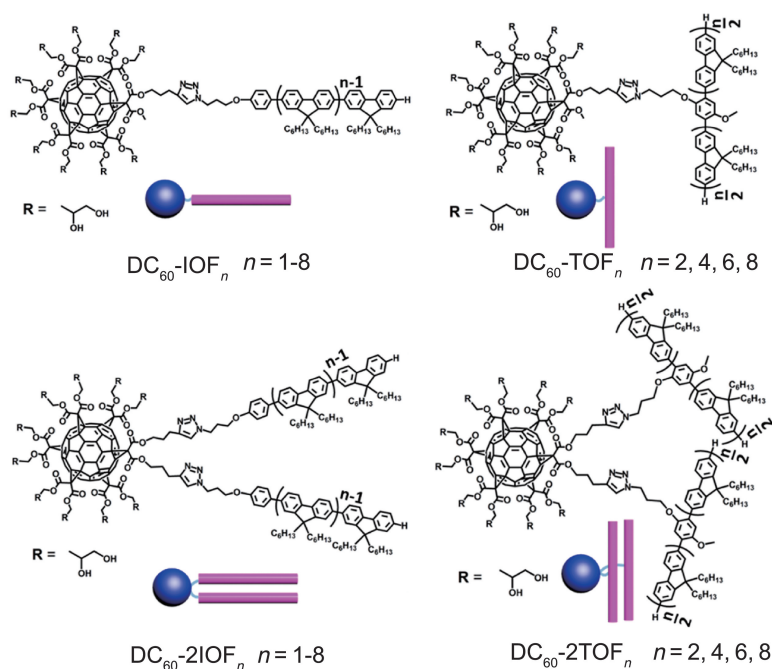


图 6 球-棒形状两性拓扑异构体的化学组成以及模型示意图^[38]

Fig. 6 Chemical structures and molecular models of four categories of sphere-rod conjugates. Cartoons are their corresponding simplified molecular models, where blue spheres and purple rods represent hydroxyl-functionalized C_{60} and hydrophobic oligofluorenes (OF), respectively. The n is the number of repeating units^[38]. Reprinted with permission from [38], copyright (2017) American Chemical Society

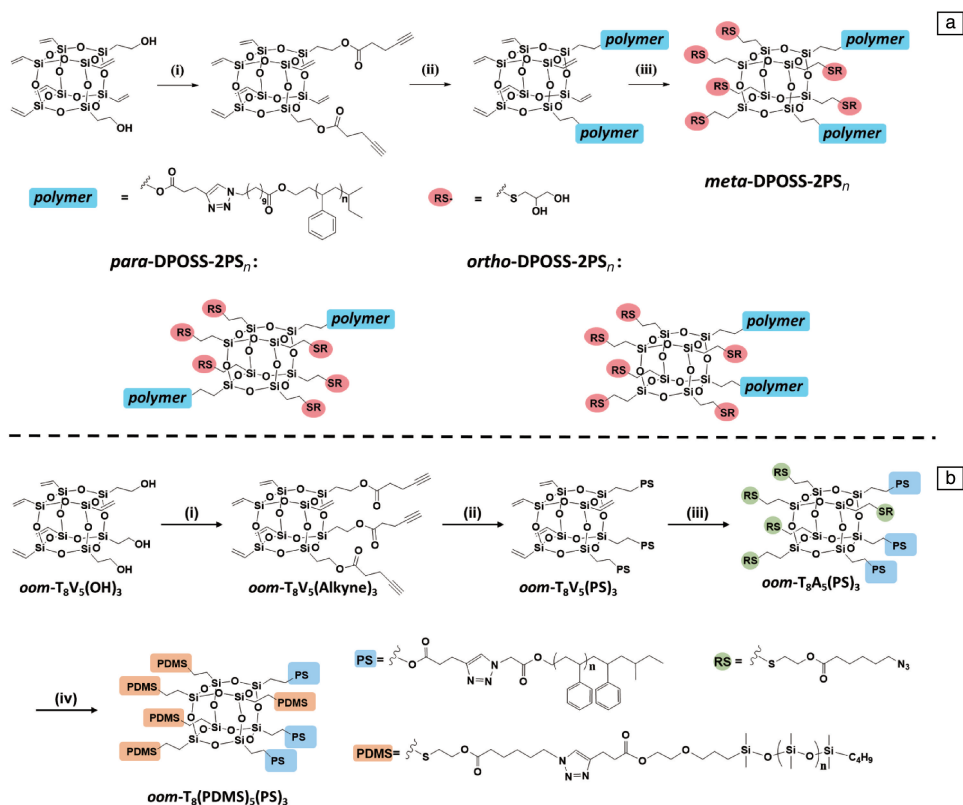


图 7 巨型表面活性剂区域异构体(a)^[42]和Janus型[3:5]星型分子(b)^[44]的合成路线

Fig. 7 Synthesis of the double-chain giant surfactant regioisomers *para*-, *meta*-, and *ortho*-DPOSS-2PS_n (a)^[42] and Janus [3:5] polystyrene-polydimethylsiloxane star polymers with a cubic core (b)^[44]. Adapted with permission from [42] and [44], copyright (2017 & 2018) American Chemical Society

3 巨型分子区域异构体的自组装

如果把分子纳米粒子基元看成尺寸放大的原子, 那么巨型分子就可以类比为形状类似但尺寸放大的“小分子”, 其中区域异构体的不同官能团位置就可类比为键角。另一方面, 巨型分子尺寸和高分子相近, 因此它兼具了小分子和传统高分子的特点, 在某种程度上, 架起了两者之间的桥梁。在溶液中, 其组装行为与小分子表面活性剂相似, 而在本体中, 其组装行为则类似液晶小分子或嵌段高分子。近年来, 在这个方向涌现了许多优秀的工作^[6, 45-49]。在此, 将主要介绍巨型分子异构体在自组装方面产生的不同, 并总结这些不同表现的分子机制。

3.1 巨型表面活性剂区域异构体的自组装

以往的研究表明, 巨型表面活性剂的组装对其一级结构非常敏感。比如, 对于 XPOSS-PS 的单尾链巨型表面活性剂而言, 仅仅改变头基官能团, 就导致组装相态

的巨大变化, 而其一级结构最小仅差别 7 个原子^[41]。因此, 巨型表面活性剂区域异构体究竟能产生怎样不同的自组装也引起了人们的极大兴趣。如前所述, 作者课题组利用邻间对 3 种两加成产物很好地制备了双尾链巨型表面活性剂 DPOSS-2PS。类似于单尾链巨型表面活性剂, 它们也展现出层状相 (LAM) 到双连续相 (DG) 到六方柱状相 (HEX) 到体心立方相 (BCC) 的相转变模式 (以对位异构体为例, 参看图 8)^[41, 50]。与单尾链不同的是, 它随着温度变化展现出有序-有序相转变以及有序-无序相转变。这表明, 虽然头部的亲水性羟基个数从单尾链的 14 个只减少到双尾链的 12 个, 但这一变化已经大大减弱头部之间的氢键相互作用, 导致其对温度更加敏感。而其有序-无序相转变温度随着分子量升高呈现出先升高再下降再升高的趋势。这是在嵌段聚合物里没有观察到的, 可能与头部的刚性构型有关。

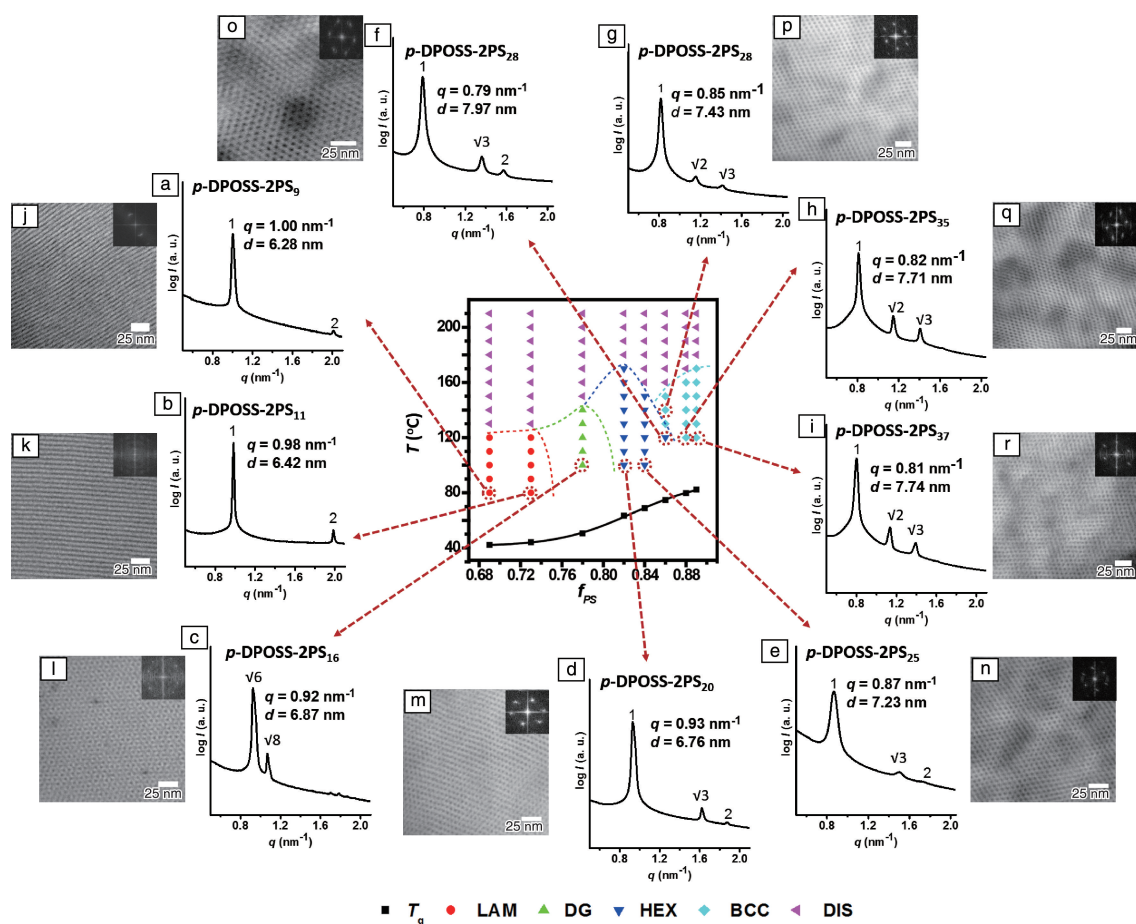


图 8 基于不同尾链分子量的 DPOSS-2PS_n 对位异构体在不同温度下的小角 X 射线散射 (SAXS) 谱图 (a~i) 及透射电镜照片 (j~r)^[51]

Fig. 8 SAXS spectra of bulk samples (a~i) and TEM images of microtomed samples (j~r) of *p*-DPOSS-2PS_n samples annealed at specific temperatures^[51]. Reprinted with permission from [51], copyright (2018) American Chemical Society

从这 3 个异构体的组装结构与分子量、温度关系的相图可以看出,与两嵌段聚合物不同,巨型分子的相图显得更加不对称^[51],这是由于其头部的分子量是固定的。另外,这 3 种异构体相边界的位置呈现出系统的变化,均向相图同一侧移动。换言之,对于嵌段高聚物,层状相容易出现于体积分数 50% 的位置,而在巨型分子中这个数值接近 70%。这 3 种异构体也表现出不同的相稳定性,邻位通常最稳定,而对位通常最不稳定。如果将邻位和对位分别类比为 AB₂^[52] 或 ABA^[53] 型三嵌段高分子,可以估算它们的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{eff} ,从而得知其属于高 χ 值分子^[54]。这使得形成小尺寸相分离结构更为容易。

为了解释其组装区别,作者课题组详细探讨了它们的分子尺寸及排列模式(图 9)。众所周知,纳米相分离体系的整体自由能包括高分子链构象熵的贡献、界面能以及头基直接的焓作用。直观上,双尾链巨型表面活性剂可采取两种排列模式,其一是桥连式,即 DPOSS 在中间,两条 PS 链伸向两侧形成单层结构;其二是头对头的排列,两条 PS 链伸向同一层形成双层结构。通过对比 DPOSS 的本征尺寸与形成的层状相的层间距,发现组装结构中 DPOSS 层的厚度大概在 2 nm 附近,介于其本征尺寸(~ 1.4 nm)和两个 DPOSS 头对头的排列(~ 2.8 nm)之间。因此,分子应大体采取头对头的排列模式,并存在一定程度上的交错,这样可以最大化头部之间的接触面积,更有利于形成氢键。这种排列模式与对位的分子

对称性并不匹配,因此其组装体也会采取一部分桥连模式,导致界面的不稳定,降低了 PS 的有效体积分数,从而降低其有序无序相转变温度。这种排列方式与邻位的对称性最为匹配,因此它也为最为稳定。为此,作者课题组也做了一些半定量的分析。该组装体系的稳定性主要受界面能以及高分子构象熵的影响。前者反映在平均分子界面积(interfacial area, A_0)上,而后者反映在高分子链的拉伸比(stretching ratio, S)上,其计算公式如下:

$$\text{计算拉伸比: } S = \frac{L_{\text{PS}}}{R_0} \quad (2)$$

$$\text{计算层状相 } A_0: A_0 = \frac{2M_{\text{PS}}}{a f_{\text{PS}} \rho_{\text{PS}} N_A} \quad (3)$$

$$\text{计算双连续相 } A_0: A_0 = \frac{xM_{\text{PS}}}{a f_{\text{PS}} \rho_{\text{PS}} N_A} \quad (4)$$

$$\text{计算六方柱状相 } A_0: A_0 = \sqrt{\frac{8\pi f_{\text{DPOSS}}}{\sqrt{3}}} \frac{M_{\text{PS}} + M_{\text{DPOSS}}}{a(f_{\text{PS}} \rho_{\text{PS}} + f_{\text{DPOSS}} \rho_{\text{DPOSS}}) N_A} \quad (5)$$

$$\text{计算体心立方相 } A_0: A_0 = \sqrt[3]{9\pi f_{\text{DPOSS}}^2} \frac{M_{\text{PS}} + M_{\text{DPOSS}}}{a(f_{\text{PS}} \rho_{\text{PS}} + f_{\text{DPOSS}} \rho_{\text{DPOSS}}) N_A} \quad (6)$$

其中 L_{PS} 是组装体中 PS 畴区的尺寸; R_0 是无扰状态下 PS 的平均末端距; M 是分子量; f 是体积分数; a 在不同的结构中代表不同的含义,其中在层状相中代表层间距,在立方相中代表晶胞单元长度,在柱状相中代表柱间距,

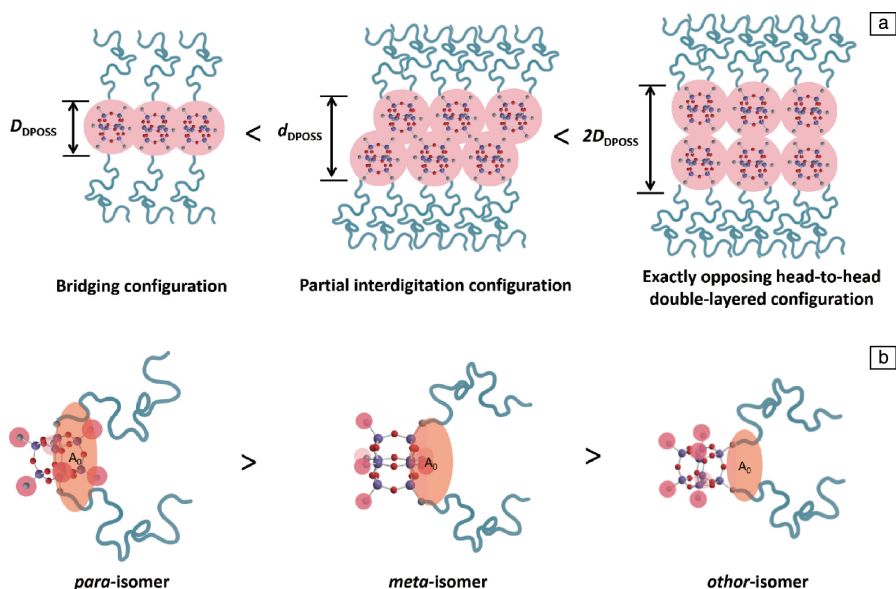


图 9 巨型表面活性剂可能的排列模式(a), 不同异构体 A_0 的卡通示意图(b)^[42]

Fig. 9 Possible packing schemes for DPOSS-2PS_n (a), bending of PS tails toward one side in the *para*-isomer leads to a larger A_0 as compared to that of *meta*- and *ortho*-isomers (b)^[42]. Reprinted with permission from [42], copyright (2017) American Chemical Society

并且具有不同的算法^[51]; α 是双连续相中特有的比表面积体积比^[55]。以对位异构体为例, 通过计算发现在不同的体系中 S 值始终在 1.0 附近, 这说明 PS 并没有十分显著地被拉伸或被压缩, 因此构象熵在该体系中的贡献较小, 而界面能对其相行为起主导作用。

通过对 A_0 的分析, 发现整体而言, A_0 的变化趋势为对位>间位>邻位。这与异构体的构型差别直接相关。很容易理解, 当对位异构体把它的两条 PS 尾链伸向同侧时, 其 A_0 值一定会比较大; 而邻位异构体的两条 PS 尾链本身就伸向同侧, 因此其 A_0 值一定最低, 其相稳定性也就比较高。在同等分子量下, 其有序-有序转变温度甚至超出另外两种异构体高达 60 °C。相同相态下, A_0 值随着温度的升高而增大, 若出现相转变则 A_0 降低。这与升温时减弱了氢键相互作用、引发尾链松弛作用有关。有趣的是, A_0 值最大只能到 2.03 nm² 左右, 这与 DPOSS 的本征投影面积 1.4~2 nm² 非常吻合。这说明 DPOSS 之间相互接触的面积最大不超过该值, 否则距离过远, 氢键相互作用无法充分发生, 便无法稳定相态。这些分析很好地揭示了巨型表面活性剂自组装的分子机制和物理图景, 使我们朝定制满足特定需求高分子的目标更迈进了一步。

3.2 巨型形状两性体区域异构体的自组装

柔性尾链的特点是易于变形。如果将其替换成具有特定形状的刚性分子纳米粒子, 那么形状的各向异性和不可压缩性将对组装产生什么样的影响呢? 这个思想最早来源于对不同形状液晶基元性质的研究^[56, 57], 并进一步拓展到胶体粒子以及其他大分子体系^[58-61]。形状被认为是控制组装的一个崭新的维度, 可极大丰富能够形成的组装相态, 为探索结构和性能的关系提供了新的思路^[38]。以下是一些巨型形状两性体区域异构体的组装案例。

巨型形状两性体是严格意义上具有单一分子量的精密结构大分子。类似于双尾链巨型表面活性剂, 作者课题组利用双官能化的 POSS 区域异构体构建了连续三嵌段 POSS 形状两性体, 其中中间段为长氟链官能化的 FPOSS, 而两端为叔丁基官能化的 *t*BPOSS^[43]。叔丁基的引入破坏了 *t*BPOSS 的结晶性, 使其在空间上是一个直径在 1.5 nm 左右的球状纳米粒子, 外观表现为粘稠的油状物^[62]。FPOSS 是可以结晶的, 当其结晶时, 分子形状为棒状^[39, 63]。因此, 二者的连接体可被看成“球-棒-球”型的形状两性体^[43]。研究表明, 3 种异构体具有截然不同的相行为, 其中对位和间位异构体在 DSC 曲线上仅仅表现出一个玻璃化转变, 温度分别为 8.9 和 12.1 °C, 与其油状物的物理特征相符。基于此可以推断二者没能形

成有序的相结构。X 射线散射实验也证实了这一猜想。而邻位异构体在 DSC 曲线上出现了两个明显的相转变, 分别在 30.5 和 54.9 °C。原位 X 射线变温实验表明邻位异构体在室温下首先形成了一个层状结构, 其层间距大约为 6.8 nm, 基本与两个分子头对头排列尺寸相近。同时, 分子中存在氟链的结晶。当温度超过第一个相变温度后, 氟链的结晶峰消失, 然而小角区依旧存在尖锐的一级峰。此时, 分子仍以层状排列, 但氟链结晶已经遭到破坏, 这也使得分子晶格塌陷, 导致层间距变小。进一步升温, 则进入无序态。这意味着间位和对位异构体中氟链的位置在几何构型上不利于相互靠近, *t*BPOSS 阻碍了氟链的结晶, 使得有序结构的形成受挫。而在邻位异构体中, 两个 *t*BPOSS 伸向一侧, 为氟链留出足够的排列空间, 而氟链的结晶反过来也促进了相分离(图 10)。由此可知分子的几何构型对其组装结构的影响是十分巨大的。而这种影响规律在巨型形状两性体和巨型表面活性剂中是基本一致的。

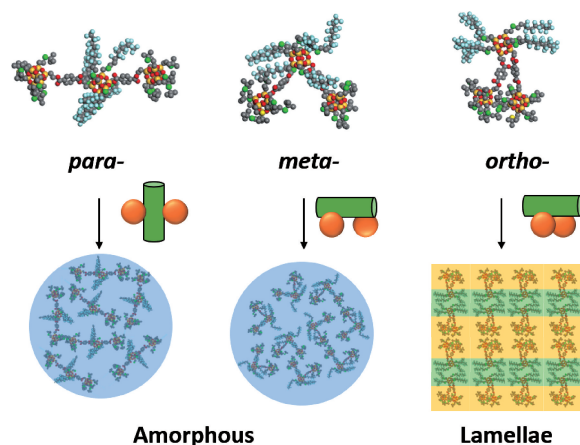


图 10 巨型形状两性体区域异构体可能的分子排列模型示意图^[43]

Fig. 10 Proposed packing model of the three regioisomers of *t*BPOSS-FPOSS-*t*BPOSS^[43]. Reprinted with permission from [43], copyright (2018) John Wiley & Sons, Inc

结合不同的区域异构可以实现非常复杂的拓扑异构体。Lin 等将富勒烯与寡聚物以不同接枝位点、不同接枝方式连接, 得到一系列拓扑异构体, 发现它们呈现出非常不同的组装结构, 并出现了 double gyroid 以及 A15 等形状两性体较少出现的相态(图 11)^[38]。研究者进一步发现不同组装体具有不同的电子迁移率, 其中尤以层状相为佳。该工作极好地展示了一级化学结构是如何影响高级组装结构, 并进一步反映为材料宏观性质的不同的。

3.3 Janus 型杂臂星型高分子的自组装

传统星型高分子的组装往往将其母核看成抽象的点,

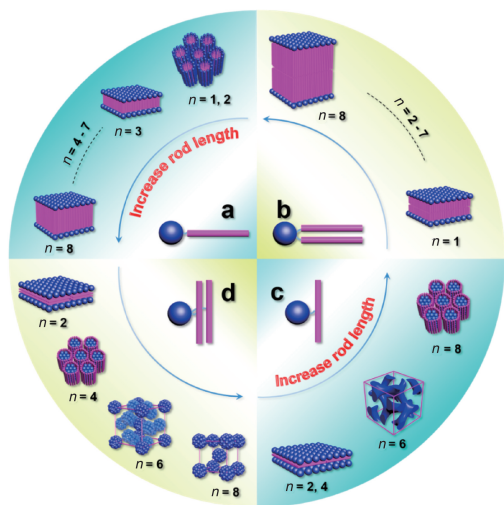


图 11 不同球-棒型形状两性拓扑异构体的相行为示意图^[38]

Fig. 11 Schematic representation of diverse supramolecular lattices assembled from four series of sphere-rod conjugates^[38]. Reprinted with permission from [38], copyright (2017) American Chemical Society

而不考虑臂在其上不同取向对其组装的影响。事实上,当母核具有一定的尺寸时,臂朝向的影响将不可忽略。这种影响可以是有利的,也可以是不利的。比如, T_8 -PCL₂PS₆ 的区域异构体中, PCL 的结晶都受到 PS 严重的抑制^[27]。如果要寻求有利的影响,可以研究具有 Janus 结构的杂臂星型高分子的组装,因为彼此靠近的臂可能产生协同的相互作用,促进结构的形成。比如 oom - T_8 PS₃PDMS₅ 就是一个 [3 : 5] 杂臂 Janus 型星型高分子。在初步的探索中,作者课题组采用了 5 条非常短的 PDMS 链(约 15 个重复单元),改变 3 条 PS 链长,使其分子量从 1.3 增加至 2.2 再增加至 7.9 kDa。通过小角 X 射线散射实验,可以得知随着分子量的变化,其组装结构分别从六方柱状相进入到层状相再进入到反向六方柱状相。虽然在组装结构上并没有观察到新颖的相态,但值得注意的是,当单条 PDMS 分子量为 1.4 kDa 以及单条 PS 分子量为 1.3 kDa 时,该杂臂星型高分子亦发生了微相分离,并且形成的六方柱状相具有很小的柱间距约 6.4 nm,其中由 PS 形成的柱直径更是小至 1.8 nm。虽然 PS-*b*-PDMS 已经被研究得很多了,但是如此小的特征尺寸还没有被报道过。如果仅考虑单条链,它们在如此低的分子量并不会发生相分离。因此可以推断 POSS 核结构在界面起到了一个集合作用,其刚性的构型使得两种聚合物链更有序地向特定方向伸展,更有利于有序结构的形成。对于这个体系中高分子链的拉伸率以及平均分子界面面积的计算进一步佐证了 POSS 确实存在于其界面^[44]。

3.4 其他拓扑异构体的自组装

由于分子纳米粒子的单官能化已经非常成熟,因此更为常见的拓扑异构体的构建方法是将分子纳米粒子连入高分子的特定位置,比如链段或者两嵌段的交界处。不同的拓扑结构会给组装带来非常重要的影响。比如,亲水的 C₆₀ 基元连到 PS 链的末端形成单尾链的巨型表面活性剂,如果保持 PS 分子量不变,将亲水的 C₆₀ 基元连到 PS 链的中间,则形成双尾链的巨型脂质体。这两者在溶液中组装可以形成完全不同的胶体粒子^[50],而且其在稀溶液中的组装相图亦完全不同^[64]。当将 PS-*b*-PEO 嵌段以不同的方式连到 FPOSS 基元上时,如果 FPOSS 连接在嵌段聚合物的末端,可形成 3 种组分交替的层状结构;如果 FPOSS 连到 PS-*b*-PEO 嵌段聚合物的交界处,较短的 PEO 会与一部分 PS 融合,之后继续与 FPOSS 和另外一部分 PS 相分离形成不同成分的 3 层结构。同时,由于刚性头部带来的形状效应使得该类型分子自然具有平头楔形结构,通过控制不同的成核生长过程,就可以进一步构筑层状同心圆结构(图 12a)^[39, 65]。又如 DPOSS-PS_{*n*} 型巨型表面活性剂,在保持尾链总分子量不变的前提下,可通过增加尾链的个数来调节自组装结构的界面曲率,促进弯曲界面结构的形成,增加两组分之间的构象不对称性^[53, 66],诱导非传统的 Frank-Kasper 球形相以及十二重对称准晶相在软物质中的出现(图 12b)^[67]。这些结果都充分证明了在巨型分子中,异构现象普遍存在,且对其组装和性能都将产生非常重要的影响。这些影响多数是通过影响拓扑结构以及分子的内在对称性来实现的。

4 结 语

精细的结构差别对于生物大分子的结构和功能具有至关重要的影响,但这种敏感性在合成高分子中却缺乏体现。巨型分子兼具小分子和大分子的特点,其化学结构精确确定,而其组装结构与性质功能对一级结构亦极为敏感。这就为异构现象的研究和利用提供了一个崭新的思路。本文总结了目前在巨型分子研究中涉及的一些同分异构现象,阐释了异构对其组装产生影响的具体案例,总结了这个方向的优缺点和亟待解决的问题。首先,巨型分子的模块化精准合成使其方便易得,并且其构建途径可以实现高效的质量递增,方便得到高分子量的宏量产物,同时由于分子纳米粒子的基元库十分庞大和丰富,它具有很高的可设计性和结构复杂性。其次,巨型分子具有精确的刚性三维骨架,其组装更可预测,更容易形成复杂的多级结构,而且对于一级结构非常敏感,非常适合研究异构现象对于大分子结构功能的影响。

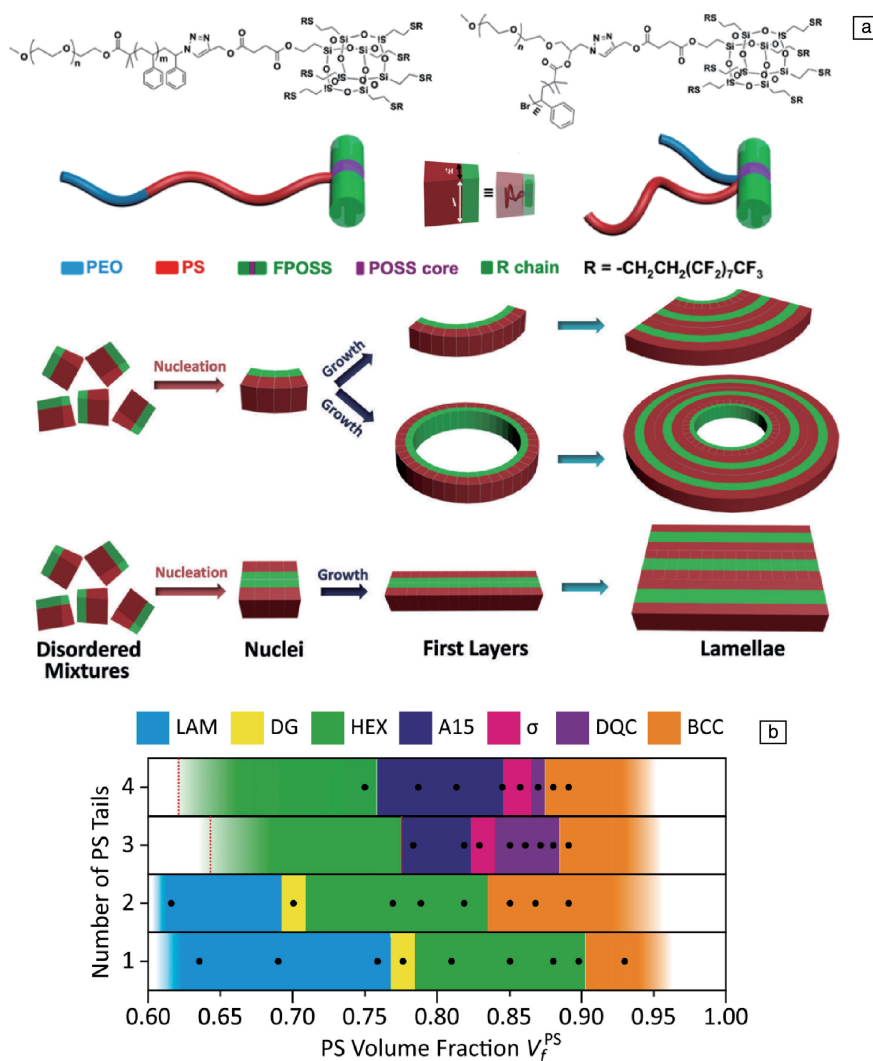


图 12 巨型表面活性剂拓扑异构体的组装：(a) FPOSS-PS-*b*-PEO vs PS-(FPOSS)-PEO；(b) 变化臂数 n ($n=1\sim 4$) 得到的 DPOSS- n PS 相图^[39, 65, 67]

Fig. 12 Schematic illustration, chemical structure and self-assembly behavior of FPOSS-PS-*b*-PEO and PS-(FPOSS)-PEO (a); Phase diagram of DPOSS- n PS ($n=1\sim 4$) giant surfactants (b)^[39, 65, 67]. Adapted with permission from [39], copyright (2015) American Chemical Society. Adapted with permission from [65], copyright (2016) John Wiley & Sons, Inc. Adapted with permission from [67], copyright (2016) National Academy of Sciences

第三，巨型分子具有高度的杂化性，既可以包括有机的碳、氢、氧、氮元素，也可以包括无机的金属、非金属元素，使其平台十分广阔，其可能实现的功能亦十分广阔。但是目前多数的研究尚集中在结构方面，亟待发展其功能性，将其优势展现在材料的应用领域。虽然巨型分子的研究已经极大地促进了我们对于高分子的了解，但是其应用研究还很不不够。我们在分子设计层面要有侧重点，采用具有特定功能的构筑基元，利用结构子与功能子的相互作用，实现功能材料的模块化构筑^[7]。而在基础科学方面，拓展不同的纳米异构体基元就是一个很大的挑战，这些基元本身就可能是具有特殊性质的材料，

其广阔的应用图景还有待于广大的研究者们进一步发掘和利用。

参考文献 References

- [1] Balaban T S, Bhise A D, Bringmann G, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(40): 14480–14492.
- [2] Li Y, Yang W, Chen Y, et al. *Current Organic Chemistry*[J], 2011, 15(1): 62–73.
- [3] Chang C W, Chien F Y, Hu J W, et al. *Journal of Chemical Sciences* [J], 2017, 129(2): 149–156.
- [4] Wang X, Miao X, Ying L, et al. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2017, 121(35): 19305–19313.

- [5] Keller S N, Sutherland T C. *New Journal of Chemistry*[J], 2018, 42 (4): 2970–2978.
- [6] Zhang W B, Yu X, Wang C L, et al. *Macromolecules*[J], 2014, 47 (4): 1221–1239.
- [7] Zhang Wenbin(张文彬), Wang Xiaoman(王晓曼), Wang Xiaowei(王晓威), et al. *Progress in Chemistry* (化学进展)[J], 2015, 27 (10): 1333–1342.
- [8] Andreas Hirsch M B. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*[M]. Weinheim, Great Britain: Wiley-VCH, 2005.
- [9] Yao Z J, Yu W B, Lin Y J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(7): 2825–2832.
- [10] Grillaud M, Bianco A. *Journal of Peptide Science*[J], 2015, 21(5): 330–345.
- [11] Proust A, Matt B, Villanneau R, et al. *Chemical Society Review*[J], 2012, 41(22): 7605–7622.
- [12] Said M A, Roesky H W, Rennekamp C, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 1999, 38(5): 661–664.
- [13] Rebrov E A, Tebeneva N A, Mouzafarov A M, et al. *Russian Chemical Bulletin*[J], 1995, 44(7): 1286–1292.
- [14] Shanmugan S, Cani D, Pescarmona P P. *Chemical Communications* [J], 2014, 50(75): 11008.
- [15] Morimoto Y, Watanabe K, Ootake N, et al. US, 20040249103[P]. 2004–12–9.
- [16] Olivero F, Reno F, Carniato F, et al. *Dalton Transition*[J], 2012, 41 (25): 7467–7473.
- [17] Maegawa T, Irie Y, Fueno H, et al. *Chemistry Letters*[J], 2014, 43 (10): 1532–1534.
- [18] Asuncion M Z, Ronchi M, Abu-Seir H, et al. *Comptes Rendus Chimie* [J], 2010, 13(1–2): 270–281.
- [19] Oguri N, Egawa Y, Takeda N, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(32): 9336–9339.
- [20] Blazquez-Moraleja A, Eugenia Perez-Ojeda M, Suarez J R, et al. *Chemical Communications*[J], 2016, 52(34): 5792–5795.
- [21] Perez-Ojeda M E, Trastoy B, Rol A, et al. *Chemistry-a European Journal*[J], 2013, 19(21): 6630–6640.
- [22] Feher F J, Wyndham K D, Baldwin R K, et al. *Chemical Communications*[J], 1999, 0(14): 1289–1290.
- [23] Wang X M, Guo Q Y, Han S Y, et al. *Chemistry-a European Journal* [J], 2015, 21(43): 15246–15255.
- [24] Lander J J, Svrbely W J. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1945, 67(2): 322–324.
- [25] Bassindale A R, Parker D J, Taylor P G, et al. *Canadian Journal of Chemistry*[J], 2003, 81(11): 1341–1349.
- [26] Castillo A M, Patiny L, Wist J. *Journal of Magnetic Resonance*[J], 2011, 209(2): 123–130.
- [27] Shao Y, Yin H, Wang X M, et al. *Polymer Chemistry*[J], 2016, 7 (13): 2381–2388.
- [28] Han S Y, Wang X M, Shao Y, et al. *Chemistry-a European Journal* [J], 2016, 22(18): 6397–6403.
- [29] Hoyle C E, Bowman C N. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2010, 49(9): 1540–1573.
- [30] Li Y, Guo K, Su H, et al. *Chemical Science*[J], 2014, 5(3): 1046–1053.
- [31] Feher F J, Soulivong D, Eklund A G. *Chemical Communications*[J], 1998, 0(3): 399–400.
- [32] Zhang W B, He J, Yue K, et al. *Macromolecules*[J], 2012, 45(21): 8571–8579.
- [33] Yang Y Y, Wang X, Hu Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6(2): 1044–1052.
- [34] Zuo Y, Wang X, Yang Y, et al. *Polymer Chemistry*[J], 2016, 7(42): 6432–6436.
- [35] Kuo S W, Tsai H T. *Polymer*[J], 2010, 51(24): 5695–5704.
- [36] Sun Y, He C. *Macromolecules*[J], 2013, 46(24): 9625–9633.
- [37] Li Y, Xu B, Bai T, et al. *Biomaterials*[J], 2015, 55: 12–23.
- [38] Lin Z, Yang X, Xu H, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(51): 18616–18622.
- [39] Dong X H, Ni B, Huang M, et al. *Macromolecules*[J], 2015, 48(19): 7172–7179.
- [40] Lin Z, Lu P, Hsu C H, et al. *Macromolecules*[J], 2015, 48(16): 5496–5503.
- [41] Yue K, Liu C, Huang M, et al. *Macromolecules*[J], 2017, 50(1): 303–314.
- [42] Wang X M, Shao Y, Xu J, et al. *Macromolecules*[J], 2017, 50(10): 3943–3953.
- [43] Shao Y, Yin H, Jin P F, et al. *Chemistry-a European Journal*[J], 2018, 24(47): 12389–12396.
- [44] Jin P F, Shao Y, Yin G Z, et al. *Macromolecules*[J], 2018, 51(2): 419–427.
- [45] Yu X, Li Y, Dong X H, et al. *Journal of Polymer Science and Polymer Physics*[J], 2014, 52(20): 1309–1325.
- [46] Hsu C H, Cheng S Z D. *Macromolecular Chemistry and Physics*[J], 2017, 219(3): 1700390.
- [47] Yin G Z, Zhang W B, Cheng S Z D. *Science China Chemistry*[J], 2017, 60(3): 338–352.
- [48] Zhang W, Wu X L, Yin G Z, et al. *Material Horizon*[J], 2017, 4 (2): 117–132.
- [49] Tang Wen(唐雯), Yue Kan(岳衍), Cheng Zhengdi(程正迪). *Acta Polymeric Sinica*(高分子学报)[J], 2018, 8: 959–972.
- [50] Yu X, Yue K, Hsieh I F, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2013, 110(25): 10078–10083.
- [51] Wang X M, Shao Y, Jin P F, et al. *Macromolecules*[J], 2018, 51 (3): 1110–1119.
- [52] Matsen M W. *Macromolecules*[J], 2012, 45(4): 2161–2165.
- [53] Xie N, Li W, Qiu F, et al. *ACS Macro Letters*[J], 2014, 3(9): 906–910.
- [54] Sinturel C, Bates F S, Hillmyer M A. *ACS Macro Letters*[J], 2015, 4 (9): 1044–1050.

- [55] Scherer M R J. *Double-Gyroid-Structured Functional Materials: Synthesis and Applications*[M]. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2013: 10–16.
- [56] Vanakaras A G, McGrother S C, Jackson G, *et al.* *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*[J], 1998, 323(1): 199–209.
- [57] Date R W, Bruce D W. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2003, 125(30): 9012–9013.
- [58] Boles M A, Engel M, Talapin D V. *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(18): 11220–11289.
- [59] Manoharan V N. *Science*[J], 2015, 349(6251): 1253751–1253758.
- [60] Glotzer S C, Horsch M A, Iacovella C R, *et al.* *Current Opinion in Colloid and Interface Science*[J], 2005, 10(5–6): 287–295.
- [61] Damasceno P F, Engel M, Glotzer S C. *Science*[J], 2012, 337(6093): 453–457.
- [62] Liu G, Feng X, Lang K, *et al.* *Macromolecules*[J], 2017, 50(17): 6637–6646.
- [63] Mabry J M, Vij A, Iacono S T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(22): 4137–4140.
- [64] Lin Z, Sun J, Zhou Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(16): 5883–5889.
- [65] Dong X H, Ni B, Huang M, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(7): 2459–2463.
- [66] Schulze M W, Lewis R M, Lettow J H, *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2017, 118(20): 207801.
- [67] Yue K, Huang M, Marson R L, *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2016, 113(50): 14195–14200.

(编辑 吴 锐)