

文章编号:1674-2974(2016)06-0046-07

## 蜜胺修饰的偶氮类凝胶因子的 合成及其凝胶行为\*

杨新国<sup>1,2†</sup>, 钱 杨<sup>1,2</sup>, 沈启立<sup>1,2</sup>, 李文露<sup>1,2</sup>, 钟文斌<sup>1,2</sup>

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南大学 湖南省喷射沉积技术及应用重点实验室, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**设计合成了2个双蜜胺修饰的偶氮苯类小分子有机凝胶因子 M-AZO-1 和 M-AZO-2. M-AZO-1 和 M-AZO-2 能在多种有机溶剂中形成稳定的凝胶. 通过 SEM 观察凝胶聚集体结构发现, 凝胶因子在不同溶剂中形成凝胶的微观形貌结构不同, 在乙酸乙酯等极性溶剂中凝胶纤维直径较大, 在甲苯和甲基环己烷等非极性溶剂中凝胶纤维直径较小. 进一步研究了 UV 光照对凝胶行为的影响. M-AZO-1 和 M-AZO-2 经 365 nm UV 光照后仍可以形成凝胶, 其凝胶聚集体结构变化不明显.

**关键词:**偶氮苯; 蜜胺; 光致顺反异构; 有机凝胶

**中图分类号:** O641.3

**文献标识码:** A

## Synthesis and Gelation Behavior of Organic Azobenzene Gelators with Melamine Moieties

YANG Xin-guo<sup>1,2†</sup>, QIAN Yang<sup>1,2</sup>, SHEN Qi-li<sup>1,2</sup>, LI Wen-lu<sup>1,2</sup>, ZHONG Wen-bin<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China; 2. Hunan Province

Key Laboratory for Spray Deposition Technology & Application, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

**Abstract:** Two azobenzene gelators (M-AZO-1 and M-AZO-2) with melamine moieties were designed and synthesized. The two gelators can gel many kinds of organic solvents with a low concentration. The SEM images of the xerogels showed fibers with larger diameter formed in polar organic solvents such as ethyl acetate, and fibers with smaller diameters formed in apolar organic solvents such as toluene and methyl cyclohexane. The effect of UV irradiation on gelation behavior was further investigated. After the irradiation of 365nm light, M-AZO-1 and M-AZO-2 could still gel the same solvents and the morphologies of aggregations remained unchanged obviously.

**Key words:** azobenzene; melamine; photoisomerization of trans-cis; organogels

不同于传统的依靠共价键交联形成的高分子或生物凝胶, 小分子有机凝胶因子 (Low Molar-mass

Organic Gelators, LMOG) 主要通过氢键、静电相互作用、疏水作用以及  $\pi$ - $\pi$  堆积作用等非共价键作用

\* 收稿日期: 2015-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50573019, 51273061), National Natural Science Foundation of China(50573019, 51273061);

浙江大学硅材料国家重点实验室开放课题(SKL2009-5)

作者简介: 杨新国(1969-), 男, 湖南邵东人, 湖南大学副教授

† 通讯联系人, E-mail: xgyang@hnu.edu.cn

形成凝胶,这种凝胶因具有热可逆性和外界刺激响应等特性已获得广泛的应用<sup>[1-4]</sup>.其中,基于光响应性偶氮苯的小分子有机凝胶因子可通过偶氮苯的光致顺反异构改变分子的空间几何结构进而改变凝胶的形成过程以及凝胶纤维的形貌结构和凝胶行为等而引起广泛的关注<sup>[5-8]</sup>.目前制备这类刺激响应型有机凝胶最有效的方法就是通过化学修饰在已有凝胶因子的分子骨架中引入偶氮苯功能基元.如国内外许多学者采用偶氮苯功能化顺式-1,3,5-环己烷<sup>[9]</sup>、树枝状聚苯<sup>[10]</sup>、胆固醇<sup>[11]</sup>以及其他树枝状分子<sup>[12]</sup>等方法获得多种具有可逆的光控凝胶-溶液的相转化行为的凝胶.但是,也有相当一部分的偶氮苯类有机小分子凝胶并没有表现出光控凝胶-溶液特性.如 Laan 等<sup>[13]</sup>合成的两种二脲取代-4,4'-偶氮苯类凝胶因子.可见,人们对偶氮苯类小分子凝胶因子的结构与凝胶行为之间的关系还缺乏深刻理解.

尽管蜜胺及其衍生物具有多个氢键作用点,但由于氢键作用有限,很难形成单组分凝胶.通常与另一具有互补氢键作用的组分构成双组分凝胶.如 Yagai 等<sup>[14]</sup>设计合成了含有双蜜胺基团的偶氮苯类小分子有机凝胶因子,发现在所研究的溶剂中均不能形成凝胶,只能与巴比妥酸衍生物共组装形成凝胶.本文中,我们发现所合成的二种含酰胺-蜜胺结构的偶氮苯类有机小分子能在多种普通的有机溶剂中形成稳定的凝胶,而且凝胶因子结构和溶剂对凝胶行为的影响非常明显.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1-羟基苯并三唑(HOBT)购于阿拉丁公司,纯度99.0%;1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)购于阿拉丁公司,纯度98.5%,其他试剂如无其他说明均为市售分析纯.

4,4'-二羧基偶氮苯(2)以对硝基苯甲酸为原料在50℃下与氢氧化钠和葡萄糖反应得到<sup>[15-16]</sup>;2,4-二(月桂氨基)-6-(1-氨基己二氨基)-1,3,5-三嗪(3)采用三聚氯氰与十二胺在N,N-二异丙基乙胺(DIPEA)存在下在无氯仿中得到2,4-二(月桂氨基)-6-氯-1,3,5-三嗪,然后与过量1,6-己二胺在无氯仿中回流反应得到<sup>[17]</sup>;2,4-二(月桂氨基)-6-(1-氨基乙二氨基)-1,3,5-三嗪(4)的合成方法同化合物3.

用 Varian INOVA-400 型核磁共振仪(TMS 内标,美国)测定<sup>1</sup>H NMR 谱,氘代氯仿为溶剂;用 Nicolet-460 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片,美国)测定红外光谱;元素分析用 Vario EL III 型元

素分析仪测定;用 Shimadzu UV-2550 紫外-可见光谱仪(中国苏州)测定紫外可见吸收光谱;用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本)观察形貌结构;用 SWG-X4 显微熔点测定仪(上海精密仪器有限公司)测定化合物熔点;用 UV-400 紫外灯(附紫外滤色片,中心波长 365 nm,光强 2 mW/cm<sup>2</sup>,浙江)作为研究偶氮化合物顺反异构的光源.

### 1.2 凝胶因子的合成

M-AZO-1 的合成:将 0.27 g(1.0 mmol)化合物 2, 1.35 g(2.4 mmol)化合物 3 和 0.028 g(0.2 mmol)HOBT 溶于 60 mL 四氢呋喃中,超声 5 min,然后冷却条件下加入 0.57 g(3.0 mmol)EDC·HCl,升温至 40℃搅拌反应,反应 24 h 后倒入 300 mL 水中,过滤.滤饼用甲醇重结晶后再用柱层析分离(淋洗剂为  $V_{\text{二氯甲烷}}/V_{\text{甲醇}}=20$  的混合溶液)得到桔黄色固体 0.86 g,产率为 63.0%,熔点为 158~159℃.<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ (10<sup>-6</sup>):0.858~0.893(t,  $J=6.8$  Hz, 12H), 1.250~1.430(m, 72H), 1.430(s, 8H), 1.511~1.544(t,  $J=6.6$  Hz, 12H), 1.638~1.672(t,  $J=6.8$  Hz, 4H), 3.331(s, 12H), 3.458~3.492(t,  $J=6.8$  Hz, 4H) 4.809(s, 6H), 6.287(s, 2H), 7.902~7.924(d,  $J=8.8$  Hz, 4H), 7.956~7.978(d,  $J=8.8$  Hz, 4H). IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2921.55( $\nu$ CH<sub>3</sub>), 2851.28( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 1632.85( $\nu$ C=O), 1525.16( $\nu$ N-H), 810.57( $\delta$ N-H). Anal. calcd for C<sub>90</sub>H<sub>160</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 70.64, H 10.54, N 14.64; found C 70.46, H 10.46, N 14.81.

M-AZO-2 的合成:将 0.27 g(1.0 mmol)化合物 2, 1.21g(2.4 mmol)化合物 4 和 0.028 g(0.2 mmol)HOBT 溶于 60 mL 四氢呋喃中,超声 5 min,然后冷至室温加入 0.57 g(3.0 mmol)EDC·HCl,其他实验过程同 M-AZO-1.得桔黄色固体 1.03 g,产率为 83%,熔点为 153~154℃.<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ (10<sup>-6</sup>):0.858~0.885(t,  $J=5.4$  Hz, 12H), 1.229~1.281(m, 72H), 1.529(s, 8H), 3.331(s, 8H), 3.489~3.633(m, 8H), 4.930~5.306(m, 6H), 7.890(s, 8H), 8.331(s, 2H). IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 2921.80( $\nu$ CH<sub>3</sub>), 2851.45( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 1636.04( $\nu$ C=O), 1519.19( $\nu$ N-H), 812.02( $\delta$ N-H). Anal. calcd for C<sub>82</sub>H<sub>144</sub>N<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 69.45, H 10.23, N 15.80; found C 69.32, H 10.16, N 15.97.

### 1.3 样品的制备与测试

凝胶成胶判定方法:在一个密封玻璃瓶中加入一定质量的凝胶因子与相应有机溶剂,将其加热至溶剂沸点后冷却至室温,若玻璃瓶中的溶液凝固不流动,则认为形成凝胶.临界凝胶温度( $T_c$ )测定采

用倒转试管法,即将装有有机凝胶的试管倒转并以恒定速率缓慢加热,凝胶结构发生流动现象时所对应的温度就是临界凝胶温度.若无特殊说明,测定 $T_c$ 时选取的浓度为5 mmol/L.

干凝胶制备方法:取一小块稳定成胶的凝胶置于硅片上,常温下干燥后喷金.制备干凝胶时的浓度与测定 $T_c$ 时的浓度相同.紫外吸收光谱用凝胶薄膜制备方法:若测试无紫外灯光照的干凝胶紫外吸收光谱,将凝胶因子加热溶解于不同溶剂中,然后直接滴加在石英片上,待其凝胶后常温下干燥;若测试紫外灯光照后的干凝胶紫外吸收光谱,则在凝胶因子加热溶解后先马上置于365 nm紫外灯下光照30 min,再按照前面所述方法制样.

临界成胶浓度(CGC)的测定从1 mmol/L的浓度开始,以1 mmol/L/次的增加量加入凝胶因子,然后加热溶解并冷却至室温,能够形成凝胶的最小凝胶因子浓度,即为该种溶液的临界成胶浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶因子的设计与合成

M-AZO-1和M-AZO-2的合成路线如图1所示.采用EDC·HCl和HOBT为偶联催化剂,4,4'-二羧基偶氮苯分别与2,4-二(月桂氨基)-6-(1-氨基己二氨基)-1,3,5-三嗪和2,4-二(月桂氨基)-6-(1-氨基乙二氨基)-1,3,5-三嗪在THF溶液中直接反应得到含偶氮苯结构的凝胶因子M-AZO-1和M-AZO-2.该步反应条件温和,副产物较少,产率较高.

### 2.2 凝胶行为

现选取15种常见的有机溶剂来测试合成的2个凝胶因子M-AZO-1和M-AZO-2的凝胶性质,其结果如表1所示.M-AZO-1和M-AZO-2在溶剂中加热溶解后溶液呈桔红色,且均可在10种溶剂中形成凝胶.形成的凝胶经密封保存,可以稳定几个月,

但被机械破坏后不能恢复.将样品重新加热溶解后冷却,可再次形成凝胶,此过程可重复多次,表明所形成的凝胶是热可逆的.

比较M-AZO-1和M-AZO-2的临界成胶浓度(CGC)和临界凝胶温度( $T_c$ )可发现:在可形成凝胶的10种溶剂中,除了乙醇,M-AZO-1的CGC均小于M-AZO-2;在相同凝胶因子浓度条件下,M-AZO-1的 $T_c$ 均高于M-AZO-2.这可能一方面烷基链长度的增加有助于增大凝胶因子在溶剂中的疏水作用,另一方面烷基链的柔性的增加可能更利于氢键的择优取向组装所致.

### 2.3 凝胶的聚集体结构

由M-AZO-2的干凝胶的SEM图(图2)可知:当M-AZO-2在正己烷(图2(a))、环己烷(图2(b))、甲基环己烷(图2(c))和甲苯(图2(d))等非极性溶剂中形成稳定的透明凝胶,凝胶纤维非常细小;而在二氯甲烷(图2(e))和乙酸丁酯(图2(f))等极性溶剂中形成不透明凝胶,凝胶纤维直径较大.该类凝胶因子形成纤维的驱动力主要来自氢键作用,故在不同的溶剂中,由于氢键常数不同,形成纤维的微观形貌各异.

图3为M-AZO-1和M-AZO-2在同种溶剂中的干凝胶SEM照片.在乙酸乙酯中,M-AZO-1形成的长纤维弯曲缠绕成三维网络结构(图3(a)),M-AZO-2形成的纤维较粗,直径可达500 nm,相互交错堆叠(图3(b));同样,在乙醇中,M-AZO-1形成的纤维比较细长,无序地缠结在一起(图3(c)),M-AZO-2先自组装形成细长的纤维,这些纤维进一步堆叠形成直径约500~600 nm的粗纤维(图3(d));在丙酮中,M-AZO-1和M-AZO-2的聚集体微观结构也表现出明显的不同.这种微观形貌结构的差异可能是由于M-AZO-1的分子结构的柔性更大,分子间的作用较小,因而形成的凝胶纤维直径更小.

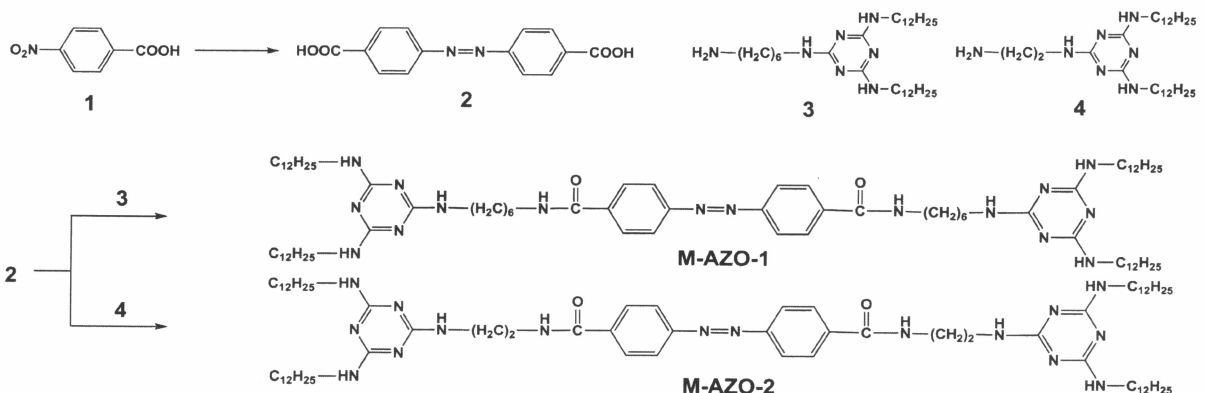


图1 M-AZO-1和M-AZO-2的合成路线  
Fig. 1 Synthesis of compound M-AZO-1 and M-AZO-2

表 1 M-AZO-1 和 M-AZO-2 的凝胶性能  
Tab. 1 Gelation properties of M-AZO-1 and M-AZO-2

| 溶剂                 | M-AZO-1 |              |               | M-AZO-2 |              |               |
|--------------------|---------|--------------|---------------|---------|--------------|---------------|
|                    | 状态      | CGC/(mmol/L) | $T_c$ /°C     | 状态      | CGC/(mmol/L) | $T_c$ /°C     |
| Dichloromethane    | Go      | 8            | 42(20 mmol/L) | Go      | 17           | 39(20 mmol/L) |
| Chloroform         | S       | —            | —             | S       | —            | —             |
| Acetone            | Go      | 3            | 61            | Go      | 5            | 48            |
| Ethyl acetate      | Go      | 3            | 64            | Go      | 7            | 66(20 mmol/L) |
| Butyl acetate      | Go      | 3            | 64            | Go      | 14           | 58(20 mmol/L) |
| Cyclohexane        | Gt      | 5            | 59            | Gt      | 16           | 52(20 mmol/L) |
| Methyl cyclohexane | Gt      | 1            | 60            | Gt      | 14           | 44(20 mmol/L) |
| Hexane             | Gt      | 1            | 65            | Gt      | 5            | 32            |
| THF                | S       | —            | —             | S       | —            | —             |
| Methanol           | I       | —            | —             | I       | —            | —             |
| Ethanol            | Go      | 11           | 70(20 mmol/L) | Go      | 7            | 26(20 mmol/L) |
| Toluene            | Gt      | 1            | 59            | Gt      | 5            | 57            |
| Xylene             | Gt      | 1            | 63            | Gt      | 3            | 57            |
| DMF                | S       | —            | —             | S       | —            | —             |
| Dioxane            | I       | —            | —             | I       | —            | —             |

S: 溶液; I: 不溶; Go: 不透明凝胶; Gt: 透明凝胶; CGC: 临界凝胶浓度;  $T_c$ : 临界凝胶温度.

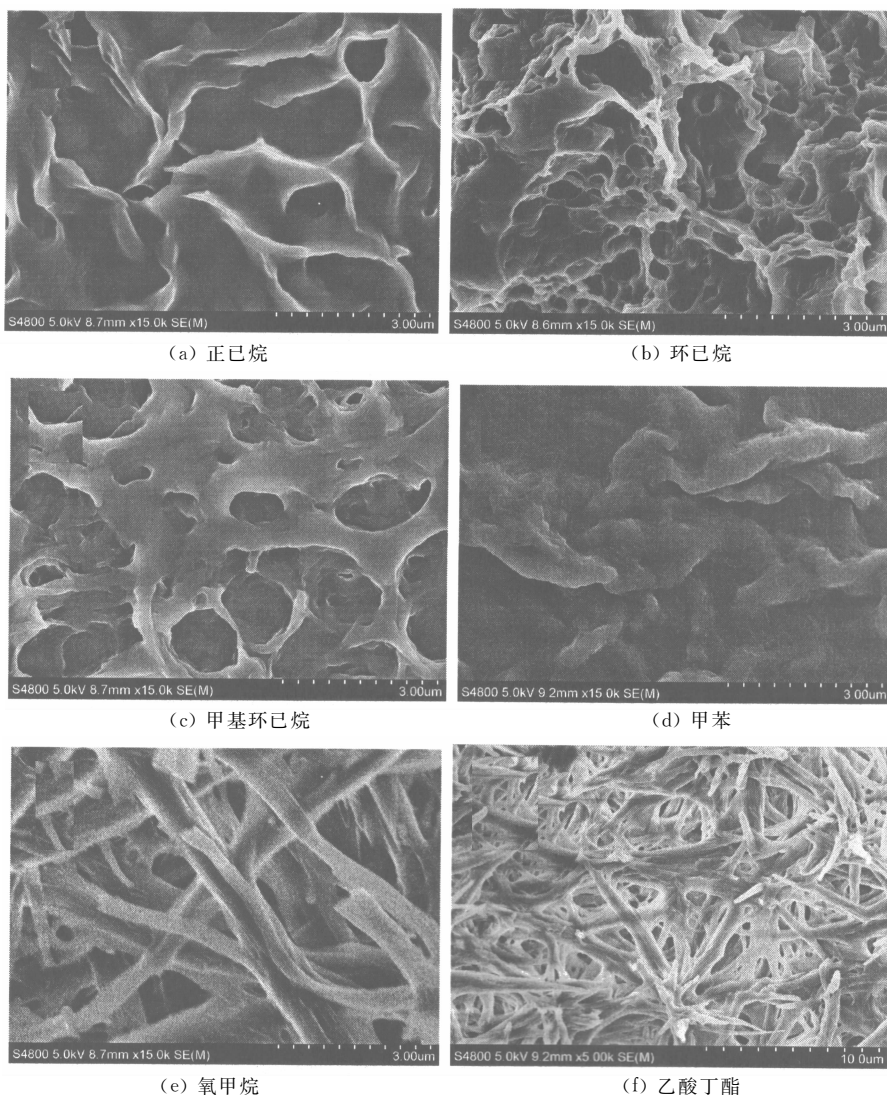


图 2 M-AZO-2 在正己烷(a)、环己烷(b)、甲基环己烷(c)、甲苯(d)、二氯甲烷(e)和乙酸丁酯(f)中形成的凝胶的 SEM 图像  
Fig. 2 SEM images of sediments formed by M-AZO-2 in hexane(a), cyclohexane(b), methyl cyclohexane (c), toluene(d), dichloromethane(e) and butyl acetate(f)

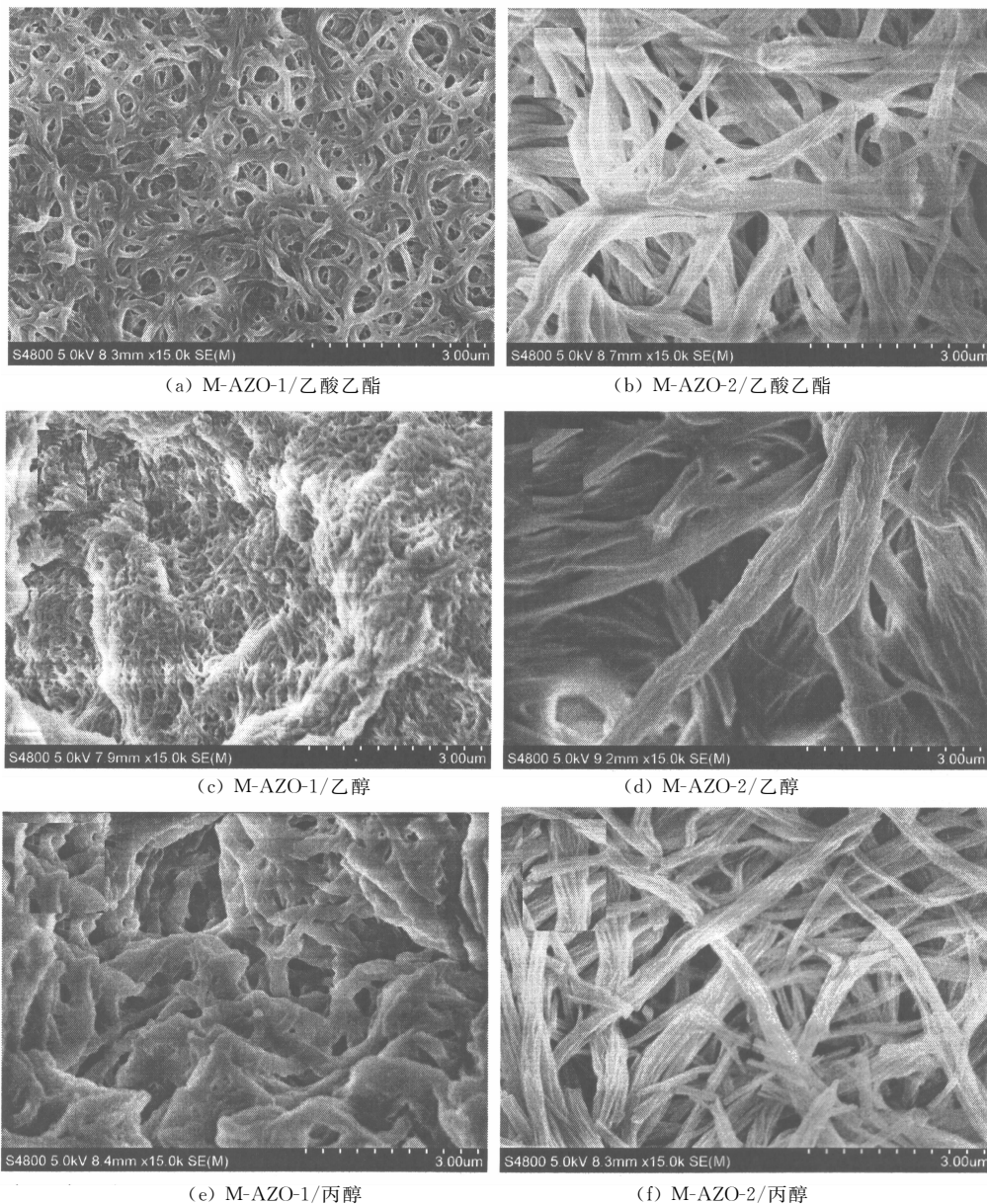


图3 M-AZO-1在多种溶剂中形成凝胶的SEM图

Fig. 3 SEM images of sediments formed by M-AZO-1 in various solvents

## 2.4 光响应行为

将凝胶因子加热溶解于不同溶剂后马上置于波长为 365 nm 的紫外灯下光照 30 min, M-AZO-1 和 M-AZO-2 在可凝胶的 10 种常见溶剂中仍能凝胶,凝胶的颜色与无光照下形成的凝胶无差别,如图 4 所示.从 M-AZO-1 和 M-AZO-2 的三氯甲烷溶液在 365 nm 的 UV 光照射下随时间变化的紫外-可见吸收光谱(图 5)可以看出,在 332 nm 处偶氮苯的吸收峰随着光照时间增长而逐渐降低,而在 425 nm 处的吸收峰随着光照时间增长而逐渐增强,表明偶氮苯基团在 UV 光照下发生了由反式结构到顺式结

构的转变,并在约 2 min 后达到动态平衡,而在 332 nm 处偶氮苯的吸收峰值仍比较大,这表明由于 M-AZO-1 和 M-AZO-2 分子中的酰胺键距离偶氮苯基团较近,分子链较为刚性,即使在极性溶剂三氯甲烷中紫外光照后因较大的空间位阻及较强的氢键作用而发生由反式结构到顺式结构的转变有限.因此,一方面,光照后仍有相当部分偶氮苯基团处于反式结构,足以依靠氢键作用和  $\pi-\pi$  堆叠作用形成凝胶纤维,另一方面,可能这类凝胶因子的分子间作用力较强,偶氮苯的光致顺反异构驱动力不足以阻碍凝胶的形成.

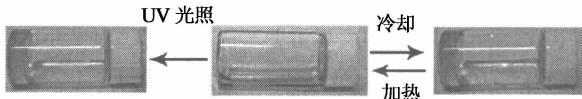
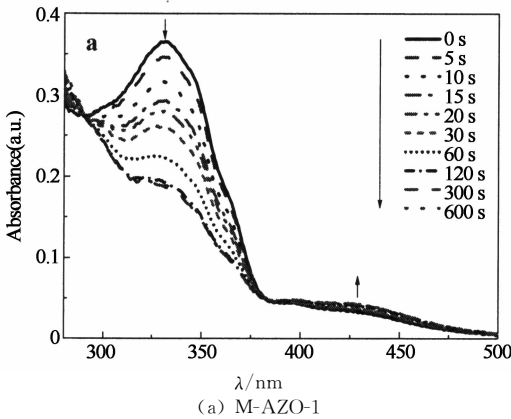


图 4 M-AZO-1 和 M-AZO-2 在甲苯中 ( $5 \times 10^{-3}$  M) 的凝胶-溶胶转化图

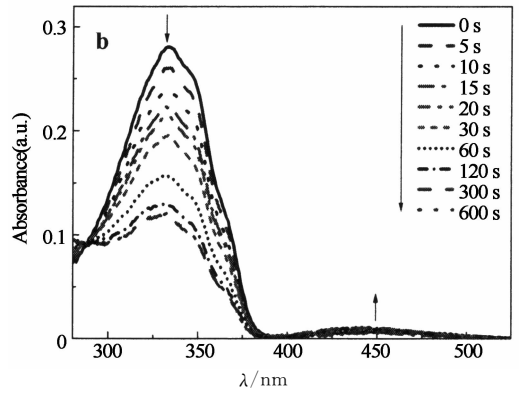
Fig. 4 Pictures of the sol-gel transition of M-AZO-1 and M-AZO-2 in toluene ( $5 \times 10^{-3}$  mol/L)

进一步考察凝胶的微观结构发现, M-AZO-1 在 UV 光照 30 min 后, 在环己烷和甲苯等非极性溶剂中形成的凝胶的微观结构变化很小, 而在乙酸丁酯, 丙酮以及乙醇等极性溶剂中形成的凝胶纤维的

微观结构有明显的不同, 如 M-AZO-1 在乙酸丁酯中未经光照时形成的凝胶纤维的直径约 300 nm, 弯曲交错成三维网络状(图 6(a)), 而光照后形成的凝胶纤维变得非常细小(图 6(b)); 同样, UV 光照后, M-AZO-1 在丙酮中形成的凝胶纤维的微观结构也发生了明显的改变(图 6(c) 和 6(d)). 这是由于凝胶因子的分子间的氢键作用在极性溶剂中相对较弱, 因而紫外光照前后凝胶纤维的微观形貌结构变化较大. 另外, 相对 M-AZO-2 而言, M-AZO-1 紫外光照前后的微观形貌结构变化更明显, 这与 M-AZO-1 的分子柔性更大有关.



(a) M-AZO-1

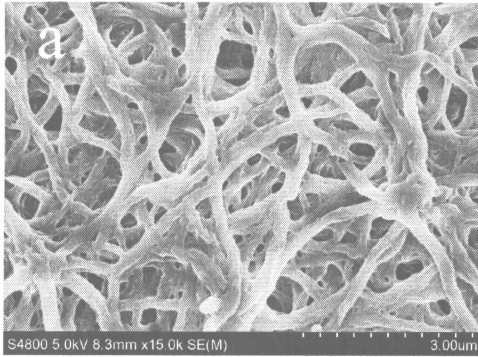


(b) M-AZO-2

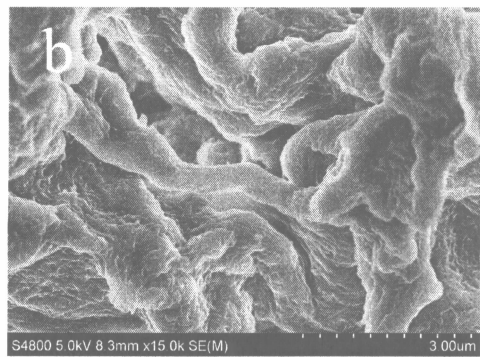
图 5 M-AZO-1(a) 和 M-AZO-2(b) 的三氯甲烷溶液 ( $1 \times 10^{-5}$  mol/L) 在 365 nm 光照下随时间变化的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectrum of M-AZO-1(a) and M-AZO-2

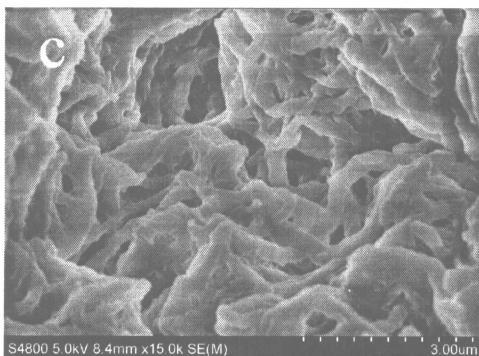
(b) in chloroform solution under UV light irradiation (365 nm) at room temperature



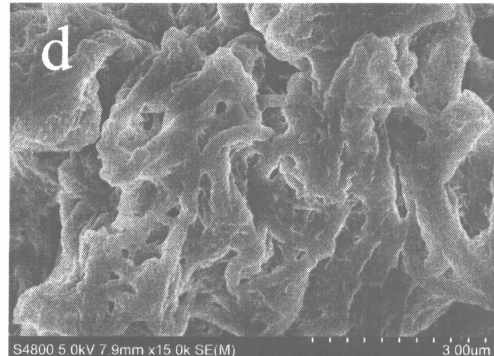
(a) UV 光照前/乙酸丁酯



(b) UV 光照后/乙酸丁酯



(c) UV 光照前/丙酮



(d) UV 光照后/丙酮

图 6 UV 光照前后 M-AZO-1 在乙酸丁酯(a,b) 和丙酮(c,d) 中形成凝胶的 SEM 图像(未 UV 光照:a 和 c; UV 光照:b 和 d)

Fig. 6 The SEM images of sediments formed by M-AZO-1 in butyl acetate(a,c) and acetone(c,d)

(No UV light irradiation:a and c; Under UV light irradiation:b and d) (365 nm)



### 3 结 论

1)以4,4'-二羧基偶氮苯为原料,分别与2,4-二(月桂氨基)-6-(1-氨基己二氨基)-1,3,5-三嗪和2,4-二(月桂氨基)-6-(1-氨基乙二氨基)-1,3,5-三嗪反应得到两种新型偶氮苯类有机凝胶因子 M-AZO-1 和 M-AZO-2,并对其分子结构进行了确认。

2)研究了凝胶因子的凝胶行为。结果表明,M-AZO-1 和 M-AZO-2 均能在所选择的 10 种有机溶剂中形成稳定凝胶,且具有热可逆性。

3)溶剂的极性对凝胶的微观形貌结构影响较大。在乙酸乙酯等极性溶剂中形成的凝胶纤维直径较大,而在甲苯和甲基环己烷等非极性溶剂中凝胶纤维直径较小。

4)UV 光照对这两种凝胶因子的凝胶行为的影响非常有限,但对其所形成的凝胶纤维的微观结构有一定程度的影响,表明这类凝胶因子通过进一步化学修饰有可能获得一类具有光响应的超分子凝胶。

### 参考文献

[1] TERECH P, WEISS R G. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels[J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(8):3133-3160.

[2] SANGEETHA N M, MAITRA U. Supramolecular gels: functions and uses[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(10), 821-836.

[3] ZHOU Y F, XU M, YI T, *et al.* Morphology-tunable and photoresponsive properties in a self-assembled two-component gel system[J]. *Langmuir*, 2007, 23(1):202-208.

[4] CHEN D, LIU H, KOBAYASHI T, *et al.* Multiresponsive reversible gels based on a carboxylic azo polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20:3610-3614.

[5] KATO T, MORIYAMA M, MIZOSHITA N, *et al.* Photoreversible anisotropic soft solids: liquid-crystalline physical gels based on a chiral photochromic gelator[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(16):1335-1338.

[6] KOUMURA N, KUDO M, TAMAOKI N. Photocontrolled gel-to-sol-to-gel phase transitioning of meta-Substituted azobenzene bisurethanes through the breaking and reforming of hydrogen bonds[J]. *Langmuir*, 2004, 20(23):9897-9900.

[7] DIAZ D D, FATAS P, BACHL J, *et al.* Multistimuli-responsive supramolecular organogels formed by low-molecular-weight peptides bearing side-chain azobenzene moieties[J]. *Chemistry European Journal*, 2013, 19:8861-8874.

[8] RAJAGANESH R, GOPAL A, MOHAN Das T, *et al.* Synthesis and properties of amphiphilic photoresponsive gelators for aromatic solvents[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(3):748-751.

[9] ZHOU Y F, XU M, WU J C, *et al.* A novel photo-responsive organogel based on azobenzene[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2008, 21:338-343.

[10] RAJAGANESH R, GOPAL A, DAS T M, *et al.* Synthesis and properties of amphiphilic photoresponsive gelators for aromatic solvents[J]. *Organic Letters*, 2012, 14(3):748-751.

[11] JIAO T F, WANG Y J, GAO F Q, *et al.* Photoresponsive organogel and organized nanostructures of cholesterol imide derivatives with azobenzene substituent groups[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(1):64-70.

[12] LIU Z X, FENG Y, YAN Z C, *et al.* Multistimuli responsive dendritic organogels based on azobenzene-containing poly(aryl ether) dendron[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24:3751-3757.

[13] LAAN S V D, FERINGA B L, KELLOGG R M, *et al.* Remarkable polymorphism in gels of new azobenzene bis-urea gelators[J]. *Langmuir*, 2002, 18(19):7136-7140.

[14] YAGAI S, KARATSU T, KITAMURA A. Melamine-barbiturate/cyanurate binary organogels possessing rigid azobenzene-tether moiety[J]. *Langmuir*, 2005, 21(24):11048-11052.

[15] MUKHERJEE P S, DAS N, KRYSCHENKO Y K, *et al.* Design, synthesis, crystallographic studies of neutral platinum-based macrocycles formed via self-assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(8):2464-2473.

[16] GHOSH S, BANTHIA A K, CHEN Z. Synthesis and photoresponsive study of azobenzene centered polyamidoamine dendrimers[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61:2889-2896.

[17] 丁立伟,杨新国,钟文斌,等.含蜜胺基团的新型花酰亚胺染料的合成及纳米纤维的构筑[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(5):1277-1283.

DING Li-wei, YANG Xin-guo, ZHONG Wen-bin, *et al.* Synthesis of a new perylene bisimide dye containing melamine moieties and construction of well-defined nano-fiber[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(5):1277-1283. (In Chinese)