

巨型给-受体分子开关化合物的合成及性质研究

眭玉光 周锦荣 廖攀 梁文杰 徐海*

(中南大学化学化工学院 长沙 410083)

摘要 以构象可变的间苯二酚杯[4]芳烃孔穴化合物(Cavitand)为分子开关母体,合成了一种新颖的给-受体(D-A)型分子开关化合物(化合物 **1**),该分子是目前已知分子量最大的 D-A 型间苯二酚杯[4]芳烃 Cavitand (分子量为 3064.9966)。其中,以卟啉为给体,富勒烯为受体。在 pH 诱导下,化合物 **1** 可发生构象变化,即由原来的关闭态(vase)转为打开态(kite);而在降低温度和引入 Zn^{2+} 的条件下,不能促使化合物 **1** 发生构象变化。pH 诱导构象发生变化的原因,是酸的加入会导致喹啉基团上的 N 原子发生质子化,从而使得形成的静电排斥作用促使基团之间相互远离。此外,对化合物 **1** 的光物理性质研究表明,存在卟啉向富勒烯的单线态能量转移,其单线态能量转移速率常数为 $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$,单线态能量转移效率为 9.63%。

关键词 分子开关;给-受体;卟啉-富勒烯;杯[4]芳烃孔穴化合物;能量转移

A Giant Donor-Acceptor Molecular Switch Compound: Synthesis and Properties

Sui, Yuguang Zhou, Jinrong Liao, Pan Liang, Wenjie Xu, Hai*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract A novel donor-acceptor (D-A) molecular switch compound (compound **1**) in which porphyrin is the donor and fullerene is the acceptor was synthesized using a conformationally variable resorcin[4]arene cavitand as the molecular switch parent. As far as we know, this molecule is the largest D-A resorcin[4]arene cavitand (molecular weight: 3064.9966). In order to synthesize this D-A molecular switch, firstly, compounds **4** and **9** were synthesized by Sonogashira coupling and Suzuki coupling, respectively. Then, both compounds **4** and **9** react with compound **5** to obtain arm compounds **6** and **10**. Considering the low yield in the process of synthesizing porphyrins, compound **6** was first reacted with resorcin[4]arene **11** to obtain compound **12**. Undoubtedly, a by-product with two compound **6** arms simultaneously will be produced. So, compound **12** can be obtained in a higher yield by adding compound **6** in batches. Then compound **13** can be obtained by the Prato reaction, and finally, compound **1** can be obtained by reacting with porphyrin arm **10**. The structure of **1** was thoroughly confirmed by ^1H NMR spectroscopy (nuclear magnetic resonance spectroscopy), ^{13}C NMR spectroscopy, 2D (two-dimensional) NMR spectroscopy and HRMS (high-resolution mass spectrometry). Under pH induction, compound **1** can undergo a conformational change from the original contracted state (vase) to the expanded state (kite). However, the conformational change of **1** cannot be induced under the conditions of lowering the temperature and introducing Zn^{2+} . The reason for the pH-induced conformational change may be that the addition of acid causes the protonation of the N atom on the quinoxaline arm, which makes the formed electrostatic repulsion push the arms away from each other. In addition, the photophysical properties of **1** were also studied. The photophysical processes were investigated with steady-state UV-visible absorption and transient fluorescence spectroscopies. Compound **1** shows efficient intramolecular singlet-singlet energy transfer from the porphyrin moiety to the fullerene moiety. The rate constants and efficiency of the singlet-singlet energy transfer are calculated at $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ and 9.63%, respectively.

Keywords molecular switch; donor-acceptor; porphyrin-fullerene; resorcin[4]arene cavitand; energy transfer

1 引言

富勒烯(C_{60})具有三维刚性电子离域、低重组能、低还原势和长电荷分离态的物理性质,因而可以作为优良电子/能量受体^[1-4]。卟啉是自然界广泛存在的分子,以卟啉类化合物为核心的叶绿素参与了植物光合作用

等一系列重要过程。高度共轭且含有 18π 电子的卟啉环使得其可以作为理想的电子/能量给体。时至今日,大量基于卟啉-富勒烯的给-受体(D-A)型二元乃至多元超分子体系被构建,用于研究人工光合作用中心的光致电子转移和能量转移等过程,并取得了显著进展^[5-11]。

间苯二酚杯[4]芳烃孔穴化合物(Resorcin[4]arene

* E-mail: xhisaac@csu.edu.cn

Received June 29, 2022; published August 5, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21975288) and National Key Research and Development Plan of China (No. 2018YFC1800401).

项目受国家自然科学基金(No. 21975288)和国家重点研发计划子课题(No. 2018YFC1800401)资助。

Cavitand)最早于 1982 年由 Cram 等^[12]提出. 随后研究发现喹啉取代杯[4]芳烃孔穴化合物的结构类似于一朵鲜花, 可在外界刺激条件下发生构象变化(图 1), 如液相中构象变化可受温度^[13-15]及 pH^[16-20]调控. Diederich 等^[21]进一步确定了四喹啉取代间苯二酚杯[4]芳烃的构象变化可受 Zn^{2+} 调控. 此外该课题组^[17,22-24]也开发了一系列功能取代的分子开关化合物, 并对其氧化还原、分子络合及光物理性质进行了深入研究.

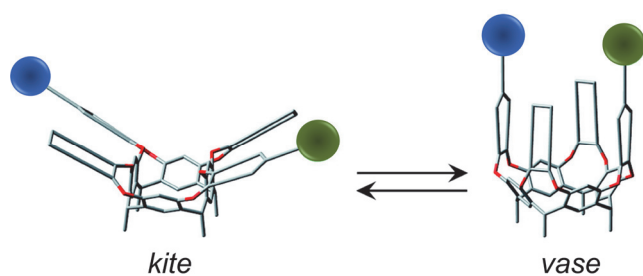


图 1 不同功能修饰手臂的间苯二酚杯[4]芳烃孔穴化合物
Figure 1 Resorcin[4]arene cavitands with differently functional arms

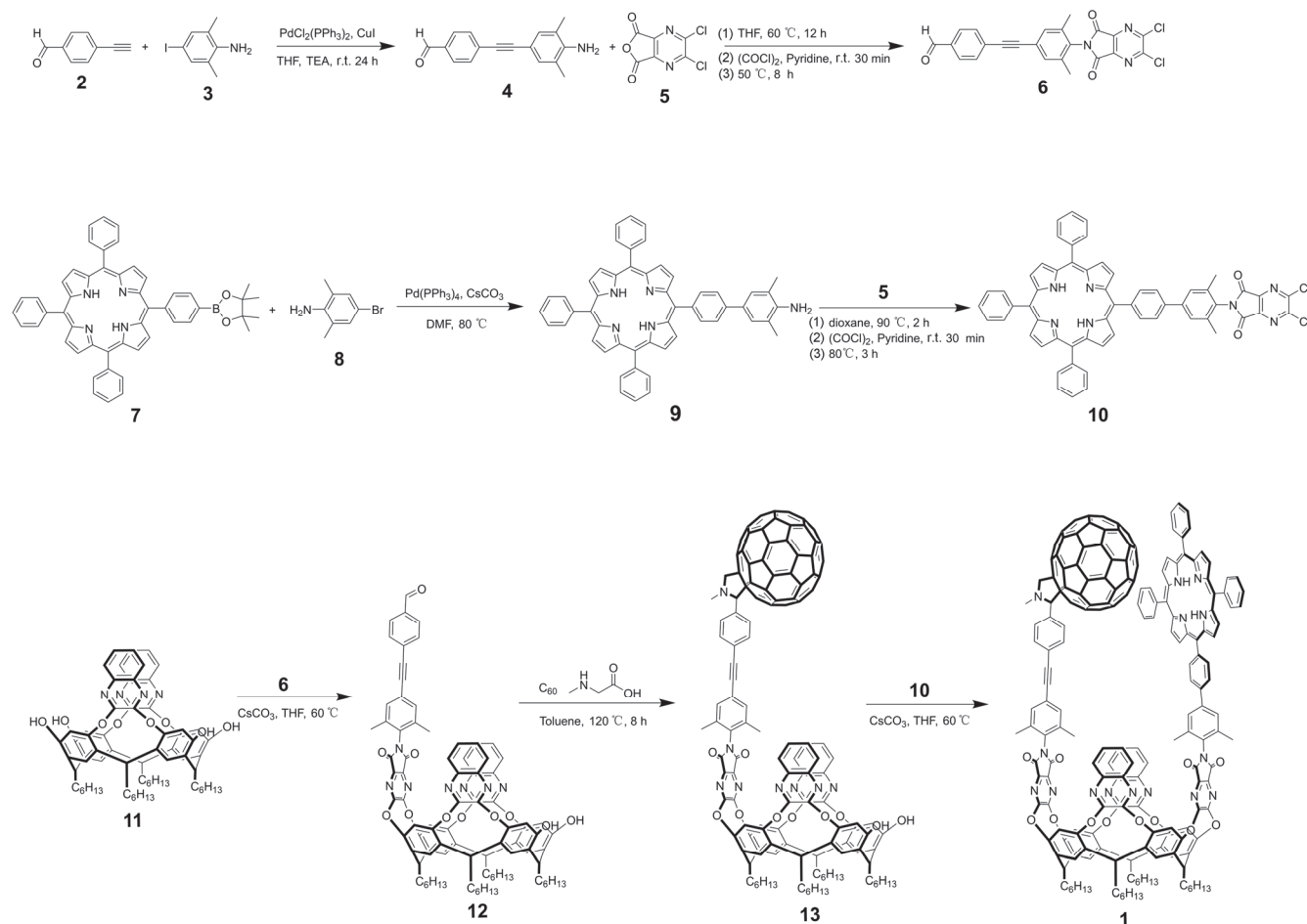
前期, 我们^[25-27]以间苯二酚杯[4]芳烃作为桥联单元, 合成了一系列 Cavitand, 如双苕、双花、双卟啉和双冠醚等. 研究发现, 这些化合物在主客体结合和离子

萃取方面有着潜在应用. 基于此, 本工作中我们合成了一种新颖的 D-A 型卟啉-富勒烯分子开关化合物 **1**(图式 1), 该分子是目前已知分子量最大的 D-A 型间苯二酚杯[4]芳烃 Cavitand(分子量为 3064.9966). 研究发现, 该化合物在 pH 调控下, 可发生构象变化, 然而在低温及 Zn^{2+} 诱导下却不能发生此变化. 另外, 对目标化合物的光物理性质进行了研究.

2 结果与讨论

2.1 卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物的合成及表征

卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物的具体合成路线如图式 1 所示. 首先分别通过 Sonogashira 偶联和 Suzuki 偶联得到化合物 **4** 和化合物 **9**, 随后再分别与化合物 **5** 反应得到醛基手臂 **6** 和卟啉手臂 **10**. 考虑到在合成卟啉类化合物过程中产率较低的问题, 首先将化合物 **6** 与 Cavitand **11** 反应, 得到化合物 **12**. 在合成化合物 **12** 的时候, 无可避免会生成同时接两个醛基手臂的孔穴化合物. 以分批加入化合物 **6** 的方式可得到较高产率的化合物 **12**. 随后通过 Prato 反应得到化合物 **13**, 最终再与卟啉手臂 **10** 反应得到目标产物化合物 **1**. 在合成化合物 **1**



图式 1 化合物 **1** 的合成路线
Scheme 1 The synthetic route to compound **1**

时,需特别注意碳酸铯的投入量,若碱过多,则无法得到目标产物. 化合物 **1** 的结构通过氢谱(^1H NMR)、碳谱(^{13}C NMR)、二维核磁(2D NMR)及高分辨质谱(HRMS)等分析手段进行验证.

在合成铈卟啉-富勒烯 Cavitand **1-Zn**(图式 S1, 见支持信息)的过程中,由于化合物 **1** 中存在较多的 N 原子和 O 原子,容易与 Zn^{2+} 形成过度配位,所以在化合物 **1-Zn** 的合成过程中需要严格控制 Zn^{2+} 的加入量. 此外,不同于往常通过氯仿/二氯甲烷与甲醇/乙腈进行配位的方法,在合成化合物 **1-Zn** 的时候,我们采用了在核磁管中进行的方法. 于核磁管中首先加入化合物 **1**,随后依次加入二硫化碳、氘代丙酮、二水合醋酸锌和 CD_3OD , ^1H NMR 直至卟啉环内的负峰消失,随后再旋干、二硫化碳溶解、过硅藻土旋干回收. 特别注意回收过程中不能使用任何含氯溶剂,否则化合物容易变质. 化合物 **1-Zn** 的结构亦通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 及 HRMS 等分析手段进行验证.

2.2 卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物的开关性质研究

喹啉取代间苯二酚杯[4]芳烃 Cavitand 的开关性质可受外界刺激影响. 监控构象变化的手段是通过 ^1H NMR 观察类杯芳烃母体中次甲基质子的信号变化(图 2 中的 H^a 和 H^b). 一般地,当 H^a 与 H^b 化学位移在 5.5 左右时,可认为类杯芳烃处于关闭状;而当 H^a 与 H^b 化学位移大约在 3.9 时,可认为类杯芳烃处于打开状^[12-14,16]. 图 2 中可以看出,当化合物 **1** 处于中性条件(单纯 CDCl_3)时, H^a 和 H^b 化学位移位于 5.7 处,可认为此时处于关闭状. 随后,我们对卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物在 pH、温度和 Zn^{2+} 刺激影响下的开关性质进行了研究.

2.2.1 pH 调控开关性质研究

以氘代氯仿为溶剂,向化合物 **1** 的溶液中逐渐加入氘代三氟乙酸(TFA)和氢氧化钠的重水溶液进行 ^1H NMR 测试(图 2). 研究发现,随着氘代三氟乙酸的加入,孔穴化合物母体次甲基质子(H^a 和 H^b)逐渐分成了两支,一支明显向高场移动,一支缓慢向低场移动. 至次甲基的化学位移基本不再变化时,向核磁管中逐渐加入氢氧化钠的重水溶液,可观察到,次甲基的质子信号逐渐恢复至原来状态. 该过程即对应卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物关闭-打开-关闭的过程. 相比于四喹啉 Cavitand ($c=1.0\times 10^{-3}$ mol/L)于 TFA 的浓度为 0.4 mol/L 时才能由关闭状完全转化为打开状^[16],化合物 **1** ($c=7.4\times 10^{-3}$ mol/L)于 TFA 的浓度为 1.96 mol/L 时,可由关闭状完全转化为打开状. 综上可知,化合物 **1** 完全转化为打开状所需要的外界酸性环境无需四喹啉 Cavitand 般强.

此外,我们还发现除杯[4]芳烃母体次甲基氢的核磁信号受酸碱调控发生变化以外,富勒烯吡咯烷上的氢也会发生相应变化,故我们对单独的富勒烯吡咯烷化合物也进行了加酸与加碱的核磁研究(图 S29, 见支持信

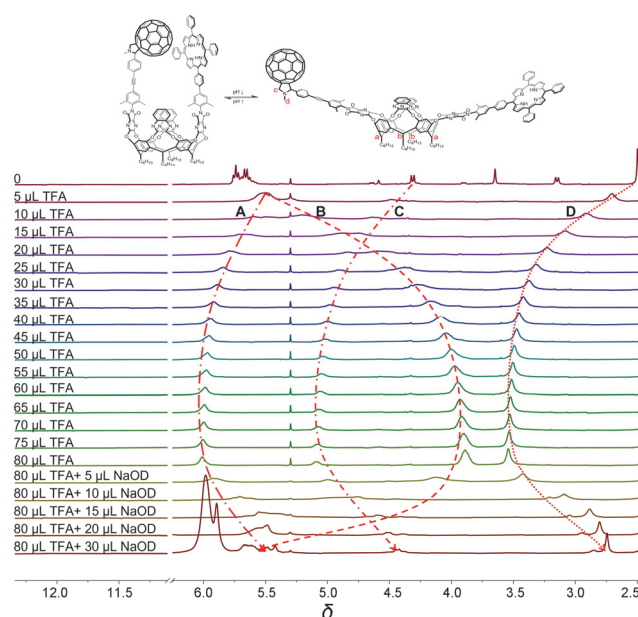


图2 化合物 **1** 在不同 pH 条件下的 ^1H NMR 谱图($c=7.4\times 10^{-3}$ mol/L, 溶剂: 氘代氯仿)

Figure 2 ^1H NMR of compound **1** at different pH ($c=7.4\times 10^{-3}$ mol/L, solvent: CDCl_3)

息). 随着 pH 的降低,富勒烯吡咯烷上面的氢也会逐渐向低场移动;而当 pH 升高时,吡咯烷上的质子也逐渐恢复至原来状态. 所以可猜测,化合物 **1** 中富勒烯吡咯烷质子信号的变化既与吡咯烷上面 N 原子的质子化有关,又与其所处的特殊化学环境变化有关.

pH 诱导卟啉-富勒烯杯[4]芳烃孔穴化合物发生构象变化的原因,是酸的加入会导致喹啉手臂上弱碱性的 N 原子发生质子化. 由于静电排斥作用导致目标化合物的构象由关闭状转化为打开状. 此外,酸的加入也会导致卟啉的质子化以及富勒烯吡咯烷的质子化.

2.2.2 温度及 Zn^{2+} 调控开关性质研究

四喹啉 Cavitand 的构象变化除可通过 pH 进行调控外,亦可通过降温及加入 Zn^{2+} 而实现^[13-15,21]. 故我们进行了低温核磁实验以研究卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物的构象变化(图 3). 以 CD_2Cl_2 为溶剂,在 500 M 核磁共振仪上,自 298 K 始以每 10 K 的降温梯度进行研究. 我们发现,直至温度降至 248 K 时,次甲基质子的化学位移基本没有发生变化. 此外,引入过量 Zn^{2+} 后的核磁氢谱(图 S31, 见支持信息)表明,次甲基质子化学位移仅向高场移动约 0.1. 对此,我们认为由于卟啉与富勒烯之间存在较强的 D-A 相互作用,以至于低温的溶剂化效应以及锌离子的配位作用,两者分别形成的构象转化驱动力不足以促使目标化合物的构象发生变化.

2.3 卟啉-富勒烯杯[4]芳烃化合物的光物理性质研究

2.3.1 稳态 UV-Vis 及荧光发射光谱性质研究

化合物 **10**、**13** 和 **1** 在甲苯中的稳态 UV-Vis 吸收如图 4(a)所示. 化合物 **13** 在可见光区域吸收很弱,表现为

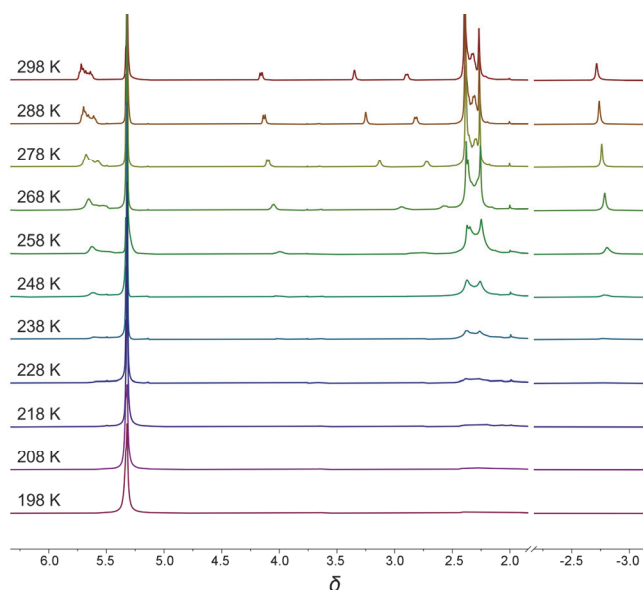


图3 化合物 **1** 在不同温度条件下的 ^1H NMR 谱图($c=8.2\times 10^{-3}$ mol/L, 溶剂: 氘代二氯甲烷)

Figure 3 ^1H NMR of compound **1** at different temperatures ($c=8.2\times 10^{-3}$ mol/L, solvent: CD_2Cl_2)

与 C_{60} 类似的性质. 化合物 **10** 表现为卟啉类化合物的特征吸收, 在 419 nm 有一个 Soret 带, 在 515、548、591 和 647 nm 有四个 Q 带. 目标化合物 **1** 表现为卟啉与富勒烯类化合物吸收的叠加. 其中, Soret 带相比于化合物 **10** 红移了 7 nm 至 426 nm, Q 带分别位于 516、550、594 和 650 nm, 也发生了略微红移. 上述结果表明, 激发态下化合物 **1** 中可能存在卟啉与富勒烯之间的能量转移^[28-30]. 化合物 **10** 和 **1** 的稳态荧光发射光谱如图 4(b) 所示. 化合物 **10** 在 673 nm 具有很强的发射($\Phi_F=7.73\%$ in toluene, 图 S32, 见支持信息), 而化合物 **1** 的荧光强度发生了显著的降低($\Phi_F=0.41\%$ in toluene, 图 S33, 见支持信息). 化合物 **1** 中卟啉荧光淬灭的原因可能是在激发态下, 发生了卟啉向富勒烯的单线态能量转移.

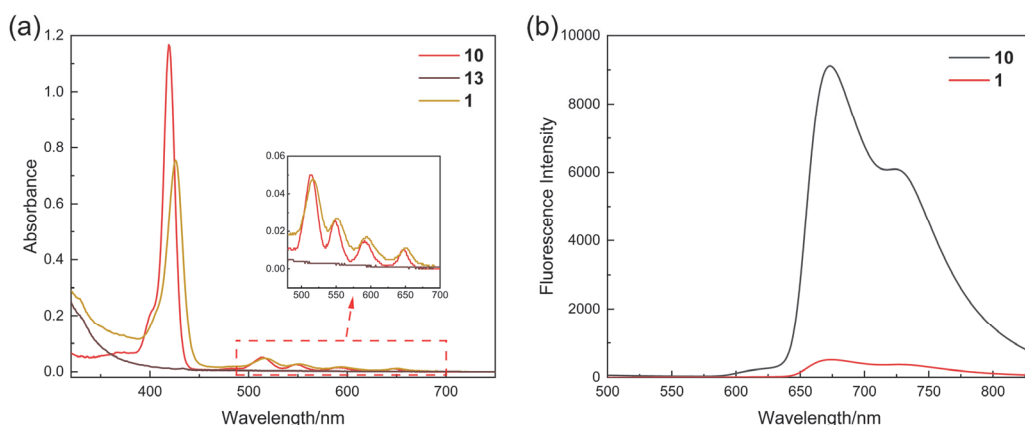


图4 (a) 化合物 **10**、**13** 和 **1** 的紫外-可见吸收光谱($c=2.5\times 10^{-6}$ mol/L, 溶剂: 甲苯). 插图: 局部放大; (b) 化合物 **10** 和 **1** 的稳态荧光发射光谱($c=2.5\times 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm, 溶剂: 甲苯)

Figure 4 UV-Vis absorption spectra of compounds **10**, **13** and **1** ($c=2.5\times 10^{-6}$ mol/L, solvent: toluene). Inset: partial magnification; (b) steady fluorescence emission spectra of compounds **10** and **1** ($c=2.5\times 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm, solvent: toluene)

2.3.2 瞬态荧光发射光谱性质研究

为进一步研究目标化合物的光物理性质, 测试了其瞬态荧光发射光谱(图 5). 化合物 **10** 的荧光寿命表现为单指数类型, 为 9.66 ns. 然而, 化合物 **1** 的荧光寿命表现为双指数(两组分)类型. 其中, 0.99 ns 部分占 7.7%, 9.37 ns 部分占 92.3%, 平均荧光寿命为 8.73 ns. 化合物 **1** 的荧光寿命相比于化合物 **10** 来说缩减了 10%.

上述结果进一步证明, 化合物 **1** 中存在卟啉向富勒烯的单线态能量转移. 其单线态能量转移速率常数($k_{\text{ET}}(\text{S}_1)$)和单线态能量转移效率(eff)可分别通过式(1)和式(2)计算. 化合物 **1** 的单线态能量转移速率常数为 $1.1\times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 单线态能量转移效率计算为 9.63%.

$$k_{\text{ET}}(\text{S}_1) = \frac{1}{\tau_{\text{F}}} - \frac{1}{\tau_{\text{F}}^{\circ}} \quad (1)$$

$$\text{eff}(\%) = \frac{\left(\frac{1}{\tau_{\text{F}}} - \frac{1}{\tau_{\text{F}}^{\circ}}\right)}{\frac{1}{\tau_{\text{F}}}} \quad (2)$$

其中, τ_{F}° 为能量受体不存在情况下, 单独能量给体的单线态寿命; τ_{F} 为能量受体存在情况下, 能量给体的单线态寿命.

3 结论

综上所述, 本工作合成了一种新颖的 D-A 型卟啉-富勒烯间苯二酚杯[4]芳烃 Cavitand **1**(图式 1), 该分子是目前已知分子量最大的 D-A 型间苯二酚杯[4]芳烃 Cavitand(分子量为 3064.9966). ^1H NMR 研究表明, 化合物 **1** 的构象变化仅可受 pH 调控, 降低温度和引入 Zn^{2+} 不足以使其构象发生变化. pH 调控的机理是酸的加入, 会导致喹啉弱碱性的 N 原子发生质子化, 从而由于静电排斥作用促使手臂之间相互远离. 随后研究了化合物

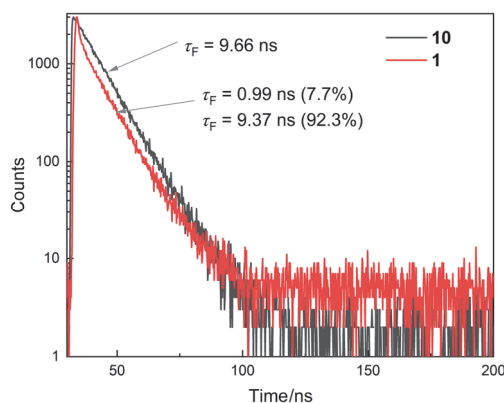


图 5 (a) 化合物 **10** 和 **1** 在 665 nm 的荧光延迟曲线($c=2.5 \times 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm, 溶剂: 甲苯)

Figure 5 Fluorescence decay curves of compounds **10** and **1** at 665 nm ($c=2.5 \times 10^{-6}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm, solvent: toluene)

10 和 **1** 的光物理性质, 发现化合物 **1** 的荧光发生了明显淬灭。通过稳态紫外-可见吸收和荧光发射光谱, 明确了化合物 **1** 中存在卟啉向富勒烯的单线态能量转移。通过荧光寿命, 得出化合物 **1** 的单线态能量转移速率常数为 $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 单线态能量转移效率为 9.63%。此外, 处于不同构象下的化合物 **1** 的光物理性质及其三重态性质还在进一步研究中。

References

- [1] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] Badgurjar, D.; Seetharaman, S.; D'Souza, F.; Chitta, R. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2184.
- [3] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [4] Guldi, D. M. *Chem. Commun.* **2000**, 321.
- [5] Yu, X.; Wang, B.; Kim, Y.; Park, J.; Ghosh, S.; Dhara, B.; Mukhopadhyay, R. D.; Koo, J.; Kim, I.; Kim, S.; Hwang, I. C.; Seki, S.; Guldi, D. M.; Baik, M. H.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12596.
- [6] Zarrabi, N.; Poddutoori, P. K. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213561.
- [7] Hölzel, H.; Haines, P.; Kaur, R.; Lungerich, D.; Jux, N.; Guldi, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8977.
- [8] Zarrabi, N.; Agatemor, C.; Lim, G. N.; Matula, A. J.; Bayard, B. J.; Batista, V. S.; D'Souza, F.; Poddutoori, P. K. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 131.
- [9] Zarrabi, N.; Seetharaman, S.; Chaudhuri, S.; Holzer, N.; Batista, V. S.; van der Est, A.; D'Souza, F.; Poddutoori, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10008.
- [10] Nikolaou, V.; Charisiadis, A.; Stangel, C.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G. *J. Carbon Res.* **2019**, *5*, 57.
- [11] Bottari, G.; Trukhina, O.; Ince, M.; Torres, T. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2453.
- [12] Moran, J. R.; Karbach, S.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826.
- [13] Moran, J. R.; Ericson, J. L.; Dalcanele, E.; Bryant, J. A.; Knobler, C. B.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5707.
- [14] Cram, D. J.; Choi, H.; Bryant, J. A.; Knobler, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7748.
- [15] Soncini, P.; Bonsignore, S.; Dalcanele, E.; Ugozzoli, F. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 17.
- [16] Skinner, P. J.; Cheetham, A. G.; Beeby, A.; Gramlich, V.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2146.
- [17] Azov, V. A.; Diederich, F.; Lill, Y.; Hecht, B. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2149.
- [18] Azov, V. A.; Jaun, B.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 449.
- [19] Azov, V. A.; Schlegel, A.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4635.
- [20] Azov, V. A.; Beeby, A.; Cacciarini, M.; Cheetham, A. G.; Diederich, F.; Frei, M.; Gimzewski, J. K.; Gramlich, V.; Hecht, B.; Jaun, B.; Latychevskaia, T.; Lieb, A.; Lill, Y.; Marotti, F.; Schlegel, A.; Schlitter, R. R.; Skinner, P. J.; Seiler, P.; Yamakoshi, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 147.
- [21] Frei, M.; Marotti, F.; Diederich, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1362.
- [22] Pochorovski, I.; Diederich, F. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2096.
- [23] Pochorovski, I.; Ebert, M. O.; Gisselbrecht, J. P.; Boudon, C.; Schweizer, W. B.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14702.
- [24] Pochorovski, I.; Knehans, T.; Nettels, D.; Müller, A. M.; Schweizer, W. B.; Caffisch, A.; Schuler, B.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2441.
- [25] Xu, H.; Zhao, S.; Ren, Y.; Cai, J.; Wang, X.; Lin, Y. *Chem. J. Chinese U.* **2015**, *36*, 2421 (in Chinese). (徐海, 赵斯祺, 任扬, 蔡健峰, 汪翔, 林雨霖, 高等学校化学学报, **2015**, *36*, 2421.)
- [26] Liang, Y.; Tang, J.; Wang, X.; Zhao, S.; Luo, T.; Shuai, C.; Jiang, J.; Cai, J.; Xu, H. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 5361.
- [27] Liang, Y.; Wang, X.; Zhao, S.; He, P.; Luo, T.; Jiang, J.; Liang, W.; Cai, J.; Xu, H. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 10316.
- [28] Calderon-Cerquera, K.; Parra, A.; Madrid-Úsuga, D.; Cabrera-Espinoza, A.; Melo-Luna, C. A.; Reina, J. H.; Insuasty, B.; Ortiz, A. *Dyes Pigments* **2021**, *184*, 108752.
- [29] Che, Y.; Yuan, X.; Sun, L.; Xu, H.; Zhao, X.; Cai, F.; Liu, L.; Zhao, J. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 15839.
- [30] Fu, B.; Che, Y.; Yuan, X.; Sun, L.; Xu, H.; Zhao, J.; Liu, L. *Dyes Pigments* **2021**, *196*, 109754.

(Cheng, B.)