

## 如何根据外观辨识单一手性晶体？

王海英<sup>1,\*</sup>, 苏纪豪<sup>2</sup>

<sup>1</sup>川北医学院医学影像四川省重点实验室, 四川 南充 637000

<sup>2</sup>厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

**摘要:** 有些消旋体结晶过程中的自发拆分会导致对映异构体单晶呈现不同的外观状态。本文总结并列举了根据外观辨识单一手性晶体的四种方式, 包括: 半面体面、宏观形态、偏光颜色和表面形貌。这些“以貌取人”的方法为探究手性化合物的结晶行为提供了重要的工具和见解。

**关键词:** 自发拆分; 半面体面; 宏观形态; 偏光颜色; 表面形貌

**中图分类号:** G64; O6

## How to Visually Identify Homochiral Crystals

Haiying Wang<sup>1,\*</sup>, Andrew C.-H. Sue<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sichuan Key Laboratory of Medical Imaging, North Sichuan Medical College, Nanchong 637000, Sichuan Province, China.

<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

**Abstract:** During the crystallization process of certain racemic compounds, spontaneous resolution can lead to distinctive external appearances of enantiomeric crystal forms. This article offers a comprehensive overview and delineates four methods for identification, namely, examining hemihedral faces, assessing macromorphology, employing circular polarization, and analyzing surface topography. These identification techniques serve as invaluable tools and viewpoints for studying the crystallization behavior of chiral compounds, holding significant potential across diverse applications in pharmaceutical production, materials science, and chemical synthesis.

**Key Words:** Spontaneous resolution; Hemihedral faces; Macromorphology; Circular polarization; Surface topography

手性(Chirality)是指物体与其镜像图形无法完全重合的性质<sup>[1]</sup>。手性不仅在科学研究中具有重要意义, 而且手性特征常常可以通过肉眼观察到。因此, 在日常生活中, 手性展现出令人惊叹的美丽和有趣的视觉表现。腹足纲的贝类(例如海螺、蜗牛等)都有一个坚硬的、螺旋状的贝壳。螺旋壳是一个典型的手性结构, 分为左旋和右旋, 可以通过肉眼观察到: 将贝壳塔尖向上、螺口面向观察者放置, 螺口在右侧的为右旋螺, 螺口在左侧的则为左旋螺。自然界中的绝大多数螺壳为右旋, 左旋螺十分罕见。攀缘植物的藤蔓在生长过程中也表现出手性特性, 多数为右旋(如牵牛花), 少数为左旋(如鸡血藤)。这些例子提醒我们, 在自然界和日常生活中, 手性不仅令人着迷, 还具有独特的美感和观赏价值。

在晶体层面, 通过肉眼辨识具有明显特征的单一手性晶体也有显著的效果。酒石酸和葡萄糖都

是从葡萄酒酝酿过程中作为沉淀物的酒石而分离制得。1832年, Biot率先发现酒石结晶酸化后形成的酒石酸溶液会呈现右旋, 而1838年他又报道, 前人从粗酒石中制备出的另一种酒石酸(人们将其称为葡萄糖, 其实是外消旋酒石酸)的溶液却无旋光性, 这引起了科学界的兴趣<sup>[2]</sup>。1848年, Pasteur<sup>[3]</sup>发现了关于酒石酸和葡萄糖晶体的关键现象, 即酒石酸铵钠盐晶体的半面晶面都是朝右的, 而葡萄糖铵钠盐的半面晶面有着不同的取向: 一种朝左, 一种朝右(图1)。通过将这两种不同取向的晶体分开, 然后用旋光仪检测它们各自的溶液, 他发现, 半面晶面朝右的晶体的溶液使偏振面右旋, 而半面晶面朝左的晶体的溶液使偏振面左旋, 但等量混合两种晶体制成的溶液却不呈现旋光性。据此, 他认为构成葡萄糖铵钠盐的两种分子互为镜像, 创造性地提出光学活性与分子结构之间的关联, 同时也暗示了光学异构体可能与我们的双手一样具有镜像对称性, 与后来提出的“手性”概念异曲同工。这个概念对于手性现象在生命起源和化学领域中的重要性有了深远的影响, 成为科学史上的一个重要里程碑。巴斯德的酒石酸铵钠盐拆分实验是第一个记录在案的对映异构体拆分实验。2003年, 美国化学会评选化学史上十大最美实验, 巴斯德的这一经典实验荣居榜首, 美国化学会形容其优雅简洁并意义重大(“Elegantly simple but significant”)<sup>[4]</sup>。

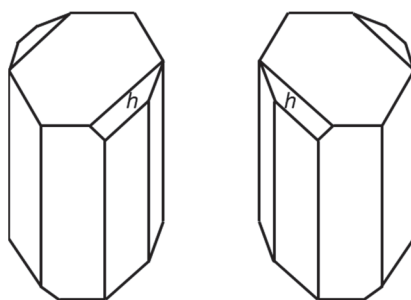


图1 酒石酸铵钠盐聚集体晶体

*h*代表半面体面

由于对映体分子晶间相互作用的差别, 外消旋体在结晶时通常存在三种情况: (1) 外消旋化合物(Racemic compound), 即晶胞中同时存在等量的两种对映异构体, 这是最常见的情况; (2) 假外消旋体(Pseudoracemate), 即晶胞中包含非等量的两种对映异构体, 并且通常以无序排列的方式存在; (3) 外消旋混合物(又称聚集体, Conglomerates), 晶胞仅包含一种对映异构体, 也就是每一颗单晶都具有手性, 通常属于65个Sohncke空间群之一(表1)。然而, 外消旋混合物的大宗样品仍然是外消旋的, 因为它实际上是两种对映异构体单晶的机械混合物, 包含相等数量的对映异构体单晶<sup>[5,6]</sup>; 在外消旋体结晶过程中, 形成聚集体晶体的现象被称为自发拆分。这种自发拆分现象在实现对映异构体分离和纯化方面具有重要意义。

表1 Sohncke空间群

晶系	空间群
立方	$P23, P2_13, I23, I2_13, F23, P432, (P4_132, P4_332), P4_232, I432, I4_132, F432, F4_132$
四方晶系	$P4, (P4_1, P4_3), P4_2, I4, I4_1, P422, P4_212, (P4_122, P4_322), (P4_1212, P4_3212), P4_222, P4_2212, I422, I4_122$
单斜晶系	$P2, P2_1, C2$
斜方晶系	$P222, P222_1, P2_12_12, P2_12_12_1, C222, C222_1, I222, I2_12_12_1, F222$
三斜晶系	$P1$
三方晶系	$P3, (P3_1, P3_2), P312, P321, (P3_112, P3_212), (P3_121, P3_221), R3, R32$
六方晶系	$P6, (P6_1, P6_5), (P6_2, P6_4), P6_3, P622, (P6_122, P6_522), P6_322, (P6_222, P6_422)$

在自发拆分过程中, 对映体分子可能呈现不同状态。目前为止, 可根据四种已经被报道的外观特征来辨识单一手性晶体。

## 1 半面体面(Hemihedral faces)

半面体面是指在晶体对称性中无需在晶体的相对侧伴随存在平行的对应面<sup>[7]</sup>。只有当晶体的一个晶面与极性轴相交时, 该晶面才可能是半面体面。文献中报道的半面体面晶体涉及各种类型化合物, 包括无机物<sup>[8,9]</sup>、手性金属有机框架<sup>[10]</sup>和有机化合物<sup>[11]</sup>等。随着科学技术的发展, 科学家们也证实了酒石酸铵钠盐对映体正是由于半面体面(图1中标注*h*的晶面)的存在, 导致晶体镜像。

这些半面体面是否出现? 受内部和外部因素的共同影响, 包括: 固体分子中的晶格结构、溶剂选择和晶体生长过程中的添加剂等关键因素<sup>[12-14]</sup>。

### 1.1 内部因素

#### 1.1.1 点群对称性条件

在每个点群(Point group)中, 半面体面的米勒指数(Miller's indices) *h*、*k*和*l*必须满足一个或多个条件<sup>[13,14]</sup>。对于酒石酸铵钠盐来说, 它是斜方晶系, 空间群为 $P2_12_12_1$ 。将点群 $2_22$ 的对称操作应用于通用面(*hkl*)的米勒指数, 如果指数*h*、*k*或*l*中的任何一个为0, 则会产生相应的平行面。也就是说, 只有米勒指数(1 1 1)或更高的晶面才可能会产生半面体面。从另一方面来说, 晶体的一个晶面不能与2倍轴(或2倍螺旋轴)平行, 否则它将在晶体的相对侧伴随存在一个平行面。四水合酒石酸铵钠盐的一种对映体晶体具有面(1 1 1), 以及由旋转的2倍轴产生的面(-1 1 -1), (-1 -1 1)和(1 -1 -1); 而具有相反手性的对映体晶体具有面(-1 -1 -1), (1 -1 1), (1 1 -1)和(-1 1 1)。在这两种情况下, 任何一组四个晶面都不是同一组其他晶面的平行对应面。在表2中, 列出了每个点群形成半面体面(*hkl*)的必要条件<sup>[12]</sup>。

表2 形成半面体面必要的米勒指标条件

晶系	点群	条件
三斜晶系	(1)	无限制条件
单斜晶系	(2)	$h$ and / or $l \in Z^*$ , $k \in Z^*$ (second setting)
斜方晶系	(2 2 2)	$h$ and $k$ and $l \in Z^*$
四方晶系	(4), (4 2 2)	$h$ and $k$ and $l \in Z^*$ , ( $h \neq k$ )
三方晶系	(3), (3 2)	$h$ and $k$ and $l \in Z^*$ , ( $h \neq k$ )
六方晶系	(6), (6 2 2)	$h$ and $k$ and $l \in Z^*$ , ( $h \neq k$ )
立方晶系	(2 3), (4 3 2)	$h$ and $k$ and $l \in Z^*$ , ( $h \neq k$ , $k \neq l$ , $l \neq h$ )

\*  $Z^*$ 是整数且 $Z^* \neq 0$

#### 1.1.2 面间距和面网密度( $d_{hkl}$ spacing and connected nets)

多年来, 晶体化学家们一直对晶体的内部排列与形貌之间的关系感兴趣。在溶液中结晶的首要步骤是在过饱和条件下形成晶核。随后, 构成晶体结构的单元(如原子、分子或离子等)在晶核表面沉积, 晶体随之不断地在不同晶向上生长。晶体生长速率的差异来源于其表面附着能, 这一速率与附着能成正比。表面附着能可以被定义为将厚度为 $d_{hkl}$  (相对于*hkl*晶面的面间距)的晶体层附着到生长晶体表面时所释放的晶格能。

根据Bravais-Friedel-Donnay-Harker (BFDH)定律<sup>[12]</sup>, 晶面间距 $d_{hkl}$ 越大, 相应的晶面表面能就越低, 从而生长速率越缓慢。这也意味着在晶体生长的最终阶段, 最终保留下来的主要晶面往往是具有高面网密度和较大面间距 $d_{hkl}$ 的晶面。这些简单的几何规则为确定可能的晶体形状提供了一个快速

的初始方法，这些形态在晶体的整体形状中占据主导地位。此外，Hartman和Perdok提出的周期键链理论(Periodic Bond Chains, PBCs)<sup>[12]</sup>为形态学理论在晶体的成长单元之间的相互作用能量方面提供了量化。他们确定了强键的PBC，并将具有至少在厚度为 $d_{hkl}$ 的生长层中包含两个PBC的平坦习性面(F面)定义为该面。在大多数情况下，外部晶面属于F型，这意味着只有在至少存在两个非平行的PBC切片时，半晶面才会出现。

## 1.2 外部因素

在有机化合物的结晶过程中，晶体的形态还很容易受到结晶条件的影响，如溶剂的性质、温度以及杂质等。

### 1.2.1 溶剂的作用

结晶过程中选择的溶剂是已知可以改变晶体形态的外部因素之一。这是由于溶剂对突出基团的稳定作用影响晶面，因此可以区分半面体面。1993年，Cocquerel等<sup>[12]</sup>发现当改变溶剂时，5-烷基-5-芳基海因酮衍生物的同一对映异构体的半面体面的符号反转：在乙醇溶液中，(S)-构型[(+)-对映异构体]具有(1 1 1)半面体面，(R)-构型[(-)-对映异构体]具有(-1 -1 -1)半面体面。相反，在氨溶液中，(S)-构型具有(-1 -1 -1)半面体面，而(R)-构型具有(1 1 1)半面体面。

### 1.2.2 温度的作用

Giunta教授对巴斯德的酒石酸铵钠盐拆分实验表示钦佩，认为其中饱含幸运和坚定的决心。幸运一方面体现在如果没有形成具有(1 1 1)或更高米勒指数的晶面，他将无法区分对映晶体。另一方面体现在一个关键因素——温度。在温度高于26 °C时，含一个结晶水的酒石酸铵钠盐不会自发拆分，而是形成了外消旋晶体(图2)。只有在低于26 °C时，四水合酒石酸铵钠盐才会发生自发拆分，以聚集体晶体的形式结晶，形成半面体面<sup>[7,15]</sup>。

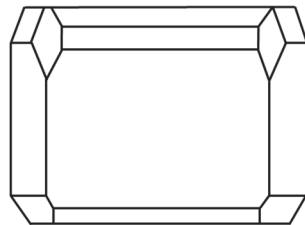


图2 酒石酸铵钠盐外消旋体晶体

### 1.2.3 “杂质”或添加剂的作用

在结晶过程中，杂质的存在可以类似地解释为杂质与特定晶面的相互作用，从而导致晶体的生长速度加快或减缓<sup>[16]</sup>。在巴斯德的酒石酸铵钠盐实验中，互为对映异构体的50%的杂质率会通过互相污染阻碍两个对映体在溶液中的生长：从酒石酸铵钠盐混合旋光异构体溶液中获得晶体比从单一旋光异构体溶液中获得晶体要小，而且不够清晰。在两个旋光异构体数量相等的情况下，并不会有助于旋光异构体晶面( $h k l$ )和( $-h -k -l$ )的生长速率出现自发的差异。互相抑制的强度可能足够大，以至于任何通过优先结晶解决的可能性都被阻止<sup>[17,18]</sup>。另外一个典型的例子是氯酸钠晶体生长过程中，如果溶液中含有1:1000(亚硫酸盐/氯酸盐)或更高比例的二硫酸盐杂质离子时，这些晶体形态从类似立方体的形态(图3a)变为主要由小的(1 1 1)四面体形态支配的形态(图3b)。

实际上，添加剂对形态的影响甚至被用作一种工具，直接用于确定绝对构型。这一领域的研究已经取得了显著进展，为我们更好地理解和控制结晶过程提供了有力的工具。如果可以选择一个对映纯的添加剂，它可以对手性晶体的表面进行对映选择性的相互作用，那么它会以不同的方式影响两个对映异构体的生长面<sup>[19]</sup>。通常情况下，由略微修饰的(S)-分子组成的(S')-对映纯抑制剂只会被吸附在(S)-对映异构体的晶体表面上，而不会吸附在(R)-晶体的表面上。这种立体选择性吸附导致(S)-晶

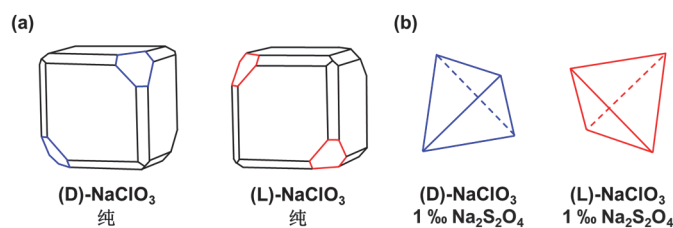


图3 纯氯酸钠(a)和含1%亚硫酸盐杂质的氯酸钠(b)晶体

彩色代表半面体面：蓝色代表(D)-晶体，红色代表(L)-晶体

电子版为彩图

体发生显著的形态变化，使得两个对映异构体可以通过视觉识别和手工分离。“量身定制”的抑制剂导致受影响的对映异构体的生长和成核速率大幅下降，从而实现了基于动力学分辨的有效拆分，基于这一原理，已拆分各种混合物。以谷氨酸盐酸盐(Glu-HCl)为例，这种盐会自发拆分成(R)-和(S)-板状晶体的混合物却不表现出半面体面。*S*-赖氨酸添加剂的吸附使(S)-Glu-HCl晶体在较高的抑制剂浓度下生长为越来越薄的板状晶体，最终生长为粉末，而(R)-Glu-HCl保持其原始形态<sup>[20]</sup>。此外，当*S*-赖氨酸与黄色的邻-二硝基苯基-*S*-赖氨酸染料一起加入到晶化的混合物中时，(R)-Glu-HCl晶体首先沉淀为无色板状晶体，而(S)-Glu-HCl晶体由于染料的包埋导致后来沉淀为黄色的薄板状晶体。与之类似，苏氨酸也能够利用类似的方法实现拆分<sup>[21]</sup>。外消旋苏氨酸以板状针晶的形式结晶成聚集体晶体。当向结晶溶液中添加另一对映纯的 $\alpha$ -氨基酸，例如2%–5% (w/w) (S)-谷氨酸时，与(R)-苏氨酸晶体相比，(S)-苏氨酸晶体的沉淀会延迟。此外，(S)-苏氨酸晶体的形态会根据(S)-谷氨酸的浓度而改变。在10% (S)-谷氨酸添加剂下，(S)-苏氨酸晶体会以粉末的形式沉淀，而(R)-苏氨酸晶体则不受影响。采用手性固定相的高效液相色谱对所有混合晶体系统进行的对映异构分析证实，(S)-抑制剂只选择性地包埋在基底(S)-晶体内，通常以0.5%–1% (w/w)的量存在(根据对称性，*R*-抑制剂只在(R)-晶体中包埋)<sup>[19]</sup>。

## 2 宏观形态(Macromorphology)

晶体各个面之间的关系有时也可以用来分辨单一手性晶体。有些面虽然不是半面体面，但它们相对于晶体中的其他面的位置关系可以用来指示手性。与酒石酸钠盐不同，酒石酸晶体虽然没有半面体面，但观察其宏观形态仍是手性晶体，对映异构体晶体仍呈现镜面对称状态。(001)、(110)和(-101)晶面可以用来区分对映异构晶体：将“镜子”垂直放置在纸张平面上，双对称轴略微偏离观察者方向，使观察者能够看到镜像关系和晶体的非共形性，此时左旋晶体的(110)、(001)和(-101)三个晶面呈顺时针排列(图4a)；而对于右旋晶体，(110)、(001)和(-101)三个晶面呈逆时针排列(图4b)<sup>[22]</sup>。

四苯基乙烯<sup>[11]</sup>以半扇面形式结晶，形成对映异构的单晶。这些对映异构的单晶的手性可以通过比较半扇面大小之间的相关性大小来确定。当较大的(110) (红色)面定位为上侧，即(1-10) (蓝色)面为下侧时，(10-1)表面相对于最大的(100)面的位置在两个对映异构的晶体中相反(图5)。

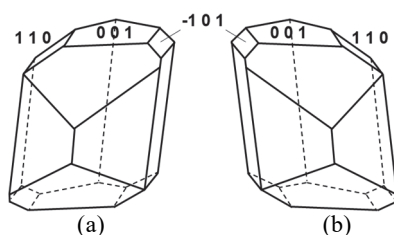


图4 酒石酸对映异构体晶体

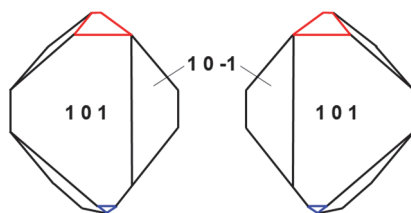


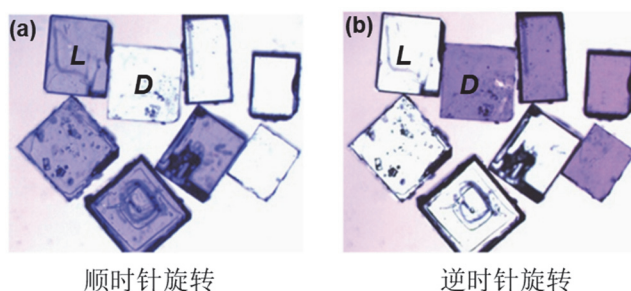
图5 四苯基乙烯对映异构体晶体

红色代表(1 1 0), 蓝色代表(1 -1 0)

电子版为彩图

### 3 偏光颜色

偏光(Circular polarization)同样用来确定晶体手性: 对映异构晶体沿光轴观察到的相反的色彩变化, 被称为Gladstone转变。一个经典的例子是乙二胺硫酸盐: 两个厚度相似的晶体(D)-晶体和(L)-晶体, 在偏光镜下观察到的结果不同。当光线穿过这些晶体时, 偏振方向在(D)-晶体中会从清晰的蓝紫色转变为紫蓝清晰, 而在(L)-晶体中会从紫蓝清晰转变为清晰的蓝紫色。晶体中出现的颜色是因为不同波长的光线具有不同的旋转角度造成的<sup>[23]</sup>。另外一个典型例子是氯酸钠晶体。自发拆分的氯酸钠晶体在偏光显微镜下颜色不同: 检偏镜顺时针旋转时(L)-晶体显示蓝色, (D)-晶体显示白色(图6a); 当检偏镜逆时针旋转时则颜色相反, (L)-晶体显示白色, (D)-晶体显示蓝色(图6b)<sup>[24]</sup>。

图6 在偏光显微镜顺时针(a)和逆时针(b)旋转时四方形氯酸钠晶体颜色<sup>[24]</sup>

### 4 表面形貌(Surface topography)

在晶体学和材料科学中, 表面特性是指晶体表面的性质和特征。晶体的表面特性可以包括表面形貌、粗糙度、晶面的取向、化学组成、表面能等。这些表面特性对晶体的性能和行为具有重要影响, 例如对晶体的生长、反应性、吸附能力以及与其他材料的相互作用等方面。因此, 研究和了解晶体的表面特性对于理解其性质和应用具有重要意义。

化学蚀刻(Chemical etching)可以在纳米尺度产生明显的图案, 有助于区分对映异构晶体。化学蚀刻剂(Chemical etchants)可以在对映体晶体表面形成镜像蚀刻坑(Etch pits)或者小山丘(Hillocks), 用于辨别对映异构晶体。Szurgot等<sup>[25]</sup>报道了在甲酸、醋酸、甲醇或混合溶剂(丙酮/水, 1/1)中氯酸钠晶体的(1 0 0)、(1 1 0)、(2 1 0)和(1 1 1)表面产生的蚀刻坑形态。他发现所有溶剂都导致对映异构晶体在(1 0 0)面上形成镜像蚀刻坑。采用甲酸, 可在氯酸钠单晶的(1 1 0)、(2 1 0)和(1 1 1)面上看到可分辨的、用于拆分对映异构晶体的蚀刻坑(图7)。

手性添加剂也可用作一种特殊的蚀刻剂。通过阻碍分子层沉积在晶体上, 手性蚀刻剂可用于在对映异构体晶体之间创建形态学差异。Orme等<sup>[26]</sup>进行了关于天冬氨酸分子与方解石之间结合的研究。研究表明, 天冬氨酸与特定表面阶梯边缘的结合方式取决于其对映异构体。天冬氨酸残基与表面阶梯的特定位置结合, 在特定方向改变这些边缘的自由能(图8)。Leiserowitz等<sup>[27]</sup>发现天冬氨酸溶液可以用作天冬氨酸一水合物晶体的蚀刻剂。(R)-天冬氨酸在R-晶体的(0 1 0)面上形成蚀刻坑, 而(S)-

晶体保持不变。另一方面，(S)-天冬氨酸晶体在(S)-天冬氨酸溶液中被蚀刻，而(R)-天冬氨酸晶体保持不变。同样的，同质晶体暴露在具有光学活性的蚀刻剂蒸气中，对映体晶体产生不同的变化<sup>[28]</sup>。例如，酒石酸、杏仁酸和2,2-二苯基环丙烷-1-羧酸的单晶被暴露于(+)或(-)-1-苯乙胺的蒸汽中。这些蒸汽在与对映异构晶体的相互作用中表现出对映选择性(即，(+)-1-苯乙胺改变了(+)-晶体的形态，而(-)-晶体保持不变，反之亦然)。

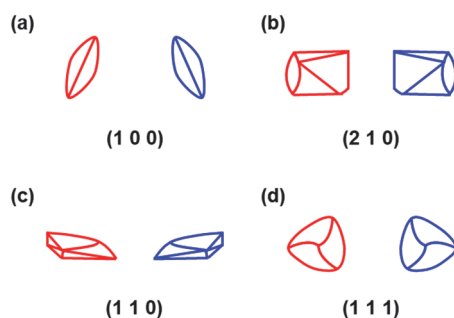


图7 甲酸在氯酸钠晶体(1 0 0) (a)、(2 1 0) (b)、(1 1 0) (c)和(1 1 1) (d)表面产生的蚀刻坑形态  
红色代表(L)-晶体，蓝色代表(D)-晶体  
电子版为彩图

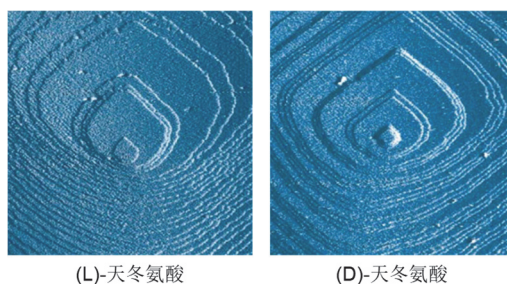


图8 在(L)-和(D)-天冬氨酸存在下的方解石晶体<sup>[26]</sup>

除化学试剂外，与手性表面相互作用的生物物质表现出各种各样的手性识别水平。四水合酒石酸钙晶体形态是对称的，这意味着两个对映异构体，(R,R)-和(S,S)-酒石酸钙的晶体具有相同的形态。Addida等<sup>[29]</sup>发现某些上皮细胞具有区分两个对映异构体晶体的能力，尽管它们具有相同的形态特征。在仅培养几分钟后，这些细胞紧密附着到(R,R)-对映异构体的晶体上，而不附着到(S,S)-对映异构体的晶体上。通过显微镜下观察附着细胞形成的小山丘即可辨别对映体晶体。随后证明透明质酸，一种在各种组织的细胞外基质中丰富的巨大带电多糖，是上皮细胞选择性附着到(R,R)-酒石酸钙晶体的原因。

## 5 结语

本文深入探讨了对映异构体在自发结晶过程中可能导致的不同外观情况，包括半面体面、宏观形态、偏光颜色和表面形貌等。明确指出了内部因素，如晶格结构、溶剂选择和添加剂等，对晶体形成半面体面的关键影响。此外，本文特别强调通过控制晶体表面特性和引入特定添加剂来辨识对映体晶体。这些“以貌取人”的方法为研究手性化合物和实际应用中的手性分离提供了有力的工具和理论支持。随着对手性晶体形成机制的深入理解和科学技术的不断发展，我们可以期待更多创新性的方法，以更好地理解手性现象在化学和材料领域的重要性并推广其应用。

## 参 考 文 献

- [1] Flack, H. D. *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 905.
- [2] Ramsay, O. B. *Stereochemistry*. Heyden & Son Ltd.: London, UK, 1981.
- [3] Flack, H. *Acta Cryst.* **2009**, A65, 371.
- [4] Concentrates. *Chem. Eng. News* **2003**, 81, 27.
- [5] Pérez-García, L.; Amabilino, D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 342.
- [6] Pérez-García, L.; Amabilino, D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 941.
- [7] Collison, D. *Cryst. Rev.* **2017**, 24, 144.
- [8] Lan, Z. P.; Lai, X.; Roberts, K.; Klapper, H. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 6084.
- [9] Szurgot, J.; Szurgot, M. *Cryst. Res. Technol.* **1995**, 30, 71.
- [10] Schmieder, P.; Denysenko, D.; Grzywa, M.; Baumgärtner, B.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Sastre, G.; van Wüllen, L.; Volkmer, D. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10786.
- [11] Kawasaki, T.; Nakaoda, M.; Kaito, N.; Sasagawa, T.; Soai, K. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2010**, 40, 65.
- [12] Coquerel, G.; Petit, S. *J. Cryst. Growth* **1993**, 130, 173.
- [13] Kress, R. B.; Duesler, E. N.; Etter, M. C.; Paul, I. C.; Curtin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7709.
- [14] Curtin, D. Y.; Paul, I. C. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 525.
- [15] Kauffman, G. B.; Myers, R. D. *J. Chem. Edu.* **1975**, 52, 777.
- [16] Van Rosmalen, G. M.; Bennema, P. *J. Cryst. Growth* **1990**, 99, 1053.
- [17] Coquerel, G.; Perez, G.; Hartman, P. *J. Cryst. Growth* **1988**, 88, 511.
- [18] Davey, R. J.; Black, S. N.; Williams, L. J.; McEwan, D.; Sadler, D. E. *J. Cryst. Growth* **1990**, 102, 97.
- [19] Weissbuch, I.; Leiserowitz, L.; Lahav, M. *Chirality* **2008**, 20, 736.
- [20] Addadi, L.; Weinstein, S.; Gati, E.; Weissbuch, I.; Lahav, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4610.
- [21] Addadi, L.; Gati, E.; Lahav, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1251.
- [22] Andrade-Gamboa, J. *J. Chem. Edu.* **2007**, 84, 1783.
- [23] Cuccia, L. A.; Koby, L.; Ningappa, J. B.; Dakessian, M. *J. Chem. Edu.* **2005**, 82, 1043.
- [24] 章慧, 齐爱华, 李丹, 李荣兴. *大学化学*, **2022**, 37 (1), 2105009.
- [25] Andrade-Gamboa, J. *J. Chem. Edu.* **2007**, 84, 1783.
- [26] Orme, C. A.; Noy, A.; Wierzbicki, A.; McBride, M. T.; Grantham, M.; Teng, H. H.; Dove, P. M.; De Yoreo, J. J. *Nature* **2001**, 411, 775.
- [27] Weissbuch, I.; Addadi, L.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. *Science* **1991**, 253, 637.
- [28] Lin, C. T.; Curtin, D. Y.; Paul, I. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6199.
- [29] Hanein, D.; Geiger, B.; Addadi, L. *Science* **1994**, 263, 1413.