

刺激响应型树状分子凝胶的研究进展^{*}

刘志雄^{*,a} 初庆凯^a 冯宇^{*,b}

(^a 山西大同大学化学与化工学院 大同 037009)

(^b 常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘要 近年来, 刺激响应型超分子凝胶作为一类智能软物质材料, 在离子识别材料、自修复材料、生物材料和药物缓释等领域展现出了非常好的应用前景, 受到人们广泛关注. 树状分子是一类具有高度支化结构的大分子, 其形成的凝胶兼具有机小分子凝胶和聚合物凝胶的双重优点, 树状分子丰富的多层次支化几何结构有利于修饰不同功能基团, 从而确保各功能基团彼此独立作用而不相互干扰, 这种特性使其在构筑多功能化凝胶材料, 尤其是多重环境刺激响应型凝胶材料方面具有独特优势. 基于此, 本综述从树状分子凝胶因子设计、成凝胶机理、响应性能和响应机理等方面详细归纳了刺激响应型树状分子凝胶的研究进展. 按照刺激源不同, 主要从光响应型、氧化还原响应型、离子响应型、触变响应型和多重响应型五个方面对刺激响应树状分子凝胶进行了系统归纳总结. 最后, 基于目前刺激响应树状分子凝胶存在的一些问题对该领域未来发展进行了展望.

关键词 超分子凝胶; 树状分子; 刺激响应; 智能材料; 进展

Progress in Stimulus-Responsive Dendritic Gels^{*}

Liu, Zhixiong^{*,a} Chu, Qingkai^a Feng, Yu^{*,b}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

(^b School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract In recent years, stimulus-responsive supramolecular gels, as a class of smart soft matter materials, have shown very promising applications in the fields of ion recognition materials, self-healing materials, biomaterials and drug release, and have attracted increasing attentions. Dendrimers and dendrons are highly branched macromolecules with well-defined molecular architecture and have been widely used as building blocks in the self-assembling of supramolecular gel-phase materials. The unique dendritic architectures make the dendritic molecules as ideal candidates to be modified with various different functional moieties to develop multiple functional soft materials, which ensure each functionality to work independently without interfering. This characteristic makes them show unique advantages in the construction of stimuli-responsive gels, especially multiple stimuli-responsive gels. The research progress of stimuli-responsive dendritic gels is summarized in detail from the aspects of dendritic gel design, gel-formation mechanism, response performance and response mechanism. Based on the different stimulus, the stimulus-responsive dendritic gels are classified into the following categories: light-responsive dendritic gel, redox-responsive dendritic gel, ion-responsive dendritic gel, thixotropic-responsive dendritic gel and multiple-responsive dendritic gel. In addition, the current challenges and perspectives on stimulus-responsive dendritic gels are also discussed.

Keywords supramolecular gels; dendrimer; stimuli-responsive; smart materials; progress

1 引言

超分子凝胶是特定小分子化合物在合适的溶剂中通过自组装形成的宏观上类似于“固体”的一类准固态软物质^[1-7]. 在组成上, 超分子凝胶是由称为凝胶因子的小分子化合物和大量溶剂组成的; 在结构上, 超分子凝

胶中的小分子凝胶因子通过非共价相互作用(如氢键、 π - π 堆积作用、疏水作用和范德华力等)形成巨大的三维网络状结构, 在表面张力、界面作用力等作用下将溶剂分子固定于网状结构中以阻止溶剂分子流动, 形成储能模量占主导的准固体. 超分子凝胶作为一类重要的软物质材料, 在构建光电功能材料、智能响应材料、3D 打印、

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: liuzhixiong@iccas.ac.cn; fengyu211@iccas.ac.cn

Received August 19, 2022; published September 14, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21871270, 21472192), Doctor Research Fund of Shanxi Datong University (No. 2019-B-01), Science Foundation of Shanxi Datong University (No. 2020YGZX011) and Open Research Fund of Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, CAS (No. 2021K02).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21871270, 21472192)、山西大同大学博士启动基金(No. 2019-B-01)、山西大同自然科学基金项目(No. 2020YGZX011)和中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室开放基金(No. 2021K02)资助.

药物释放以及生物相容性等功能材料方面具有独特的优越性,吸引了众多科研工作者对其进行广泛而深入的研究^[8-14]. 超分子凝胶是通过非共价键相互作用自组装而形成的,基于这一特性,当超分子凝胶受到外界环境刺激(如温度、光、电、磁场、pH、化学物质和机械力等)时,该凝胶能够产生响应,如溶胶-凝胶转化、颜色变化或荧光变化等. 近年来,智能响应型超分子凝胶在离子识别材料、自修复材料、生物材料和药物缓释等领域展现出了很好的应用前景,受到了人们广泛关注^[15-19].

树枝状大分子是一类通过支化基元逐步重复反应得到的具有高度支化结构的大分子,具有精确、单一分散的三维立体结构,分子体积、形状和功能可在分子水平精确设计和调控^[20-21]. 树状分子众多枝化单元提供的多重弱相互作用力有利于形成稳定的高力学强度凝胶体系,即使后续对其进行功能化修饰依然可以维持稳定的凝胶形态. 树状分子凝胶作为一种特殊的超分子凝胶,兼具有机小分子凝胶和聚合物凝胶的双重优点,逐渐引起了人们极大的研究兴趣和广泛关注^[22-25]. 1986年,Newkome等^[26]报道了首例基于“哑铃型”树状分子**1** (Bola-amphiphiles)的水凝胶体系,随后2000年,Aida等^[27]报道了第一例基于核心修饰有二肽的Fréchet型聚苄醚树状分子**2**的有机凝胶体系(图1),自此揭开了树状分子凝胶的研究序幕,近年来一系列成凝胶性能优异的树状分子凝胶因子被陆续报道出来.

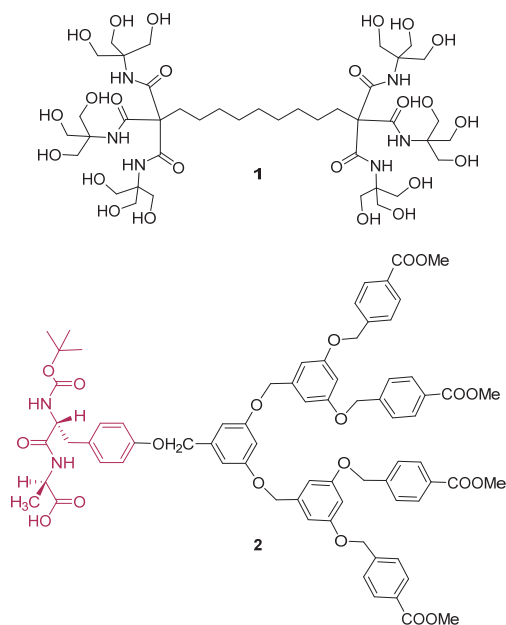


图1 首例树状分子水凝胶因子**1**和有机凝胶因子**2**的分子结构式
Figure 1 The structures of first example for dendritic hydrogelator **1** and organogelator **2**

树状分子丰富的多层次几何结构(如核心、枝上和外围)有利于修饰不同功能基团,从而确保各功能基团彼此独立作用,而不相互干扰,这种特性使其在构筑多功能化凝胶材料,尤其是多重外界刺激响应性凝胶材料

方面显现出了独特的优势;另外,树状分子灵活多变的可修饰位点也为研究构效关系和机理提供了有力平台;因此一系列功能化树状分子凝胶材料如荧光树状分子凝胶、环境刺激敏感型凝胶材料和树状分子凝胶杂化材料等被报道了出来,功能化树状分子凝胶材料在离子识别、重金属离子吸附、催化、模板合成以及智能软材料领域具有潜在的应用前景. 本综述从树状分子成胶性能、成胶机理、刺激响应性能及机理四个方面总结归纳了光响应型、氧化还原响应型、离子响应型、触变响应型和多重响应型五大类刺激响应型树状分子凝胶材料的研究进展,在此基础上,简要展望刺激响应型树状分子凝胶研究的发展趋势.

2 刺激响应型树状分子凝胶的分类

2.1 光响应型树状分子凝胶

光刺激响应型树状分子凝胶通常是将具有光活性官能团(如偶氮苯、螺吡喃和二芳基乙烯等)引入到树状分子结构中^[28],在紫外光和可见光的交替照射下,凝胶的性质(如凝胶-溶胶相态、颜色等)发生可逆变化. 目前光响应型树状分子凝胶的光响应机制通常被认为是在可见光或者紫外光照的刺激作用下,凝胶网络中的光敏性基团发生异构化或者离子化,树状分子的构型发生可逆改变进而破坏了树状分子之间组装驱动力,最终导致宏观上凝胶性能发生变化.

2007年,贾欣茹等^[29]发展了一类以谷氨酸(Ala)和天冬氨酸(Asp)为构筑单元的树状分子凝胶因子,通过在该类树状分子凝胶因子的核心修饰有光响应的偶氮苯官能团构筑了首例光刺激响应树状分子有机凝胶体系(图2a). 树状分子凝胶因子**3**能在苯、乙酸乙酯、氯仿、丙酮、甲醇和四氢呋喃等极性溶剂中形成稳定淡黄色凝胶,在乙酸乙酯的临界成凝胶浓度(CGC)可低至0.1% (w),意味着一个树状分子可以固定 1.3×10^{10} 个乙酸乙酯分子,表现出了优异的成凝胶性能. 氨基酸片段间的氢键作用、芳香环之间 π - π 堆积作用和范德华力被证明是成凝胶的主要驱动力. 该淡黄色凝胶在紫外光(365 nm)光照下,凝胶逐渐被破坏变成澄清溶液;而在可见光的照射下,凝胶体系自行恢复,随后通过紫外可见吸收光谱和圆二色谱(CD)证实了在紫外和可见光的交替照射下,偶氮官能团发生顺反异构化导致了凝胶-溶液相态的可逆转变(图2b).

2009年, Kim等^[30]合成了含有双偶氮苯官能团的不对称双嵌段树状分子凝胶因子**4**(图3a),其能够在诸多有机溶剂中以很低成胶浓度形成凝胶,其中在环己烷中的临界凝胶因子浓度可达0.02% (w/V),具有优异的成凝胶性能. 树状分子**4**在氢键作用、芳香环间 π - π 堆积作用和范德华力作用下组装形成三维网络状微观结构(图3d). 此外,该凝胶体系在紫外光(365 nm)和可见光(440 nm)的交替照射下,能够实现快速的凝胶-溶液可逆相

态转变(图 3b, 3c). 在紫外光照射下, 偶氮官能团的顺反异构化导致相邻酰胺官能团间的氢键被破坏被认为是凝胶相态变化的主要原因, 同时伴随着微观形貌变化(图 3d, 3e).

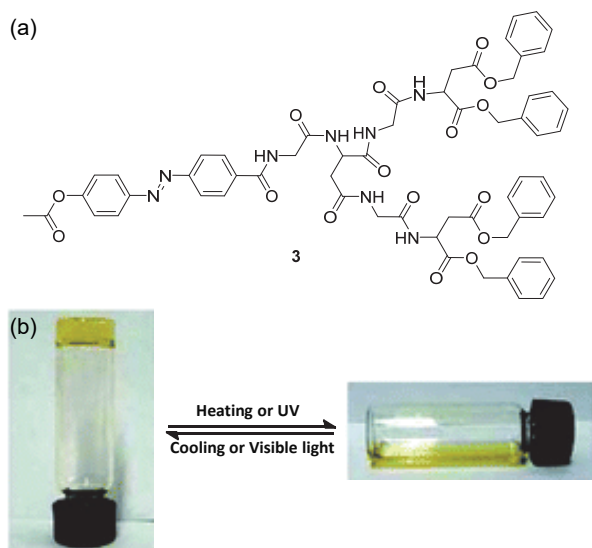


图 2 (a)核心偶氮苯修饰的聚(谷氨酸-天冬氨酸)型树状分子凝胶因子 3 结构式; (b)光照前后凝胶-溶液转变示意图(乙酸乙酯, 0.1% (w))
Figure 2 (a) The structure of focal azobenzene modified poly(Gly-Asp) dendron 3; (b) schematic diagram of gel-solution transition before and after illumination (ethyl acetate, 0.1% (w))

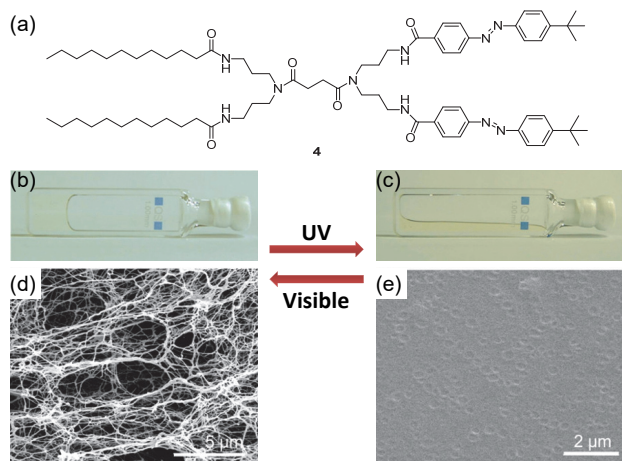


图 3 (a)不对称双嵌段树状分子凝胶因子 4 的化学结构式; (b, c)紫外光照前后凝胶-溶液转变图(环己烷, 0.05% w/v); (d, e)凝胶和溶液态时相对应的 SEM 图

Figure 3 (a) The chemical structure of asymmetric bis-dendritic gelator 4; photographs of the cyclohexane gel of 4 (0.05% w/v) (b) before and (c) after UV irradiation; the corresponding SEM images from the (d) gel state and (e) solution state

2016 年, 刘鸣华等^[31]报道了核心修饰偶氮苯的聚 L-谷氨酸树状分子凝胶因子 5. 其能够在水中形成稳定淡黄色水凝胶, 其临界成凝胶浓度可达 0.25% (w). 氢键作用和芳香环之间 π - π 堆积作用被认为是形成水凝胶的主要驱动力. 此外, 树状分子 5 在水中能自组装形成具

有螺旋结构的纤维, 组装体具有明显的超分子手性, 圆二色光谱具有明显 CD 信号. 该水凝胶在紫外光(365 nm)照射下, 偶氮苯官能团由反式结构转变为顺式结构, 宏观上表现为凝胶态-溶胶态转变, 微观上伴随着螺旋纤维结构转变为层状聚集体结构(图 4a). 事实上, 由于组装体中偶氮苯官能团之间的强 π - π 堆积作用限制了部分偶氮苯官能团顺反异构化, 因此其 CD 信号减弱而非完全消失. 同时, 反式偶氮苯和 α -环糊精可通过主客体识别作用形成 5/ α -CD 超分子复合物, 该超分子复合物同样可以形成稳定的水凝胶, 该超分子复合物水凝胶在紫外光(365 nm)照射下, 反式偶氮苯官能团和 α -环糊精之间的主客体识别作用促使偶氮苯全部异构化为顺式构型, 实现了宏观上凝胶-溶胶转变(图 4b), 组装体的 CD 信号完全消失, 而在可见光(420 nm)的照射下, 偶氮苯官能团由顺式构型转变为反式构型, 凝胶态恢复, 组装体 CD 信号重新出现, 该过程可以循环多次.

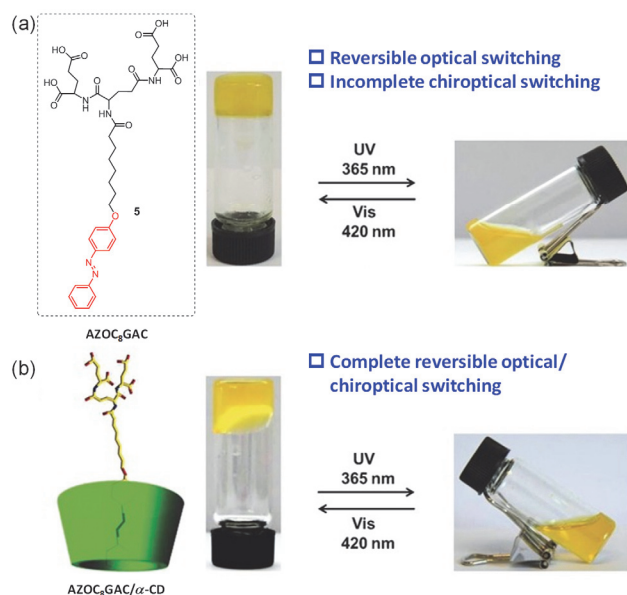


图 4 (a)树状分子凝胶因子 5 和(b)主客体复合物 5/ α -CD 的凝胶照片和可逆相变示意图. 两个体系中凝胶因子 5 的浓度为 0.41% (w), 凝胶因子 5/ α -CD 的物质的量比例为 1 : 1

Figure 4 Photographs of the gels and illustration of the reversible phase transitions of (a) dendritic gelator 5 and (b) host-guest inclusion supradendron 5/ α -CD. The concentration of 5 gelator was 0.41% (w) in both cases, the 5/ α -CD molar ratio was 1 : 1

2009 年, 张德清等^[32]制备了核心含有光致变色基团螺吡喃的聚苄醚型树状分子凝胶因子 6, 在紫外光(365 nm)照射下, 其核心的螺吡喃(SP)开环形成离子型的部花菁结构(MC)(图 5a), 伴随着该树状分子在甲苯溶液中自组装形成微纳米级球形聚集体. 当该树状分子 6 的甲苯热溶液冷却至 0 °C 则形成浅黄色的透明凝胶, 该凝胶在紫外光(365 nm)照射下, 由于螺吡喃发生开环反应导致凝胶由浅黄色逐渐变成蓝紫色. 相反, 在环境可见光的照射下, 其颜色由蓝紫色逐渐变成浅黄色, 在整个变化过程中凝胶保持不变, 上述转变过程可重复多

次(图 5b).

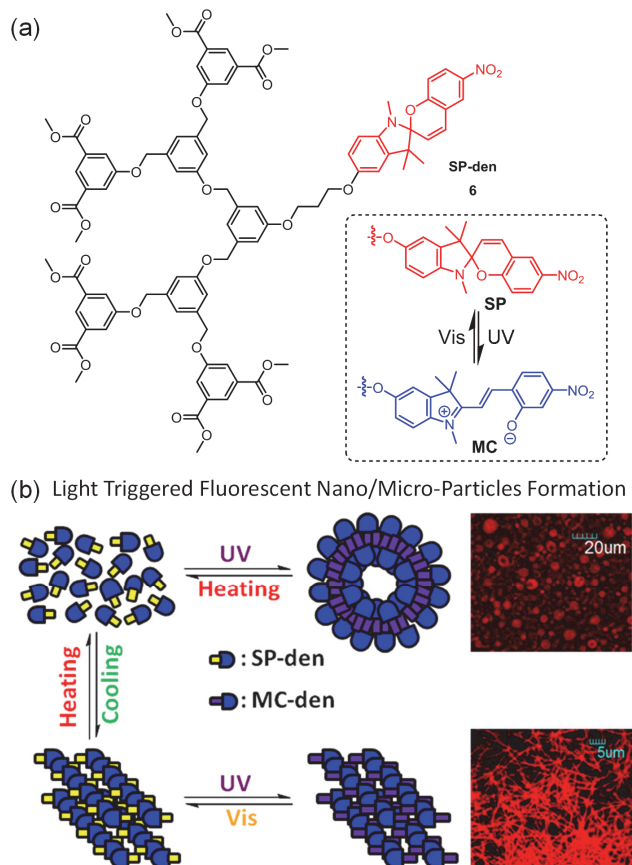


图 5 (a)螺吡喃修饰的聚苄醚型树状分子 6 的分子结构式; (b)树状分子 6 组装形成囊泡和有机凝胶中网络结构的示意图, 以及在紫外和可见光照射下的相应转变和相应的 CLSM 图

Figure 5 (a) The chemical structure of spiropyran-functionalized dendron 6; (b) schematic representation of the self-assembly of dendron 6 into particles and network structure within the organogel, and the corresponding transformations under UV and visible irradiation as well as the corresponding CLSM images

在树状分子结构中引入能够发生光化学反应的官能团, 利用光化学反应来调控凝胶相态变化是构筑光响应性凝胶另一有效策略. 2008 年, Takaguchi 等^[33]利用蒽的光二聚反应构筑了一类光响应型树状分子凝胶体系. 他们设计合成了核心为蒽而外围含有糖基团的聚酰胺树状分子凝胶因子 7(图 6), 该水凝胶在紫外光照下(> 300 nm), 蒽发生光二聚反应, 形成头-尾二聚体, 伴随着宏观上凝胶态到溶液态转变. 2009 年, 贾欣茹等^[34]在聚氨基酸树状分子核心修饰了易发生光二聚反应的对硝基肉桂酸官能团, 发现形成的凝胶 8 在紫外光(365 nm)光照下, 由于对硝基肉桂酸发生光二聚反应, 导致凝胶被破坏变成澄清溶液, 而该溶液在更短波长的 254 nm 光照射下, 二聚体光解离而促使凝胶自行恢复.

2.2 氧化还原响应型树状分子凝胶

将易发生氧化还原反应的官能团^[35-36](如二茂铁、四硫富瓦烯和二硫键等)引入到树状分子结构中可构筑氧

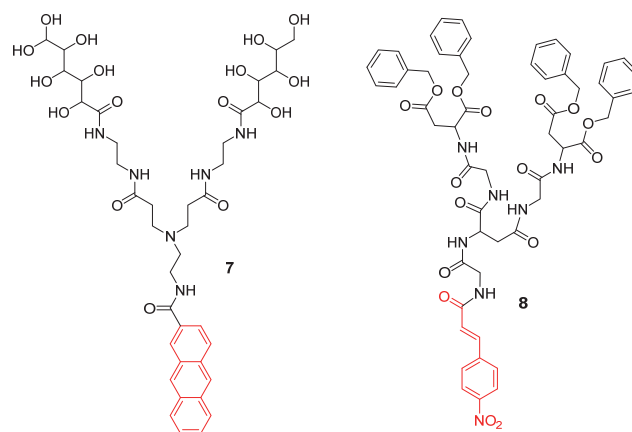


图 6 核心修饰有蒽和对硝基肉桂酸官基团的树状分子凝胶因子 7 和 8
Figure 6 Anthracene and *p*-nitrocinnamate modified dendritic hydrogelator 7 and organogelator 8

化还原刺激响应性树状分子凝胶材料, 凝胶材料在氧化剂、还原剂以及电化学信号刺激下, 树状分子凝胶因子中的氧化还原敏感基团发生氧化还原反应, 凝胶因子结构发生变化, 进而会改变凝胶因子之间的组装驱动力, 导致凝胶材料发生凝胶-溶液相态变化, 实现对氧化还原刺激的智能响应.

2011 年, 张德清等^[37]通过在聚苄醚型树状分子的核心修饰氧化还原活性的四硫富瓦烯(TTF)官能团构筑了一类氧化还原响应型树状凝胶因子 9 (图 7a), 其能够在部分芳香溶剂中形成稳定凝胶, 芳香环之间的 π - π 堆积作用是其成凝胶的主要驱动力. 在该凝胶体系中加入客体分子四氯对苯醌后, 形成了双组分凝胶, 当再往其中加入具有氧化性的 Pb^{2+} 或者 Sc^{3+} 后, 由于 TTF 官能团被氧化成 TTF^+ 导致凝胶变成溶液; 而在镁屑的还原作用下, TTF^+ 还原变成 TTF, 再经过加热冷却凝胶能够自行恢复, 实现了树状分子凝胶对氧化还原试剂刺激智能响应(图 7b). 2016 年, Yin 等^[38]将单吡咯并四硫富瓦烯(MPTTF)通过胍键修饰到低代数 AB_3 型聚苄醚树状分子结构上, 该凝胶因子 10 和 11 能够凝胶化所测试的大部分芳香类有机溶剂, 其中氢键、芳香环之间 π - π 堆积作用和 $S \cdots S$ 键协同作用驱动该类凝胶因子自组装形成稳定的淡黄色凝胶. 当在凝胶材料中添加氧化剂 $Fe(ClO_4)_4$ 后, MPTTF 发生氧化反应形成 $MPTTF^+$, 破坏了凝胶因子之间的组装驱动力, 进而导致凝胶由凝胶态转变为溶液, 破坏后的凝胶中添加还原剂抗坏血酸, $MPTTF^+$ 发生还原反应形成 MPTTF, 形成的溶液经过加热冷却后可重新形成凝胶.

2014 年, Prasad 等^[39]通过在低代数 AB_3 型聚苄醚型树状分子的核心修饰有二茂铁官能团构建了一类新型的树状分子有机凝胶因子 12 和 13(图 8a), 其在诸多极性溶剂和非极性溶剂中形成稳定凝胶, 氢键及树状分子芳香环之间 π - π 堆积作用被认为是其成胶的主要驱动力. 在凝胶材料中添加氧化剂硝酸铈铵(CAN)后, 凝胶逐渐

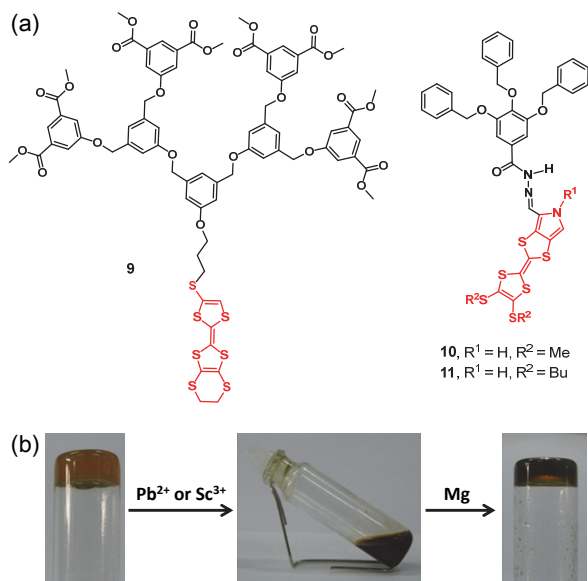


图7 (a)核心修饰有四硫富瓦烯(TTF)和单吡咯并四硫富瓦烯(MPTTF)聚芳醚型树状分子凝胶因子9~11的分子结构式; (b)9/四氯苯醌双组分凝胶氧化还原响应示意图(30 mg·mL⁻¹, 苯/乙腈, 1:1, V/V): 添加Sc(CF₃SO₃)₃后形成溶液照片, 添加镁条并经加热冷却形成凝胶

Figure 7 (a) The chemical structures of tetrathiafulvalene (TTF) and monopyrrolotetrathiafulvalene (MPTTF) cored poly(aryl ether) dendron 9~11; (b) the photographs of the two-component dendritic organogels formed by 9/chloranil (30 mg·mL⁻¹, benzene/acetonitrile, 1:1, V/V): the solution formed after addition of Sc(CF₃SO₃)₃; the recovery of the gel phase after further stirring with magnesium strips, followed by heating and cooling

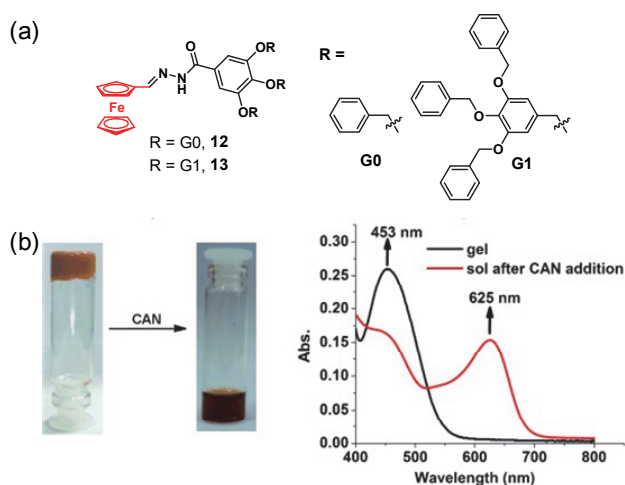


图8 (a)二茂铁功能化聚芳醚型树状分子凝胶因子12和13的化学结构式; (b)凝胶12(4 mg·mL⁻¹, CH₃CN/THF)以及添加CAN后转变成溶液照片; (c)添加CAN前(黑)后(红)凝胶体系的紫外可见吸收光谱

Figure 8 (a) The chemical structures of ferrocene-based dendritic organogelators 12 and 13; (b) the photographs of the organogel 12 (4 mg·mL⁻¹, CH₃CN/THF) and the formed solution after adding with CAN; (c) the corresponding UV/Visible spectra of the dendritic organogel 12 in presence (red) and absence of CAN (black)

被破坏, 最后转变成溶液。同样, 对该凝胶施加阳极电位刺激后, 凝胶也能被破坏并转变成了深绿色溶液, 而溶液经过超声作用后可重新转变成凝胶。究其原因是在氧化剂或者阳极电位作用下, 二茂铁被氧化后形成氧化态二茂铁, 增大了凝胶因子之间的静电排斥作用力, 破

坏了凝胶因子的组装作用力, 进而导致凝胶态转变为溶液态, 因此该凝胶材料能同时对氧化剂和电化学刺激做出智能响应(图8b)。

2.3 离子响应型树状分子凝胶

2.3.1 阴离子响应型树状分子凝胶

阴离子在生物体系中广泛存在, 在生化过程中扮演着重要的角色。此外, 阴离子在医学、催化和环境科学中也有及其重要的地位, 因此发展对阴离子具有选择性识别能力的分子和超分子体系一直都是研究前沿和热点^[40]。通过在树状分子结构中引入阴离子响应单元, 通过响应单元与阴离子的特异性结合, 改变树状分子的结构和(或)分子组装驱动力, 实现凝胶相态或者颜色变化, 进而实现对阴离子的特异性识别。

2005年, Lee等^[41]制备了一类外围含有手性低聚氧乙烯单元而核心为刚性的二齿配体树状分子14, 该树状分子14和Ag⁺配位形成树状分子金属聚合物, 该树状分子聚合物在水溶液自组装形成具有右手螺旋结构纤维。在形成的橙红色凝胶体系中引入F⁻后, 由于F⁻和Ag⁺强螯合作用, 导致树状分子金属聚合物发生解离, 宏观上伴随着凝胶态转变为溶液态。除此之外, 该类凝胶对尺寸较大的阴离子C₂F₅CO₂⁻表现出响应性能, 并伴随着微观形貌由螺旋结构纤维转变为细而短的棒状聚集体。究其原因可能是抗衡阴离子C₂F₅CO₂⁻的引入, 导致树状分子金属聚合物构型发生变化, 进而导致凝胶相态发生变化(图9)。

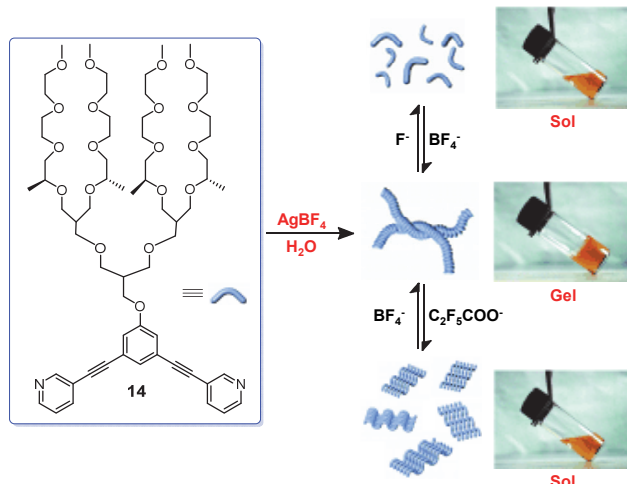


图9 树状分子配体14的结构式和配体14与银离子配位形成的凝胶以及抗衡阴离子响应的照片

Figure 9 The chemical structure of dendritic ligand 14, and the photographs of the organogel formed by dendritic ligand 14 and silver ions as well as the formed solution upon counteranion exchange

2009年, 贾欣茹等^[42]通过脲基作为连接基团构筑了基于甘氨酸-谷氨酸二肽树状分子凝胶因子15(图10), 由于F⁻可以和脲官能团形成氢键, 因而同样能够对F⁻产生智能响应。2011年, Lu等^[43]发展了基于咪唑的刚性树状分子凝胶因子16, 其中氢键和 π - π 相互作用是其成

胶的主要驱动力, 自组装形成的纤维具有很强的荧光. 该凝胶体系对 F^- 产生智能响应并具有专一性, 其中 F^- 可以和酰胺键形成 $N-H \cdots F^-$ 氢键, 导致树状分子之间的组装驱动力被破坏, 发生凝胶-溶液态的转变.

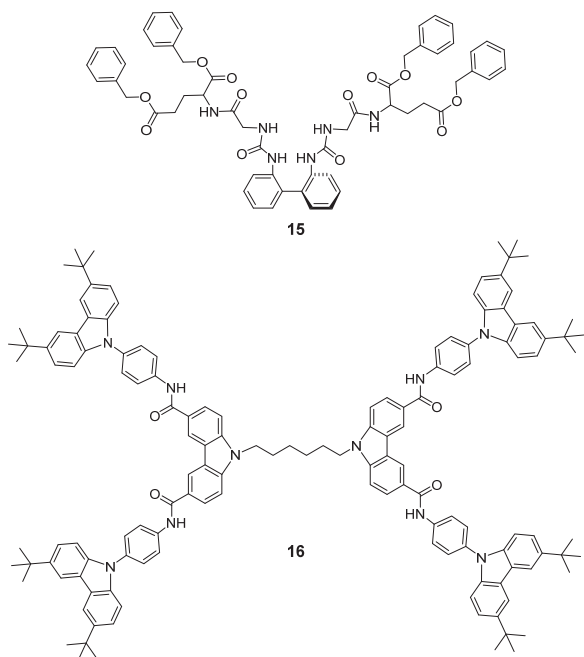


图 10 (a) 基于聚(谷氨酸-天冬氨酸)和咪唑的树状分子凝胶因子 15 和 16 的分子结构式

Figure 10 The molecular structures of glycine-glutamic-acid and carbazole-based dendritic gelators 15 and 16

2011 年, Prasad 等^[44-46]在 AB_3 型聚芳醚型树状分子的核心通过酰胺键连接某些荧光官能团(如蒽、芘和萘官能团等)从而发展了一系列荧光型树状分子有机凝胶因子 17~22(图 11). 该类凝胶因子能够在诸多的极性溶剂以及混合溶剂中形成稳定凝胶. 树状分子 17~22 在氢键作用和芳香环之间 π - π 堆积作用驱动下首先自组装形成一维细长纤维, 纤维进而卷曲、相互交联形成三维

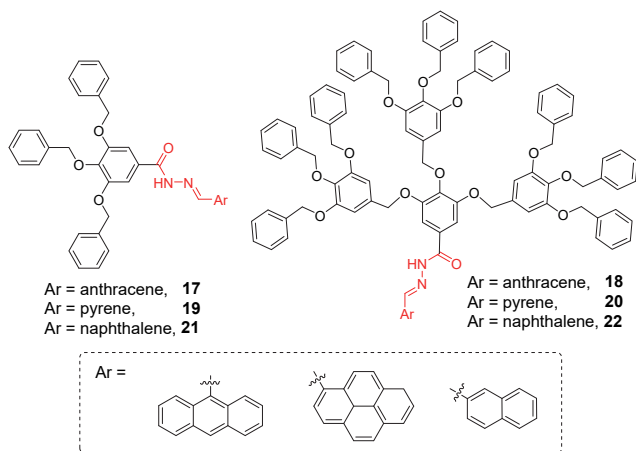


图 11 (a) 核心修饰有蒽、萘、芘官能团的 AB_3 型聚芳醚型树状分子凝胶因子 17~22 的分子结构式

Figure 11 The molecular structures of the naphthalene, anthracene, pyrene cored AB_3 type poly(aryl ether) dendritic gelators 17~22

网状结构, 组装过程中伴随着明显的聚集诱导荧光增强(AIE)现象. 在核心含有蒽或者芘的树状分子凝胶体系中, 添加 F^- 后, 凝胶被破坏逐渐变成溶液, 同时体系由绿色变成了红色(图 12). 究其原因是引入 F^- 后, F^- 会和酰胺键上的氢原子作用, 导致树状分子凝胶因子的结构变化, 减弱了树状分子之间的弱相互作用(如氢键作用), 实现了凝胶-溶液态的转变, 因而发展了一种简便快捷, 只需通过肉眼观察就能鉴别氟离子的方法.

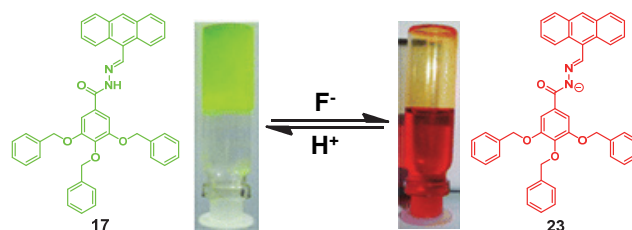


图 12 凝胶 17 对氟离子响应的示意图(四氢呋喃, $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Figure 12 The pictures of organogel formed from 17 in THF ($4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) and after addition of F^- (1 equiv.)

2016 年, Feng 等^[47]通过在聚芳醚树状分子外围引入多个邻碘四氟苯基元构筑一类通过卤键相互作用可视化、专一性识别 Cl^- 的树状分子凝胶体系. 树状分子 24(图 13a)能够在醇类和混合溶剂中形成稳定凝胶, 树状分子之间的 π - π 堆积作用是其成胶的主要驱动力. 该凝胶体系能对 Cl^- 进行专一性可视化识别(图 13b~13d), 通过核磁滴定和计算机模拟发现, 加入 Cl^- 后, Cl^- 和树状分子凝胶因子中的碘原子形成 $I \cdots Cl^-$ 卤键, 卤键作用促使树状分子和氯离子形成 1:1 络合物, 即氯离子与树状分子外围四个邻碘四氟苯基元上碘原子以 $Cl^- \cdots I$ 卤键结合, $C-I-Cl^-$ 角约为 170° , 此时树状分子的构象由平面结构转变为扭曲构象, 导致树状分子芳香环之间的 π - π 堆积作用被破坏, 宏观上伴随着凝胶-溶液转变(图 13e, 13f), 进而实现了对 Cl^- 的可视化、专一性识别.

2013 年, 杨海波等^[48]通过在聚芳醚树状分子的核心修饰刚性的二齿配体, 利用该配体 28~30 和铂金属化合物 31 配位而成功构建了一类结构新颖的树状分子金属大环配合物 25~27. 化合物 27 能够在四氢呋喃、丙酮以及混合溶剂中逐级自组装形成超分子凝胶, 树状分子配体之间 π - π 堆积作用在该类金属大环配合物逐级自组装过程中起了重要作用. 在凝胶表面滴加 Br^- 溶液后, 随着 Br^- 渗透, 凝胶逐渐被破坏, 最后变为悬浊液; 在形成的溶液中加入 $AgPF_6$ 并通过加热冷却, 溶液重新转变成凝胶. 添加 Br^- 后, 凝胶态下由纤维相互交联形成三维网络状结构转变为不规则结构, 响应的机理被认为是 Br^- 与 Pt^{2+} 的强配位作用, 导致菱形金属大环配合物解离, 而在形成的溶液中添加 $AgPF_6$ 后, 由于 Ag^+ 和 Br^- 的强配位作用, 会促使聚芳醚型树状分子配体和受体作用重新生成菱形金属大环配合物, 伴随着凝胶的重新形成(图 14).

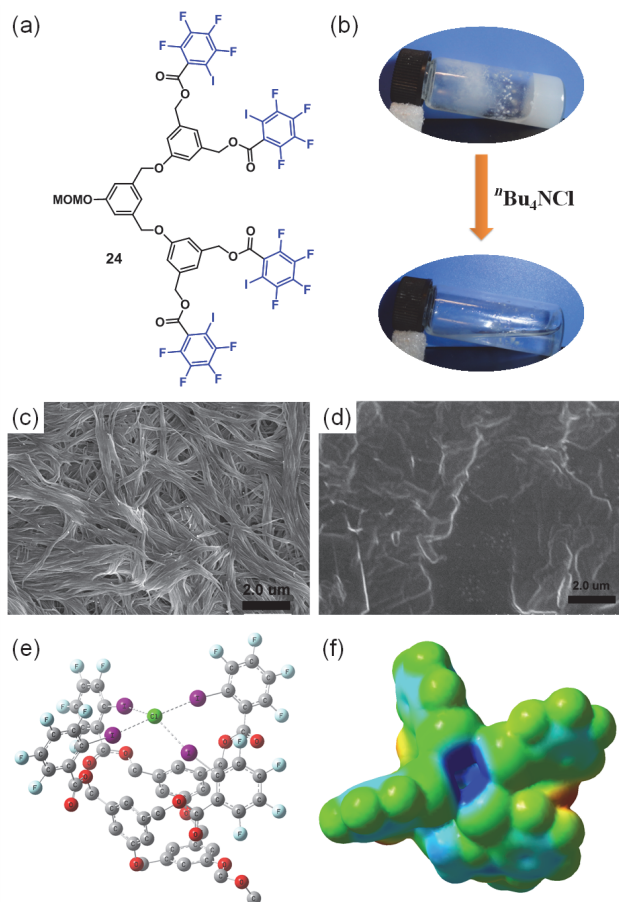


图 13 (a) 外围修饰有卤键给体的聚芳醚型树状分子凝胶因子 **24**; (b) 凝胶 **24** (丙酮/正己烷, 1 : 8, V/V , $12.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 对氯离子响应的示意图; (c, d) 氯离子响应前后凝胶和溶液态时的 SEM 图; (e) **24**- Cl^- 复合物的模拟结构图; (f) **24** 表面的电势分布图 (蓝色部分表示带部分正电荷, 红色部分表示带部分负电荷)

Figure 13 (a) The chemical structure of halogen bond donor modified dendritic organogelator **24**. (b) Photographs of the dendritic gel **24** in acetone/*n*-hexane mixed solvent (1 : 8, V/V , $12.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) before and after the addition of chloride anion. SEM images of (c) the gel state and (d) the aggregate from the sol state after the addition of chloride anion. (e) Calculated structure of the **24**- Cl^- complex and (f) electrostatic potential surface of **24** (chloride-bound conformation, blue indicates sites of partial positive charge and red sites of partial negative charge)

最近, Prasad 等^[49]设计合成了一类新型的核心修饰有三联吡啶官能团的 AB_3 型聚芳醚型树状分子凝胶因子 **32** (图 15), 该凝胶因子 **32** 能够在二甲亚砜/水、 N,N -二甲基甲酰胺/水、二氧六环/水、乙腈/水 (1 : 1, V/V) 形成稳定凝胶, 其成凝胶的驱动力为酰胺官能团之间的氢键作用, 其组装形成的凝胶表现出了明显的聚集诱导荧光增强特性. 而在体系中引入 Cu^{2+} 后, 随着 Cu^{2+} 的扩散, 凝胶的荧光逐渐被淬灭最终形成了非荧光含铜金属超分子凝胶, 在这种非荧光含铜金属超分子凝胶引入 CN^- 后, 凝胶的荧光增强现象恢复, 而对其它阴离子如 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , H_2PO_4^- , N_3^- , SCN^- , S_2^- 和 ClO_4^- 荧光强度几乎没有变化. 该金属凝胶可以作为探针检测 CN^- , 其检出限可达 $1.09 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$. 此外, 在试剂条上涂覆一薄层该类金属凝胶可以可视化检测水中的 CN^- .

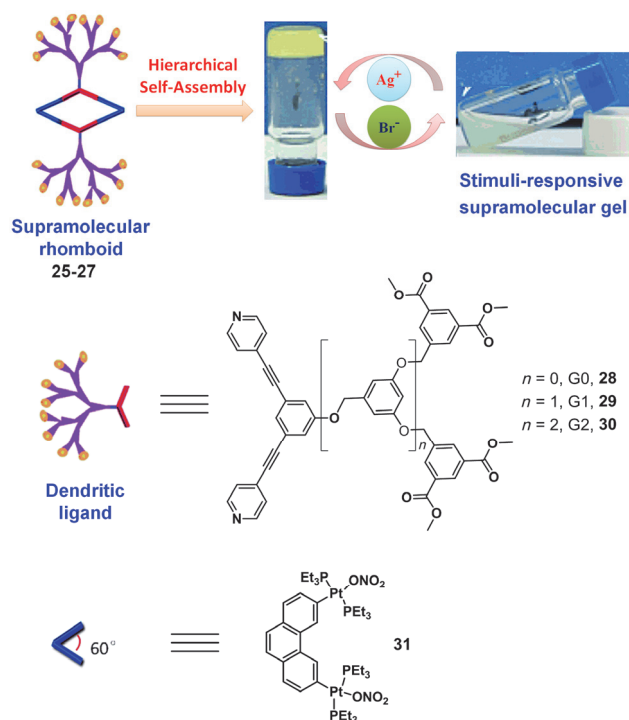


图 14 大环金属配合物 **25~27** 对溴离子响应示意图

Figure 14 Schematic representation of bromide anion-responsive of discrete rhomboidal metallacyclic **25~27** gels

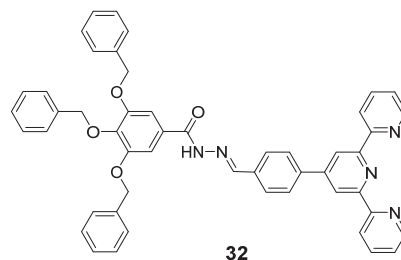


图 15 核心修饰有三联吡啶官能团 AB_3 型聚芳醚型树状分子 **32**

Figure 15 The chemical structure of terpyridine attached AB_3 type poly(aryl ether) dendron **32**

对于其特异性检测机理, 作者推测如下: 树状分子 **32** 在溶液态时荧光较弱, 而成胶后表现出聚集诱导发光 (AIE) 效应, 荧光显著增强; 在上述凝胶体系中添加 Cu^{2+} , 其与三联吡啶配位形成金属凝胶, 由于 Cu^{2+} 的淬灭效应导致凝胶体系荧光被淬灭; 当在该金属凝胶中添加 CN^- 后, Cu^{2+} 和 CN^- 的强络合作用导致 Cu^{2+} 与三联吡啶解离, 凝胶重新形成, 荧光强度恢复.

2.3.2 阳离子响应型树状分子凝胶

重金属难以降解, 会在生物体内富集, 即使极其微量也可能产生严重后果. 重金属可通过食物链富集到人体, 会引发多种疾病, 对人类健康造成严重损害. 重金属检测在环境、农产品中残留监测中非常重要^[50]. 在树状分子凝胶因子中引入合适的响应基元, 通过响应基元与重金属离子特异性结合, 诱导凝胶宏观性能变化, 进

而实现对重金属离子的识别。

2014 年, Prasad 等^[39]制备的核心修饰有二茂铁官能团 AB₃ 型聚芳醚型树状分子凝胶 **12** 和 **13** 可以有效检测 Pb²⁺。当将 Pb²⁺ 加入到凝胶体系中后, 随着 Pb²⁺ 扩散, 凝胶逐渐被破坏最后转变成了褐色溶液, 微观上凝胶的细长纤维转变成零散分布的棒状聚集体, 而在形成的溶液中加入 OAc⁻ 后, 溶液又可以形成稳定凝胶, 同时伴随着细长纤维结构重新出现(图 16)。事实上, 加入其它金属离子如 Zn²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ 并不会导致凝胶相态结构转变, 因此其可以特异性识别 Pb²⁺。其识别机理可能是 Pb²⁺ 和酰胺键上 N 以及 O 发生配位螯合, 导致凝胶因子之间组装驱动力被破坏, 宏观上表现出了凝胶态和溶液态的转变。

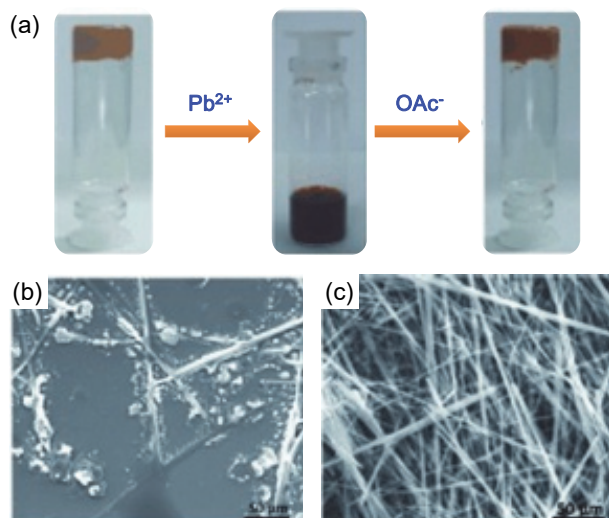


图 16 (a)添加 Pb²⁺后, 树状分子凝胶 **12** (CH₃CN/THF, 4 mg•mL⁻¹) 凝胶态和溶液转变图以及添加 OAc⁻后凝胶重新恢复的照片; (b)溶液态和(c)凝胶态时的 SEM 图

Figure 16 (a) The photographs of the gel-to-solution phase transition of the dendritic gel **12** (4 mg•mL⁻¹) in CH₃CN/THF triggered by addition of Pb²⁺ ion and the recovery of the gel phase after further addition of OAc⁻; the corresponding SEM images for (b) solution and (c) gel state

随后, 该小组^[51]又通过酰胺键将吡啶官能团引入到 AB₃ 型聚芳醚型树状分子核心, 该树状分子 **33** 和 **34**(图 17)在常见的有机溶剂具有良好的溶解性, 而在该溶液中引入 Ag⁺后, 溶液迅速转变成凝胶, 实现了溶液态和凝胶态转变, 其中配位键和氢键协同作用促进了树状分子金属凝胶形成, 形成的金属凝胶可以作为模板原位制备银纳米粒子。

2.4 触变响应型树状分子凝胶

超分子凝胶触变响应指的是超分子凝胶在剪切应力的作用下被破坏变成溶胶, 静置一段时间后, 溶胶自发的回复形成凝胶的过程。具有触变响应特性的超分子凝胶, 由于其快速的自修复特性, 有望被应用于自修复材料领域^[52]。到目前为止, 具有触变响应性能树状分子凝胶报道的例子还很少。

2008 年, Percec 等^[53]报道了一类核心为酰胺键, 两

端为 Percec 型树状分子片段的“哑铃型”树状分子 **35**~**40**(图 18)。这类树状分子能够在多种非极性溶剂中形成凝胶, 其中 3,4-取代的树状分子凝胶因子表现出了最佳成胶性能, 其形成的凝胶具有触变响应性能。

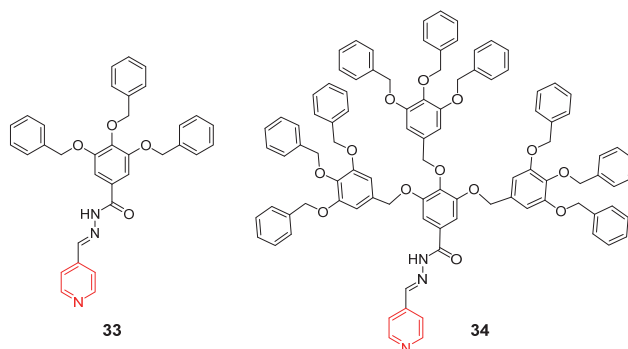


图 17 核心吡啶修饰的 AB₃ 型聚芳醚型树状分子 **33** 和 **34**
Figure 17 The chemical structures of pyridine cored poly(aryl ether) dendrons **33** and **34**

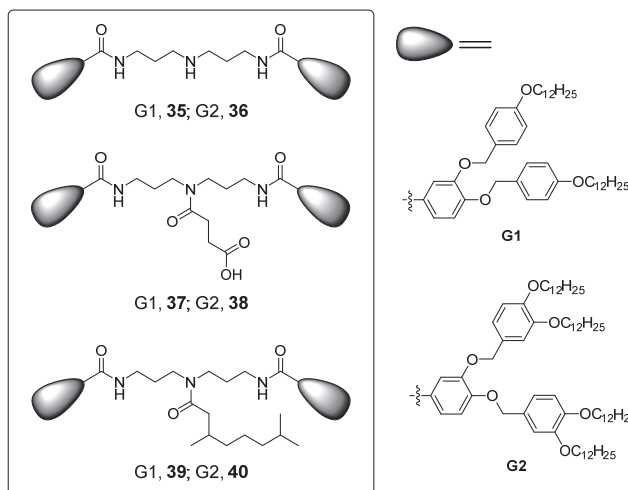


图 18 “哑铃型”聚芳醚型树状分子凝胶因子 **35**~**40** 的化学结构式
Figure 18 The molecular structures of the 3,4-disubstituted twin-dendritic organogelators

2014 年, Fan 等^[54-55]研究发现外围间苯二甲酸二甲酯功能化的聚芳醚型树状分子凝胶同样具有触变响应性能。该类树状分子 **41** 和 **42**(图 19a)在诸多的极性溶剂和非极性溶剂中均可以形成稳定的凝胶, 其临界凝胶因子浓度可达 2.2 mg/mL。芳香环之间的 π - π 堆积作用、分子间的 C-H/ π 和非典型氢键弱相互作用力是其成胶的主要驱动力。**42**/1,2-二氯乙烷凝胶在用力振荡后, 凝胶转变成黏流体, 而静置一段时间后凝胶能够自行恢复(图 19b)。随后流变力学实验也对其触变性能进行表征(图 19c, 19d)。此外, 该类凝胶的触变响应能够循环进行多次而凝胶没有明显变化。

2.5 多重响应型树状分子凝胶

相对于单一刺激(热刺激除外)响应的树状分子凝胶体系, 能够对多重外界刺激(通常两种或者两种以上)产生智能响应的树状凝胶体系具有更加诱人的前景^[56]。

但是到目前为止, 多重响应型树状分子凝胶体系的报道还很少, 具有较大的挑战性.

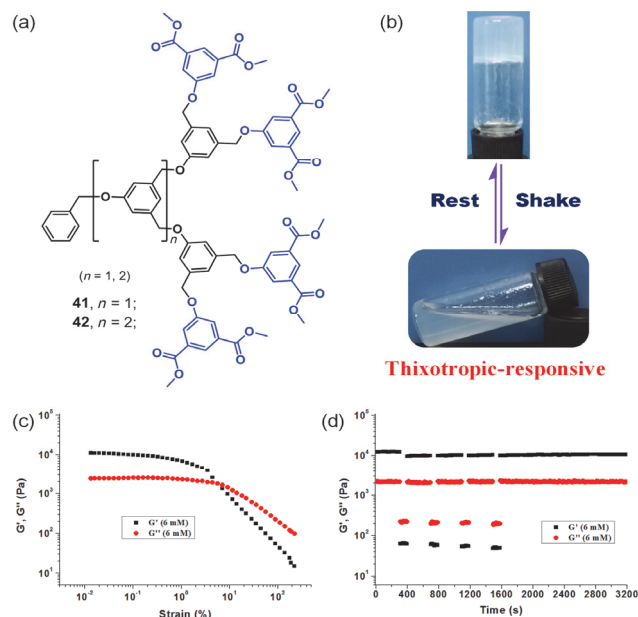


图 19 (a) 外围间苯二甲酸二甲酯功能化聚芳醚型树状分子凝胶因子 41 和 42 的分子结构式; (b) 凝胶 42 (1,2-二氯乙烷, 6 mmol·L⁻¹) 的触变响应示意图; (c, d) 凝胶 42 的流变力学性能表征(1,2-二氯乙烷, 15 °C, 6 mmol·L⁻¹): (c) 应变扫描, (d) 时间扫描

Figure 19 (a) Molecular structures of peripherally DMIP-functionalized poly(benzyl ether) dendrons 41 and 42; (b) reversible sol-gel phase transition of the gels of 42 in 1,2-dichloroethane gel (6 mmol·L⁻¹) triggered by external mechanical stress; rheological data of 42 gel from 1,2-dichloroethane (15 °C, 6 mmol·L⁻¹): (c) strain amplitude sweeps, and (d) time sweep measurement

2012 年, Fan 等^[57]将偶氮官能团引入到聚芳醚型树状分子枝上发展首例能够对光、温度、超声和机械力等多重刺激产生智能响应的树状分子凝胶体系. 该树状分子 43 表现出了优异的成胶效果, 且其临界凝胶因子浓度可达 0.05% (w), 是一类 “supergelator”. 树状分子芳环之间的多重 π - π 相互作用是其成胶的主要驱动力之一. 这类树状分子凝胶除固有的热响应性能以外, 还能够对超声、光以及触变等多重物理刺激产生智能响应, 伴随着宏观上凝胶-溶胶的相互转变(图 20). 超声刺激不仅能够有效促进凝胶由溶液态向凝胶态转变, 同时促使组装体由球形聚集体转变为由细长纤维交联形成的三维网络状微观结构. 在紫外光(365 nm)和可见光(460 nm)的交替照射下, 由于偶氮苯官能团的顺反异构化导致了凝胶态和溶液态的可逆智能转变. 此外, 这类树状分子凝胶还具有优异的触变响应性能.

2013 年, Fan 等^[58]通过在 Fréchet's AB₂ 型树状分子的核心修饰有叔丁氧羰基(Boc-)保护的二苯基乙二胺官能团, 从而成功构建了一类新型的树状分子有机凝胶因子 44 (图 21a), 其能够在多种芳香溶剂以及极性溶剂中形成稳定的凝胶, 其中氢键以及 π - π 堆积作用是其成胶的主要驱动力. 该类凝胶能够对多种外界刺激(如热、离

子以及机械力)产生智能响应(图 21b), 当在凝胶体系中加入 F⁻后, 由于 F⁻和酰胺键的作用, 导致树状分子自组装的驱动力被破坏, 凝胶逐渐变成溶液, 除 F⁻外, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻和 CN⁻刺激同样能诱导该类树状分子凝胶态和溶液态转变. 此外, 该类树状分子凝胶同样具有优异的触变响应性能.

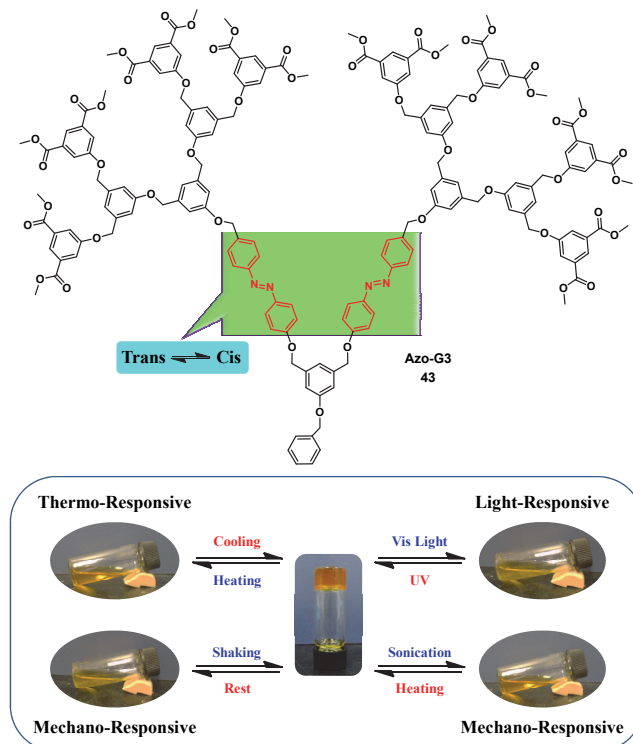


图 20 枝上修饰有偶氮苯官能团的聚芳醚型树状分子凝胶因子 43 的化学结构式及其多重外界刺激(如光、热、超声和应力)响应性能

Figure 20 The molecular structure of azo-functionalized poly(aryl ether) dendritic gelator 43 and reversible sol-gel phase transition of dendritic gelator 43, tuned by multiple stimuli (light, temperature, sonication, and shear stress)

2014 年, Fan 等^[59]通过在聚芳醚型树状分子的核心引入吡啶官能团, 并与 Ag⁺配位后构筑了一类树状分子金属配合物 45 和 46 (图 22). 相比于树状分子配体, 金属配合物 45 和 46 成胶溶剂的种类明显增加而临界成胶浓度却显著降低. 其中银离子和吡啶官能团之间的配位键、疏溶剂效应以及芳香环之间的多重 π - π 相互作用是树状分子金属配合物成胶的主要驱动力. 该树状分子金属凝胶能够对阴离子(例如 Cl⁻, Br⁻, I⁻等)产生快速响应. 除了阴离子以外, 该树状分子金属凝胶还能够对吡啶、1,10-菲啰啉和氨水等中性化学试剂产生智能响应, 该凝胶除了能够对卤素阴离子和中性化学试剂产生智能响应外, 还具有优异的触变响应性能. 另外, 该类树状分子凝胶可以作为模板, 在自然光或者紫外光的照射下原位还原制备并稳定银纳米粒子, 而无需使用有毒的还原试剂和稳定试剂, 制备的银纳米粒子均匀地分布在凝胶纤维的表面, 该有机-无机杂化材料有望被应用于催化.

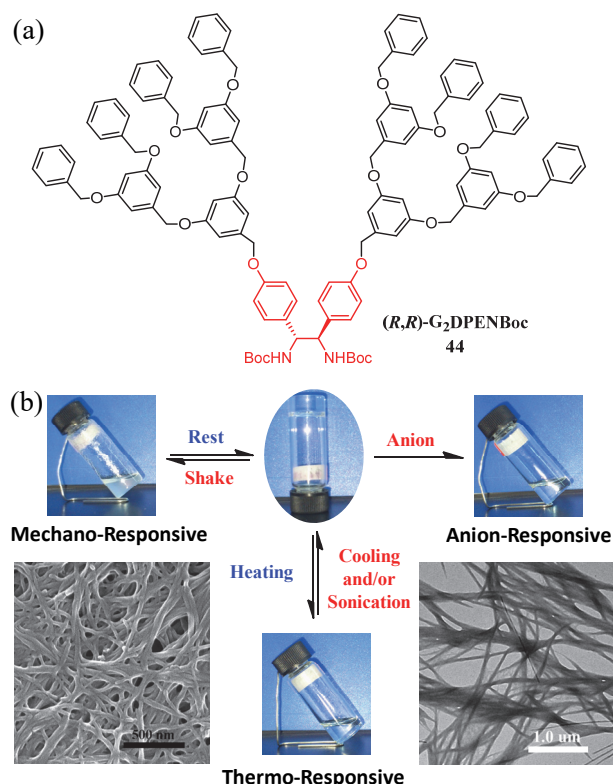


图 21 (a) 树状分子凝胶因子 44 的化学结构式; (b) 树状分子凝胶的多重外界刺激(如阴离子、热和触变)响应性能示意图

Figure 21 (a) The molecular structure of poly(aryl ether) dendritic gelator 44. (b) Reversible sol-gel phase transition of dendritic gelator 44, tuned by multiple stimuli (temperature, anions, and shear stress)

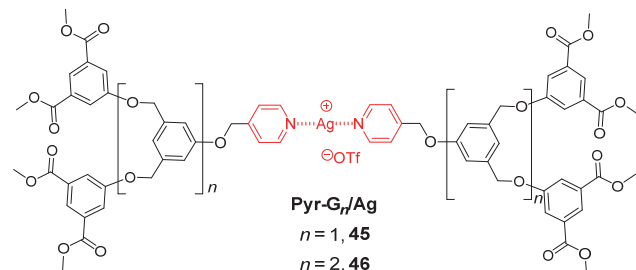


图 22 树状分子金属凝胶因子 45 和 46 的分子结构式

Figure 22 The molecular structures of poly(aryl ether) dendritic metal-gelators 45 and 46

2015 年, Fan 等^[60]设计合成了核心修饰有 2-(2'-羟基苯基)苯并噁唑(HPB)官能团的聚芳醚型树状分子凝胶因子 47(图 23a), 其在丙酮、乙腈和 1,2-二氯乙烷等极性溶剂中以及在甲苯、四氯化碳等非极性溶剂中都能形成稳定的凝胶。树状分子芳香环之间的多重 π - π 相互作用力是成胶的主要驱动力之一。在该凝胶上面滴加含 F^- 溶液后, 由于 F^- 可以使凝胶因子中羟基去质子化, 从而使凝胶结构破坏; 在树状分子凝胶体系中加入 Zn^{2+} 后, 凝胶缓慢地转变为溶液, 并伴随着白色沉淀的生成, 当往体系中加入乙二胺四乙酸(EDTA)时其又可以恢复至凝胶态, 可能的原因是 Zn^{2+} 与树状分子的 HPB 发生了配位作用, 破坏了其部分成胶驱动力, 宏观上表现出凝胶的破坏; 同时, 该凝胶体系对 pH 也具有响应性, 加入

NaOH 溶液后, 白色凝胶变成淡黄色溶液并析出沉淀, 加入盐酸溶液并加热冷却后, 稳定的白色凝胶重新形成, 其原因为树状分子凝胶因子 47 中的酚羟基与 OH^- 发生反应破坏了树状分子之间的相互作用力; 这类树状分子凝胶除了对 F^- 、 Zn^{2+} 和 pH 等化学试剂产生智能响应外, 还会对物理刺激如超声和机械力产生智能响应(图 23b), 是一类典型的具有多重刺激响应性能的软物质材料。

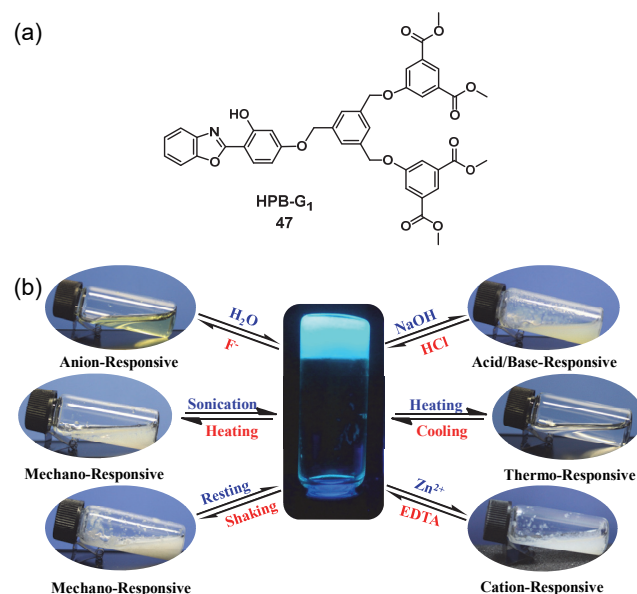


图 23 (a) 核心修饰有 2-(2'-羟基苯基)苯并噁唑官能团的聚芳醚型树状分子凝胶因子 47 的化学结构式; (b) 树状分子凝胶在多重化学刺激(如氟离子、锌离子和 pH)和物理刺激(如热、超声和触变)作用下的凝胶态和溶液态照片

Figure 23 (a) The molecular structure of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzoxazole cored poly(aryl ether) dendritic gelator 47. (b) Reversible sol-gel phase transition of dendritic gelator 47 tuned by multiple chemical stimulus (e.g. fluorine ion, zinc ions and pH value) and physical stimulus (e.g. temperature, sonication, and shear stress)

最近, Liu 等通过在聚芳醚型树状分子的核心引入偶氮苯^[61]和吡啶^[62]官能团构筑了一系列能够对多重外界物理刺激(如热、超声和触变)产生智能响应的多响应性树状分子凝胶体系 48 和 49(图 24)。此外, 这类树状分子凝胶对重金属离子(如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 等)以及有机污染物分子(如罗丹明 B)具有优异的吸附效果, 树状分子凝胶 48 对罗丹明 B 吸附率高达 97%。

3 展望

刺激响应型超分子凝胶作为一类智能软物质材料, 在离子识别材料、自修复材料、生物材料和药物缓释等领域展现出了非常好的应用前景, 近年来受到了人们的广泛关注。树状分子作为一类具有高度支化结构的大分子, 其丰富的多层次支化几何结构有利于修饰不同功能基团, 从而确保各功能基团彼此独立作用而不互相干扰, 这种特性使其在构筑多重环境刺激响应型凝胶材料方面具有独特优势。基于此, 本文着重综述了近年来环

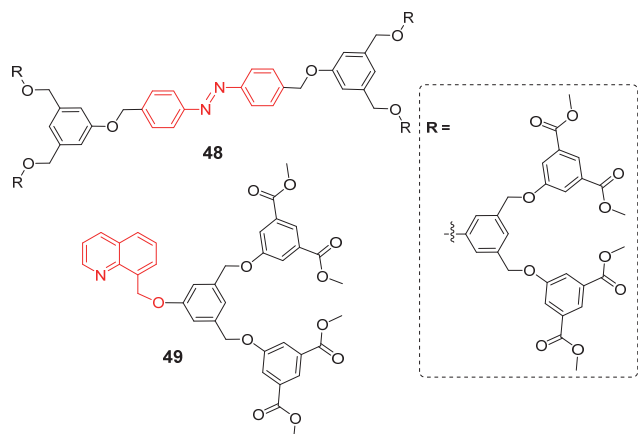


图 24 核心修饰有偶氮苯和喹啉官能团的聚芳醚型树状分子凝胶因子 48 和 49 的分子结构式

Figure 24 Molecular structures of azobenzene- and quinoline-cores poly(aryl ether) dendritic gels 48 and 49

境敏感型树状分子凝胶材料的最新进展, 重点介绍了光响应型、氧化还原响应型、离子响应型、触变响应型和多响应型树状分子凝胶材料的分子设计、凝胶性能、智能响应性能和响应机理。

事实上, 经过科学家们的巨大努力, 智能响应树状分子凝胶已经在过去的十几年里取得一定的进展, 一大批优秀的智能响应树状分子凝胶体系被报道出来, 但是该领域还存在着很大的不足, 尚处于起始阶段, 基础理论研究和深入应用拓展都有许多急需解决的问题: (1) 理性设计合成胶性能优异且具有特定响应性能的超分子凝胶因子仍然存在巨大挑战, 如何平衡响应功能基团和凝胶因子之间的关系, 以及深入研究凝胶组装的机理和过程; (2) 刺激响应型树状分子凝胶是兼具液体、固体性质的智能软物质材料, 在高新技术领域有广阔的应用前景。它对环境的变化做出特定响应, 因此其在信号传感器、分子开关、药物控制释放和超分子器件制备等方面具有重要潜在应用价值。但是到目前为止, 智能树状分子凝胶材料在实际应用中还鲜有报道, 仍然存在体系简单、稳定性差、信号灵敏性低和制备成本高等缺点, 大大限制了其在实际中的应用。因此, 在今后的工作中, 重点仍然是发展新型、成胶性能优异的树状分子凝胶因子, 改进智能型凝胶的灵敏性, 提高凝胶体系的化学和物理稳定性, 进一步探索它们的实际应用价值。

作者简介



刘志雄, 理学博士, 山西大同大学副教授, CSCP 海洋污染防治技术专业委员会委员, 2014 年于中国科学院化学研究

所获得理学博士学位, 2015~2019 年在中国科学院宁波材料技术与工程研究所从事博士后研究, 2019 年初调动至山西大同大学化学与化工学院工作至今, 主要研究方向包括: (1) 高分子智能凝胶材料; (2) 表界面功能材料。主持了国家自然科学基金青年基金, 中国博士后科学基金特别资助、中国博士后科学基金面上资助, 宁波市“科技创新 2025”重大专项等科研攻关项目 10 余项, 在 *Chem*, *Biomacromolecules*, *Chem. Mater.*, 和 *Chem. Eng. J.* 等国际著名专业杂志发表研究论文 30 余篇, 授权国家发明专利 6 项。



初庆凯, 山西大同大学在读硕士研究生, 主要研究方向: 功能化凝胶材料在金属离子检测、吸附领域中的应用研究。



冯宇, 博士, 常州大学材料科学与工程学院教授。中国科学院青年创新促进会会员、优秀会员。2010 年于中国科学院化学研究所获得理学博士学位, 同年留所工作, 任助理研究员、副研究员, 2016 年 10 月至 2018 年 1 月期间在日本北陆先端科学技术大学院大学开展访问研究。2022 年初调动至常州大学材料科学与工程学院工作至今。主要研究方向包括: (1) 功能超分子凝胶; (2) 手性功能分子的设计合成、组装及圆偏振发光性能研究; (3) 不对称催化。截至目前, 以项目负责人身份主持国家自然科学基金、中国科学院和中国科学院化学研究所等科研和人才项目 10 余项。在 *Chem. Soc. Rev.*, *Acc. Chem. Res.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 等期刊上发表 SCI 论文 50 余篇。

References

- [1] *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Eds.: Weiss, R. G.; Terech, P., Springer, Amsterdam, 2006.
- [2] *Functional Molecular Gels*, Eds.: Escuder, B.; Miravet, J. F., The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [3] Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem. Rev.* 1997, 97, 3133.
- [4] Piepenbrock, M. O. M.; Lloyd, G. O.; Clarke, N.; Steed, J. W. *Chem. Rev.* 2010, 110, 1960.
- [5] Liu, M. H.; Ouyang, G. H.; Niu, D.; Sang, Y. T. *Org. Chem. Front.* 2018, 5, 2885.
- [6] Chen, X.; Liu, K.; Fang, Y. *Prog. Chem.* 2020, 32, 861 (in Chinese). (陈香李, 刘凯强, 房喻, 化学进展, 2020, 32, 861.)
- [7] Zhao, Q.; Li, S.; Liu, Y. *Prog. Chem.* 2018, 30, 673 (in Chinese). (赵倩, 李盛华, 刘育, 化学进展, 2018, 30, 673.)
- [8] Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A. *Chem. Rev.* 2014, 114, 1973.
- [9] Jin, Q.; Li, J.; Li, X.; Zhang, L.; Fang, S.; Liu, M. *Prog. Chem.* 2014, 26, 919 (in Chinese). (靳清贤, 李晶, 李孝刚, 张莉, 方少

- 明, 刘鸣华, 化学进展, **2014**, 26, 919.)
- [10] Fan, W.; Chen, L.; Yang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 578 (in Chinese). (范文佳, 陈丽君, 杨海波, 有机化学, **2015**, 35, 578.)
- [11] Yang, H.; Zhang, Y.; Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Song, J.; Zhang, B.; Feng, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 1991 (in Chinese). (杨贺玮, 张宇哲, 李艳杰, 王京翔, 李小萌, 宋健, 张宝, 冯亚青, 有机化学, **2017**, 37, 1991.)
- [12] Wang, J.; Li, A.; Li, Z. *Prog. Chem.* **2022**, 34, 487 (in Chinese). (王金凤, 李爱森, 李振, 化学进展, **2022**, 34, 487.)
- [13] Li, Z.; Ji, X. F.; Xie, H. L.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2100021.
- [14] Zhang, K.; Gao, G.; Li, Y.; Song, Y.; Wen, Y.; Zhang, X. *Prog. Chem.* **2021**, 33, 1887 (in Chinese). (张开宇, 高国伟, 李延生, 宋钰, 温永强, 张学记, 化学进展, **2021**, 33, 1887.)
- [15] Yang, X. Y.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 38.
- [16] Taylor, D. L.; Panhuis, M. I. H. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9060.
- [17] Lu, T.-T.; Liu, J.; Li, H.; Wei, T.-B.; Zhang, Y.-M.; Lin, Q. *Prog. Chem.* **2016**, 28, 1541 (in Chinese). (逯桃桃, 刘娟, 李辉, 魏太保, 张有明, 林奇, 化学进展, **2016**, 28, 1541.)
- [18] Panja, S.; Adams, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 5165.
- [19] Cai, Z.; Zhang, B.; Jiang, L.; Li, Y.; Xu, G.; Ma, J. *Prog. Chem.* **2019**, 31, 1653 (in Chinese). (蔡紫焯, 张斌, 姜丽阳, 李允译, 许国贺, 马晶华, 化学进展, **2019**, 31, 1653.)
- [20] *Dendrimers: Towards Catalytic, Material and Biomedical Uses*, Eds.: Caminade, A.-M.; Turrin, C.-O.; Laurent, R.; Ouali, A.; Delavaux-Nicot, B., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [21] Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. *Dendrimer Chemistry: Concepts, Synthesis, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [22] Smith, D. K. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2773.
- [23] Feng, Y.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1724.
- [24] Kaga, S.; Arslan, M.; Sanyal, R.; Sanyal, A. *Molecules* **2016**, 21, 497.
- [25] Feng, Y.; Liu, Z. X.; Chen, H.; Fan, Q. H. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 8736.
- [26] Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Saunders, M. J.; Russo, P. S.; Gupta, V. K.; Yao, Z. Q.; Miller, J. E.; Bouillion, K. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 752.
- [27] Jang, W. D.; Jiang, D. L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3232.
- [28] Pianowski, Z. L. *Molecular Photoswitches-Chemistry, Properties, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2022**.
- [29] Ji, Y.; Kuang, G. C.; Jia, X. R.; Chen, E. Q.; Wang, B. B.; Li, W. S.; Wei, Y.; Lei, J. *Chem. Commun.* **2007**, 4233.
- [30] Kim, J. H.; Seo, M.; Kim, Y. J.; Kim, S. Y. *Langmuir* **2009**, 25, 1761.
- [31] Xie, F.; Ouyang, G. H.; Qin, L.; Liu, M. H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 18208.
- [32] Chen, Q.; Feng, Y.; Zhang, D. Q.; Zhang, G. X.; Fan, Q. H.; Sun, S. N.; Zhu, D. B. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 36.
- [33] Sako, Y.; Takaguchi, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 3843.
- [34] Kuang, G. C.; Ji, Y.; Jia, X. R.; Li, Y.; Chen, E. Q.; Zhang, Z. X.; Wei, Y. *Tetrahedron* **2009**, 65, 3496.
- [35] Sui, X.; Feng, X.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 1658.
- [36] Fukino, T.; Yamagishi, H.; Aida, T. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1603888.
- [37] Yang, X. Y.; Zhang, G. X.; Li, L. Q.; Zhang, D. Q.; Chi, L. F.; Zhu, D. B. *Small* **2012**, 8, 578.
- [38] Liu, Y. C.; Lei, W. W.; Chen, T.; Jin, L. Y.; Sun, G. Y.; Yin, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 15235.
- [39] Lakshmi, N. V.; Mandal, D.; Ghosh, S.; Prasad, E. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9002.
- [40] Busschaert, N.; Caltagirone, C.; Van Rossom, W.; Gale, P. A. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8038.
- [41] Kim, H.-J.; Lee, J.-H.; Lee, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5810.
- [42] Teng, M. J.; Kuang, G. C.; Jia, X. R.; Gao, M.; Li, Y.; Wei, Y. J. *Mater. Chem.* **2009**, 19, 5648.
- [43] Xu, D. F.; Liu, X. L.; Lu, R.; Xue, P. C.; Zhang, X. F.; Zhou, H. P.; Jia, J. H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1523.
- [44] Rajamalli, P.; Prasad, E. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3714.
- [45] Rajamalli, P.; Prasad, E. *Soft Matter* **2012**, 8, 8896.
- [46] Rajamalli, P.; Prasad, E. *Langmuir* **2013**, 29, 1609.
- [47] Liu, Z. X.; Sun, Y. H.; Feng, Y.; Chen, H.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2269.
- [48] Zhao, G. Z.; Chen, L. J.; Wang, W.; Zhang, J.; Yang, G.; Wang, D. X.; Yu, Y. H.; Yang, H. B. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10094.
- [49] Sebastian, A.; Prasad, E. *Langmuir* **2020**, 36, 10537.
- [50] Liu, Y.; Deng, Y.; Dong, H. M.; Liu, K. K.; He, N. Y. *Sci. China Chem.* **2017**, 60, 329.
- [51] Rajamalli, P.; Malakar, P.; Atta, S.; Prasad, E. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11023.
- [52] Yu, X. D.; Chen, L. M.; Zhang, M. M.; Yi, T. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5346.
- [53] Percec, V.; Peterca, M.; Yurchenko, M. E.; Rudick, J. G.; Heiney, P. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 909.
- [54] Feng, Y.; Liu, Z. T.; Liu, J.; He, Y. M.; Zheng, Q. Y.; Fan, Q. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7950.
- [55] Feng, Y.; Liu, Z.-X.; Chen, H.; Yan, Z.-C.; He, Y.-M.; Liu, C.-Y.; Fan, Q.-H. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7069.
- [56] Sun, Z.; Huang, Q.; He, T.; Li, Z.; Zhang, Y.; Yi, L. *ChemPhysChem* **2014**, 15, 2421.
- [57] Liu, Z. X.; Feng, Y.; Yan, Z. C.; He, Y. M.; Liu, C. Y.; Fan, Q. H. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3751.
- [58] Liu, J.; Feng, Y.; Liu, Z. X.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 572.
- [59] Liu, Z. X.; Feng, Y.; Zhao, Z. Y.; Yan, Z. C.; He, Y. M.; Luo, X. J.; Liu, C. Y.; Fan, Q. H. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 533.
- [60] Chen, H.; Feng, Y.; Deng, G. J.; Liu, Z. X.; He, Y. M.; Fan, Q. H. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 11018.
- [61] Liu, Z.; Hao, X.; Fang, W.; Feng, Y. *Chemistry (Huaxue Tongbao)* **2022**, 85, 78 (in Chinese). (刘志雄, 郝晓宇, 房微魏, 冯宇, 化学通报, **2022**, 85, 78.)
- [62] Hao, X. Y.; Liu, Z. X.; Qin, J.; Jin, X. Y.; Liu, L. Z.; Zhai, H.; Yang, W. F.; Yan, Z. C.; Feng, Y. *Chem. Asian J.* **2022**, 17, e202101135.

(Cheng, B.)