

# $\text{AlCl}_3/\text{ICl}$ 催化合成十氯代碗烯 ( $\text{C}_{20}\text{Cl}_{10}$ )

张雪鹏, 姚春瑞, 徐云彦, 张前炎\*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 卤代碗烯因其碳卤键具有较高的化学反应活性, 被认为是碗烯化学研究中一类非常重要的反应中间体。将三氯化铝和一氯化碘进行组合, 提出了一种合成十氯代碗烯衍生物的新型方法。相比以前合成十氯代碗烯的报道, 该新型方法不需要无水无氧的苛刻反应条件, 操作简单, 而且将反应的产率由文献报道的 60% 提高到 96%。制备得到的十氯代碗烯可以根据文献提供的方法成功转化为十苯硫基碗烯, 证实了十氯代碗烯的确可以由新的氯化方法成功合成。该新型氯化方法为合成一些重要的碗烯衍生物提供了便利。

**关键词:** 十氯代碗烯; 十苯硫基碗烯; 碗烯衍生物; 反应中间体

**中图分类号:** O 613.71; O 622.1; O 622.2 **文献标志码:** A

由 Barth 和 Lawton 课题组在 1966 年首次合成的碗烯 (corannulene, **1**) 被认为是第一个具有共轭  $\pi$  电子性质的碗状分子<sup>[1]</sup>。如图 1 所示, 它由 5 个围绕在中心五元环 (由 5 个  $\text{sp}^2$  杂化碳原子构成) 的苯环构成, 是富勒烯<sup>[2]</sup> (巴基球, **2**) 分子的结构片段, 又是碳纳米管<sup>[3]</sup> (巴基管, **3**) 的端帽结构, 能够作为基元定向生长成结构单一的碳纳米管<sup>[4]</sup>, 因此人们又将这类碗状分子称为巴基碗<sup>[5]</sup>。

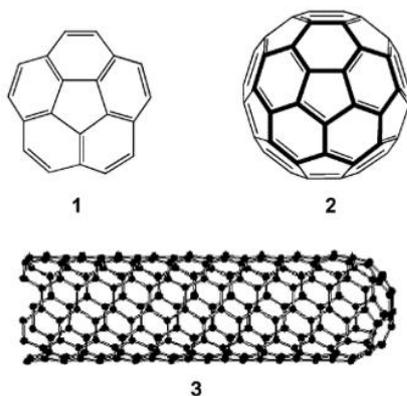


图 1 碗烯 (1)、富勒烯 (2) 和碳纳米管 (3)

Fig. 1 Corannulene (1), fullerene (2) and carbon nanotube (3)

收稿日期: 2018-04-25

录用日期: 2018-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (21771152); 中央高校基本科研业务费 (20720170028, 20720160084)

\*通信作者: [xmuzhangqy@xmu.edu.cn](mailto:xmuzhangqy@xmu.edu.cn)

虽然碗烯分子具有独特  $\pi$  的电子体系,然而未修饰的碗烯分子本身在某些性能方面的表现是有限的。比如,碗烯分子与富勒烯分子的络合能力十分有限,这主要是由于未修饰的碗烯分子在电子性质和几何形状方面与球状的富勒烯分子都达不到完美的匹配,通常对碗烯分子进行合适的衍生化修饰可以改善其络合能力方面的不足。另外,功能化修饰后的碗烯衍生物在储氢、金属配位及光电性能等方面也具有很好的潜在应用<sup>[6]</sup>,因此碗烯分子的功能化修饰对于碗烯化学的研究非常必要。目前最普遍的功能化修饰策略是先卤化再取代,也就是先将碗烯分子卤化得到卤代碗烯衍生物,然后利用不同功能的官能团取代卤代碗烯分子上的卤原子,从而实现对碗烯分子的功能化修饰。此外,过去也有通过碳氢键活化的策略<sup>[7-10]</sup>对碗烯分子直接功能化的报道。可是,相对先卤化再取代的修饰方式,碗烯分子的直接功能化修饰难度会大很多。这主要是由于碗烯分子中的碳氢键相比于卤代碗烯分子中的碳卤键反应活性要低很多<sup>[11]</sup>。可以这么认为,卤代碗烯衍生物在碗烯分子功能化方面是一个非常重要的反应中间体。

如图 2 所示,目前已被合成得到的碗烯卤代物有氟代物<sup>[12]</sup>、溴代物<sup>[11, 13]</sup>、氯代物<sup>[11, 14-15]</sup>等。较为系统的碗烯单溴化反应研究工作最早是由 Siegel 等<sup>[11]</sup>在 1999 年报道的。他们首创了由碗烯合成单溴代碗烯(4)的方法,并取得了很高的产率。该方法借助氯化铁的催化作用,以液溴为溴化试剂进行反应。在得到单溴代碗烯后,他们通过甲基化反应继续衍生,得到了单甲基取代的碗烯分子。这两步反应的产率都在 90%以上,为碗烯的单功能化提供了一个有效途径。2007 年, Mack 等<sup>[13]</sup>报道了一种利用溴化碘合成单溴代碗烯的新方法。该方法既保证了目标产物的高产率(90%),又摆脱了催化剂的作用限制,简化了反应体系的组成,使反应更加简洁高效。此后,科学家们对上述两种溴化方法都有应用,并进一步通过甲基化反应<sup>[14]</sup>、Sonogashira 炔基化反应<sup>[13]</sup>、Suzuki 偶联反应<sup>[16-17]</sup>和 D-A 环加成反应<sup>[18]</sup>等手段合成得到了碗烯的苯基、炔基等功能化衍生物,一定程度上丰富了碗烯衍生物大家庭的化合物种类。此外,碗烯的氟化方法是在 2013 年由 Schmidt 等<sup>[12]</sup>报道的。单氟代碗烯(4)相比于氯代、溴代碗烯的化学反应活性更低,不方便进行后续的修饰反应。因此,在单卤代碗烯方面,目前只有单氯代和单溴代碗烯适合进一步功能化修饰。

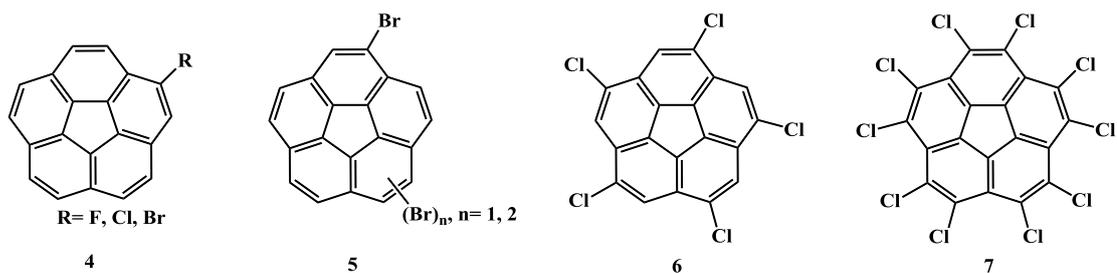


图 2 碗烯的卤代衍生物

Fig. 2 Halogenated derivatives of corannulene

在多卤代碗烯方面，Scott 课题组<sup>[6]</sup>于 2009 年报道了一种合成多溴代碗烯的方法。该方法通过增加溴化碘的物质的量，并延长反应时间，得到了二溴代和三溴代碗烯（5）的混合物。而且二溴和三溴取代碗烯衍生物中溴原子无法实现区域选择性，以至于多溴取代的碗烯并不适合进一步衍生化修饰。由于氯化试剂相比于溴化试剂的活性更高，且氯原子相比于溴原子所造成的空间位阻更小，所以碗烯分子中的多个氢原子可以被氯原子取代，甚至其 10 个氢原子可以被氯原子全部取代。多氯代碗烯衍生物中最具代表性的是五氯代碗烯（6）和十氯代碗烯（7）。以五氯代碗烯作为反应中间体，五苯基<sup>[19-21]</sup>、五炔基<sup>[22]</sup>、五苯硫基<sup>[21]</sup>和五苯氧基<sup>[23]</sup>衍生物相继被合成得到。同样，以十氯代碗烯为反应中间体，十苯基<sup>[9]</sup>、十苯硫基<sup>[24]</sup>、十甲基碗烯<sup>[11]</sup>衍生物也可以被合成得到。本课题组最新的研究结果显示，十氯代碗烯也可以作为反应底物通过亲核取代反应生成十吡咯基碗烯<sup>[25]</sup>。

1996 年，Scott 课题组<sup>[4]</sup>首次报道了一种在路易斯酸（三氯化铝）的催化作用下，利用二氯亚砷和氯化硫的共同作用制备十氯代碗烯的方法。这是目前为止被报道过的制备十氯代碗烯的唯一方法。1999 年，Siegel 课题组<sup>[11]</sup>参考这个方法，以 60% 的产率制备得到十氯代碗烯，并以此为反应中间体进行了甲基化反应，通过对十甲基碗烯结构的表征，验证了十氯代碗烯的成功合成。该氯化方法虽完成了十氯代碗烯的制备，但也有其不足之处——需要在绝对的无水无氧条件下方可进行，对反应环境的要求比较苛刻，而且产率也不够高。因此，找到一个在尽量不受反应环境限制、更高的产率、较大规模制备十氯代碗烯的方法是非常必要的。

本文在 Scott<sup>[4]</sup>和 Siegel<sup>[11]</sup>等制备十氯代碗烯的研究基础上，借鉴了 Tan 等<sup>[26]</sup>将石墨烯片段分子进行全氯化反应的策略，报道了一种新型的高效率制备十氯代碗烯（7）的方法（如图 3）。该新型方法以碗烯分子为底物，在三氯化铝的催化作用下，使用过量的一氯化碘作为氯化试剂进行全氯化反应。最终碗烯（1）的转化率为 100%，十氯代碗烯分子（7）的产

率可以达到 96%，与之前报道的结果相比有了很大的提升。为了证实十氯化碗烯分子的成功合成及产率，根据文献将其与苯硫酚钠继续反应，得到了在碗烯分子边缘引入十个硫杂功能性基团的碗烯衍生物。

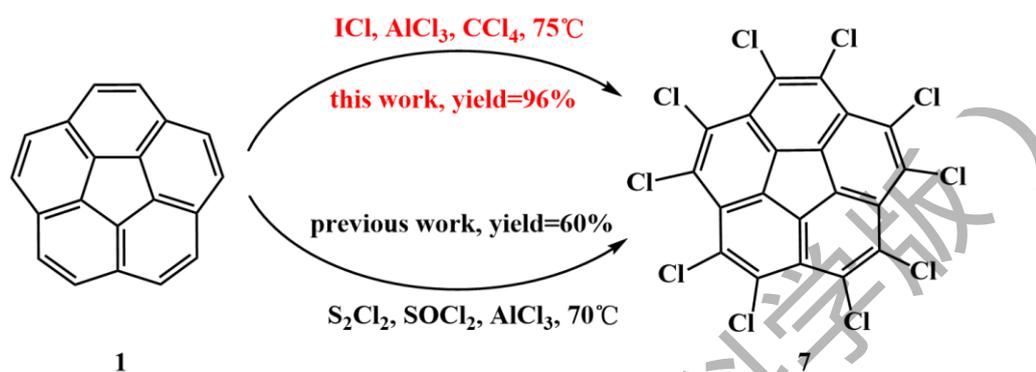


图 3 十氯代碗烯制备方法对比

Fig. 3 Comparison between our novel and the previous method for synthesis of decachlorocorannulene

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

碗烯（合成）<sup>[25]</sup>，三氯化铝（百灵威科技，99%），一氯化碘（安耐吉化学，99%），四氯化碳（国药集团药业股份有限公司，分析纯），高纯氮气（99.999%，新航气体）。

### 1.2 仪器

Bruker AV400 核磁谱仪（氘代试剂为氘代三氯甲烷，内标物为四甲基硅烷），Bruker MicroFlex 基质辅助激光解析飞行时间质谱（MALDI-TOF-MS），IKA RCT bas 磁力搅拌器，EYELA OSB-2100 旋转蒸发仪。

### 1.3 十氯代碗烯（7）的合成与表征

如图 4 所示，向 350 mL 耐压瓶中加入碗烯  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$  (500 mg, 2 mmol)、三氯化铝 (500 mg, 3.76 mmol)，并加入干燥的四氯化碳 (80 mL) 并充分搅拌，可观察到反应体系由黄色变为浅绿色。然后称取 25 g 一氯化碘溶于 40 mL 四氯化碳中，并将其注入反应体系，在  $75^\circ\text{C}$  下搅拌反应 4 d。待反应结束，加入过量的乙醇淬灭，静置后体系中有黄色颗粒析出。然后进行减压抽滤，用乙醇洗涤并干燥。最终得到浅黄色粉末状的十氯代碗烯 1.14 g，产率为 96%。

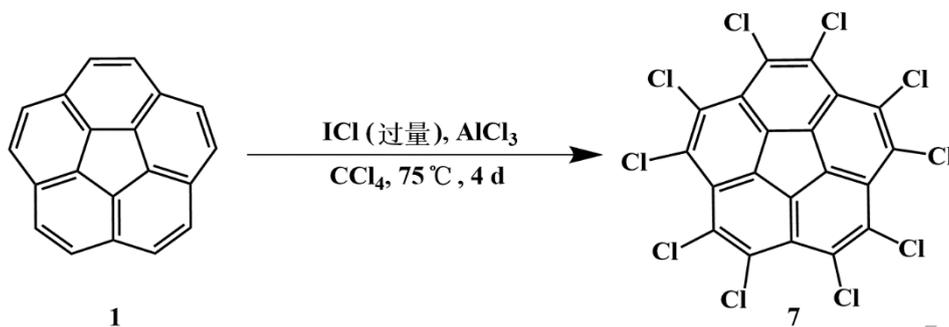


图4 由碗烯 (1) 制备十氯代碗烯 (7) 的新型方法

Fig. 4 Novel method for the synthesis of decachlorocorannulene (7) from corannulene (1)

由于该固体产物几乎不溶于常见的有机溶剂，因此利用 MALDI-TOF-MS 进行表征，质谱显示产物的分子量与十氯代碗烯 ( $\text{C}_{20}\text{Cl}_{10}$ ) 一致，并且该产物的质谱分子离子峰及峰型（黑色曲线）均与 Bruker DataAnalysis 质谱软件模拟的十氯代碗烯 (7) 的分子离子峰（红色曲线）吻合，其质谱数据也与文献报道相符合<sup>[11]</sup>。MALDI-TOF-MS:  $m/z = 593.7$ （对应  $\text{C}_{20}\text{Cl}_{10}$  分子离子峰）。

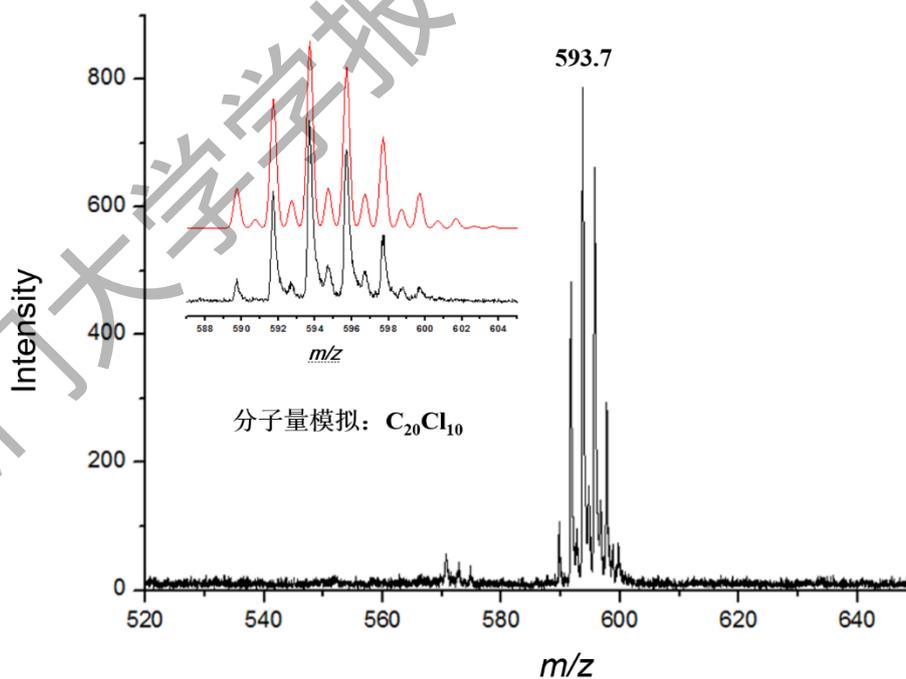


图5 十氯代碗烯 (7) 的 MALDI-TOF-MS 谱图

Fig. 5 MALDI-TOF-MS spectrum of decachlorocorannulene (7)

## 1.4 十苯硫基碗烯 (8) 的合成与表征

如图 6 所示, 将制备得到的十氯代碗烯作为底物与苯硫酚钠进行亲核取代反应, 得到了十苯硫基碗烯 (8)。

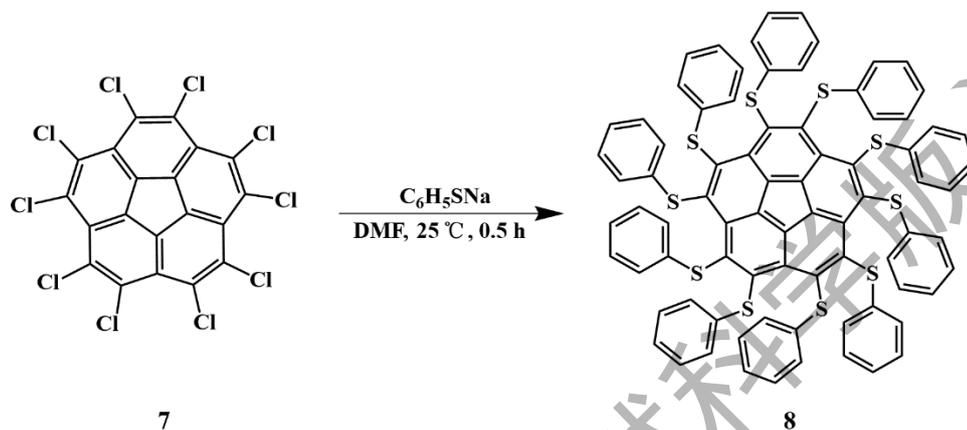


图 6 由十氯碗烯 (7) 制备十苯硫基碗烯 (8)

Fig. 6 Synthesis of decakis(phenylthio)corannulene (8) from decachlorocorannulene (7)

具体步骤如下: 往 250 mL 两口圆底烧瓶中加入十氯代碗烯 (59.4 mg, 0.1 mmol) 和 198.24 mg (1.5 mmol) 苯硫酚钠, 在氮气保护下加入 80 mL 干燥的  $\text{N,N}'$ -二甲基甲酰胺 (DMF), 充分搅拌。常温下搅拌 0.5 h, 然后加水淬灭反应, 并用二氯甲烷萃取, 保留有机相。柱层析法分离, 得到纯化的产物 68.8 mg, 产率约为 51.7%。产物的 MALDI-TOF-MS 谱图和  $^1\text{H-NMR}$  表征如图 7 所示, 数据结果与文献报道的十苯硫基碗烯 (8) 相符<sup>[15, 27]</sup>。MALDI-TOF-MS:  $m/z = 1\ 330.6$  (对应  $\text{C}_{80}\text{S}_{10}\text{H}_{50}$  的分子离子峰);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ):  $\delta$  6.99 (m,  $J = 8$  Hz, 3H), 6.81 (m,  $J = 8$  Hz, 2H), 以上结果证明了十苯硫基碗烯 (8) 的成功合成。

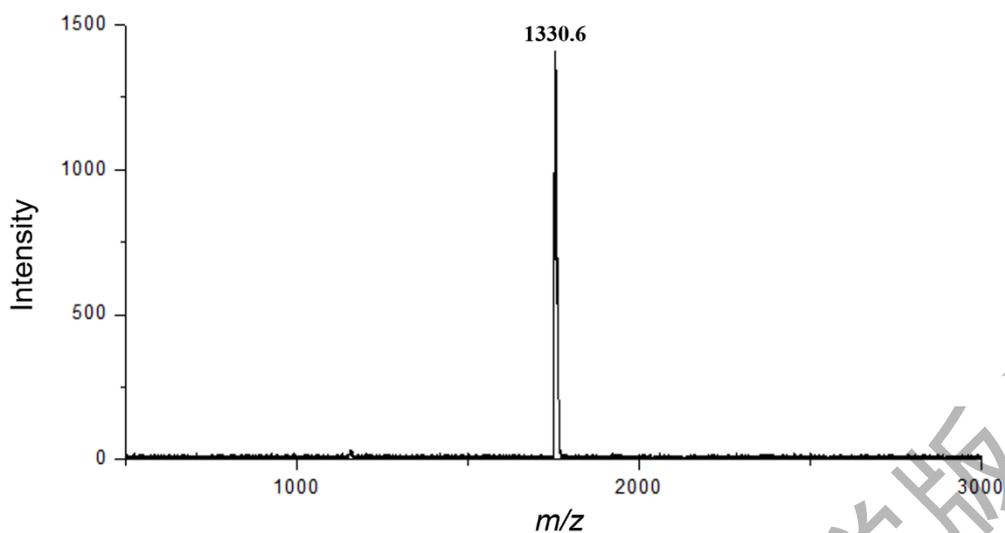


图7 十苯硫基碗烯(8)的MALDI-TOF-MS谱图

Fig. 7 MALDI-TOF-MS spectrum of decakis(phenylthio)corannulene (8)

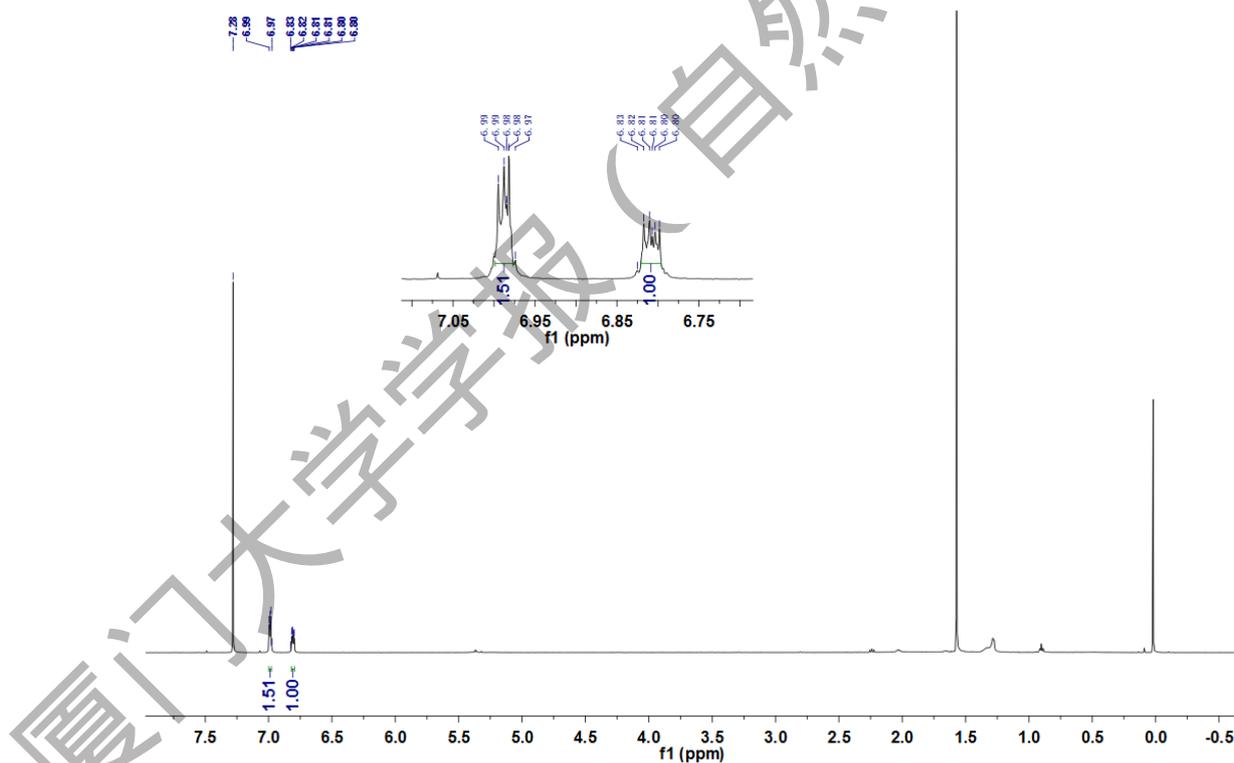


图8 十苯硫基碗烯(8)的<sup>1</sup>H NMR谱图

Fig. 8 <sup>1</sup>H NMR spectrum of decakis(phenylthio)corannulene (8)

## 2 结果与讨论

本文报道了一种新型的制备十氯代碗烯(7)的方法。在合成五氯代碗烯(6)的反应条

件基础上, 同样以碗烯(1)作为反应原料, 以一氯化碘作为氯化试剂。在新的反应体系中最的不同是引入路易斯酸(三氯化铝)作为氯化反应的催化剂。相对于原料碗烯(1)分子来说, 三氯化铝与原料的摩尔比最低可以减少到 1.88, 相对于碗烯(1)分子中包含的十个碳氢键都需要发生氯化反应来说, 三氯化铝的用量是催化量的(实际摩尔比是 18.8%)。另外, 为探究溶剂、温度变化对反应的影响, 先后使用了二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳作为反应溶剂。在使用二氯甲烷时的反应温度为室温, 实验结果显示即使反应 7 d 也只能实现碗烯分子的六氯代、七氯代。当使用三氯甲烷为溶剂时, 反应温度可提升至 62 °C, 但在反应 7 d 后虽能得到八氯代、九氯代碗烯, 仍未能成功合成十氯代碗烯。之后换用四氯化碳作溶剂, 并将反应温度提升到 75 °C, 通过质谱跟踪实验进展, 最终确定了以四氯化碳作溶剂, 温度 75 °C, 反应时间 4 d 为目前最优的反应条件。根据反应现象和结果, 提出了如下可能的反应机理: 三氯化铝的亲电性使其与氯化碘中的碘负离子容易络合形成 $[AlCl_4]^-$ , 同时, 被解离出的碘正离子( $I^+$ )作为亲电试剂进攻碗烯(1)分子的碳氢键, 形成带有正电荷的反应中间体。由于碘在反应中间体中显负电性且碘负离子较容易离去, 因此该反应中间体的碳碘键容易被 $[AlCl_4]^-$ 进攻, 发生亲核取代反应, 从而脱去一分子碘化氢, 形成新的碳氯键。因此, 路易斯酸三氯化铝作为催化剂很有可能起到了活化一氯化碘的作用, 有助于碗烯(1)分子全氯代反应的实现。

有文献报道<sup>[28]</sup>, 在三氯化铝参与的反应中添加少量的水, 不仅不会破坏反应, 反而可以一定程度上提高反应的产率, 可见三氯化铝对反应中的水具有一定的容忍性。相对于 Scott<sup>[14]</sup>和 Siegel<sup>[11]</sup>等在制备全氯化碗烯(7)时使用的二氯亚砷和氯化硫等氯化试剂, 一氯化碘对水和氧的敏感度也更低, 在反应中不易受水、氧的影响而失活, 因此本文的新型全氯化方法不需要绝对的无水无氧等苛刻条件。更为重要的是, 本文报道的新型氯化方法将十氯代碗烯(7)的产率提高至 96%, 相比于文献报道的 60%有了很大的提升。使用上述合成得到的十氯代碗烯(7), 通过与苯硫酚钠进行后续衍生化反应, 得到了十苯硫基碗烯衍生物(8), 其质谱、核磁表征数据以及产率与文献报道<sup>[15, 27]</sup>一致, 证实了十氯代碗烯(7)可以通过该新氯化方法成功制备。

### 3 结论

本文报道了一种新型的制备十氯代碗烯的方法。该方法以碗烯为原料, 仅仅需要加入价格低廉的一氯化碘和三氯化铝, 在相对温和的反应条件下便可实现碗烯的全氯化。该新型方法不仅可以使十氯代碗烯的产率从文献报道的 60%提高到 96%, 而且对反应中的水和氧

不敏感，不需要苛刻的无水无氧环境。另外，以新方法合成得到的十氯代碗烯作为中间体进行衍生化，得到了十苯硫基碗烯，证实了十氯代碗烯的确被成功合成。同时该后续衍生化反应也证明了十氯代碗烯具有较高的反应活性，可作为理想的反应中间体通过亲核取代反应、Suzuki 偶联反应、Sonogashira 反应和 Heck 反应等金属有机反应对碗烯分子进行一系列功能化修饰。将来，十氯代碗烯可以作为制备功能性碗烯衍生物过程中一个非常理想的反应中间体，为碗烯衍生物在储氢、光电性能和主客体化学等方面的研究发挥更多作用。

## 参考文献

- [1] BARTH W E, LAWTON R G. Dibenzo[*ghi,mno*]fluoranthene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, 88(2):380-381.
- [2] KROTO H W, ALLAF A W, BALM S P. C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318(6042):162-163.
- [3] AJAYAN P M, LIJIMA S. Smallest carbon nanotube[J]. *Nature*, 1992, 358(6381):23-23.
- [4] SCOTT L T, JACKSON E A, ZHANG Q Y, et al. A short, rigid, structurally pure carbon nanotube by stepwise chemical synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(1):107.
- [5] LAWTON R G, BARTH W E. Synthesis of corannulene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, 93(7):193-194.
- [6] SYGULA A, RABIDEAU P W. Structure and inversion barriers of corannulene, its dianion and tetraanion. An ab initio study[J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 1995, 333(3):215-226.
- [7] RAJESHKUMAR V, YUAN T L, STUPARU M C. Corannulenecarbaldehyde: high-yielding synthesis by Rieche formylation and facile access to a variety of corannulene derivatives[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 2016(1):36-40.
- [8] SYGULA A, SYGULA R, FRONCZEK F R, et al. Addition of organolithium reagents to corannulene and conformational preferences in 1-alkyl-1,2-dihydrocorannulenes[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(18):6487-92.
- [9] ZHANG Q, KAWASUMI K, SEGAWA Y, et al. Palladium-catalyzed C-H activation taken to the limit. Flattening an aromatic bowl by total arylation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38):15664-7.
- [10] KAWASUMI K, ZHANG Q, SEGAWA Y, et al. A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(9):739.

- [11] SEIDERS T J, BALDRIDGE K K, ELLIOTT E L, et al. Synthesis and quantum mechanical structure of sym-pentamethylcorannulene and decamethylcorannulene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(32):7439-7440.
- [12] SCHMIDT B M, TOPOLINSKI B, YAMADA M, et al. Fluorinated and trifluoromethylated corannulenes[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2013, 19(41):13872-13880.
- [13] MACK J, VOGEL P, JONES D, et al. The development of corannulene-based blue emitters[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2007, 5(15):2448-52.
- [14] SCOTT L T. Fragments of fullerenes: Novel syntheses, structures and reactions[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1996, 68(2):291-300.
- [15] BALDRIDGE K K, HARDCASTLE K I, SEIDERS T J, et al. Synthesis, structure and properties of decaakis(phenylthio)corannulene[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, 8(1):53-55.
- [16] STEINBERG B D, JACKSON E A, FILATOV A S, et al. Aromatic  $\pi$ -systems more curved than  $C_{60}$ . The complete family of all indenocorannulenes synthesized by iterative microwave-assisted intramolecular arylations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30):10537.
- [17] WU D, SHAO T, MEN J, et al. Superaromatic terpyridines based on corannulene responsive to metal ions[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(4):1753.
- [18] MISHRA A, ULAGANATHAN M, EDISON E, et al. Polymeric nanomaterials based on the bucky bowl motif: synthesis through ring-opening metathesis polymerization and energy storage applications[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6:1212-1216.
- [19] PAPPO D, MEJUCH T, REANY O, et al. Diverse functionalization of corannulene: easy access to pentagonal superstructure[J]. *Organic Letters*, 2009, 11(5):1063-6.
- [20] JACKSON E A, STEINBERG B D, BANCU M, et al. Pentaindenocorannulene and tetraindenocorannulene: new aromatic hydrocarbon  $\pi$  systems with curvatures surpassing that of  $C_{60}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(3):484.
- [21] GRUBE G H, ELLIOTT E L, STEFFENS R J, et al. Synthesis and properties of sym-pentasubstituted derivatives of corannulene[J]. *Organic Letters*, 2003, 5(5):713.
- [22] MATTARELLA M, HABERL J M, RUOKOLAINEN J, et al. Five-fold symmetric penta-substituted corannulene with gelation properties and a liquid-crystalline phase[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(65):7204-6.
- [23] POGORELTSEV A, SOLEL E, PAPPO D, et al. Deca-heterosubstituted corannulenes[J]. *Chemical*

Communications, 2012, 48(44):5425.

[24] DENIS P A. Theoretical investigation of the stacking interactions between curved conjugated systems and their interaction with fullerenes[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 516(1):82-87.

[25] 徐云彦. 十吡咯基碗烯的合成及其超分子自组装[D]. 厦门: 厦门大学, 2017: 43-48.

[26] TAN Y Z, YANG B, PARVEZ K, et al. Atomically precise edge chlorination of nanographenes and its application in graphene nanoribbons[J]. Nature Communications, 2013, 4(4):2646.

[27] DENG Y, XU B, CASTRO E, et al. Decakis(arylthio)corannulenes: transferable photochemical and redox parameters and photovoltaic device performance[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2017, 2017(29):4338-4342.

[28] IWASHITA A, DR Y M, PROF E N. AlCl<sub>3</sub>-mediated mono-, di-, and trihydroarylation of [60]fullerene[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(19):3513.

# Synthesis of Decachlorocorannulene (C<sub>20</sub>Cl<sub>10</sub>) by a Combination of ICl and Catalytic AlCl<sub>3</sub>

ZHANG Xuepeng, YAO Chunrui, XU Yunyan, ZHANG Qianyan\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Among the many derivatives of corannulene, corannulene polyhalides (such as pentachloro- and decachloro-corannulene) are considered as a very important reaction intermediate in the chemical study of corannulene due to the high chemical reaction activity of carbon halide bonds. In this paper, we report a new method for the synthesis of decachlorocorannulene derivatives. With introducing the combination of aluminum trichloride and iodide chloride, the yield of decachlorocorannulene derivatives was improved from 60% to 96%, furthermore the new method does not require anhydrous and anaerobic harsh conditions and is easy to operate. The prepared decachlorocorannulene can be successfully converted to decakis(phenylthio)corannulene according to the method provided by the literature, which confirmed that the decachlorocorannulene can be successfully synthesized by the new chlorination method. The new chlorination method provides convenience for the synthesis of some important

corannulene derivatives.

**Key words:** decachlorocorannulene; decakis(phenylthio)corannulene; corannulene derivatives;  
reaction intermediate

厦门大学学报(自然科学版)