

星型苯并菲-三嗪多刺激响应盘状液晶：合成、性质与应用

曾崇洋^a 胡平^a 汪必琴^a 方文彦^b 赵可清^{*,a}

Donnio, Bertrand^c

(^a 四川师范大学 化学与材料科学学院 成都 610066)

(^b 淮南师范学院 化学与材料工程学院 淮南 232038)

(^c Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS-Université de Strasbourg (UMR 7504),
Strasbourg, 67034, France)

摘要 盘状液晶作为有机光电功能材料具有学术研究价值和开发应用潜力。通过 Suzuki 偶联反应合成了星型 1,3,5-三嗪-苯并菲盘状液晶 TPPTn (n=6, 8, 12)。化合物在溶液、薄膜与固态态都有良好的荧光发射, 具有聚集诱导效应, 有效克服了盘状分子聚集诱导荧光猝灭的弊端, 烷氧链长度的改变对化合物溶液、薄膜或固体的荧光性质影响相对较小。重点研究的 TPPT6 呈现出由蓝到橙显著的溶致变色, 绝对量子产率最高可达 43%; TPPT6 在有机溶剂中呈现出较传统分子的升温猝灭不同的随温度升高荧光增强的温度刺激响应; TPPT6 还具有明显的酸碱刺激响应, 核磁滴定证明质子化过程是导致酸致变色的关键; TPPTn 系列化合物自组装呈矩形柱状中间相(Col_{rec}), 柱状相温度最宽达 278 °C, 三氟乙酸通过对三嗪离子化可调控 TPPT 的介晶行为。此外, TPPT6 可用于制备安全墨水以及绿光有机发光二极管。该系列化合物在液晶半导体、荧光传感、信息加密和有机发光二极管等领域具有潜在的应用价值。

关键词 苯并菲; 1,3,5-均三嗪; 多刺激响应; 盘状液晶; 聚集诱导效应; Suzuki-Miyaura 交叉偶联

Star-shaped Triphenylene-triazine Multi-stimuli Responsive Discotic Liquid Crystals: Synthesis, Properties and Applications

Zeng, Chongyang^a Hu, Ping^a Wang, Biqin^a Fang, Wenyan^b Zhao, Keqing^{*,a}

Donnio, Bertrand^c

(^a College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

(^b School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

(^c Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS-Université de Strasbourg (UMR 7504),
Strasbourg, 67034, France)

Abstract The electronic and optical properties of π -conjugated materials are determined by their molecular structures and supramolecular architectures. Discotic liquid crystals consist of π -conjugated aromatic core and peripheral alkyl chains, they self-organize into two-dimensional discotic columnar mesophase, which can be applied as charge carrier transport channel in optical and electronic thin-film devices. Order and dynamics are two unique features of discotic liquid crystalline semiconductors. Three star-shaped 1,3,5-triazine-triphenylene discotic liquid crystals TPPTn (n=6, 8, 12) were synthesized by Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction and characterized. Thermogravimetric analysis (TGA) shows that TPPTn have good thermal stability, and their thermal decomposition temperatures were higher than 350 °C. The ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra and fluorescence spectra showed that they have outstanding fluorescence emissions in solution, thin film and even in solid state, and the length of alkoxy chain affects a little the fluorescence properties of the film or solid state by affecting the molecular aggregation. TPPTn have the aggregation-induced emission (AIE) effect: longer the alkoxy chain, more obvious the AIE phenomenon, this AIE effectively overcomes the disadvantage of aggregation caused quenching (ACQ) of π -extended discotic liquid crystalline molecules. Further, TPPT6 exhibits significant solvatochromism from blue to orange with the increasing of solvent polarity, due to the intramolecular charge transfer (ICT), which provides possibility for visual recognition of solvent polarity. The fluorescent emission absolute quantum yield is up to 43%. What is more, TPPT6 exhibits a temperature-responsive fluorescence enhancement with increasing temperature in solution, which is different from the temperature quenching of traditional molecules, and the fluorescence exhibits a reversible switching from green to blue with increasing/decreasing of temperature. TPPT6 also has obvious acid-base stimuli-responsive fluorescent response by CF₃COOH and Et₃N. ¹H NMR titration proves that the protonation of triazine core is the mechanism to acid discoloration. Based on the acid-base stimuli response phenomena, two kinds of fluorescent safety inks have been designed and

* E-mail: kqzhao@sicnu.edu.cn

Received January 10, 2023; published April 14, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51773140, 51973143).

国家自然科学基金(Nos. 51773140, 51973143)资助.

demonstrated. Differential scanning calorimetry (DSC), polarizing microscope (POM) and X-ray diffraction (XRD) indicate that these star-shaped molecules **TPPTn** have liquid crystal properties, self-organizing into columnar rectangular (Col_{rec}) mesophase with mesophase temperature range as wide as 278 °C. Trifluoroacetic acid (CF_3COOH) modulates successfully the mesomorphic behavior of **TPPTn** by ionizing the triazine core. In addition, **TPPT6** also displays electroluminescent properties, which has been applied to a green organic light-emitting diode (OLED), and the luminous efficiency of OLED reaches 7.41 lm/W. The star-shaped triphenylene-triazine **TPPTn** have potential applications as liquid crystalline semiconductors, fluorescence sensing, information encryption and organic light-emitting diodes.

Keywords triphenylene; triazine; multi-stimuli response; discotic liquid crystals; aggregation-induced emission; Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction

1 引言

正如变色龙会随外界环境改变自身的颜色, 刺激响应发光材料因其能根据外界环境(光、电、热、力、酸、浓度等)的变化作出响应而被称为是一类智能材料^[1], 在荧光防伪^[2]、化学传感^[3-4]、细胞成像^[5]、发光二极管^[6]等领域具有良好的应用空间. 尤其在新冠病毒流行的大背景下, 其在生物医学领域的开发设计更是受到了广大科研人员的青睐^[7-8]. 其中, 含杂原子结构单元^[9-10]凭借杂原子的电子效应与配位能力被广泛用于设计刺激响应分子. 在众多结构单元中, 1,3,5-均三嗪的环状共轭结构有助于拓展共轭体系以带来发光特性, 而N原子大电负性的电子效应决定了均三嗪是优异的电子受体, 能够用于构筑分子内电荷转移的供体-受体(D-A)分子, 进而表现出荧光多变的性质^[11]. 同时凭借氮原子孤对电子三嗪环还是氢键受体和可季铵化单元, 这有助于构建离子化、酸碱以及金属配位等分子^[12-13]. 总之, 1,3,5-均三嗪是一个构筑多重刺激响应荧光材料的优良单元. 然而, 现阶段对三嗪衍生物的研究虽然在光学(如双光子吸收^[14]、OLED^[15]等)、药学^[16]与超分子材料^[17]领域受到了一定的重视, 但在多刺激响应发光液晶半导体材料领域的报道仍较少.

除发光性能外, 1,3,5-均三嗪特有的星形结构可作为设计大分子液晶材料的模块^[18]. 但这类分子由于分子扭曲呈螺旋桨结构, 常常难以呈现出稳定的柱状有序堆积. 克服该弊端的通常策略包括加长柔性链可获得向列相液晶^[19-20], 增长柔性链并扩展 π 共轭体系可观察到柱状相^[21-24], 借助氢键和微相分离氟烷基链稳定三嗪环扭曲与降低旋转自由度可获得稳定的六方柱状相^[25-29]. 苯并菲^[30-32]为代表的盘状液晶^[33-35]以其高度有序的自组装中间相而在有机半导体材料与显示器件领域被广泛研究. 三嗪单元通过柔性链连接苯并菲结构有利于形成液晶相^[36-39]. 该研究聚焦于化合物自组装液晶性而忽视了三嗪衍生物丰富的光学和刺激响应发光性能. 因此, 开发苯并菲-三嗪刺激响应发光盘状液晶就有学术价值和应用潜力.

通常盘状液晶因分子平整性在稀溶液中呈现出强烈的荧光, 而在聚集态时分子间强烈的 π - π 堆积作用消耗了跃迁吸收的能量而表现出聚集诱导荧光猝灭(ACQ)现象^[40-41]. 液晶显示材料不能直接发光, 需补充额外光

源导致能量消耗, 限制了液晶材料的应用空间. 聚集诱导发光(AIE)效应的发现及其机理的提出有效克服了长期以来难以避免的ACQ效应^[42-43]. 研究发现扭曲分子^[44-45]可通过聚集产生强烈荧光发射. 因此, 设计合成AIE盘状液晶就十分有价值^[46], 可应用于发光二极管OLED^[47]. 苯并菲衍生物制备的红光和蓝光OLED材料(主要是蓝光)已有报道^[48-52], 但绿光苯并菲材料很少, 且有启亮电压高和发光效率低等不足^[48,51].

综上所述, 本工作以1,3,5-均三嗪为电子受体刺激响应发光单元, 苯并菲为电子给体液晶基元, 通过Pd催化Suzuki-Miyaura交叉偶联反应简单高效合成了兼具多刺激响应与液晶性的D-A型**TPPTn**系列目标化合物, 分子设计思路采用刚性连接苯并菲-苯-三嗪一步获得星型多功能化合物, 合成方法简单和高效(图式1). 重点研究**TPPTn**刺激响应荧光性与自组装有序介晶性; 探究其在酸碱指示、信息加密与OLED器件等领域的应用.

2 结果与讨论

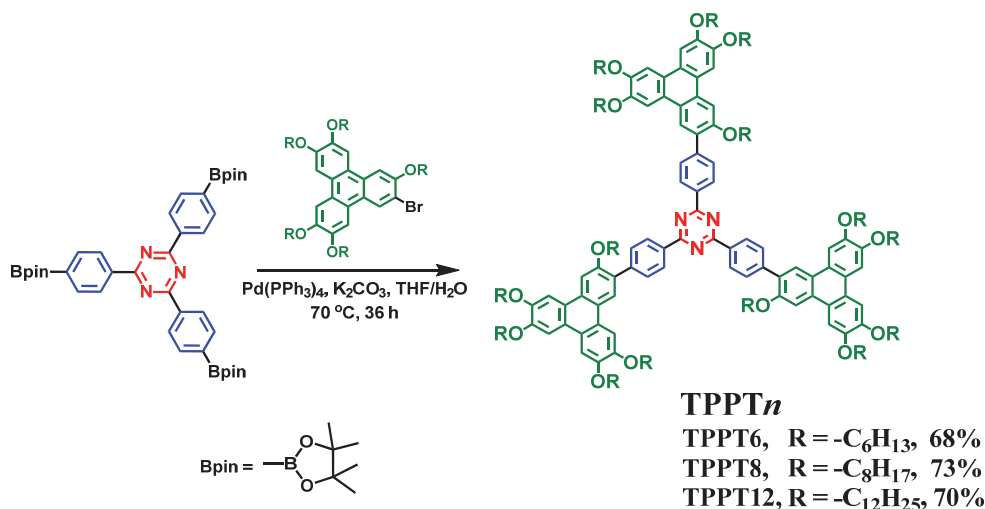
基于课题组盘状液晶分子设计与合成理念和经验^[53-54], 利用溴苯并菲与三嗪苯基硼酸衍生物Suzuki-Miyaura交叉偶联反应, 简单高效地合成了三个目标化合物**TPPT6/8/12**, 中间体及目标产物的具体合成方法详见支持信息. 通过核磁共振氢谱(^1H NMR)、碳谱(^{13}C NMR)、高分辨质谱(HRMS)以及元素分析(EA)对目标化合物进行了详细系统表征(见支持信息, 图S1~S12).

2.1 热稳定性

热稳定性是有机功能材料不可忽略的考察因素. 因此, 首先在 N_2 氛围下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测试了**TPPT6/8/12**的热重分析(TGA)曲线, 结果见图S13和表S1(见支持信息). 结果显示, **TPPT6/8/12**的起始热分解(失重5%)温度分别为375, 364和355 °C. 说明**TPPTn**系列化合物热稳定性良好.

2.2 光物理性质及溶致变色

为了研究**TPPTn**系列化合物在溶液及固体状态下的发光性质, 首先测试了**TPPT6/8/12**在四氢呋喃(THF)溶液中紫外-可见吸收光谱以及固体、薄膜和THF溶液中的荧光光谱(图1). **TPPT6/8/12**的THF溶液的两个吸收峰分别位于278 nm与364 nm, 摩尔消光系数均大于 $1 \times 10^4\text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 证明分子内电子跃迁存在, 烷氧



图式 1 星型化合物苯并菲-苯-三嗪 TPPT_n: 分子结构、命名、合成与收率

Scheme 1 Star-shaped compounds triphenylene-phenyl-triazine TPPT_n: molecular structure, nomenclature, synthesis and yield

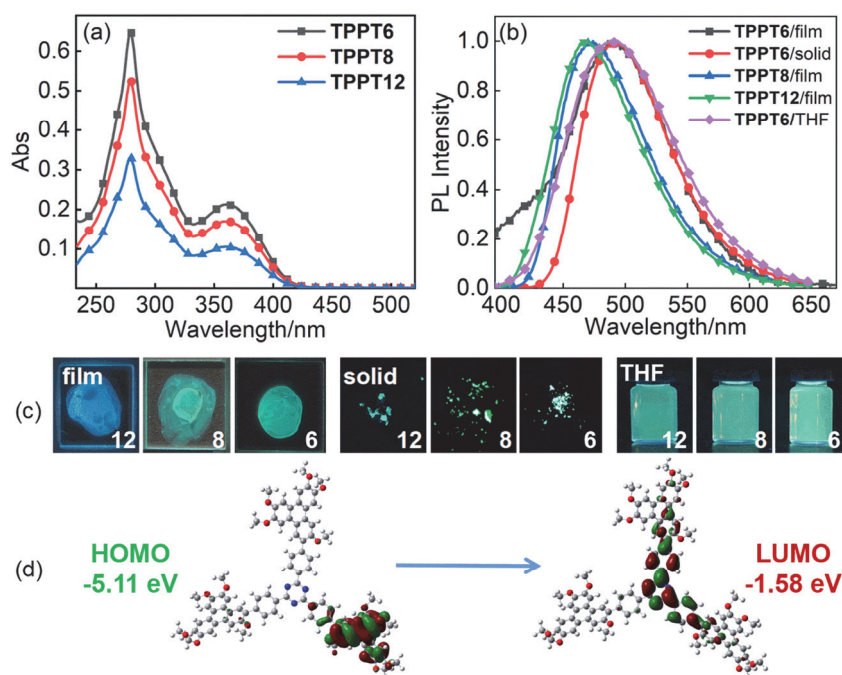


图 1 TPPT6/8/12 在 THF 中的紫外-吸收光谱(a); 化合物荧光发光光谱(b); 不同状态下 TPPT_n 的荧光照片(c); TPPT1 前线轨道电子云分布(d)
Figure 1 UV-Vis absorption spectra of TPPT6/8/12 in THF (a); fluorescent emission spectra (b); fluorescence photos of TPPT_n in various states (c); electron distribution on frontier molecular orbitals of TPPT1 (d)

链长度的变化仅引起了吸光度的变化。荧光光谱(图 1b, 支持信息图 S15)发现 TPPT6/8/12 在溶液、薄膜以及固体状态都有良好的荧光发射,说明 TPPT6/8/12 具有溶液和固体双态发光性质。TPPT6/8/12 在溶液中的荧光发射几乎没有变化,但在固体与薄膜下表现出随烷氧链上碳原子数增加发射波长一定程度蓝移,薄膜态下的小角度 X 射线散射(SAXS)发现烷氧链的改变引起了衍射峰发生变化(见支持信息,图 S28),可能是烷氧链长度影响了分子聚集态堆积有序性,致使荧光光谱变化^[55]。由于 TPPT_n 在溶液中的吸收和发射光谱差别不大,故后

续光物理性质研究以 TPPT6 为代表进行。利用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-31G(d)的理论水平上研究了 TPPT 分子的几何优化构型以及基态和激发态的电子云分布,结果见图 1d,图 S19 与图 S20(见支持信息),TPPT 分子最优构型为扭曲的螺旋桨式分子构型,从前线分子轨道(FMO)能级可知,TPPT 分子是典型的 D-A 分子。在 HOMO 中,电子云主要分布于高电子云密度的电子供体苯并菲单元上,而在 LUMO 中,由于电子受体三嗪环的强吸电子作用,电子云分布发生明显的偏移,主要分布于中心三嗪环及其相连的苯基上,苯并菲参与

了HOMO, 但不再参与LUMO. 可见 **TPPT** 分子内存在明显的基态激发态分子内电荷转移(ICT)现象, 这可能是影响 **TPPT** 分子荧光发射的关键.

为了探究溶剂极性对 **TPPT6** 光物理性质的影响, 测试了其在环己烷(CHX)、甲苯、乙酸乙酯(EA)等六种溶剂中的紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱, 结果汇总于图 2, 表 1 及表 S2(见支持信息). 随溶剂极性的增加, 365 nm 附近的吸收带出现了小幅红移, 荧光发射波长红移了 70 nm, 荧光强度逐渐减弱, 荧光颜色发生由蓝色到绿色再最后到暗橙黄色的显著变化. Lippert-Mataga 曲线(公式见附 8)呈现出向上且斜率较大(slope=9947)的直线, 这说明 **TPPT6** 分子中发生跃迁时激发态的偶极矩是大于基态的偶极矩(即激发态极性大于基态)^[56]. 因此, 溶剂极性越大, 激发态的偶极矩与基态的偶极矩差越大, 在大极性溶剂中, 溶剂对极性更大的激发态的稳定作用增强, 分子 HOMO-LUMO 及有关的跃迁能量降低, 发光波长向长波方向移动, 即“红移”. 同时, 在大极性溶剂中, 溶液中的偶极-偶极作用增大, 非辐射衰变加强, 辐射通道减弱甚至关闭, 致使荧光强度减弱^[57]. 结果表明, **TPPT6** 具有明显的溶致变色行为, 为溶剂极性的可视化识别提供了条件, 也有开发为溶致变色荧光探针的潜能.

2.3 聚集诱导效应

TPPT6 能溶于大多数有机溶剂中, 但不溶于 H_2O , 因此, 利用四氢呋喃(THF)和 H_2O 混合溶剂探究了 **TPPT6** 的聚集诱导效应, 结果见图 3. 紫外吸收光谱(图 3a)显示, 随含水量的增大吸收波长红移且吸收带变宽并出现尾峰, 这是分子聚集分子间堆积导致有效 π 共轭程度增大的结果, 含水量越高, 聚集程度增大. 变浓度核磁氢谱(见支持信息, 图 S21)发现随溶液浓度增大芳香核氢原子化学位移向高场移动, 这是分子间 π - π 相互作用面-面接近的机会增加, 芳环电子流对芳氢原子形成屏蔽的结果, 证明浓度增大分子聚集现象存在^[58-59]. 荧光光谱显示, 在 THF 中, **TPPT6** 的荧光发射波长在

490 nm, 呈青绿色荧光, 含水量(体积分数)10%时, 荧光强度减半, 发射波长红移至 515 nm, 呈黄绿色荧光, 这是因为水是大极性溶剂, 此时分子聚集程度很小, 主要受大极性溶剂的溶剂化效应的影响, 跃迁吸收的能量被大极性溶剂间的偶极-偶极作用以及共价单键的自由扭转所消耗. 含水量 10%~90%时, 荧光强度增大, 90%含水量的溶液呈现耀眼的青绿色荧光, 表现出明显的 AIE 效应. 这是因为 **TPPT6** 是三叶螺旋桨扭曲分子, 在含水量增加的过程中: 分子聚集使分子内旋转逐渐受阻, 抑制了非辐射衰变, 辐射通道加强, 分子激发态能量就以辐射形式释放产生较强的荧光^[41-43]. 值得注意的是, 在含水量 10%时出现了荧光突变, 在含水量小于 10%区间内缩小梯度测试荧光光谱(图 3d), 含水量与荧光猝灭程度呈现出 $R^2=0.986$ 的良好线性关系, 说明 **TPPT6** 在微量水的检测方面有潜在的应用价值. 此外, 对比 **TPPT6/8/12** 的 AIE 荧光光谱(见支持信息, 图 S16)发现, 烷氧链碳原子数目对 AIE 效应具有明显的影响, **TPPT8** 与 **TPPT12** 的荧光分别增强 1.8 倍与 2.5 倍, 这是因为烷氧链上碳原子数的增加导致 **TPPT** 分子外围侧链的疏水性增强, 以及单分子态的扭曲与自由扭转更明显, 高含水量溶液中产生相对更强的聚集和更明显的荧光发射^[55].

表 1 **TPPT6** 的光物理参数

Table 1 Photophysical property parameters of **TPPT6**

Compound	Solvent	λ_a	$\varepsilon (\times 10^4)$	λ_e	QY/%	$\Delta\nu$
TPPT6	CHX	360	19.62	449	43.02	5506
	toluene	362	21.27	454	42.20	5597
	EA	364	9.41	478	22.02	6552
	THF	364	24.89	490	18.44	7064
	EtOH	367	21.31	519	9.59	7980
	DMF	368	22.16	548	0.96	8925

λ_a 为紫外吸收波长(nm); ε 为摩尔吸光系数($\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); λ_e 为发射波长(nm); QY 为荧光量子产率; $\Delta\nu$ 为斯托克斯位移(cm^{-1}).

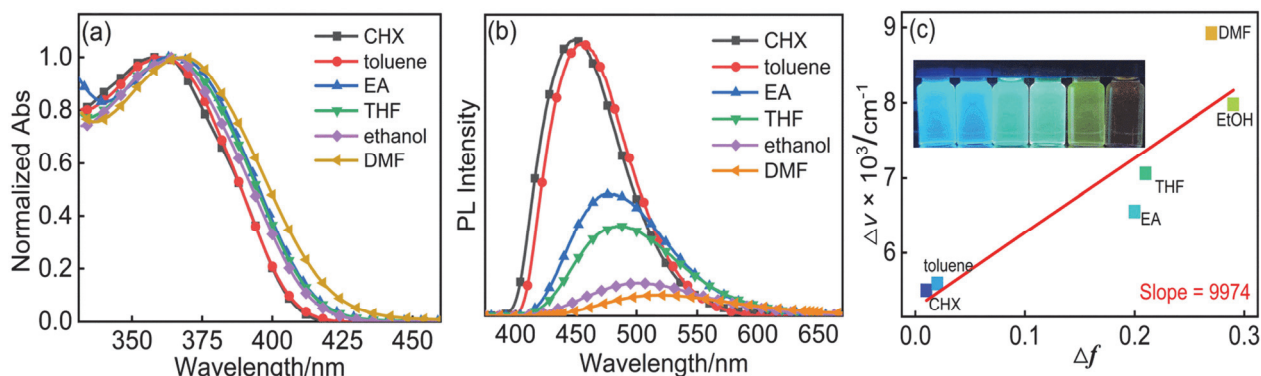


图 2 **TPPT6** 在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱(a); 荧光发射光谱(b)和 Lippert-Mataga 曲线(c), 插入图片为荧光照片(从左往右极性增大)
Figure 2 UV-Vis absorption spectra (a); fluorescence emission spectra (b) and Lippert-Mataga curve (c) of **TPPT6** in different solvents, and inserted image is fluorescence photos (polarity increases from left to right)

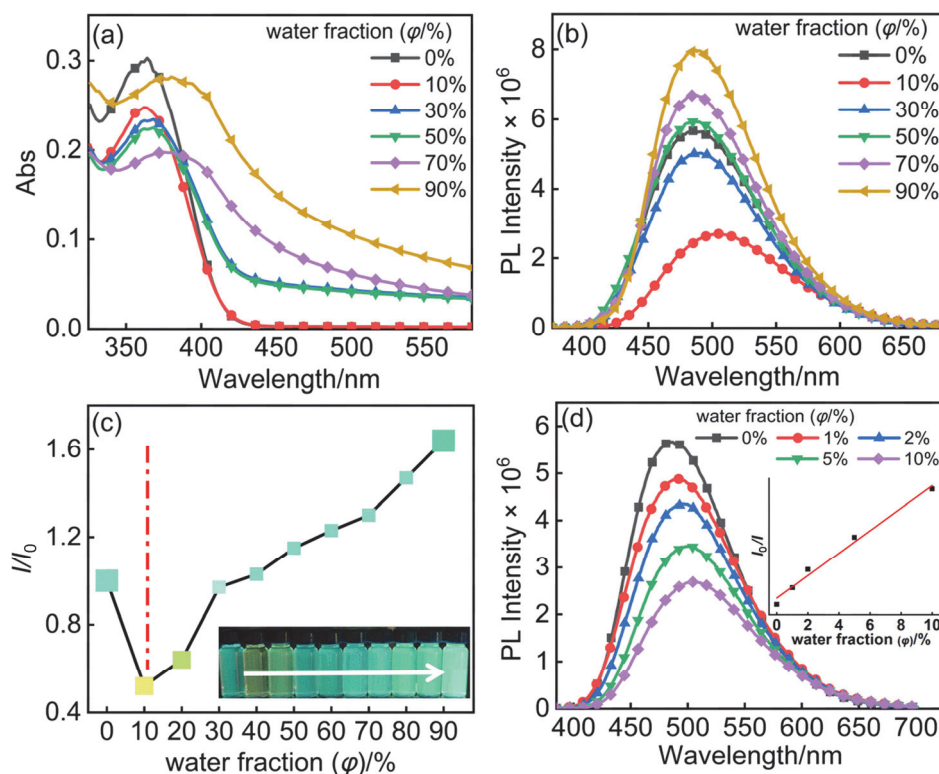


图3 TPPT6在不同含水量的THF/H₂O溶液中的吸收光谱(a), 发射光谱(b)与荧光强度变化图(c), 插入图片为聚集诱导荧光照片; (d)为含水量0~10%间的荧光光谱, 插入图片为荧光猝灭拟合曲线

Figure 3 The UV-Vis absorption spectra (a), PL emission spectra (b) and fluorescence intensity change map (c) of TPPT6 in THF/H₂O with different water fraction. (d) for the water fraction between 0~10% of the fluorescence spectra, inserted picture for the fluorescence quenching fitting curve

2.4 温度刺激响应(热致变色)

通过紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱对 TPPT6 在溶液中的热致变色行为进行研究, 结果见图 4. 从室温到 75 °C, 随温度升高, TPPT6 的乙酸乙酯溶液吸收波长表现出轻微的蓝移趋势. 荧光发射波长蓝移, 荧光增强, 从青色变为靛蓝色. 通过抗干扰试验(见支持信息, 图 S17), 排除这种变化是加热使溶剂挥发导致浓度变化引起. 随后对溶液反复交替地冷却/加热, 发射波长也发生周期性变化(图 4b), 证明这种温度刺激响应是可逆的, 紫外光谱没有发生明显变化同样证明了加热/冷却过程中化合物结构没有发生改变. 传统的热致变色分子容易表现出温度升高荧光猝灭的现象, TPPT6 则相反. 推测这种现象产生的原因可能是升高温度导致了溶剂的极性降低, 大极性溶剂的溶剂化效应作用减弱, 同时温度升高会增加溶剂的疏水性从而有利于 TPPT6 分子从扭曲的分子向趋于平面的分子转变, MMPF94 力场分别计算 TPPT 分子在 300 K 与 350 K 的构象(图 4d)发现 350 K 的构象更趋于平面结构, 尤其是连接电子给体与受体的 π 桥(苯基)表现出明显的平面化, 更有利于分子内电荷转移与荧光发射, 进而表现荧光增强的现象, 这一现象与文献报道^[60]的三苯胺类 D-A 衍生物在溶液中的热致变色行为一致. 此外, 冷却时稀溶液中目标分子间面面堆积强, 被激发的高能量分子和仍然处于基态

的低能量分子之间通过面面堆积发生能量的转移消耗了能量, 而加热使分子间间隙增大, 分子间作用减小导致荧光增强. 在 25~75 °C 范围内, 荧光强度和温度呈现明显的线性关系($R^2=0.98$). TPPT6 同样在三氯甲烷, THF 等溶液中显示出类似的温度刺激响应. 因此在温度传感器、温度计等领域具有潜在应用价值.

2.5 酸碱刺激响应(酸致变色)

TPPT6 分子内三嗪环上的氮原子有孤对电子可作路易斯碱接受质子发生质子化作用. 基于此, 分别利用三氟乙酸(TFA)与三乙胺(TEA)研究了 TPPT6 在三氯甲烷溶液中对酸/碱的刺激响应, 结果见图 5. 紫外光谱显示, 360 nm 处的吸收减弱, 430 nm 出现新的宽吸收带, 发生了明显的红移, 说明 TFA 与 TPPT6 作用形成了新的离子化合物. 荧光光谱显示, 加入 TFA 后荧光猝灭, 肉眼可见溶液颜色由浅黄色变为暗红色, 紫外灯下绿色荧光猝灭, 量子产率由初始的 22%降到几乎为 0. 随后向溶液中继续交替地加 Et₃N/CF₃COOH, 荧光也随之出现周期性交替变化. 更有趣的是, 这种可逆的变色行为不仅发生在溶液中, 在固体及薄膜状态下同样会发生(图 5e, 5f). 将 TPPT6 的三氯甲烷浓溶液滴到滤纸片或石英玻璃片上, 自然风干后呈黄色, 紫外灯下有强烈的青绿色荧光; 将滤纸片用 TFA 蒸汽熏蒸, 滤纸片/薄膜逐渐变为橙红色, 紫外灯下几乎没有荧光; 再用 TEA 蒸

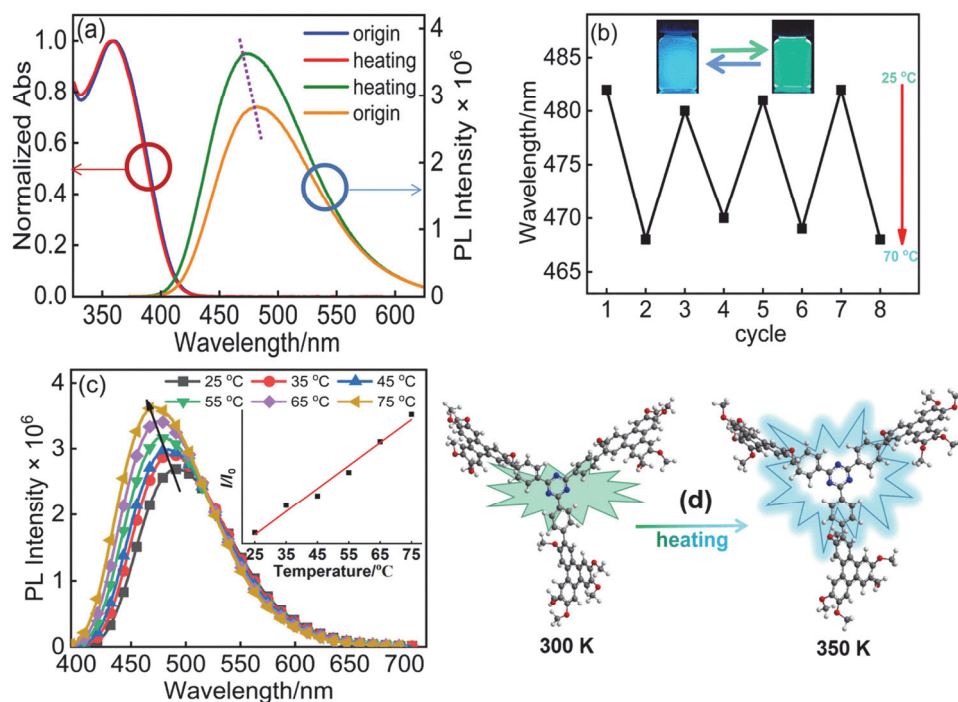


图4 TPPT6在乙酸乙酯中加热前后的紫外-可见吸收和荧光光谱(a); 交替加热-冷却的波长变化图(b); 在25~75 °C范围内的荧光光谱(c), 插入图片为温度与 I/I_0 的线性拟合图; (d)为300 K与350 K的TPPT构象

Figure 4 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of TPPT6 in lower and higher temperature in CH_3COOEt (a); fluorescence wavelength variation with alternating heating-cooling (b); fluorescence spectra at 25~75 °C (c), insert the picture for the linear fitting of temperature and I/I_0 ; (d) the TPPT molecular conformations at 300 K and 350 K

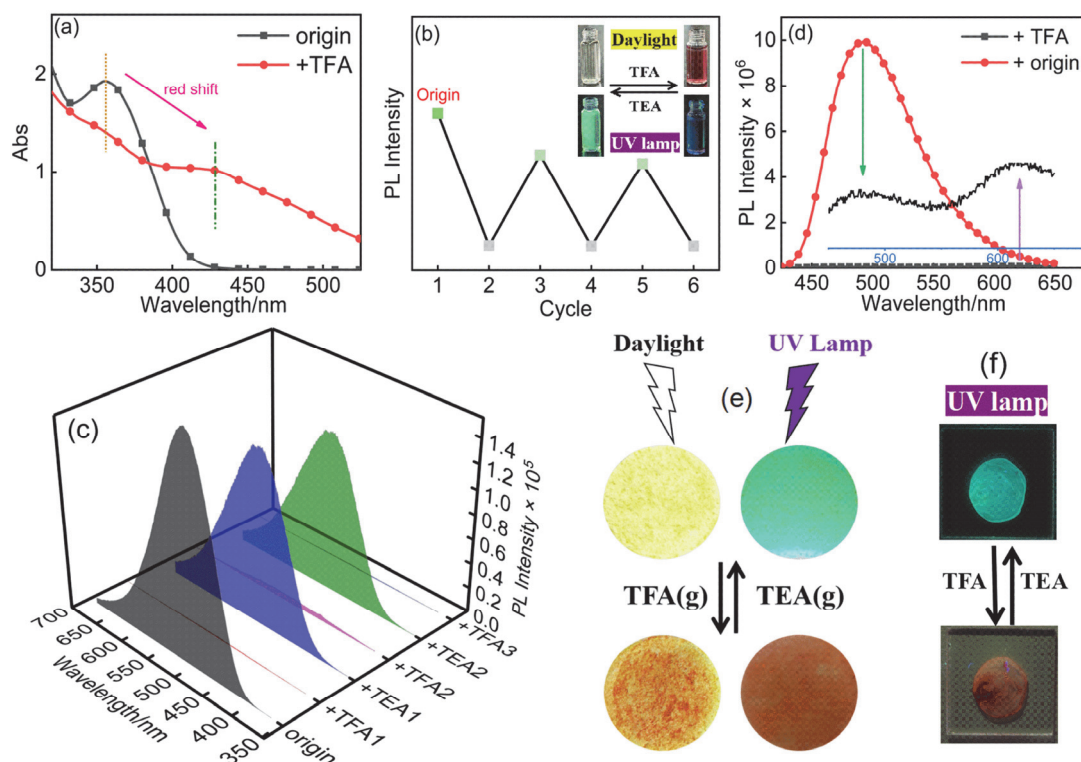


图5 TPPT6的三氯甲烷溶液在TFA/TEA酸碱刺激过程中的紫外-可见吸收光谱(a); 荧光-周期循环图(b); 发射光谱(c); 固体酸碱刺激前后的荧光光谱(d); 固体(e)的日光/荧光照片和薄膜(f)的荧光照片

Figure 5 Photophysical property of TPPT6 by acid-base ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{Et}_3\text{N}$) stimulation. UV-Vis absorption spectra (a); fluorescence periodic cycle diagram (b); emission spectra (c); solid sample fluorescence spectra before and after acid-base stimulation (d); sunlight/fluorescence images of solid samples (e); fluorescence images of thin films (f)

汽熏蒸, 红色褪去, 荧光恢复. 荧光光谱(见图 5d)显示 TFA 熏蒸后 450 nm 处的发射峰大幅度降低而在 620 nm 左右出现一个新的微弱发射峰. 这种被酸/碱性气体刺激而产生可逆变化的现象归属于酸碱刺激响应. 实验发现 TPPT6 对 HBr, TFA, 三氟甲磺酸这类质子酸均表现出同样的变色现象(见支持信息, 图 S25). 通过核磁氢谱滴定实验(见支持信息, 图 S22~S24)发现 TFA 加入氘代溶液中引起了绝大多数芳基氢的高场位移, 说明是化学反应发生, 而当 TEA 加入酸化后的混合溶液中时化学位移恢复, 证明质子化与去质子化作用的存在. 证明了酸碱刺激响应的本质是可逆的质子化与去质子化反应作用的结果. 因此, TFA 与 TPPT6 作用的溶液和薄膜荧光猝灭机制主要是三嗪环离子化.

2.6 介晶性

通过偏振光学显微镜(POM)与差示扫描量热法(DSC)对 TPPT6/8/12, 以及 TPPT6 经三氟乙酸熏蒸后形成的红色固体化合物 TPPT6-H 的介晶行为进行研究, 结果见表 2, 图 6, 图 S14 与图 S26(见支持信息). TPPT12 以及离子化合物表现出整齐排列的超分子柱与玻璃基底垂直取向引起的光学暗场, 而较短链的化合物

呈现出扇形焦锥织构. 差示扫描量热结果显示, TPPT6/8, TPPT6-H 在二次加热时只出现一个吸热峰, 经历一次相变, 该相变被 POM 确定为经由液晶中间相态转变为各向同性液态的相变. TPPT12 经历两次相变, 分别为固态到液晶态与液晶态到各向同性液态的相变. 对比 TPPT6/8/12 可以发现, 外围烷基柔性链的加长使清亮点温度得到了显著降低, 介晶范围变窄. 对比 TPPT6 与 TPPT6-H 可以发现, TPPT6-H 的清亮点温度降低了 43 °C, 在 POM 中呈现出更有序的堆积结构, 是因为 TFA 质子化三嗪氮原子形成离子键后阴离子 CF_3COO^- 的空间填充作用, 对“三叶螺旋桨”形状分子 TPPT6 形成柱状相时有锚定作用, 更有利于分子柱状有序堆积. 通过 TPPT6 的酸滴定核磁也可以加以说明, 随着 TFA 的加入, 苯并菲单元上的芳基氢呈现出高场位移.

通过小角/广角 X 射线散射(S/WAXS)对目标化合物液晶相态进行测试, 测试与结构解析结果见图 7, 图 8 和表 3. 从各向同性液态冷却至液晶态后, TPPT6/8/12 均能在广角度区 0.35~0.40 nm 左右出现宽而强的 X 射线散射峰, 是超分子柱内芳核 π - π 堆积特征散射峰, 以

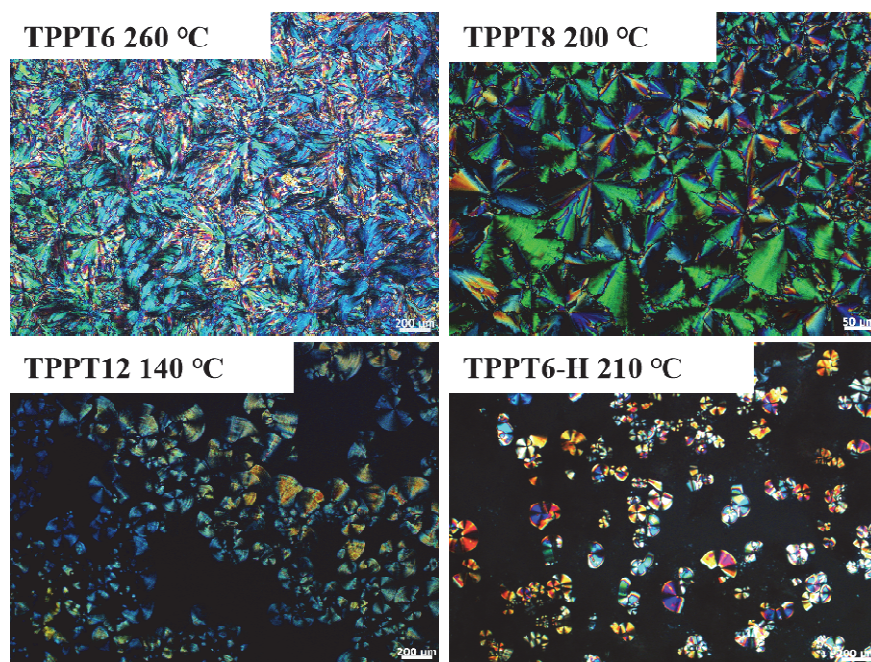


图 6 TPPT6/8/12 和 TPPT6-H 在不同温度下的偏光显微结构照片
Figure 6 POM photo micrographs of TPPT6/8/12 and TPPT6-H

表 2 TPPT6/8/12 和 TPPT6-H 的相转变温度和焓变

Table 2 Phase transition temperature and enthalpy change of TPPT6/8/12 and TPPT6-H

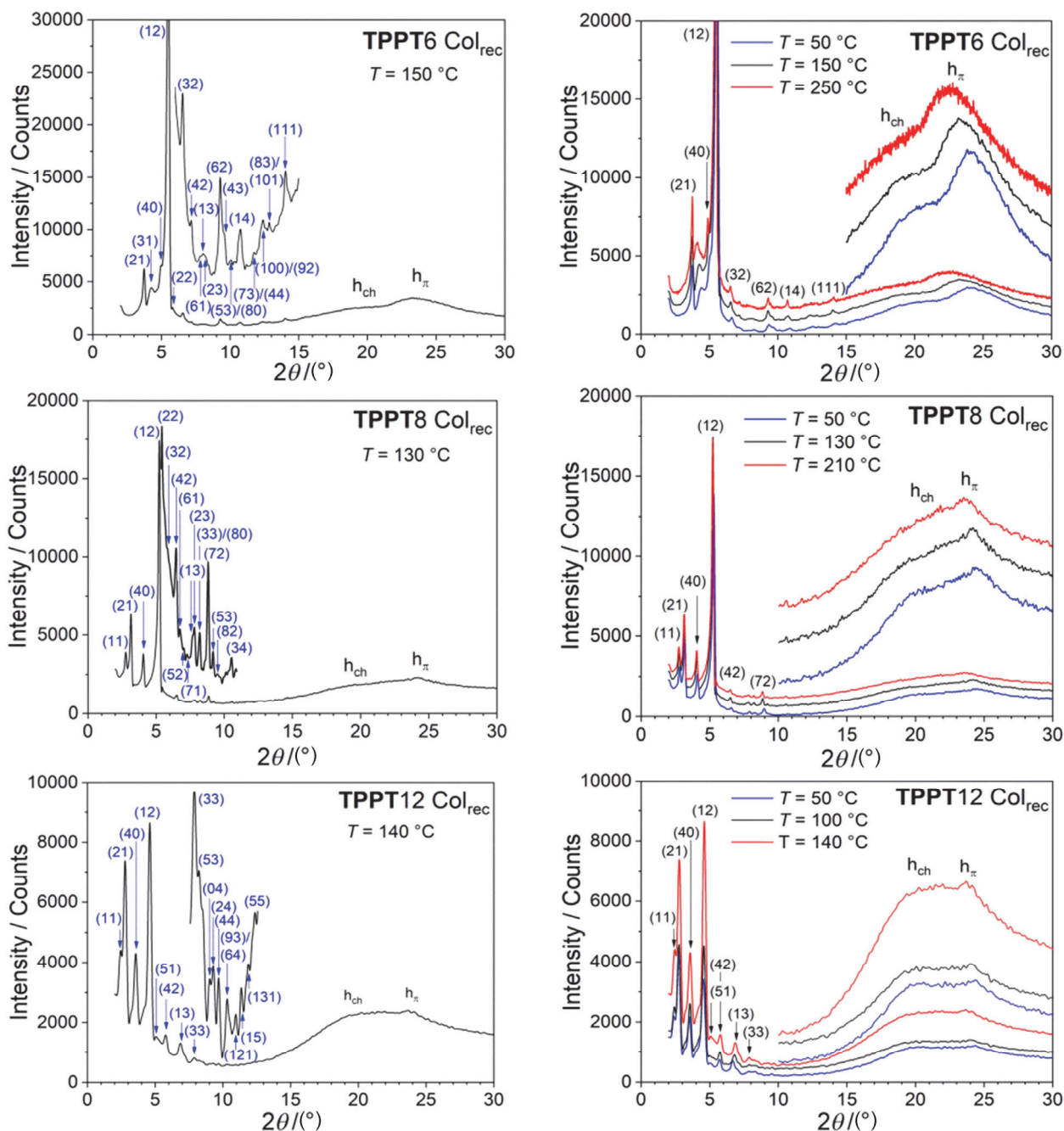
Compd.	2nd heating [1st cooling]/°C ($\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$)
TPPT6	Col _{rec} 278 (36.26) I [I 263 (38.85) Col _{rec}]
TPPT8	Col _{rec} 231 (27.90) I [I 221 (29.40) Col _{rec}]
TPPT12	Cr-7 Col _{rec} 149 (12.19) I [I 153 (14.94) Col _{rec} -13 Cr]
TPPT6-H	Col _{rec} 221 I [I 220 Col _{rec}]

Col_{rec}: columnar rectangular mesophase; I: isotropic liquid; Cr: crystalline phase.

表3 苯并菲-三嗪星型化合物 TPPT n 中间相参数Table 3 Mesophase's parameters of the star-shaped triphenylene-triazine TPPT n

TPPT6	TPPT8	TPPT12
Col _{rec}	Col _{rec}	Col _{rec}
$a=7.104$ nm, $b=3.321$ nm	$a=8.692$ nm, $b=3.478$ nm	$a=9.868$ nm, $b=3.885$ nm
$A=23.5924$ nm ²	$A=30.2308$ nm ²	$A=38.3372$ nm ²
$V_{\text{mol}}=4.645$ nm ³	$V_{\text{mol}}=5.450$ nm ³	$V_{\text{mol}}=7.255$ nm ³
$h_{\text{mol}}=0.394$ nm, $N_{\text{mol}}=2$	$h_{\text{mol}}=0.360$ nm, $N_{\text{mol}}=2$	$h_{\text{mol}}=0.378$ nm, $N_{\text{mol}}=2$

Lattice parameters: a , b ; lattice area: A ; molecular volume: V_{mol} ; average molecular thickness, h_{mol} ; number of molecules per lattice, N_{mol} , deduced from $N_{\text{mol}} \cdot V_{\text{mol}} = A \cdot h_{\text{mol}}$.

图7 TPPT n 液晶相态 X-射线粉末散射图。左图是化合物单一温度 X-射线散射图；右图是不同温度小角/广角 X-射线散射合图Figure 7 Representative SAXS/WAXS patterns of TPPT n compounds at one temperature (left column) and with different temperatures (right column)

及 0.43~0.45 nm 左右宽而强弥散峰, 这是分子在液晶态时烷基链处于液体流动态的散射峰. 液晶分子刚性核呈现有序堆积的超分子柱而柔性链处于液态, 广角区两处特征峰表明化合物处于柱状液晶中间相. 在小角度区出现复杂的散射峰并结合分子的几何尺寸进行结构解析, 可以得出液晶态时分子的二维有序排列方式与晶胞参数. 小角度区 **TPPT6** 主要有两个强烈的尖峰(2.35 nm, 1.59 nm)及两个相对弱的散射峰(1.32 nm, 0.96 nm), 结合分子大小分别对应于 Miller 指数 21, 12, 32, 62, 是矩形柱状相的特征衍射峰. 测试数据与理论模拟值完美匹配. 同样, 在 **TPPT8** 与 **TPPT12** 的小角度区能发现对应 Miller 指数 21, 40, 12 等矩形柱状相的强而尖的特征衍射峰. 小角度区附近的强而尖锐的散射峰归属于富电子刚性单元苯并菲以及苯基三嗪结构单元有序堆积产生的电子对 X-射线的散射峰, 而在 $2\theta < 5^\circ$ 的小角度区域存在着尖锐散射峰是三叶螺旋桨分子(三嗪环、苯环、苯并菲)自组装堆积成矩形柱的 11 特征峰. **TPPT6/8/12** 随烷氧链的增长晶格参数 a , b 逐渐升高($a=7.104\sim 9.868$ nm, $b=3.321\sim 3.885$ nm), 对应的晶胞面积(A)分别为 23.5924 nm², 30.2308 nm², 38.3372 nm². 结果表明, **TPPT6/8/12** 有自组装形成有序矩形柱状中间相超分子柱的能力. 综合考虑“三叶螺旋桨”分子几何形状和分子尺寸、以及 X 射线衍射测试数据, 我们提出的柱状矩形液晶态超分子堆积模型如图 8 所示.

2.7 应用研究

2.7.1 安全墨水与酸碱传感

安全信息技术是信息处理的一项重要技术. 基于 **TPPT6** 酸碱刺激响应设计了两种安全墨水(见图 9). 3 mg **TPPT6** 溶于 10 mL 三氯甲烷溶液中稀释到 10⁻⁵ mol/L 后得到 ink 1, 以脱脂棉蘸取墨水在滤纸上书写

“ZKX”, 风干后字迹消失, 信息初步加密, 紫外灯照射能看见明显的绿色字迹; 将滤纸用三氟乙酸(TFA)蒸汽熏蒸, **TPPT6** 被质子化成 **TPPT6-H**, 日光下红色字迹“ZKX”出现, 信息得以解密; 再用三乙胺(TEA)蒸汽熏蒸, **TPPT6-H** 去质子化, 红色字迹消失信息再次加密, 紫外灯下绿色荧光复现; 随后用 TFA 和 TEA 交替熏蒸可以实现信息的反复加密-解密. 向 ink 1 中加入 TFA 至溶液呈橙红色得到 ink 2, 较 ink 1 不同的是, ink 2 能够直接书写出红色字迹, 然后通过 TEA 和 TFA 蒸汽交替熏蒸实现信息的加密-解密. 此外, 通过 **TPPT6** 的氯仿溶液中加入不同含量 TFA 的荧光光谱(见支持信息, 图 S18)发现, 随 TFA 的梯度增加荧光逐渐猝灭, 荧光强度变化比值与 TFA 的浓度呈现出较好对数关系($R^2=0.987$), 证明 **TPPT6** 在酸碱传感和信息加密方面具有潜在的应用价值.

2.7.2 电致发光与有机发光二极管(OLED)

基于 **TPPT6** 在固体状态下良好的发光性以及盘状液晶较好的电荷传输半导体性能, 我们探究了 **TPPT6** 的电致发光(EL)性能和固态照明有机发光二极管上的应用. 器件制备参照文献方法进行^[12,61]: 首先利用 5 g 硅胶与 20 mg **TPPT6** 混合后在真空中脱气处理, 处理得到的混合物用 InGaN 蓝光芯片进行固化 1 h 制得 OLED 光学器件, 测量其光学性质与色度性能, 结果见图 10 和表 S4(见支持信息). 通过 **TPPT6** 的电致发光光谱可知, OLED 光学器件在 3.6 V 的开启电压下呈现出的发射峰位于 502 nm, 黑暗通电环境中 OLED 器件呈现青绿色光, 表现出良好的电致发光性能. 结合 CIE1931 色图可知, OLED 的色坐标 $x=0.2493$, $y=0.4622$, 呈现出青绿色光, 相关色温 $T_c=7838$ K, 属于冷色光($T_c>5000$ K). 在恒定电压(3.6 V)下改变正向电流, 在 25~350 mA

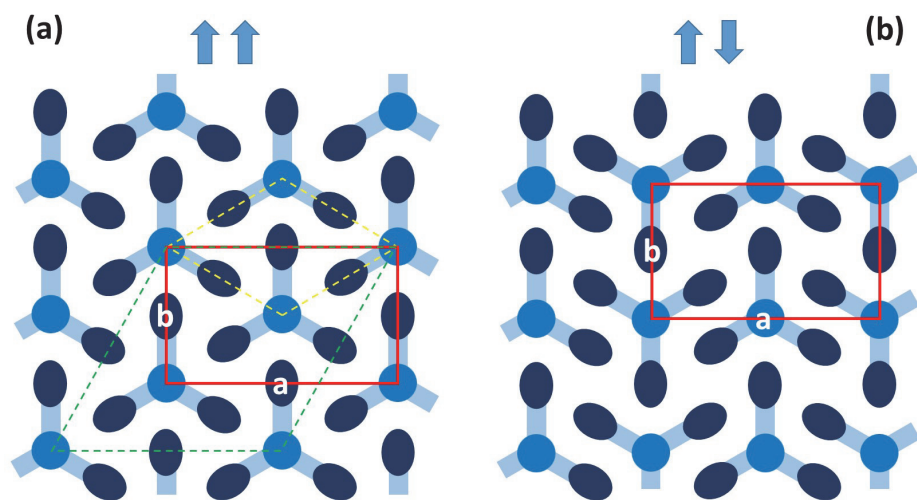


图 8 **TPPTn** 矩形柱状液晶相(Col_{rec})可能的二维超分子堆积模型, 一矩形超晶格含两个分子. (a)三聚体分子呈平行排列; (b)三聚体分子呈反平行排列

Figure 8 Two-dimensional supramolecular packing model of **TPPTn** rectangular columnar liquid crystal phase (Col_{rec}), a rectangular superlattice containing two molecules. (a) parallel and (b) antiparallel arrangements of the trimers

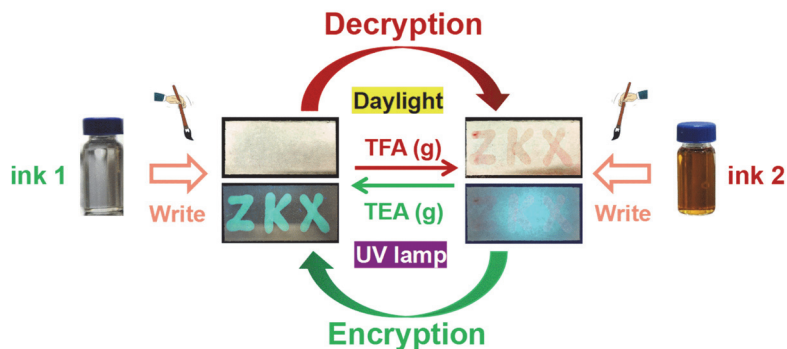


图9 TPPT6 安全墨水示意图. ink 1 为 TPPT6 溶于 CHCl_3 得到的稀溶液; ink 2 为 ink 1 中加入 TFA 得到的溶液
Figure 9 TPPT6 application as safety ink. ink 1: diluted solution of TPPT6 in CHCl_3 ; ink 2: ink 1 and CF_3COOH

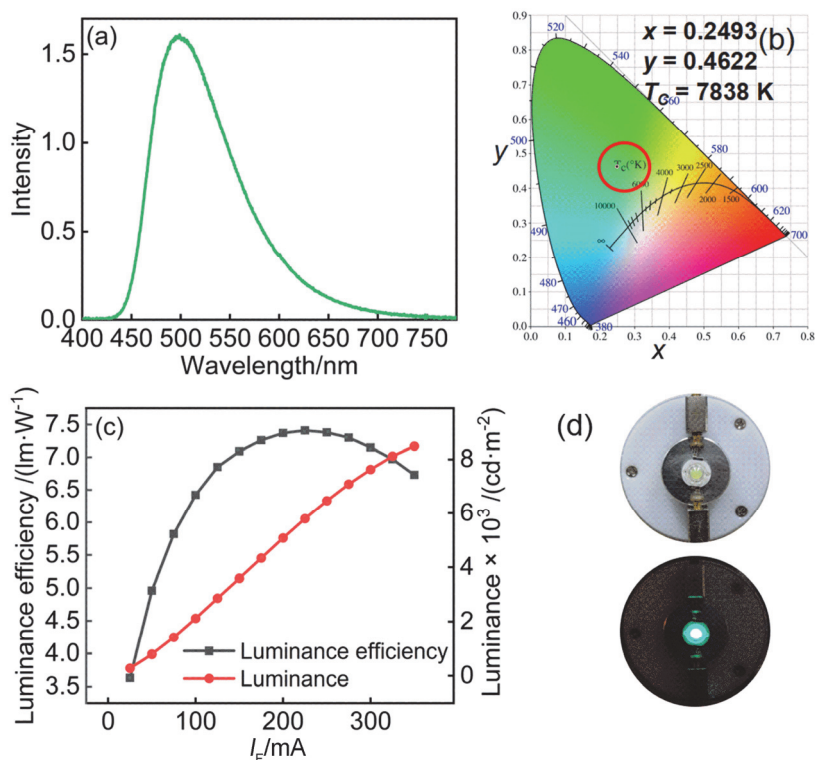


图10 TPPT6 的电致发光光谱(a), CIE1931 色度图(b), 恒定电压下正向电流与光效, 光强关系图(c), 未通电和通电状态下的 OLED 器件照片(d)
Figure 10 Electroluminescence spectra of TPPT6 (a), CIE 1931 chromaticity diagram (b), forward current versus luminous efficiency at constant voltage, light intensity relationship diagram (c), photos of OLED devices with and without electricity (d)

正向电流范围内, 流明光效呈现出倒 U 型曲线, 当 $I_F = 225 \text{ mA}$ 时, 达最大光效 7.41 lm/W , 在同样的电流密度/电压下, 这一光效水平较 2013 年 Kim 课题组^[50]报道的苯并菲类 OLED 光效提高了近 35 倍, 较 2012 年 Togashi 等^[49]报道的四种苯并菲类衍生物 OLED 光效提高了 3.5 倍, 较 2022 年 Chantanop 等^[51]报道的含氰基-苯并菲类 OLED (CTpCN) 同样提高了近 3.5 倍. 荧光效率可达 1.59%, 且在 $175 \sim 275 \text{ mA}$ 较宽的电流驱动下, 荧光效率变化不大, 说明这一范围内器件稳定性良好, 这对器件的应用是有利的. 而发光亮度(以 $\Phi = I \cdot Sr$ 估算, Sr 为球面度, I 为光度)则近似直线上升, 最大亮度可达 8494

cd/m^2 . 此外, 随着正向电流的改变, OLED 的显色指数几乎没有发生明显变化, 说明器件发光色度稳定性良好. 因此, TPPT6 在 OLED 方面具有良好的应用空间, 为设计合成与制备全有机物绿光 OLED 提供了新的方法与思路.

3 结论

通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应合成并详细表征了星型含三嗪-苯并菲类光电功能分子 TPPT6/8/12. 所有分子具有较好的聚集诱导发光效应, 有效克服大多数盘状分子聚集诱导荧光猝灭的弊端; TPPT6 受 D-A 结构的分

子内电荷转移的影响表现出明显的溶致变色, 绝对量子产率最高可达 43%; **TPPT6** 在有机溶液中呈现出随温度升高荧光增强的热致变色; **TPPT6** 与 TFA 发生质子化反应表现出明显的酸致变色; **TPPT6/8/12** 均有较宽的矩形柱状(Col_{rec})液晶中间相, 最宽达 278 °C. TFA 能通过质子化/离子化反应调控介晶行为; **TPPT6** 良好的电致发光性能可用于制备 OLED, 最高光效可达 7.41 lm/W. 该类苯并菲-三嗪螺旋架形状化合物在液晶半导体材料, 信息加密, OLED 发光材料等领域具有潜在的应用价值.

References

- [1] Zhang, J.; He, B. Z.; Hu, Y. B.; Alam, P.; Zhang, H. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2008071.
- [2] Yu, X. W.; Zhang, H. Y.; Yu, J. H. *Aggregate* **2021**, *2*, 20.
- [3] Han, H. H.; Tian, H.; Zhang, Y.; Sedgwick, A. C.; Li, J.; Sessler, J. L.; He, X. P.; James, T. D. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 9391.
- [4] Feng, Y. Q.; Wang, N. N.; Ju, H. X. *Sci. China Chem.* **2022**, *65*.
- [5] Thomas, D.; Rubio, V.; Iragavarapu, V.; Guzman, E.; Pelletier, O. B.; Alamgir, S.; Zhang, Q.; Stawikowski, M. J. *ACS Chem. Neurosci.* **2021**, *12*, 719.
- [6] William, P. L.; Shen, Z. Q.; Simon, J. T.; Nasir, J.; Ever, V.; Deirdre, M. C.; Li, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1814.
- [7] Yang, X.; Zhang, Z. Y.; Su, M.; Song, Y. L. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 80 (in Chinese). (杨旭, 张泽英, 苏萌, 宋延林, 化学学报, **2022**, *80*, 80.)
- [8] Jiang, Y. Z.; Hu, M. L.; Liu, A. A.; Lin, Y.; Liu, L. L.; Yu, B.; Pang, D. W.; Zhou, X. M. *ACS Sens.* **2021**, *6*, 1086.
- [9] Fang, W. Y.; Cao, Z.; Liu, Q. M.; Chu, Y. H.; Zhu, H. F.; Zhou, W. W.; Yang, J. X. *RIO* **2022**, *7*, 100228.
- [10] Weng, Q. H.; Yi, J. Q.; Chen, X. P.; Luo, D. W.; Wang, Y. D.; Sun, W. M.; Kang, J.; Han, Z. Z. *ACS Omega* **2020**, *5*, 24864.
- [11] Hariharan, P. S.; Venkataraman, N. S.; Moon, D.; Anthony, S. P. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9460.
- [12] Zeng, C. Y.; Li, D. H.; Cao, Z.; He, Y. R.; Gao, Y. S.; Ye, T. T.; Zhou, W. W.; Fang, W. Y. *RIO* **2022**, *8*, 100264.
- [13] Li, Y. B.; Zhao, K. Q.; Yang, Y. L.; Deng, K.; Zeng, Q. D.; Wang, C. *Nanoscale* **2012**, *4*, 148.
- [14] Jiang, Y. H.; Wang, Y. C.; Hua, J. L.; Tang, J.; Li, B.; Qian, S. X.; Tian, H. *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 4689.
- [15] Meng, P.; Han, C. H.; Scully, A. D.; Xiao, Q.; Brock, A. J.; Hirai, T.; Skidmore, M.; McMurtrie, J. C.; Chesman, A. S. R.; Xu, J. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 40441.
- [16] Shahari, M. S. B.; Dolzhenko, A. V. *Eur. J. Med. Chem.* **2022**, *241*, 114654.
- [17] Galindo, J. M.; Leganes, J.; Javier, P.; Ana, M. R.; Herrero, M. A.; Enrique, D. B.; Merino, S.; Ana, M. S.; Ester, V. *ACS Macro. Lett.* **2019**, *8*, 1391.
- [18] André, A. V.; Giliandro, F.; Wallison, C. C.; Juliana, E.; Ivan, H. B.; Fabien, D.; Harald, B. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9003.
- [19] Lee, C. J.; Lee, S. J.; Chang, J. Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3863.
- [20] Lo, W. J.; Hong, Y. L.; Lin, R. H.; Hong, J. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *308*, 133.
- [21] Lee, C. H.; Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 615.
- [22] Lee, C. H.; Yamamoto, T. Section, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *378*, 13.
- [23] Cristiano, R.; Eccher, J.; Ivan, H. B.; Catarina, N. T.; André, A. V.; Molin, F.; Gallardo, H. *Langmuir* **2012**, *28*, 11590.
- [24] Yasuda, T.; Shimizu, T.; Liu, F.; Ungar, G.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437.
- [25] Feringan, B.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Gimenez, R.; Sierra, T. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8859.
- [26] Taing, H.; Jacob, G. R.; Justin, F. B.; Charles, L. B. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 1147.
- [27] Cheng, X. H.; Jin, J.; Li, Q.; Dong, X. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 1957.
- [28] Nihat, A.; Mohammed, H. A. A.; Belkiz, B. E.; Hale, O.; Lokman, T. *Turk. J. Chem.* **2019**, *43*, 1436.
- [29] Beatriz, F.; Roberto, T.; Attilio, G.; José, M. G.; Amparo, N.; Raquel, G.; Teresa, S. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 1972.
- [30] Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1037.
- [31] Zhao, K. Q.; Wang, B. Q.; Hu, P.; Li, Q.; Zhang, L. F. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 767.
- [32] Zhao, K. Q.; Hu, P.; Wang, B. Q.; Yu, W. H.; Chen, H. M.; Wang, X. L.; Shimizu, Y. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 375.
- [33] Wang, C. L.; Dong, H. L.; Hu, W. P.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208.
- [34] Zhao, K. Q. *J. Sichuan Normal University (Natural Science)* **2019**, *42*, 286 (in Chinese). (赵可清, 四川师范大学学报自然科学版, **2019**, *42*, 286.)
- [35] Deng, W. J.; Liu, S.; Lin, H.; Zhao, K. X.; Bai, X. Y.; Zhao, K. Q.; Hu, P.; Wang, B. Q. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 7936.
- [36] Yang, F. F.; Xie, J. W.; Guo, H. Y.; Xu, B. T.; Li, C. C. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 1368.
- [37] Umesh, C. P.; Gangarapu, S.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. *Liq. Cryst.* **2014**, *41*, 1862.
- [38] Bai, Y. F.; Chen, L. Q.; Hu, P.; Luo, K. J.; Yu, W. H.; Ni, H. L.; Zhao, K. Q.; Wang, B. Q. *Liq. Cryst.* **2015**, *42*, 1591.
- [39] Feng, H. Y.; Geng, X. T.; Lin, J. R.; Guo, H. Y.; Yang, F. F. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 1470.
- [40] Hu, R. R.; Leung, N. L. C.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4494.
- [41] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, T. K.; Lam, W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718.
- [42] Yan, Q.; Wang, S. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 3153.
- [43] Yang, J.; Chi, Z. G.; Zhu, W. H.; Tang, B. Z.; Li, Z. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 1090.
- [44] Yu, W. H.; Chen, C.; Hu, P.; Wang, B. Q.; Carl, R.; Zhao, K. Q. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 14099.
- [45] An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
- [46] Voskuhl, J.; Giese, M. *Aggregate* **2022**, *3*, 124.
- [47] Xia, Z. G.; Liu, Q. L. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *84*, 59.
- [48] Seguy, I.; Jolinat, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5442.
- [49] Togashi, K.; Nomura, S.; Yokoyama, N.; Yasuda, T.; Adachi, C. *J. Mater. Chem. C* **2012**, *22*, 20689.
- [50] Kim, S. O.; Jang, H. S.; Lee, S. J.; Kim, Y. K.; Yoon, S. S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *34*, 2267.
- [51] Chantanop, N.; Nalaoh, P.; Chasing, P.; Wijitra, W.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. *J. Lumin.* **2022**, *248*, 118926.
- [52] Bala, I. D.; Yang, W. Y.; Gupta, S. P.; De, J.; Kumar, R. A. Y.; Singh, D. P.; Dubey, D. K.; Jou, J. H.; Doualid, R.; Pal, S. K. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5724.
- [53] Lin, H.; Zhao, K. X.; Jing, M.; Long, X. H.; Zhao, K. Q.; Hu, P.; Wang, B. Q.; Lei, P.; Zeng, Q. D.; Donnio, B. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 14453.
- [54] (a) Zhao, K. C.; Du, J. Q.; Wang, H. F.; Zhao, K. Q.; Hu, P.; Wang, B. Q.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Monobe, H. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 462. (b) Liu, C. X.; Wang, H.; Du, J. Q.; Zhao, K. Q.; Hu, P.; Wang, B. Q.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Monobe, H. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4471. (c) Ma, T.; Zhao, K. Q.; Hu, P.; Wang, B. Q.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Monobe, H. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1439. (d) Zhong, Y. J.; Zhao, K. Q.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Monobe, H. *Dyes Pigm.* **2020**, *173*, 107964. (e) Ma, T.; Zhong, Y. J.; Wang, H. F.; Zhao, K. Q.; Monobe, H.; Donnio, B. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 1106.
- [55] Zhang, L. L.; Wang, Y. Y.; Zhu, G. N.; Dai, W. B.; Zhao, Z. X.; Zhao, Y.; Zhi, J. G.; Dong, Y. P. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 282 (in Chinese). (张璐璐, 王媛媛, 朱贵楠, 戴文博, 赵紫璇, 赵盈, 支俊格, 董宇平, 化学学报, **2022**, *80*, 282.)
- [56] Liu, T. H.; Yang, L. J.; Liu, K.; Ran, Q.; Feng, W.; Wang, W. N.; Liu, Q.; Peng, H. N.; Ding, L. P.; Fang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 11084.
- [57] Huang, R. R.; Liu, H. J.; Liu, K.; Wang, G.; Liu, Q.; Wang, Z. L.; Liu, T. H.; Miao, R.; Peng, H. N.; Fang, Y. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 14451.
- [58] Hong, Y. N.; Tang, B. Z.; Lam, J. W. Y. *Chem. Comm.* **2009**, *6*, 4332.
- [59] Hong, Y. N.; Tang, B. Z.; Lam, J. W. Y. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [60] Zhang, J.; Li, A. S.; Zou, H.; Peng, J. H.; Guo, J. L.; Wu, W. J.; Zhang, H. K.; Zhang, J.; Gu, X. G.; Xu, W. Q.; Xu, S. P.; Liu, S. H.; Qin, A. J.; Lama, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 135.
- [61] Fang, W. Y.; Zhao, W.; Pei, P.; Liu, R.; Zhang, Y. Y.; Kong, L.; Yang, J. X. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9269.

(Cheng, B.)