

# 新型凝胶因子的凝胶性能及离子响应研究

任兴栋, 薛松松, 解正峰\*

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

**摘要:**以不同长度烷烃取代靛红和联苯胺为底物合成了新型凝胶因子,通过 FT-IR、NMR 等表征方法对凝胶因子的结构进行了分析,研究了产物 DICB- $n$  ( $n=10, 12, 16$ ) 在不同有机溶剂中的凝胶性能。结果表明, DICB-10、DICB-12 可在二甲基亚砜 (DMSO) 中形成稳定凝胶,产物凝胶性能优良;产物 DICB-10 对钴离子可产生特异性响应。通过刺激响应性质测试实验可知,凝胶作为一种软物质对机械力和热可产生结构上的变化,在智能材料领域具有潜在的应用前景。

**关键词:**凝胶因子;联苯胺;钴离子;特异性响应

中图分类号:O625.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)07-0171-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.036

## Research on gel ability and ion response of novel gelator

REN Xing-dong, XUE Song-song, XIE Zheng-feng\*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** A new kind of gelator is synthesized based on benzidine and isatin with different length of alkyl chain, the structure of the gelator is characterized by FT-IR and H NMR spectra. The gel ability of the gelator is explored in different solvents. Results show that DICB-10, DICB-12 gelators can form stable gels in DMSO, and the performance of gels products are good. DICB-10 can generate specific response to cobalt ions. As a soft material, gel can change its structure in response to mechanical force and heat, which makes gel have potential application.

**Key words:** gelator; benzidine; cobalt ion; specific response

小分子凝胶是指分子质量小于 2 000,由凝胶因子自组装形成,通常质量分数在 2% 以下,与一定量的有机溶剂共同形成三维结构的一类软物质<sup>[1-7]</sup>。正是由于凝胶独特的结构,超分子凝胶能够固定大量溶剂,从而具有独特的物理化学特性,使之同时拥有固液 2 种相态的性质,引起了广大研究者的关注<sup>[8-10]</sup>。由于凝胶在光电材料、药物传递和分子识别等领域的潜在应用,小分子有机凝胶 (LMOG) 近年来在超分子化学领域备受关注<sup>[11-17]</sup>。离子探针由于在离子检测领域具有快速、灵敏、高效等特点,引起了化学工作者的广泛关注<sup>[18-23]</sup>。

目前以联苯胺为底物构建凝胶因子还鲜有报道,开发稳定的小分子凝胶仍然具有不可预知性,且多重响应特性使得凝胶因子有广阔的应用前景。笔者以联苯胺和不同长度烷烃链取代靛红为底物合成了凝胶因子 DICB- $n$  ( $n=10, 12, 16$ ),测试了其在不同有机溶剂中的凝胶化性质,并对 DICB-10 进行了离子响应性测试。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

红外光谱仪 (FT-IR),北京瑞利分析仪器有限公司生产;核磁共振波谱仪 (NMR),瑞士布鲁克公司生产;UV-6000 型紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司生产。

靛红、联苯胺 (AR)、冰醋酸 (AR)、无水乙醇 (AR)、碳酸钾、环己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃 (THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙腈、DMSO,均为分析纯试剂;实验用水为去离子水。

### 1.2 凝胶因子 DICB 的合成

凝胶因子 DICB 的合成路线如图 1 所示。以 DICB-10 为例,合成过程如下:将 575 mg (2 mmol) *N*-癸基取代靛红加入到 5 mL 无水乙醇中,加入 3~5 滴冰醋酸,最后加入 184 mg (1 mmol) 联苯胺,加热回流约 2 h,通过 TLC 检测反应进程,反应完毕后室温下冷却,有橘色块状固体析出,过滤后置于真空干

收稿日期:2019-09-16;修回日期:2020-05-15

基金项目:西南石油大学精细化学品青年科技创新团队资助项目 (2017CXTD05)

作者简介:任兴栋 (1993-),男,硕士研究生,研究方向为小分子凝胶因子,81252440@qq.com;解正峰 (1972-),男,博士,教授,研究方向为有机合成方法学,通讯联系人,xiezhf@swpu.edu.cn。

干燥。产物的产率为 63%。

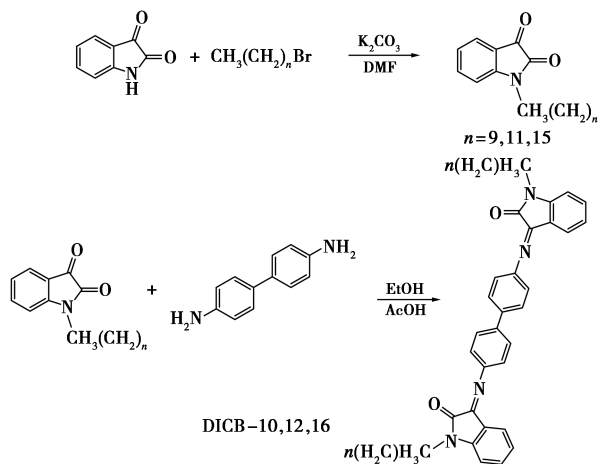


图 1 凝胶因子 DICB 的合成路线

### 1.3 凝胶因子 DICB 的表征

DICB-10、DICB-12、DICB-16 的核磁氢谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 及 FT-IR 的表征结果如下:

DICB-10:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  7.78 ~ 7.66 (m, 4H), 7.37 (td,  $J = 7.7, 1.4$  Hz, 2H), 7.20 ~ 7.05 (m, 5H), 6.91 ~ 6.74 (m, 5H), 3.80 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.64 (s, 8H), 1.51 ~ 1.20 (m, 23H), 0.89 (td,  $J = 6.9, 2.0$  Hz, 7H)。FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2 919, 2 850, 1 735, 1 670, 1 604, 1 469, 1 353。

DICB-12:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  7.77 ~ 7.67 (m, 4H), 7.37 (td,  $J = 7.7, 1.4$  Hz, 2H), 7.17 ~ 7.07 (m, 4H), 6.90 ~ 6.75 (m, 6H), 3.80 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.77 ~ 1.62 (m, 8H), 1.44 ~ 0.86 (m, 38H)。FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2 919, 2 850, 1 735, 1 671, 1 604, 1 467, 1 355。

DICB-16:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  7.77 ~ 7.69 (m, 4H), 7.37 (td,  $J = 7.8, 1.4$  Hz, 2H), 7.17 ~ 7.10 (m, 4H), 6.90 ~ 6.83 (m, 4H), 6.78 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 3.80 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.86 ~ 0.76 (m, 62H)。FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2 921, 2 850, 1 729, 1 668, 1 604, 1 467, 1 357。

### 1.4 凝胶性能测试

取一定量 (10 mg) 的配体, 将其与溶剂 (1 mL) 一起加入至干净的待测试样品瓶中, 加热使有机凝胶因子在溶剂中完全溶解并形成澄清溶液后, 室温静置一段时间。倒转样品瓶, 如果没有液体沿着试管流动, 则判断已经形成凝胶, 用 G 表示; 如果配体在溶液中溶解形成均匀溶液, 则称为溶液, 用 S 表示; 对于在测试结束时系统为沉淀的, 用 P 表示。

凝胶相转变温度的测定: 将制备好的凝胶置于

水浴锅中, 将水浴匀速升温, 调节速度为  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , 观察凝胶结构被破坏时 (凝胶态不稳定呈流动相) 的实时温度, 即为凝胶在该浓度下的相转变温度。

凝胶最小成胶浓度的测定: 称取 10 mg 凝胶因子于西林瓶中, 初始加入 1 mL 溶剂, 后每次加入 0.1 mL 相应溶剂, 加热溶解后静置冷却待其形成凝胶, 反复直至凝胶无法形成或呈溶液状态, 此时凝胶的浓度即为最小成胶浓度。

### 1.5 试验方法

准确称取待测样品, 用 DMSO 将其溶解并在 10 mL 容量瓶中定容, 溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 待用。各种阳离子用蒸馏水配制, 溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-1}$  mol/L, 待用。每次取 2 mL 探针溶液加入到比色皿中, 随后加入 2  $\mu\text{L}$  各种离子进行紫外测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶性质测试

为了研究有机小分子凝胶因子 DICB ( $n = 10, 12, 16$ ) 的凝胶能力, 首先在 DMSO 体系中测试凝胶因子的性能, 结果如表 1 所示。

表 1 DICB 在 DMSO 中的凝胶性能测试

产物	溶剂	状态 (最小成胶质量浓度)
DICB-10	DMSO	G ( $8.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
DICB-12	DMSO	G ( $8.7 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
DICB-16	DMSO	P

由表 1 中可以看出, 随着烷烃链长度的增长, 凝胶因子 DICB 在 DMSO 中的状态由凝胶态转变为不溶, 证明侧链的长度对凝胶因子的凝胶能力有显著的影响。由表 1 中还可以看出, DICB-10 的最小成胶质量浓度为  $8.0 \text{ mg}/\text{mL}$ , DICB-12 的最小成胶质量浓度为  $8.7 \text{ mg}/\text{mL}$ , 略高于 DICB-10。由此表明, 凝胶因子 DICB-10 的成胶能力优于凝胶因子 DICB-12。

进一步测试了 DICB-10、DICB-12 在其他不同种类有机溶剂中的凝胶性能。结果如表 2、表 3 所示。

表 2 DICB-10 在不同溶剂中的凝胶性能测试

溶剂	状态	颜色	溶剂	状态	颜色
环己烷	P	红色	三氯甲烷	S	橙色
甲苯	S	深红	乙腈	S	橙色
四氢呋喃	S	红色	丙酮	S	橙色
DMF	S	红色	乙酸乙酯	S	橙色
二氯甲烷	S	橙色	DMSO	G ( $8.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	深橙

表3 DICB-12 在不同溶剂中的凝胶性能测试

溶剂	状态	颜色	溶剂	状态	颜色
环己烷	P	红色	丙酮	S	橙色
二氯甲烷	S	深红	乙酸乙酯	S	橙色
三氯甲烷	S	深红	甲苯	S	橙色
四氢呋喃	S	红色	乙腈	S	红色
DMF	S	橙色	DMSO	G(8.7 mg·mL <sup>-1</sup> )	深橙

从表2、表3可以看出,在几种常见有机溶剂中,测试结果表明,DCIB-10、DCIB-12只有在DMSO中形成稳定的橙色不透明的有机凝胶;在非极性溶剂环己烷中产物DICB-10、DICB-12形成沉淀(溶解后);而在甲苯、DMF、THF等溶剂中形成颜色相近的溶液<sup>[24-26]</sup>。

## 2.2 DICB-10 红外光谱

凝胶因子DICB-10的红外光谱如图2所示。

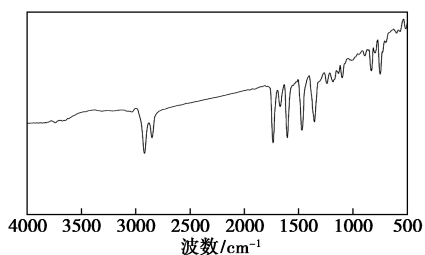


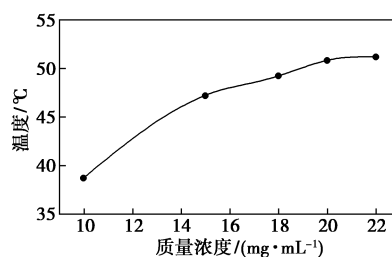
图2 DICB-10的红外光谱

从图2中可以看出,在 $2923\text{ cm}^{-1}$ 和 $2854\text{ cm}^{-1}$ 处为侧链上甲基和亚甲基伸缩振动峰,非共价键提供的范德华力、疏水作用力在凝胶的形成过程中十分重要。 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰出现在 $1722\text{ cm}^{-1}$ ,在 $1662\text{ cm}^{-1}$ 处有 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收振动峰, $1600\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰,通过分析可知,该产物为DICB-10。

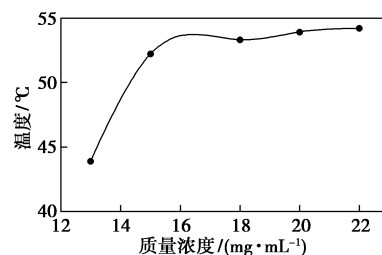
## 2.3 热响应性质

进一步研究了所制备凝胶DICB的热力学稳定性,对比了凝胶因子DICB-10、DICB-12在同种溶剂DMSO中形成有机凝胶的凝胶-溶胶相转变温度与质量浓度的关系,结果如图3所示。

从图3中可以看出,随着凝胶质量浓度的增大,凝胶因子DICB-10、DICB-12的相转变温度(凝胶-溶液)不断升高。对于DICB-10,相转变温度的峰值接近 $50^\circ\text{C}$ ;而DICB-12的相转变温度最大值接近 $55^\circ\text{C}$ 。在质量浓度相等的情况下,DICB-12的DMSO凝胶的相转变温度略高于DICB-10,显示出DICB-12凝胶的耐热性略高于DICB-10的DMSO凝胶。



(a) DICB-10



(b) DICB-12

图3 DMSO中DICB-10、DICB-12凝胶相转变温度随质量浓度变化曲线

## 2.4 外界刺激对凝胶的影响

为了探究凝胶因子的应用前景,测试了DICB-10的DMSO凝胶对外界刺激的响应性质,结果如图4所示。

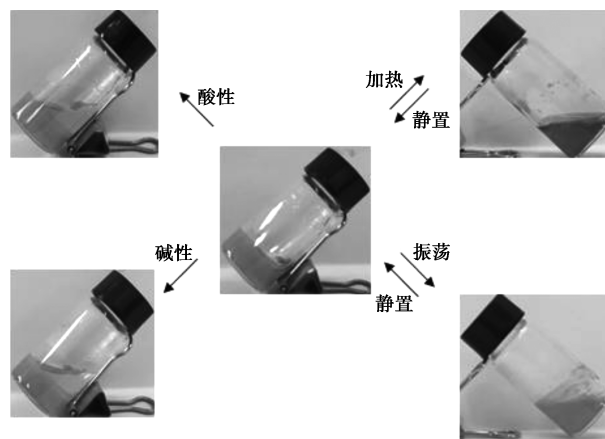


图4 凝胶因子DICB-10的DMSO凝胶对外界刺激的响应

从图4中可以看出,凝胶因子DICB-10在DMSO中形成的凝胶对外部刺激(如热、机械力、pH)会产生不同响应。热响应性质测试结果表明,凝胶有自修复功能,加热后可恢复至溶液态,室温放置一段时间后溶液可以重新变为凝胶态,此过程可反复多次,显示了凝胶因子稳定及可逆的成胶性能。此外,在酸碱条件下,凝胶可维持稳定的结构不发生变化,显示出优越的稳定性。由于凝胶是一种软物质,机械力可破坏凝胶的内部结构,用力振荡后凝胶

结构会坍塌,状态发生改变成为悬浊液。同样在室温下静置一段时间后,凝胶结构可自动恢复至凝胶态,显示出很好的自我修复能力,在智能材料领域有潜在的应用。

### 2.5 凝胶因子的离子响应特性

通过紫外光谱仪进一步研究了凝胶因子 DICB-10 对阳离子 ( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Al^{3+}$ ) 的响应行为,配体和离子浓度分别为  $1 \times 10^{-5}$ 、 $1 \times 10^{-4}$  mol/L,结果如图 5 所示。

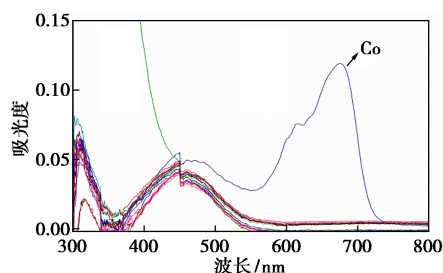


图 5 凝胶因子 DICB-10 对阳离子的响应行为

从图 5 中可知,在 DMSO 体系中加入钴离子之后,紫外最大吸收波长由 450 nm 红移至 670 nm,在 670 nm 处产生 1 个新的吸收峰,溶液颜色由淡粉色变为浅绿色,而其他金属离子对体系未产生明显的影响,因此,探针 DICB-10 可作为一种新型的钴离子比色探针。

探针只有对某一种离子有专一识别作用时才会有较大的应用价值,因此,还对一些其他的金属离子进行了共存离子测试,先把一些常见的金属离子加入到被测试的溶液中,再将  $Co^{2+}$  加入到其中,结果如表 4 所示。

表 4 DICB-10 对钴竞争离子实验的紫外吸收强度值 (波长 675 nm)

金属离子	加钴之前吸光度值	加钴之后吸光度值	金属离子	加钴之前吸光度值	加钴之后吸光度值
$Al^{3+}$	0.0057	0.0633	$Cd^{2+}$	0.0033	0.0628
$Ca^{2+}$	0.0028	0.0592	$Cr^{3+}$	0.0040	0.0549
$Hg^{2+}$	0.0038	0.0578	$Fe^{3+}$	0.0044	0.0658
$Mg^{2+}$	0.0047	0.0635	$K^+$	0.0047	0.0624
$Pb^{2+}$	0.0038	0.0571	$Ni^{2+}$	0.0028	0.0581
$Ag^+$	0.0009	0.0645	$Zn^{2+}$	0.0025	0.0581
$Ba^{2+}$	0.0020	0.0657	$Cu^{2+}$	0.0036	0.0600

由表 4 中可以看出,其他离子的存在未对钴离子的检测造成明显的影响,显示出 DICB-10 的抗干扰能力优良。

### 3 结论

以取代靛红和联苯胺为底物合成了一系列新型凝胶因子 DICB,通过 FT-IR、NMR 等表征方法证实成功合成了目标化合物。根据实验结果可知,产物 DICB-10 对钴离子产生特异性响应,可作为识别重金属离子钴的比色探针。凝胶性能测试结果显示,DICB-10 与 DICB-12 可在溶剂 DMSO 中形成稳定的小分子凝胶,具有热可逆性,可反复多次。通过施加外界刺激如振荡、加热,凝胶状态发生改变,可作为一种新型的智能响应材料。在酸碱条件下可维持凝胶态,显示出优良的稳定性。表明所合成的凝胶因子性能优异,从而也为设计凝胶因子的合成提供更多的理论依据。

### 参考文献

- [1] Gu X, Bai B, Wang H, *et al.* Multistimuli-responsive organogels based on hydrazide and azobenzene derivatives[J]. RSC Advances, 2017, 7: 218-223.
- [2] 李志明,丁强,谷晓俊,等.含偶氮苯基元联酰胺衍生物的有机凝胶和光响应性质[J].高等学校化学学报,2017,38: 1695-1700.
- [3] Qu S, Wang H, Yu Z, *et al.* Helical ribbons tuned by alkoxy chains in achiral twin-tapered dihydrazide derivatives[J]. New Journal of Chemistry, 2008, 32: 2023-2026.
- [4] 侯秋飞,彭强,王艳玲,等.超声诱导凝胶研究进展[J].有机化学,2011,31: 1997-2008.
- [5] Lin Q, Sun B, Yang Q P, *et al.* Double metal ions competitively control the guest-sensing process: A facile approach to stimuli-responsive supramolecular gels[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20: 11457-11462.
- [6] Xing L B, Yang B, Wang X J, *et al.* Reversible sol-to-gel transformation of uracil gelators: Specific and fluorimetric sensor for fluoride ions[J]. Langmuir, 2013, 29: 2843-2848.
- [7] Yang H, Yi T, Zhou Z, *et al.* Switchable fluorescent organogels and mesomorphic superstructure based on naphthalene derivatives[J]. Langmuir, 2007, 23(15): 8224-8230.
- [8] 华晓斌,徐菊美,岑莲.HA-CaCO<sub>3</sub> 纳米复合凝胶的制备及性能表征[J].现代化工,2019,39(1): 129-133.
- [9] 苏婷,何宇鹏,丁晓光,等.双组分超分子凝胶的研究进展[J].现代化工,2017,37(2): 57-61.
- [10] 李振,程立,廖锐全,等.改性羧甲基纤维素高强度凝胶的制备及破胶性能研究[J].现代化工,2018,37(12): 93-95.
- [11] Wang L, Huo Z, Tao L, *et al.* Quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on gel electrolyte with high gel to solution transition temperature using low molecular mass organogelator[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 329: 139-145.
- [12] Biswas G, Moon H J, Boratyński, Przemysław, *et al.* Structural sensitivity of peptoid-based low molecular mass organogelator[J]. Materials & Design, 2016, 108: 659-665.

(下转第 179 页)

### 3 结论

(1)随着 W 化合物加入量的增加,载体氧化铝晶片尺寸由大变小;晶片有变厚的趋势且更规整,载体孔容和中孔直径有所增加,助剂 W 改性载体有利于增大孔道。

(2)助剂 W 改性载体对负载银粒尺寸有影响,改性载体表面负载银粒子大小更均匀、尺寸分布更窄、分散更均匀,有利于改进催化剂的活性。

(3)助剂 W 改性载体后增加了载体表面与活性组分银及主助剂铈和铈的结合能,与载体表面的作用力增强,有利于延缓银颗粒的迁移和聚集,有利于改善催化剂的稳定性。

(4)银催化剂性能评价结果表明,助剂 W 改性载体制备的催化剂具有很好的活性和稳定性,为了获得更好的选择性,需要控制银粒子的尺寸以及助剂 W 的加入量。

### 参考文献

- [1] 赵红,姜志全,张镇,等.利用多孔阳极氧化铝研究载体孔洞尺寸对负载银粒子团聚的影响[J].催化学报,2006,(5):381-385.
- [2] Mao C F, Vannice M A. High surface area  $\alpha$ -aluminas III oxidation of ethylene, ethylene oxide, and acetaldehyde over silver dispersed on high surface area  $\alpha$ -alumina[J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 122(1):61-67.
- [3] Seyedmonir S R, Plischke J K, Vannicem A, et al. Ethylene oxidation over small silver crystallites[J]. Journal of Catalysis, 1990, 123(2):534-549.
- [4] 甘霖,王弘斌,朱炳辰,等.环氧乙烷合成银催化剂宏观动力学及失活分析[J].化工学报,2001,52(11):969-973.
- [5] 陶氏环球技术公司. $\alpha$ -氧化铝的成形多孔体及其制备方法:101534938[P].2009-09-16.
- [6] 李金兵,张志祥,林强,等.硫酸钡改性对 Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的乙烯环氧化催化性能的影响[J].工业催化,2011,19(12):55-58.
- [7] Shima M, Jarakada H. Catalyst and process for the production of ethylene oxide:EP, 1308442[P].2002-11-02.
- [8] 吕荣先.环氧乙烷生产用银催化剂的研究新进展[J].石化技术,1996,(2):123-126.
- [9] 朱孟钦,张式.不同制备工艺和载体上负载银催化剂的银粒表面观形貌[J].电子显微学报,1997,16(2):157-164.
- [10] Atkins M, Couves J, Hague M, et al. On the role of Cs, Cl and sub-surface O in promoting selectivity in Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysed oxidation of ethylene to ethylene epoxide[J]. J Catal, 2005, 235(1):103-113.
- [11] Minahan D M, Hoflund G B, Epling W S, et al. Study of Cs-promoted,  $\alpha$ -alumina-supported silver, ethylene epoxidation catalysts III. Characterization of Cs-promoted and nonpromoted catalysts[J]. J Catal, 1997, 168(2):393-399.
- [12] 林强,覃成鹏,沈洋,等.乙烯环氧化反应中银催化剂助剂的研究进展[J].工业催化,2013,21(2):1-7. ■
- [13] Abreu M F, Vitor T, Salvador, Letícia Vitorazi, et al. Tuning methyl 4,6-O-benzylidene  $\alpha$ -D-glucopyranosides gelation ability by minor group modifications[J]. Carbohydrate Research, 2012, 353:69-78.
- [14] Luo X, Li Z, Xiao W, et al. Self-assembled organogels formed by monochain derivatives of ethylenediamine[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336:803-807.
- [15] He J, Yan B, Yu B, et al. Effect of the structure of gelators on electro-optical properties of liquid crystal physical gels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316:825-830.
- [16] Miao R, Peng J, Fang Y. Molecular gels as intermediates in the synthesis of porous materials and fluorescent films: Concepts and applications[J]. Langmuir, 2017, 33:10419-10428.
- [17] George M, Weiss R G. Low molecular-mass gelators with diene functional groups and their unpolymerized and polymerized gel assemblies[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15:2879-2888.
- [18] Li Z, Wang S, Xiao L, et al. An efficient colorimetric probe for fluoride ion based on schiff base[J]. Inorganica Chimica Acta, 2018, 476:7-11.
- [19] 李英俊,张楠,靳焜,等.新型基于咪唑-氨基硫脲希夫碱识别 Cu<sup>2+</sup> 的探针[J].有机化学,2017,37:2640-2646.
- [20] Momidi B K, Tekuri V, Trivedi D R. Selective detection of mercury ions using benzothiazole based colorimetric chemosensor[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, 74:1-5.
- [21] Lin Q, Zheng F, Lu T T, et al. A novel imidazophenazine-based metal-organic framework act as reversible H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> sensor and rewritable fluorescent display material[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 251:250-255.
- [22] Wei J, Chai Q, He L, et al. An anthracene-based organogel with colorimetric fluoride-responsive and fluorescence-enhanced properties[J]. Tetrahedron, 2016, 72:3073-3076.
- [23] Kim K T, Yoon S A, Ahn J, et al. Synthesis of fluorescent naphthalimide-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their application for the selective detection of Zn<sup>2+</sup> present in contaminated soil[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 243:1034-1041.
- [24] 杨新国,张立震,李文露,等.新型偶氮苯基团凝胶因子的合成及其光响应行为[J].湖南大学学报(自然科学版),2018,45(12):108-116.
- [25] 周义锋,易涛.含偶氮苯基团的三枝状凝胶因子的合成和凝胶性质研究[J].化学研究与应用,2009,21(7):1009-1014.
- [26] 曹新华,丁倩倩,赵娜,等.双酚苄小分子凝胶的制备和性能[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2018,31(1):92-95. ■