

可用于溢油处理的相选择性有机胶凝剂*

李俊同^{1,2} 霍延平^{1,2**} 刘梦娟^{1,2} 曾华强^{3**}

(1. 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006; 2. 广东省科研及生化检测用试剂工程技术研究中心 广州 510006; 3. 新加坡生物工程与纳米技术研究院 新加坡 138669)

摘要 近年来,相选择性有机胶凝剂(PSOGs)因具有易合成、成本低和简便安全等优良特性而作为应用于油水分离的新型材料并已获得广泛关注。PSOGs能够在油水双相溶剂中通过非共价键的弱相互作用选择性地捕获有机液相,自组装形成3D网络结构,进而束缚有机液相的流动并形成可漂浮在水面上的凝胶。这使得油水双相可通过简单的过滤方式得以分离,从而消除泄漏石油所带来的污染,因而有可能给溢油处理带来突破性的进展。基于PSOGs的有机凝胶在应用方面也极富挑战性,其中如何实现高效且对不同油类具有宽范围选择性的胶凝剂是设计合成PSOGs的关键问题,也是其能够处理实际溢油情况的前提要求。本文综述了一些常见的PSOGs在油水双相体系中的自组装策略和应用案例,并展望了该领域的发展趋势。

关键词 相选择性有机胶凝剂 油水分离 非共价键 自组装 凝胶

中图分类号: O631; O641.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2017)06-0617-11

Phase-Selective Organogelators for Oil Spill Treatment*

Juntong Li^{1,2}, Yanping Huo^{1,2**}, Mengjuan Liu^{1,2}, Huaqiang Zeng^{3**}

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Engineering Technology Research Center for Chemical and Biochemical Reagent, Guangzhou 510006, China; 3. Institute of Bioengineering and Nanotechnology, Singapore 138669, Singapore)

Abstract In recent years, phase-selective organogelators (PSOGs) have attracted great attention as a new type of oil-scavenging materials for oil-water separation, because of their excellent properties, such as easy synthesis, low cost, and aqua-safety. These PSOGs could self-assemble via non-covalent forces into 3D fibrous networks, able to selectively capture and gel organic oil phase from an oil-water biphasic mixture. The formed gel floats on the water, allowing an easy separation from water through a simple filtration, thereby greatly eliminating potential environmental pollutions caused by spilled oil. As such, PSOGs might offer a promising solution to oil spill treatment. Despite of their great potential in oil spill treatment, PSOGs with desired properties are very difficult to develop. How to achieve efficient gelation of oils of widely ranging viscosities is one of the most important problems facing the development of PSOGs, which is also a prerequisite for their application in cleaning up actual oil spills. This review mainly summarizes the self-assembly strategies and applications of some selected PSOGs in an oil-water biphasic system, and presents the future developments of the field.

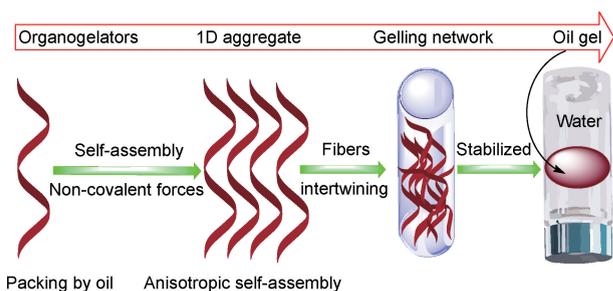
Keywords phase-selective organogelators; oil-water separation; non-covalent forces; self-assembly; gel

收稿: 2017年3月1日, 收修改稿: 2017年4月21日, 网络出版: 2017年7月3日

* 国家自然科学基金项目(No. 61671162, 21372051)和广东省科技计划项目(No. 2016A010103031)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61671162, 21372051) and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (No. 2016A010103031).

** Corresponding author e-mail: hqzeng@ibn.a-star.edu.sg (Huaqiang Zeng); organicteacherhuo@126.com (Yanping Huo)



Contents

- 1 Introduction
- 2 Amino acid-based PSOGs
- 3 Sugar-based PSOGs
- 4 Acid and alkali PSOGs
- 5 Other types of PSOGs
- 6 Conclusion

1 引言

高频突发性溢油事故导致每年泄露的石油及其制品高达1500万吨^[1],目前国际上通用的包括围油栏、收油机^[2]、吸附剂^[3]、燃烧法^[4~6]、消油剂^[7,8]、凝油剂^[9]及微生物降解^[10]在内的溢油控制技术各有优缺点,共同的缺点是对于不同种类原油的效果差别大且在溢油量时尤其是对处理大面积溢油事故的作用十分有限^[11~13],再加上溢油对环境污染的广泛性和长期性,溢油事件应急处理技术目前已成为环境保护亟需解决的重大课题。于此,利用PSOGs来实现溢油处理的概念应时而生^[14]。凝胶是一种具有连续微观结构和固定的宏观外形尺寸类似于固体的物质^[15],一般可以分为化学凝胶和物理凝胶。利用PSOGs处理油水分离的油凝胶属于物理凝胶。不同于化学凝胶,物理凝胶网络的非共价键结合特性使其形成与破坏具有可逆性。因此,在受到光^[16]、电^[17]、热^[43]、超声^[18]和机械剪切^[19],乃至化学作用等刺激时^[20,21],有可能发生相态变化。

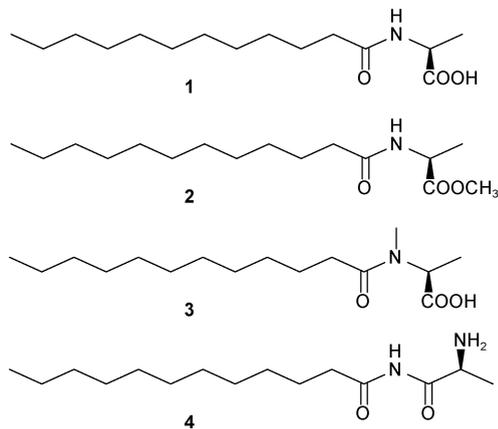
自2001年Bhattacharya和Krishnan-Ghosh首次报道利用PSOGs来实现油水混合物的有效分离以来^[22],人们在溢油处理的困惑之中看到了一丝曙光,并且为之做出了极大的努力,取得了可喜的进展。在油类物质或有机溶剂中,PSOGs通过氢键、范德华力、静电作用、偶极作用、 π - π 堆积作用和疏溶剂作用等非共价键相互作用自组装形成3D网络结构,进而通过界面张力及毛细作用固定溶剂,使其失去流动性,从而形成具有弹性、类似于固体的物理凝胶^[23~27]。事实上,油(有机)凝胶的形成是PSOGs

在油(有机)/水双相中的一种簇集-溶解的竞争过程,是PSOGs更倾向于油(有机)相并且各种非共价键的相互作用达到平衡时所处的状态。由于漂浮于水面呈凝胶状或块状的溢油具有一定强度、容易打捞和回收、本身安全、毒性小,相比于其他溢油处理技术,胶凝剂的使用将是未来溢油清污治理技术最重要的发展方向之一。

胶凝剂在溢油清污治理的使用中主要有溶液法^[28~30]和粉末法^[31,32]两种方法。溶液法一般是将胶凝剂溶解到良性载体溶剂液中,比如乙醇,再将溶有胶凝剂的乙醇溶液注射到油中将油固化。而大部分已报道的胶凝剂则需要使用毒性大或高温的热溶剂才能将胶凝剂溶解。粉末法不需要载体溶剂。目前报道的此类胶凝剂的缺点是固化时间长、无法及时打捞、对海上流动中的溢油无法处理^[32]。另外,由于原油成分的复杂多样性并且可能含有妨碍成胶的组物质^[33],从报道的数据来看,此类凝胶剂对重质油无法完全固化^[32]。对于设计合成凝胶剂分子的原料一般选取来源广泛的氨基酸衍生物、糖类衍生物、酸碱有机复合物、胆固醇衍生物等^[34]。本文按照胶凝剂分子结构的特点,分类介绍近几年来PSOGs在溢油处理方面应用的研究进展。

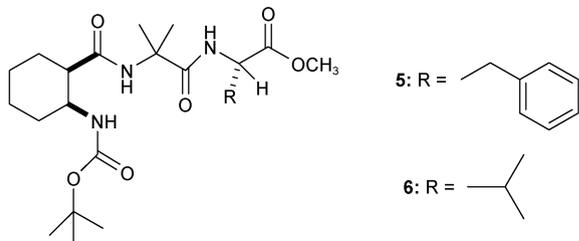
2 氨基酸类胶凝剂

由氨基酸类衍生物两性分子自组装形成的相选择性有机凝胶由于具有类似于胶原蛋白的纳米纤维结构、良好的生物相容性、分子可设计性强以及对外场刺激灵敏响应等特性被认为是一类非常有潜力的软物质胶凝材料^[35~41],在凝胶治理溢油清污领域具有广泛的应用前景。Bhattacharya和Krishnan-Ghosh^[22]于2001年设计合成了一系列基于氨基酸的PSOGs(**1~4**),开创了PSOGs处理油水分离的先河。据报道,胶凝剂**1**能够胶凝包括汽油在内的20



种燃料油和有机溶剂,然而胶凝剂 **2**、**3** 和 **4** 均不能胶凝任何油类物质和有机溶剂。因此, $-\text{CO}_2\text{H}$ 和仲酰胺 ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})$) 的氢键基团对于单体自身缔合为纤维是凝胶化的必要先决条件。

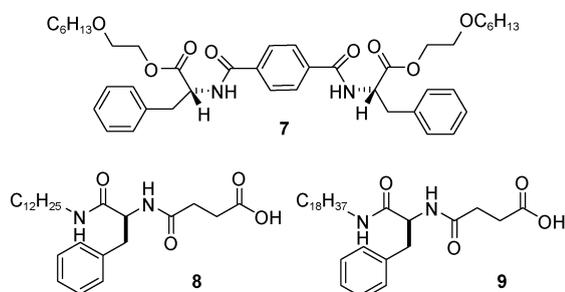
2014年, Das 等^[42]以基于 β -氨基酸为组装单元设计合成了缩氨酸化合物 **5** 和 **6**, 通过缩氨酸分子酰胺上的 H 和羰基上的 O 形成分子内氢键作用于有机溶剂形成凝胶。对于这两种胶凝剂, 胶凝剂 **5** 可以有效地胶凝包括燃料油(柴油、汽油、煤油等)在内的烃类有机溶剂, 然而胶凝剂 **6** 在相同的条件下却不能对上述有机溶剂起到胶凝作用。这表明胶凝剂 **5** 的苯环提供的 π - π 堆积在成胶过程中起到了关键的作用。胶凝剂 **5** 所形成的油凝胶都是热力学可逆的; 通过升温-冷却的过程, 可以实现溶液-凝胶的重复。据报道, 在使用溶剂法成胶的过程中, 甲醇作为载体溶剂被发现会破坏凝胶的形成, 这是因为甲醇可以破坏缩氨酸分子自组装所需要的分子内和分子间的氢键, 从而阻碍凝胶的形成。这说明并不是对胶凝剂溶解度好的载体溶剂就一定有利于油的成胶。



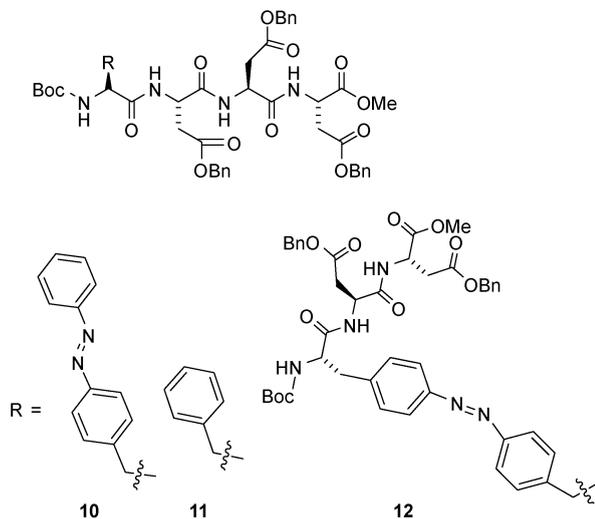
同年, Qu 及其同事^[43]利用苯丙氨酸来修饰 **1**, 4-苯二甲酰氯设计合成了胶凝剂 **7** 可以有效地胶凝芳香族有机溶剂, 特别是在二甲苯/水双相溶剂中表现出优越的胶凝二甲苯的能力, 但对于其是否能够在实际情况中应用仍然有待考察。

类似地, Feng 等^[44]以苯丙氨酸为主要原料, 设计合成了化合物 **8** 和 **9**, 两个苯丙氨酸衍生物分别拥有 12 和 18 个碳的烷基链。在对两个胶凝剂进行凝胶能力测试的时候发现, 拥有一 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 烷基链的胶凝剂 **9** 不仅凝胶效果要远胜于拥有一 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 烷基链的胶凝剂 **8**, 而且胶凝剂 **9** 所能胶凝的有机溶剂的种类也要大大超过胶凝剂 **8**, 探其原因是由于有机凝胶化能力取决于分子的疏水-亲水平衡, 即极性氢键与范德华力相互作用的平衡, 化合物 **9** 由于较长的烷基链长度而具有良好的亲水-亲油平衡, 这导致更好的有机凝胶化。胶凝剂 **9** 具有良好的热力学稳定性, 并且随着其浓度的增大稳定性得以增强。显然, 使用较高浓度的胶凝剂分子, 拥有更强的 3D 凝胶网络, 这表明在凝胶状态下的自组装是由分子

的强分子间相互作用力驱动的。油凝胶的热力学可逆性对于溢油处理来说是把双刃剑, 虽然油凝胶在温度高的时候会被破坏, 但这显然有利于成胶之后的油和胶凝剂的回收利用。

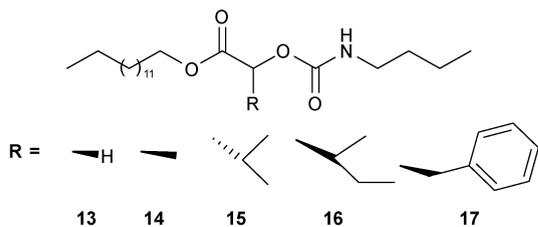


Díaz 及其合作者^[45]在 2015 年报道了一类基于氨基酸的四肽类胶凝剂 (**10** ~ **12**)。此类凝胶分子发色团的存在允许 PSOGs 以所必需的最小凝胶浓度 (MGC) 胶凝有机液相。显著地, 水的存在并不影响相应有机凝胶的热力学稳定性、机械力学和形态学性质。而且重要的是, PSOGs (**10** ~ **12**) 可以在室温下通过超声处理或通过将超声辅助的在油相中的浓缩胶凝剂溶液加入到相同的油和水的混合物中而触发胶凝作用。此外, PSOGs (**10** ~ **12**) 不受天然来源的水中存在的盐或杂质的影响。该方法可以放大处理, 更好地接近实际条件下的应用, 并且在简单的蒸馏过程后可以几乎定量回收低沸点油相(例如芳香族溶剂、汽油、柴油燃料等), 且胶凝剂可以重新使用。

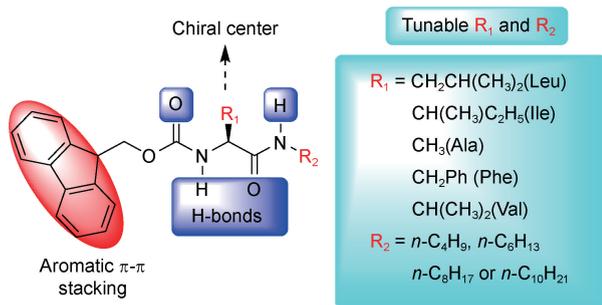


2016年, Zhou 和 Cai 等^[46]以十六烷基为侧链提供范德华力, 设计合成了一组基于谷氨酸、丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸和苯丙氨酸的胶凝剂 (**13** ~ **17**), 该组胶凝剂对各类润滑油均有一定的胶凝能力, 例如对液体石蜡的 MGC 范围为 0.5% ~ 1.5% (w/v)。值得一提的是这 5 种胶凝剂都可以以低于 0.5% (w/v) 的 MGC 胶凝包括甲 1-基-3-辛基咪唑鎓盐在内的 7 种有机离子溶液。其中以基于谷氨酸的

胶凝剂 **13** 的胶凝能力最强,这归结于相对于其他四种胶凝剂,**13** 具有最低的空间位阻。除了胶凝剂 **15** 的凝胶能力最弱,随着有机离子溶液的碳链长度从丁基增长到辛基,该组胶凝剂相应的凝胶能力也随之增强,MGC 由 1.8% (w/v) 下降到 0.6% (w/v)。胶凝剂 **17** 所形成的有机离子凝胶的机械强度和稳定性最好,这是因为胶凝剂 **17** 的苯环能够提供强的 π - π 堆积作用,从而促进了自组装过程的进行。温度和剪切力都会使得润滑油凝胶变为溶液状态,所以温度和剪切力都是检验凝胶机械强度和稳定性的重要标准。他们通过量热学和流变学测试证明了该组胶凝剂具有良好的机械强度和稳定性。另外,润滑油在凝胶状态时可以减少泄漏和蒸发,从而有利于润滑油的储存和使用。



最近,本课题组设计并开发了 20 种(图式 1)基于丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸和缬氨酸带有苄氧羰基(Fmoc)官能团的单肽小分子胶凝剂(**18**~**37**)(表 1)^[32]。整体分子骨架有三个特点:1)能通过羰基氧原子和酰胺氢原子形成分子间氢键以便形成氢键锁定的一维结构的两个肽键;2)芳香 Fmoc 功能团能通过 π - π 堆积作用来增强一维结构的稳定性;3)有助于克服在形成一维结构的过程中熵值减少所带来的对体系能量的不良影响。此外,通过系统性地改变具有疏水性质的 R_1 和 R_2 基团,相应的胶凝能力和溶解度可以得到进一步的优调。为了检验这三种分子结构特征对凝胶功能的影响,一共测试了 20 种不同的胶凝剂对 4 种不同原油(Grissik、Arab Light、Arab Heavy 和 Ratawi)的胶凝效果。通过加热冷却和小瓶倒置的方法,发现这 20 种凝胶分子都可以有效固化 4 种原油,相应的 MGC (% w/v 或 mg/100 μ L 油)分别为 0.29%~0.75% (w/v, Grissik), 0.32%~1.65% (w/v, Arab Light), 0.75%~3.10% (w/v, Arab Heavy) 和 0.62%~1.65% (w/v, Ratawi)。更重要的是,胶凝剂 **18** 和 **19** 在乙酸乙酯和乙醇体积比 3:2 混合溶液中的溶解度在室温下可以高达 200 mg/mL,从而第一次实现了在常温有水存在的情况下使用对环境友好的载体溶剂将 4 种不同种类的原油快速固化。另外,令人



图式 1 基于 Fmoc 基团的胶凝剂分子结构式^[32]

Scheme 1 Molecular structures of monopeptide-based organogelators carrying a Fmoc group^[32]

表 1 化合物分子结构式 **18**~**37**^[32]

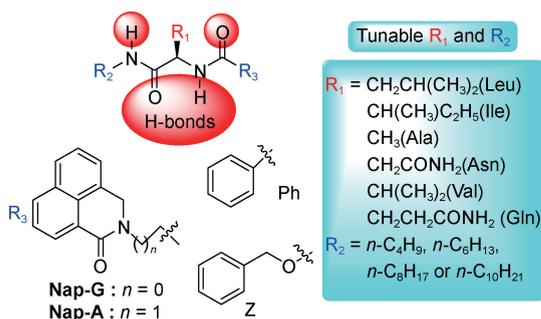
Table 1 Molecular structures of gelators **18**~**37**^[32]

| R_1 | R_2 | Compd. |
|--|--------------------------------|-----------|
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 18 |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 19 |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 20 |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 21 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 22 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 23 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 24 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 25 |
| CH_3 | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 26 |
| CH_3 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 27 |
| CH_3 | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 28 |
| CH_3 | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 29 |
| CH_2Ph | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 30 |
| CH_2Ph | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 31 |
| CH_2Ph | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 32 |
| CH_2Ph | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 33 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 34 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 35 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 36 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 37 |

欣喜的是,20 种胶凝剂中的两个可以在室温下以粉末形式凝结原油(Arab Light),这表明有从此类单肽小分子胶凝剂体系中寻找具有更强胶凝能力的粉末胶凝剂的可能。由于带有 Fmoc 官能团的单肽小分子胶凝剂的成本比较高,因此寻找可以置换 Fmoc 基团的低成本功能团(R_3)刻不容缓。

随后,我们课题组又报道了一系列类似的 PSOGs(**38**~**133**)(图式 2,表 2)。跟之前提出的带有 Fmoc 官能团的胶凝剂相比,这些胶凝剂具有相似的凝胶效果(图 1)和溶解度,但成本更加低廉^[47]。

在以往报道的利用 PSOGs 来处理溢油清污治理的过程中,溶剂法和粉末法的成胶方式往往不能完全满足实际应用的要求,这就促使我们去进一步

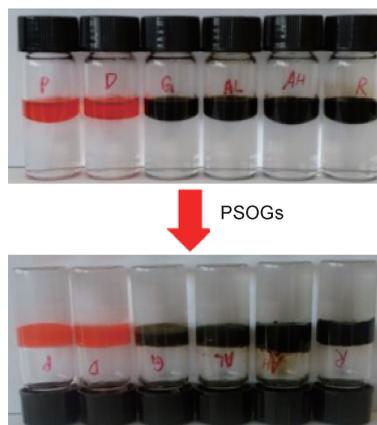
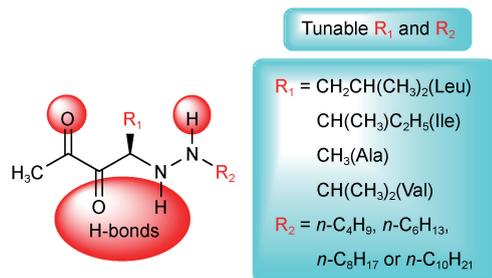
图式 2 基于 R_1 , R_2 , R_3 基团的胶凝剂分子结构式^[47]

Scheme 2 Molecular structures of gelators containing variable groups at the R_1 , R_2 and R_3 positions^[47]

表 2 化合物分子结构式 38 ~ 133^[47]Table 2 Molecular structures of gelators 38 ~ 133^[47]

| R_1 | R_2 | Compd. | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------|------------------|------------------|
| | | $R_3 =$ Ph | $R_3 =$ Z | $R_3 =$ Nap-G | $R_3 =$ Nap-A |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 38 | 62 | 86 | 110 |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 39 | 63 | 87 | 111 |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 40 | 64 | 88 | 112 |
| $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 41 | 65 | 89 | 113 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 42 | 66 | 90 | 114 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 43 | 67 | 91 | 115 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 44 | 68 | 92 | 116 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 45 | 69 | 93 | 117 |
| CH_3 | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 46 | 70 | 94 | 118 |
| CH_3 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 47 | 71 | 95 | 119 |
| CH_3 | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 48 | 72 | 96 | 120 |
| CH_3 | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 49 | 73 | 97 | 121 |
| CH_2CONH_2 | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 50 | 74 | 98 | 122 |
| CH_2CONH_2 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 51 | 75 | 99 | 123 |
| CH_2CONH_2 | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 52 | 76 | 100 | 124 |
| CH_2CONH_2 | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 53 | 77 | 101 | 125 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 54 | 78 | 102 | 126 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 55 | 79 | 103 | 127 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 56 | 80 | 104 | 128 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 57 | 81 | 105 | 129 |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 58 | 82 | 106 | 130 |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | 59 | 83 | 107 | 131 |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ | $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ | 60 | 84 | 108 | 132 |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ | $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ | 61 | 85 | 109 | 133 |

寻找更为高效、安全简便的成胶方式来应对溢油污染海洋环境的问题。不久前,本课题组研发了一类胶凝剂(134 ~ 149)(图式 3,表 3)^[48]。其中对胶凝剂 140 经过乙腈润湿前后胶凝效果的对比后发现润湿后的胶凝剂 140 对轻质原油成胶时间可以缩短近

图 1 PSOGs 胶凝原油的效果图^[47]Fig. 1 Image of gelled crude oils^[47]图式 3 基于 $-\text{CH}_3$ 基团的胶凝剂分子结构式^[48]

Scheme 3 Molecular structures of mono-peptide-based organogelators containing a $-\text{CH}_3$ group^[48]

10 倍,对于重质原油能够减少将近 105 倍的成胶时间。这也是第一次胶凝剂可以以粉末形式在常温有水存在的情况下实现 4 种不同种类原油的快速固化。这样令人出乎意料的结果意味着基于粉末法成胶处理溢油清污的手段更加接近实际应用,可以实现海洋溢油快速成胶后的打捞回收利用。其可能的工作机理是经过乙腈润湿后胶凝剂分子形成了大量更长、更均匀的纤维及能够包含乙腈分子的孔洞,在这些条件的协同作用下极大地缩短了纤维在油中分解-重组所需的时间,从而能够更加快速地胶凝多种原油。

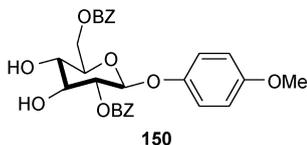
3 糖类胶凝剂

糖类原料具有来源广泛、结构丰富、易于修饰、无毒且生物相容性好等特点^[49-58],因而是 PSOGs 的常见结构单元。一般情况下,为了增强糖类化合物在有机溶剂中的溶解性,通常会引入一些芳香基团或者长链烷烃,从而使衍生物表现出两性而具有相选择性胶凝功能。

表 3 化合物分子结构式 134 ~ 149^[48]Table 3 Molecular structures of gelators 134 ~ 149^[48]

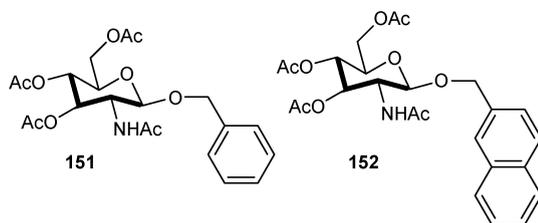
| R ₁ | R ₂ | Compd. |
|---|---|------------|
| CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 134 |
| CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | 135 |
| CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ | 136 |
| CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ | 137 |
| CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 138 |
| CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | 139 |
| CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ | 140 |
| CH(CH ₃)C ₂ H ₅ | <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ | 141 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 142 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | 143 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ | 144 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ | 145 |
| CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 146 |
| CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | 147 |
| CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ | 148 |
| CH(CH ₃) ₂ | <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ | 149 |

在 2012 年, Mukherjee 和 Mukhopadhyay^[59] 报道了一种基于半乳糖的胶凝剂 **150**。它在四氢呋喃作为载体溶剂的情况下,可以有效地胶凝柴油、汽油、煤油、石蜡油等各种石化油和椰子油、大豆油等植物油。在装有 2.5 mL 体积比为 1:4 的柴油和盐水混合液的小瓶中,加入溶解在 100 μL 四氢呋喃的 25 mg 胶凝剂 **150** 后,发现柴油很快开始形成凝胶。45 min 之后,将小瓶倒置,所形成的柴油凝胶不仅能将自身的重量支撑住,还能承受盐水的重量,这充分地说明了胶凝剂 **150** 在柴油中可以形成相当稳定且具有很好的强度的凝胶。这种胶凝剂可胶凝多种类的油且所形成的油凝胶的稳定性好,拓宽了胶凝剂可以胶凝油物质的种类范围,为之后设计合成性能优越的胶凝剂分子奠定了良好的基础。但是以毒性较大的四氢呋喃作为载体溶剂很容易在实际应用中产生二次污染,所以载体溶剂的选择十分重要。



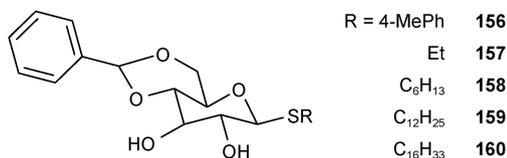
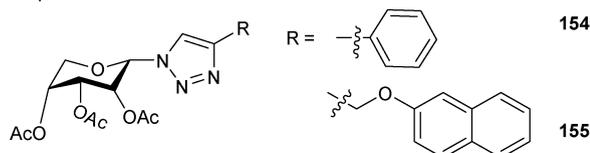
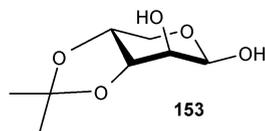
类似地, Fang 及其合作者^[60] 设计合成了一类 *N*-乙酰氨基葡萄糖衍生物 (**151** 和 **152**), 此类化合物可以选择性胶凝水-燃料油体系中的油相溶剂。相应胶凝剂的 MGC 分别仅为 0.23% (w/v) 和 0.25% (w/v) 时。化合物 **151** 和 **152** 在四氢呋喃作为载体溶剂的帮助下就可以很好地选择性胶凝柴油和汽油。令人欣喜的是,化合物 **151** 和 **152** 在油水混合溶液中胶凝油相时不受水质的影响。例如,在饱和的 NaCl、CaCl₂、KMnO₄ 和 CuSO₄ 水溶液中,胶

凝剂 **151** 和 **152** 对油的胶凝效果未曾改变。为了方便在实际情况中溢油的治理应用,对所形成油凝胶的强度和稳定性必须要进行流变学的测试。在频率扫描测试中发现储能模量一直远远高于损失模量,并且凝胶剂 **151** 和 **152** 的储能模量值均达到 10⁴ Pa 以上,这表明所形成凝胶的刚性强度和稳定性非常好。更加值得注意的是,凝胶剂 **152** 可以将柴油在 10 s 之内形成凝胶,并且在 40 s 之内,所形成的柴油凝胶已经足够稳定。这种可以快速形成油凝胶的胶凝剂在海洋油泄露事件中会有很大的应用前景,有利于油凝胶的及时打捞回收。



Yadav 等^[61] 提出了具有对映异构体的基于树胶醛糖的胶凝剂 **153**, 其在原油-水双相中可以进行简单的自组装将原油形成凝胶。有趣的是,这类胶凝剂可以在苯溶剂中进行微型的光化学反应而形成凝胶,这意味着其可能潜在的应用就是有机废液形成凝胶后可以作为化学反应的微型反应器,这就增加了有价值的化学反应链并且将污染源变废为宝。随后, Yadav 及其合作者^[62] 又报道了一组可以应用于海上原油泄漏的胶凝剂 **154** 和 **155**, 此类胶凝剂能够将原油、柴油、汽油等有效胶凝化,形成稳定的油凝胶。

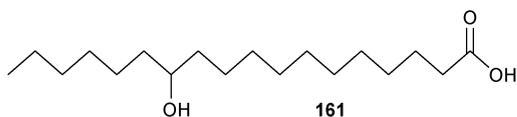
2016 年, Sureshan 等^[31] 报道了一类能够以固体粉末形式直接胶凝油类物质的葡萄糖衍生物 (**156** ~ **160**), 这些胶凝剂可以选择性凝结包括原油在内的多种油类物质。将胶凝剂 **156** 以粉末状形式撒在一种性质未知的原油上, 经过一段时间的震荡, 胶凝



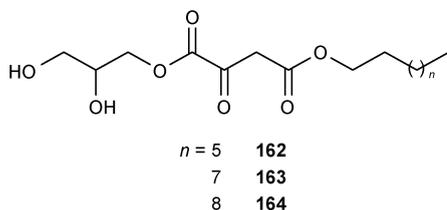
剂通过分子间氢键的作用形成稳定的 3D 网络将石油固化从而实现了油水的分离。尽管此类胶凝剂可以以粉末形式将石油固化,但石油固化时间并未说明,石油的普适性也未加以测试,因而此类胶凝剂在处理溢油清污的实际应用价值方面尚具有不确定性。

4 酸碱类有机胶凝剂

长链饱和脂肪酸及其碱金属盐、醋类衍生物等在有机溶剂中通常会形成稳定的、坚硬的凝胶^[63~69],其中,12-羟基硬脂酸^[70~74] (**161**)及其相应的金属盐由于可以胶凝大量有机溶剂尤为引起关注。Rogers 及其同事^[75]提出了利用 12-羟基硬脂酸胶凝剂应用于溢油清污。先将 12-羟基硬脂酸胶凝剂分别加热溶解在乙腈、戊烷和乙醚中,冷却至室温形成凝胶,之后放置在室温下干燥形成干凝胶用于实现油水分离。结果发现,在乙腈中形成的干凝胶的除油效果要远远优于在戊烷和乙醚中形成的干凝胶,这是由于在乙腈分子凝胶中建立了高度分枝的纤维网络。这种除油方式类似于吸附剂,为利用相选择性胶凝剂进行除油开拓了一种新的方式。类似地,Weiss 等^[76]以 12-羟基硬脂酸作为胶凝剂发现在原油和玉米油中形成的油凝胶在模拟水面波浪震动情况下具有良好的强度和稳定性。



2015 年, Jin 与其合作者^[77]设计合成了一组基于甘油-酸酯衍生物的有机胶凝剂 (**162~164**),这组胶凝剂可以高效地胶凝油和有机溶剂以快速实现油水的分离。胶凝剂 **162** 的胶凝范围非常广泛,至少可以凝胶 20 种包括石蜡油在内的油类物质和有机溶剂。特别是胶凝剂 **164** 可以在很小的 MGC 下实现对油及有机溶剂的胶凝化,例如对柴油、正己烷、十一烷、甲苯和乙醇的 MGC 分别为 0.56%、0.54%、0.41%、1.2% 和 1.5% (w/v)。这类化合物的显著特点就是容易合成,并且对环境友好,不会对环境带来二次伤害。



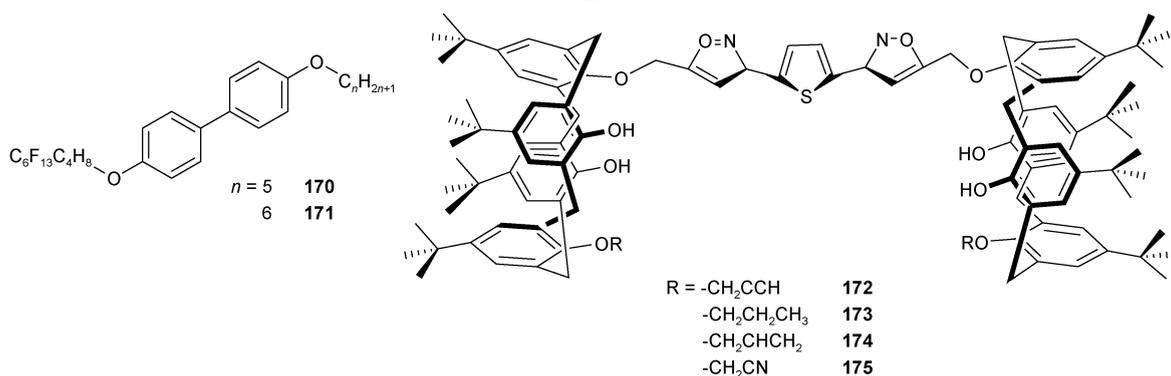
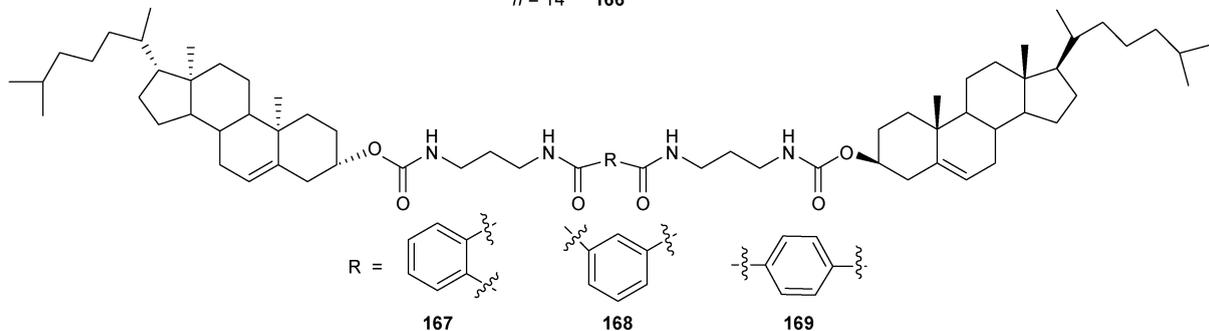
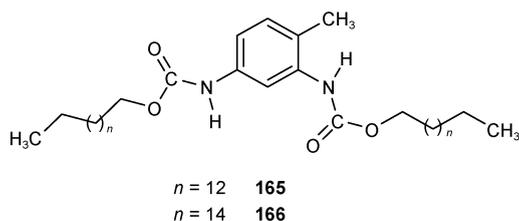
由于胺基化合物的 N 上存在一对孤对电子,可以与卤代氢或卤代烃继续反应,从而生成有机铵盐。在烷基链的范德华力以及 N⁺ 的较强静电相互作用的协同促进下,某些有机铵盐在一些有机溶剂,特别是在卤代溶剂中可以形成稳定的凝胶^[78~81]。Liu 等^[82]探索了不同长度和结构的烷基链对烷基双氨基甲酰盐衍生物的凝胶能力的影响,在碳个数为 4~22 的烷基双氨基甲酰盐衍生物胶凝剂中发现碳个数为 12 (**165**) 和 14 (**166**) 的胶凝剂对俄罗斯原油、柴油等多种油的凝胶效果最好。

5 其他种类的胶凝剂

除了以上几种主流分子结构的胶凝剂,设计合成 PSOGs 的结构仍然有更多的来源,并且在溢油清污领域起到了重要的作用。

由于胆固醇衍生物具有刚性骨架、多手性中心及强的范德华力等特点,使得这类衍生物易于在溶液中发生簇集,从而使其表现出良好的胶凝能力^[83~88],因此,胆固醇衍生物是构建 PSOGs 的理想结构单元。然而令人遗憾的是,在多年的胆固醇类胶凝剂研究工作中,很少有选择性胶凝方面的研究报道。2013 年,房喻等^[89]报道了基于胆固醇的苯环取代位置不同的 3 种胶凝剂 (**167~169**) 并考察了其在苯、甲苯和氯仿等 30 种溶剂中的胶凝行为。结果表明,苯环取代位置的不同对化合物的胶凝性质有决定性影响。就胶凝溶剂的种类来讲,对位取代的化合物 **169** 的胶凝范围明显多于邻位和间位取代的化合物 **167** 和 **168**,它能够胶凝 24 种被测试溶剂。导致化合物 **169** 的凝胶性能优越于化合物 **167** 和 **168** 的原因可能是由于化合物 **169** 具有完全对称的结构(两个胆固醇片段距离较远),使得其分子结构中的两个胆固醇片段在溶剂中自组装时能够采取更加有效的方式,从而使其自组装更加容易。

一直以来,氢键是胶凝剂将油或有机溶剂形成凝胶的重要驱动力之一,然而 Okamoto 等^[90]放弃氢键作用,首次以基于 4-全氟烷基丁基苯衍生物 (**170** 和 **171**) 来实现油和有机溶剂的胶凝。化合物 **170** 和 **171** 的凝胶能力来源于分子的 π - π 堆积作用和分子间全氟烷基的相互作用。由于碳个数的不同,化合物 **170** 和 **171** 的凝胶能力也不尽相同。例如在 DMSO 和丙烯中,化合物 **170** 的 MGC 分别为 2.0 wt% 和 1.0 wt%,然而化合物 **171** 在浓度高达 5.0 wt% 时也不能将其形成凝胶。值得一提的是,化合物 **170** 和 **171** 均能在油水 (pH = 8.0) 混合物的情况

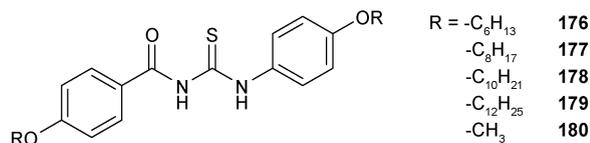


下将润滑油、矿物油、煤油、聚烯烃和菜油等油胶凝，有效地实现油水的分离。

Chung 及其合作者^[91]首次以双杯芳烃为出发点设计合成了化合物 **172** ~ **175**。经过一系列实验检测发现化合物 **172** 在柴油、泵油、硅油和正己烷等油类物质和有机溶剂中具有极强的胶凝能力，其 MGC 分别为 0.081%、0.210%、0.307% 和 0.097% (w/v)。然而化合物 **173** ~ **175** 均不能对以上油类物质和有机溶剂形成凝胶。化合物 **172** 能够拥有优越的胶凝能力是因为它具有以下几个特点：(1) 苯酚的羟基能够形成分子间的氢键；(2) 异噁唑基团的偶极-偶极的相互作用；(3) 叔丁基之间的范德华力的作用。令人深思的是，尽管化合物 **172** 有着优越的胶凝能力，在 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 存在时，所形成的凝胶会被破坏。这个现象引起了 Chung 等极大的兴趣并展开了大量的研究。通过紫外、荧光和核磁这些检测手段来研究金属离子破坏凝胶形成的机理，结果发现该胶凝剂分别对 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 三种阳离子有响应。在紫外光谱中会发现在 $CHCl_3$ /MeOH 溶液中分别加入一定量的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 时，紫外吸收峰发生了偏移；在荧光光谱中能够看到分别加入 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 时荧光发生了猝灭。由

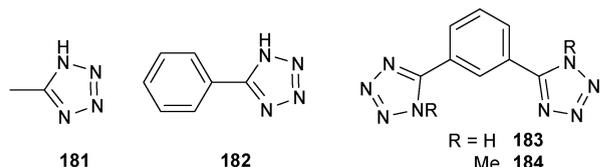
于化合物 **172** 的游离酚很容易被 Cu^{2+} 氧化，影响了酚羟基氢键的形成，从而致使凝胶塌陷。当存在 Ag^+ 和 Hg^{2+} 时，化合物 **172** 的炔丙基末端的质子会与金属离子结合，严重影响了炔丙基在凝胶过程中的重要作用，从而影响凝胶的形成。

Chang 等^[92]报道了一系列基于苯甲酰硫脲衍生物的胶凝剂 **176** ~ **180**，此类胶凝剂能够以低于 0.5 wt% 的 MGC 将众多有机溶剂形成稳定的凝胶。值得一提的是，这类胶凝剂还能够对阴离子产生响应。在乙腈溶剂中加入胶凝剂，在 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 和 AcO^- 存在时会有稳定的凝胶形成。然而，在 F^- 单独存在时并不形成凝胶，加入甲醇后则可以形成稳定的凝胶。这种多形式、多功能的胶凝剂无疑给利用 PSOGs 来胶凝油类物质和有机溶剂提供了更多有意义的想法。



Yan 等^[93]首次报道了一类利用硬脂胺形成双组物质实现原油回收的四唑基衍生物 **181** ~ **184**。这些化合物结构简单且不具有手性，因而容易合成。

通过实验对比,发现具有 N—Me 结构的化合物 **184** 不能形成油凝胶,这充分说明了 N—H 形成的氢键在形成油凝胶过程的重要性。引人注目的是,当原油中含有 1.68% 的硫磺和酸值为 3.12 时并不会影响化合物 **181** ~ **183** 的凝胶性能,而且此类双组分凝胶剂的凝胶能力不受 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 这些环境中常见离子的影响,并且形成的原油凝胶能够承受其自身 15 倍重量的压力。



6 结论

当今世界,人们对于原油及其各类副产品的需求与日俱增,在我们尽情使用原油资源的同时也带来了灾难性的环境污染和资源缺失的问题,故此妥善处理溢油事件迫在眉睫。PSOGs 应用于溢油处理的方法不仅弥补了以往燃烧法、生物降解法等传统方法不能有效实现大面积原油泄漏回收利用的不足之处,而且展现出了成本低廉、操作简便、安全高效等种种优点,这无疑对于溢油处理的技术进步具有革命性意义。由于合成 PSOGs 的原料来源广泛、易于合成,众多化学工作者对于 PSOGs 分子骨架的设计构想不尽相同,其中以基于氨基酸、糖类、酸碱有机复合物为出发点的设计合成更加广泛。

尽管如此,利用 PSOGs 实现油水分离还处于实验室研究阶段,尚未达到实际应用的要求,且有包括成本在内的很多实际应用方面的问题尚待解决。例如,溶剂法虽然凝胶效果很好,但有机溶剂载体的运输和仓储尤其是溶有凝胶剂的溶液在海上如何加以应用等问题尚无切实可行的对策;而粉末法的凝胶效果目前还不能达到低成本高效全面的水平。只有克服和突破 PSOGs 应用于溢油清污处理从实验室研究到实际应用过程中碰到的种种难题,方能把 PSOGs 的诸多特殊、优良性能体现于实际应用当中,发挥其潜在的应用价值。

为了进一步提升该类材料实际应用的凝胶性能,需要在总结所报道的分子结构特点与相选择凝胶性能关系的基础上,进一步设计合成新型 PSOGs。同时,对于 PSOGs 实现油水分离的机理方面也需要进一步深入研究,包括各类非共价键的协同作用以及各种外界刺激响应的影响。最后,理解和相信 PSOGs 这类材料对于原油资源泄漏的回收利用具有

重要且明显的经济效益和长远的社会效益将会极大地促进对其研究和最终的应用。

参考文献

- [1] Zhao B. *Environ. Protection*, 2011, 52.
- [2] Broje V, Keller A A. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 7914.
- [3] Yuan J K, Liu X G, Akbulut O, Hu J Q, Suib S L, Kong J, Stellacci F. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3: 332.
- [4] Bi H, Yin Z, Cao X, Xie X, Tan C, Huang X, Chen B, Chen F, Yang Q, Bu X, Lu X, Sun L, Zhang H. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 5916.
- [5] Ruan C, Ai K, Li X, Lu L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 5556.
- [6] Sabir S. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2015, 45: 1916.
- [7] Steen A, Findlay A. *Int. Oil Spill Con. Proc.*, 2008, 2008: 645.
- [8] Prince R C. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49: 6376.
- [9] Fingas M, Fieldhouse B. *Oil Spill Science and Technology: Prevention, Response, and Cleanup*. Fingas M. Ed. Burlington, MA: Gulf Professional Publishing, 2011. 713.
- [10] Atlas R M. *Mar. Pollut. Bull.*, 1995, 31: 178.
- [11] Kizil S, Karadag K, Aydin G O, Sonmez H B. *J. Environ. Manag.*, 2015, 149: 57.
- [12] Lavelle M. *National Geographic Magazine*. Washington: National Geographic Society, 2011.
- [13] Kleindienst S, Paul J H, Joye S B. *Nat. Rev. Microbiol.*, 2015, 13: 388.
- [14] Liu K, He P, Fang Y. *Sci. China: Chem.*, 2011, 54: 575.
- [15] Skilling K J, Citossi F, Bradshaw T D, Ashford M. *Soft Matter*, 2014, 10: 237.
- [16] Du R, Wu J, Chen L, Huang H, Zhang X, Zhang J. *Small*, 2014, 10: 1387.
- [17] Wang C, Chen Q, Sun F, Zhang D, Zhang G, Huang Y, Zhao R, Zhu D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 3092.
- [18] Malicka J, Sandeep A, Monti F, Bandini E, Gazzano M, Ranjith C, Praveen V, Ajayaghosh A, Armaroli N. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19: 12991.
- [19] Qi Z, Schalley C. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47: 2222.
- [20] Sun Z, Huang Q, He T, Li Z, Zhang Y, Yi L. *ChemPhysChem.*, 2014, 15: 2421.
- [21] 逯桃桃 (Lu T T), 刘娟 (Liu J), 李辉 (Li H), 魏太保 (Wei T B), 张有明 (Zhang Y M), 林奇 (Lin Q). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2016, 28(10): 1541.
- [22] Bhattacharya S, Krishnan-Ghosh Y. *Chem. Commun.*, 2001, 185.
- [23] Yang H, Yi T, Zhou Z, Wu J, Xu M, Li F, Huang C. *Langmuir*, 2007, 23: 8224.
- [24] Mohmeyer N, Schmidt H W. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13: 4499.
- [25] Gupta V K, Suhas J. *Environ. Manag.*, 2009, 90: 2313.
- [26] Prathap A, Sureshan K M. *Chem. Commun.*, 2012, 48: 5250.
- [27] 王赛 (Wang S), 吴斌 (Wu B), 段军飞 (Daun J F), 方江邻

- (Fang J L), 湛东中 (Chen D Z). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2014, 26(1): 125.
- [28] Basak S, Nanda J, Banerjee A. J. Mater. Chem., 2012, 22: 11658.
- [29] Rajkamal, Chatterjee D, Paul A, Banerjee S, Yadav S. Chem. Commun., 2014, 50: 12131.
- [30] Kesava Raju C S, Pramanik B, Kar T, Rao P V C, Choudary N V, Ravishankar R. RSC Adv., 2016, 6: 53415.
- [31] Vibhute A M, Muvvala V, Sureshan K M. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55: 7782.
- [32] Ren C L, Ng G H B, Wu H, Chan K H, Shen J, The C, Ying J Y, Zeng H Q. Chem. Mater., 2016, 28: 4001.
- [33] Yan L, Li G, Ye Z, Tian F, Zhang S. Chem. Commun., 2014, 50: 14839.
- [34] 卢金荣 (Lu J R), 巨勇 (Ju Y). 有机化学 (Chin. J. Org. Chem.), 2013, 33: 469.
- [35] Yu Q, Li D, Cai M, Zhou F, Liu W M. Tribol. Lett., 2016, 61: 16.
- [36] Liu J, Xu F Y, Sun Z L, Pan Y, Tian J, Lin H C, Li X M. Soft Matter, 2016, 12: 141.
- [37] Li Y B, Peng Y, Liu W, Fan Y L, Wu Y Q, Li X, Fan X L. Chemosensors, 2017, 5(1): 6.
- [38] Li Z, Cao J X, Li H R, Liu H Z, Han F, Liu Z Y, Tong C, Li S M. Drug Dev. Ind. Pharm., 2016, 42: 11.
- [39] Suzuki M, Maruyama Y, Hanabusa K. Tetrahedron Lett., 2016, 57: 3540.
- [40] Pal A, Dey J. Langmuir, 2011, 27(7): 3401.
- [41] Gutierrez C V, Hansali F, Pickaert G. Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2017, 513(5): 102.
- [42] Konda M, Maity I, Rasale D B, Das A K. ChemPlusChem., 2014, 79: 1482.
- [43] Yu S L, Dou X Q, Qu D H, Feng C L. J. Mol. Liq., 2014, 190: 94.
- [44] Feng G, Chen H, Cai J, Wen J, Liu X. Soft Mater., 2014, 12: 403.
- [45] Bachl J, Oehm S, Mayr J, Cativiela C, Marrero-Tellado J J, Díaz D D. Int. J. Mol. Sci., 2015, 16: 11766.
- [46] Yu Y L, Li D M, Cai M R, Zhou F, Liu W M. Tribol. Lett., 2016, 61: 16.
- [47] Ren C L, Chen F, Zhou F, Shen J, Su H B, Zeng H Q. Langmuir, 2016, 32(50): 13510.
- [48] Ren C L, Shen J, Chen F, Zeng H Q. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 129: 3905.
- [49] John G, Shankar B V, Jadhav S R, Vemula P K. Langmuir, 2010, 26: 17843.
- [50] Hwang H L, Jadhav S R, Silverman J R, John G. J. Chem. Educ., 2014, 91: 1563.
- [51] Nakahata M, Mori S, Takashima Y, Hashidzume A, Yamaguchi H, Harada A. Macro. Lett., 2014, 3(4): 337.
- [52] Kowalczyk J, Bielejewsk M, Łapiński A, Luboradzki R, Tritt-Goc J. J. Phys. Chem. B, 2014, 118(14): 4005.
- [53] Rafiq S, Qadir S, Wani I H, Ganie S A, Masood A, Hamid R. Pak. J. Pharm. Sci., 2014, 27(6): 1805.
- [54] Hemamalini A, Das T M. New J. Chem., 2014, 38: 3015.
- [55] Ramin M A, Baillet J, Benizri S, Latxague L, Barthélémy P. New J. Chem., 2016, 40: 9903.
- [56] Mangunuru H P R, Yerabolu J R, Wang G J. Tetrahedron Lett., 2015, 56: 3361.
- [57] 宋沙沙 (Song S S), 周宏勇 (Zhou H Y), 李娜娜 (Li X N), 王丽华 (Wang L H), 李云庆 (Li Y Q), 王家喜 (Wang J X). 有机化学 (Chin. J. Org. Chem.), 2014, 34: 706.
- [58] 宋利锋 (Song L F), 赵瑾 (Zhao J), 袁晓燕 (Yuan X Y). 化学进展 (Progress in Chemistry), 2014, 26(2/3): 385.
- [59] Mukherjee S, Mukhopadhyay B. RSC Adv., 2012, 2: 2270.
- [60] Mukherjee S, Shang C, Chen X L, Chang X M, Liu K Q, Yu C M, Fang Y. Chem. Commun., 2014, 50: 13940.
- [61] Chatterjee R D, Paul A, Banerjee S, Yadav S. Chem. Commun., 2014, 50: 12131.
- [62] Rajkamal, Pathak N P, Chatterjee D, Paul A, Yadav S. RSC Adv., 2016, 6: 92225.
- [63] Nakano K, Ito T, Onouchi Y, Yamanaka M, Akita S. Colloid Polym. Sci., 2016, 294: 69.
- [64] Rahul R, Mahire D S, Agrawal D K P, Dhananjay H. RSC Adv., 2014, 4: 33286.
- [65] Zhang M, Weiss R G. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18: 20399.
- [66] Pal A, Dey J. RSC Adv., 2014, 4: 17521.
- [67] Corradini M G, Rogers M A. Current Opinion in Food Science, 2016, 9: 84.
- [68] Lupi F R, Gabriele D, Greco V, Baldino N, Seta L, Cindio B D. Food Res. Int., 2013, 51: 510.
- [69] Chen Y C, Wang H, Li D M, Zheng Y S. Eur. J. Org. Chem., 2013, 1521.
- [70] Takemuraa K, Ajiroab H, Fujiwarac T, Akashi M. RSC Adv., 2014, 4: 33462.
- [71] Stortz T A, Zetzl A K, Barbut S, Cattaruzza A, Marangoni A G. Lipids Cereal Technol., 2012, 24: 151.
- [72] Rogers M A, Marangoni A G. Langmuir, 2016, 32(48): 12833.
- [73] Tao L, Huo Z P, Dai S Y, Ding Y, Zhu J, Zhang C N, Zhang B, Yao J X, Nazeeruddin M K, Grätzel M. J. Phys. Chem. C, 2014, 118(30): 16718.
- [74] Lana Y, Rogers M A. Cryst. Eng. Comm., 2015, 17: 8031.
- [75] Lee P, Rogers M A. Langmuir, 2013, 29: 5617.
- [76] Mallia V A, Blair D L, Weiss R G. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55: 954.
- [77] Wang D, Niu J, Wang Z G, Jin J. Langmuir, 2015, 31: 1670.
- [78] Cheng Y, Feng Q C, Yin M, Wang C F, Zhou Y L. Tetrahedron Lett., 2016, 57: 3814.
- [79] Jia H, Ren Q, Li Y M, Ma X P. Petroleum., 2016, 2: 90.
- [80] Chen J F, Zhong J B, Li J Z, Dou L. Synth. React. Inorg. M., 2016, 46: 1596.
- [81] Jeong K C, Cho M S. Nucl. Eng. Technol., 2016, 48: 175.
- [82] Wang Y Z, Wu S Q, Yan X R, Ma T, Shao L, Liu Y Y, Guo Z

- H. *Chemosphere*, 2017, 167: 178.
- [83] Balamurugan R, Zhang Y S, Fitriyani S, Liu J H. *Soft Matter*, 2016, 12: 5214.
- [84] Praveen V K, Ranjith C, Armaroli N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 365.
- [85] Maiti D K, Banerjee A. *Chem. Asian J.*, 2013, 8: 113.
- [86] Tu T, Fang W, Sun Z. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 5304.
- [87] Yang D, Liu C, Zhang L, Liu M. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 12688.
- [88] Zhang Y S, Emelyanenko A V, Liu J H. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2016, 65: 444.
- [89] 薛敏(Xue M), 苗青(Miao Q), 房喻(Fang Y). *物理化学学报(Acta Phys. Chim. Sin.)*, 2013, 29(9): 2005.
- [90] Cao B, Kaneshige Y, Matsue Y Y, Moritaa Y, Okamoto H. *New J. Chem.*, 2016, 40: 4884.
- [91] Tsai C C, Cheng Y T, Shen L C, Chang K C, Ho I T, Chu J H, Chung W S. *Org. Lett.*, 2013, 15(22): 5830.
- [92] Huang Y D, Dong X L, Zhang L L, Chai W, Chang J Y. *J. Mol. Struct.*, 2013, 1031: 43.
- [93] Yan L W, Li G Z, Ye Z B, Tian F, Zhang S H. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 14839.