

双三联吡啶钌配合物的研究进展*

李志凯^a 罗思琪^a 陈敏^a 於秀君^{*,a} 李霄鹏^{*,a,b}

(^a 深圳大学 化学与环境工程学院 广东深圳 518060)

(^b 深圳大学临床医学院 深圳大学总医院 广东深圳 518055)

摘要 过去几十年中,得益于三联吡啶与钌离子间配位键的优异的配位取向性和稳定性,大量双三联吡啶钌配合物通过直接配位组装、逐步配位组装和配位组装后修饰三种策略被合成报道出来。由于双三联吡啶钌配合物独特的光电性质,这些结构在光热转换、光伏发电、电存储和阴离子交换膜等领域展现出了广阔的应用前景。基于此,本综述归纳总结了双三联吡啶钌配合物在小分子型、离散型和聚合物型等三类结构中的研究进展,并简要探讨了此领域目前面临的主要挑战与机遇。

关键词 配位化合物; 三联吡啶; 钌配合物; 配位超分子; 金属聚合物

Research Progress of Bis(terpyridine)-Ruthenium(II) Complexes*

Li, Zhikai^a Luo, Siqi^a Chen, Min^a Yu, Xiuju^{*,a} Li, Xiaopeng^{*,a,b}

(^a College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060)

(^b Shenzhen University General Hospital, Shenzhen University Clinical Medical Academy, Shenzhen, Guangdong 518055)

Abstract Over the past decades, thanks to the excellent directivity and stability of coordination bond between terpyridine and ruthenium ions, a large number of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes have been constructed and reported through three synthetic strategies, *i.e.*, direct coordination assembly, stepwise coordination assembly and post-assembly modification. Moreover, due to the unique photoelectric properties of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes, these structures have shown great promise for applications in photothermal conversion, photovoltaic materials, electronic memory and anion exchange membranes. Therefore, this review summarizes the research progress of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes with particular focus on small molecules, discrete supramolecules and polymers. Furthermore, current challenges and opportunities are briefly discussed.

Keywords complex compound; terpyridine; ruthenium complex; coordination supramolecule; metallopolymer

1 引言

由金属中心和配体通过配位键连接而成的配位化合物(简称配合物)在生命体^[1]和现代工业生产^[2]中均发挥着不可替代的作用,诸如发挥光合作用的叶绿素^[3]和输送氧气的血红蛋白^[4],以及在催化^[5-14]、发光材料^[15-21]、刺激响应性材料^[22-26]、客体分子储存和分离^[27-30]、离子识别^[31-33]、传感器^[34-35]、生物医疗^[36-41]、导电和磁性材料^[42-43]和量子计算^[44]等领域呈现广泛应用的合成结构等。理论上,绝大多数过渡金属和铜系金属都可以作为配位键的金属中心,配体则一般需要含有能够提供孤对电子的元素,例如卡宾类、腈类、胺类、席夫碱类、吡啶类、醚类、酮类和膦类等^[45-46]。基于此,

配合物的稳定性(即配位键强度)可以通过改变金属中心和配位元素的种类以及配位基团上配位元素的数量进行调节,譬如吡啶、联吡啶和三联吡啶基团中随着氮原子数量的增多配位能力增强^[45-47]。

除了上述三个氮原子集成的多齿配体特征外,具有强给电子能力的三联吡啶基团在配位之前因氮原子上的孤对电子相互排斥,结构中的三个吡啶环以反式构象存在,而配位之后呈现为刚性平面顺式构象(图1),可与金属中心产生良好的共轭,进一步增强了三联吡啶的配位能力^[11,48]。因此,三联吡啶(TPY)可与多种金属中心(M)配位形成六配位八面体结构的双三联吡啶金属配合物<TPY-M-TPY>,这些金属中心包括锰 Mn(II)、铁 Fe(II)、钴 Co(II)、镍 Ni(II)、铜 Cu(II)、锌 Zn(II)、镉

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: xiujuyu@szu.edu.cn; xiaopengli@szu.edu.cn

Received May 4, 2023; published June 27, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22125106, 22101184), the Developmental Fund for Science and Technology of Shenzhen (No. RCJC20200714114556036) and the Guangdong Province "Pearl River Talents Plan" Innovative and Entrepreneurial Teams Project (No. 2021ZT09C289).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年。

项目受国家自然科学基金(Nos. 22125106, 22101184)、深圳市优秀科技创新人才培养项目(No. RCJC20200714114556036)和广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队项目(No. 2021ZT09C289)资助。

Cd(II)、钌 Ru(II)、铑 Os(II)和铱 Ir(III)等离子, 并且相应配位键强度在溶液中具有以下规律: Ru(II)/Os(II)/Ir(III) > Fe(II)/Ni(II) > Co(II) > Zn(II) > Cd(II) > Cu(II) > Mn(II), 差异化明显, 便于按需调控^[49-55]. 此外, 三联吡啶的合成方法多种多样, 且易于官能团化^[48], 因此基于三联吡啶的配合物受到了广泛关注.

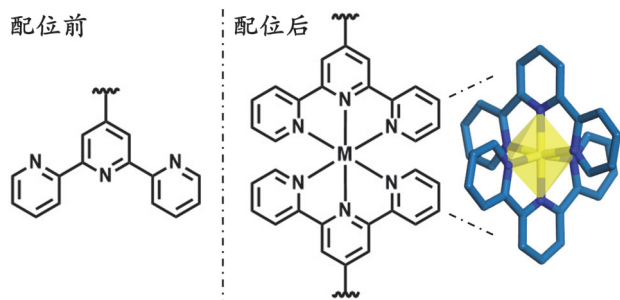


图1 三联吡啶基团中吡啶环配位前后的构象变化
Figure 1 Conformational changes before and after the coordination of pyridine rings in the terpyridine group

其中, 三联吡啶与钌金属中心形成的配合物因钌引

入的光、电和催化性质, 以及它们之间配位键的优异的配位取向性和高稳定性而广受关注. 双三联吡啶配合物<TPY-Ru(II)-TPY>间配位键的键强已经接近于共价键, 在普通酸、碱和高温下能够保持完整^[50], 由此一方面使双三联吡啶配合物能够利用共价化合物中常规的测试手段进行表征^[52,56], 另一方面有助于丰富双三联吡啶配合物的合成方法和拓扑结构类型. 对此, 本综述基于直接配位组装、逐步配位组装和配位组装后修饰三种合成策略简要归纳总结双三联吡啶配合物在小分子型、离散型和聚合物型等三类结构中的研究进展.

2 双三联吡啶配合物的合成策略

如图2所示, 双三联吡啶配合物通常可以通过直接配位组装、逐步配位组装和配位组装后修饰三种策略合成. 具体而言, 直接配位组装指的是使用2 equiv.的三联吡啶配体与二价钌盐或添加了助剂的三价钌盐直接反应(图2a), 多用于构筑结构对称的双三联吡啶配合物<(R)TPY-Ru(II)-TPY(R)>^[57-58]. 其中常用的二价和

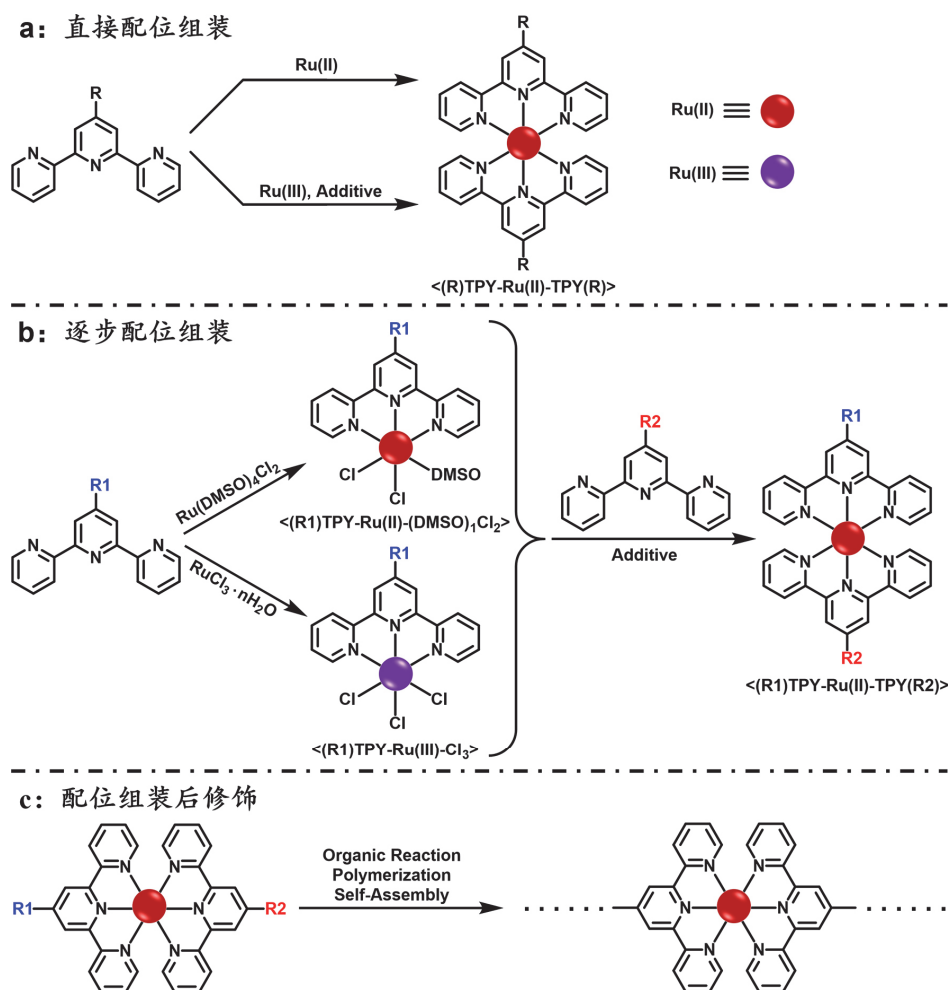


图2 双三联吡啶配合物的三种合成策略
Figure 2 Three synthetic strategies of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes

三价钌盐分别为 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 和 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 助剂包括能够与氯离子生成氯化银沉淀的银盐和起还原作用的 *N*-乙基吗啉或醇类等. 逐步配位组装需要使用 1 equiv. 的三联吡啶配体先和过量的二价/三价钌盐反应形成单三联吡啶钌配合物 $\langle (\text{R1})\text{TPY-Ru(II)}-(\text{DMSO})_i\text{Cl}_2 \rangle$ [59-61] 或 $\langle (\text{R1})\text{TPY-Ru(III)}-\text{Cl}_3 \rangle$ [62-65], 一般而言, 单三联吡啶钌配合物的溶解性较差, 只需过滤洗涤除去过量的钌盐即可直接和另 1 equiv. 的三联吡啶配体反应生成双三联吡啶钌配合物 $\langle (\text{R1})\text{TPY-Ru(II)}-\text{TPY}(\text{R2}) \rangle$ (图 2b). 相比于直接配位组装, 逐步配位组装在不对称双三联吡啶钌配合物结构合成方面具有明显优势. 得益于三联吡啶与 Ru(II) 间配位键的高稳定性, 可以进一步对基于上述两种策略合成的双三联吡啶钌配合物进行后修饰(图 2c), 实现功能化. 后修饰的常见手段包括但不限于 Suzuki 和 Sonogashira 偶联等有机反应 [66-70], 开环易位聚合 (ROMP) 和可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 等聚合反应 [71-78], 以及进一步和其它金属中心配位驱动自组装实现多金属中心结构的制备 [74,79-84] 等.

3 小分子型双三联吡啶钌配合物

小分子型双三联吡啶钌配合物具有分子量小、结构明确等特征, 是研究三联吡啶钌配合物的光、电和催化等性质以及建立相应构效关系的良好平台.

3.1 光化学性质

一般而言, 双三联吡啶钌配合物表现为红色, 在其紫外可见吸收光谱中存在两组强吸收峰 [65,69,76,85-86], 位于紫外区的峰 ($<380\text{ nm}$) 归属于配体中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 转变, 在可见光范围内的峰 ($\approx 495\text{ nm}$) 源于金属-配体电荷转移 (MLCT). 随着三联吡啶配体结构的共轭长度或取代基的不同, 吸收峰的波长会有轻微的位移 [87-89].

值得一提的是, 双三联吡啶钌配合物在室温下几乎不发光, 与二联吡啶钌配合物等具有优异发光性质的配合物明显不同, 引起了科学家们的广泛关注 [90]. 研究发现由于三联吡啶基团特殊的几何形状和刚性结构使其在与 Ru(II) 配位络合形成双三联吡啶钌配合物时, 三联吡啶基团两侧吡啶环上的 N 与 Ru(II) 之间的夹角 $\angle\text{N-Ru-N}$ 仅为 159° , 远小于 180° (图 3a), 致使最终形成的双三联吡啶钌配合物呈现为一种严重扭曲的八面体结构 [91-92]. 扭曲的八面体结构使得配合物中的配位场较弱, 削弱了钌金属中心的 d 轨道裂分 (即金属中心 $d \rightarrow d$ 转变能量较低), 促使配合物吸收的能量更容易以非辐射衰减的形式耗散 [93]. 具体而言, 通过 MLCT 吸收光子实现对双三联吡啶钌配合物的激发 ($^1\text{MLCT}$), 由于金属中心钌的重原子效应导致其电子自旋轨道与分子轨道之间具有强的耦合作用, 促使激发单重态 $^1\text{MLCT}$ 快速系间窜越至激发三重态 $^3\text{MLCT}$. 激发三重态既可以通过辐射发光的形式回到基态, 也可以通过内转换转移至金属中心转变三重态 ^3MC , 进而再以非辐射的方式将能

量耗散回到基态. 因为双三联吡啶钌配合物扭曲的八面体构型, 导致 $^3\text{MLCT}$ 到 ^3MC 间的转变能垒较低, 从而使能量更容易沿着第二条路径以非辐射的形式被耗散, 减弱了其发光性能.

对此, 可以通过降低 $^3\text{MLCT}$ 态能级或升高 ^3MC 态能级以增大它们之间的能量转移位垒抑制非辐射耗散, 实现发光性质增强 (图 3b). 具体可以通过以下方式实施, (1) 通过降低温度、改变 pH 值和溶剂极性等在条件进行调控 [93-98]; (2) 在三联吡啶配体上引入给体或受体基团 [87,89,99-100]; (3) 扩展三联吡啶基团的结构, 增大 $\angle\text{N-Ru-N}$ 角度 [101-106], 例如如图 3c 中的结构式所示 [101]; (4) 将有机发色团或其它金属配合物与双三联吡啶钌配合物共价连接, 借助两者之间的能量/电子转移实现发光 [107-111]. Hanan、Johansson 和 Kurth 等 [112-116] 关于如何调控双三联吡啶钌配合物发光性质做了详细的总结, 本综述不再展开讨论.

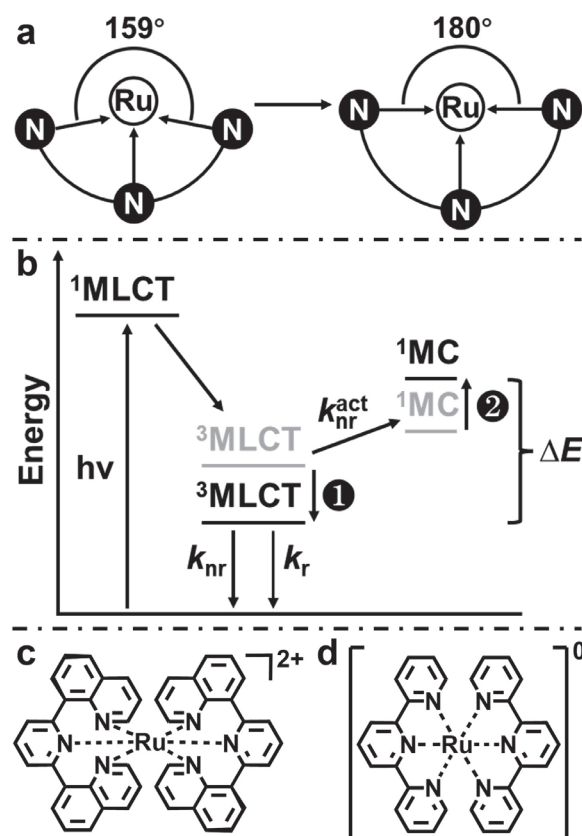


图 3 (a) 双三联吡啶钌配合物中的 $\angle\text{N-Ru-N}$ 配位键角. (b) 增强双三联吡啶钌配合物发光性质的两种策略. (c) 典型的扩展三联吡啶基团构筑的双三联吡啶钌配合物结构式. (d) 电化学还原结晶生成的中性双三联吡啶钌配合物结构式

Figure 3 (a) The bite angles of $\angle\text{N-Ru-N}$ in the bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes. (b) Two strategies for enhancing the luminescence properties of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes. (c) Representative structure of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes constructed by expanded terpyridine groups. (d) Structure of neutral bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes obtained from reductive electrocrystallization

3.2 电化学性质

循环伏安曲线显示双三联吡啶钌配合物一般存在一个可逆的氧化峰, 对应于 $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ 氧化过程, 以 Ag/AgCl 为参比电极, 峰的位置在 $+1.0\text{ V}$ 左右. 除此之外, 一般在 $-2.0\sim-0.5\text{ V}$ 之间还存在多个准可逆的氧化还原峰, 对应于三联吡啶配体的氧化还原^[75,117-119]. 需要说明的是, 双三联吡啶钌配合物的氧化还原电位可以通过改变三联吡啶的结构或额外引入给/吸电子取代基进行调控. 当结构中引入强给电子取代基时, $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ 氧化过程的正电位值会减小, 三联吡啶配体的氧化还原过程也会趋于更负的电位, 反之亦然^[90,120-124].

基于上述电化学性质研究, 双三联吡啶钌配合物一方面可以进行电化学聚合制备薄膜材料^[73,75,77]; 另一方面可以进行电化学还原结晶生成中性配合物(图 3d)^[92], 具体而言, 常规的双三联吡啶钌配合物中 Ru(II) 为 $+2$ 价带正电, 而三联吡啶配位基团为中性不带电, 从而配合物带有两个正电荷, 需要补加两个负电荷的抗衡离子平衡. 而在电化学还原结晶的过程中, 两个三联吡啶基团被还原成自由基负离子的物种, 与 Ru(II) 实现平衡, 从而得到中性的双三联吡啶钌配合物晶体.

3.3 催化性质

金属中心钌的多价态使得三联吡啶钌配合物在催化领域扮演着重要的角色, 包括二氧化碳还原^[125]、水氧化^[126]、芳烃硝基转移加氢^[127]、酮到醇的氢转移反应^[128]、伯醇的顺序氧化和不对称烷基化^[129]以及光诱导一氧化碳^[130]或一氧化氮分子^[131]的释放等. 然而, 双三联吡啶

钌配合物的八面体结构导致钌金属中心被包裹在了配体内部, 难以提供可发挥催化作用的活性位点, 所以在上述反应过程中发挥催化作用时的结构均为不对称的单三联吡啶钌配合物. 由于单三联吡啶配合物不是本综述的讨论重点, 此部分不再详细介绍, 具体请参考 Newkome、Schubert 和史晓东等的综述文章^[49,132].

4 离散型双三联吡啶钌配合物

近年来, 基于配位驱动自组装构筑的离散型配位超分子得到了蓬勃发展, 包括多边形^[133-135]、多面体^[136]、扭结^[137]和分形结构^[138]等. 因其明确的形状和尺寸, 这些离散型配位超分子为阐释超分子结构与催化、传感和药物递送等功能间的关系搭建起了桥梁^[139]. 本质上, 配位驱动自组装过程是动态可逆的, 即通过不断的组装-解离-组装过程, 最终形成热力学稳定的离散型配位超分子. 如果基于上述考虑, 可逆性较差的双三联吡啶钌配合物并不利于离散型配位超分子的构筑. 但事物具有两面性, 双三联吡啶钌配合物的高稳定性使其在分离提纯、表征以及合成方法多样性等方面表现突出, 受到了超分子学家的青睐, 尤其涉及到复杂离散型配位超分子的构筑.

4.1 同核配位超分子

如图 4 所示, Newkome 和 Siegel 等多年来借助三联吡啶与 Ru(II) 之间的配位键通过直接/逐步配位组装的方法合成了包括三角形^[140]、五元环^[141]、六元环^[142-143]、树枝状结构^[144-147]、Borromean 环^[148-149]和纳米球^[150-151]

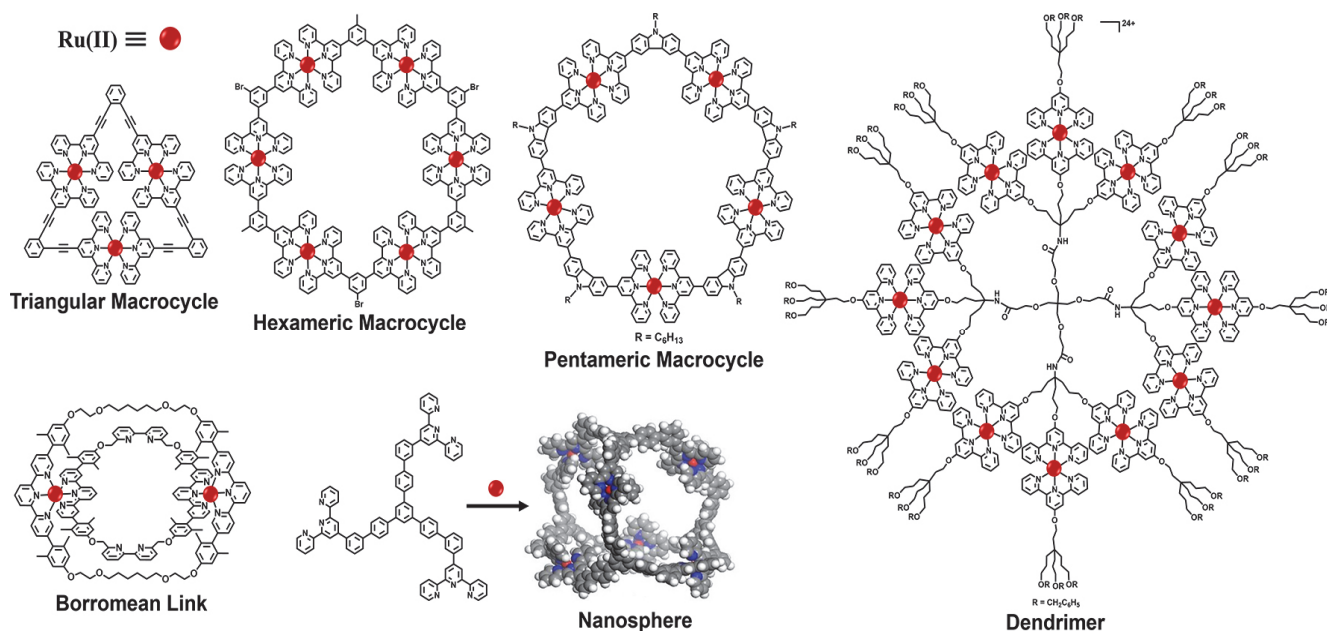


图 4 基于双三联吡啶钌配合物的同核配位超分子

Figure 4 Homonuclear coordination supramolecules based on bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes. The “Nanosphere” structure was reproduced with permission^[150]. Copyright 2014, American Chemical Society

等一系列二维或三维同核配位超分子. 这些结构的对称性较高, 并且只包含一种金属中心. 此外, 因其与上述小分子型双三联吡啶钌配合物具有类似独特的光电性质以及高稳定性, 相比于三联吡啶配体与其它金属离子形成的离散型配位超分子, 这些配位超分子表现出了更加优异的光伏性能. 比如以 ITO/TiO₂/五元环/KI-I₂ 电解质/石墨染料敏化电池测试图 4 中五元环结构的光伏性能时, 除了填充因子相近外, 短路电流、开路电压以及总的光转换效率均是金属中心 Ru(II) 比 Fe(II) 和 Zn(II) 更为优异^[141].

需要说明的是在合成同核双三联吡啶钌配合物超分子时, 由于结构中配位键低的可逆性使得配位驱动自组装过程生成的副产物较多, 一般需要通过沉降或转换抗衡离子的方式除去溶解性相差较大的杂质或者根据极性的不同借助柱层析分离提纯. 然而, 随着结构中金属中心 Ru(II) 的数量增多, 副产物与目标配位超分子的差异越来越小, 使得提纯难度急剧增大, 因此现有的同核双三联吡啶钌配合物配位超分子的结构均相对简单.

4.2 异核配位超分子

巨大、复杂且精准的生物组装体^[152]一直是超分子学家学习和追求的目标, 为了制备尺寸更大、结构更加复杂的离散型配位超分子, 通常可以采用以下两种策略, 分别是: (1) 改变配体的尺寸和配位基团的夹角以及

相应金属中心的几何形态^[136,153-154]; (2) 增加配位组分数量. 然而, 在策略一中能够为配位基团提供特定夹角的片段非常有限, 主要包括 60° 和 120° 的苯环、105° 的咪唑、127° 的咪唑、149° 的噻吩和 152° 的噻吩等. 此外, 配体骨架的增大易使配位基团的夹角在动态可逆的配位驱动自组装过程中发生轻微形变, 导致组装可控性降低. 策略二中配位组分数量的增加会导致发生错配的可能性增加, 从而增加了组装体系的不可控性, 不利于配位超分子的精准制备.

针对上述问题, 常用的解决方案主要包括: (1) 增加配体中配位基团的数量, 增大配位点密度及目标结构的稳定化能; (2) 通过提升配位基团之间的分子识别性或组装结构中的形状互补性增加多组分配位组装的精准性; (3) 优先以烷基链或双三联吡啶钌配合物为连接器将多个配体连接组合, 然后再进一步组装. 相比于烷基链, 双三联吡啶钌配合物具有更好的连接方向性和适用性, 还能够在结构中引入多种金属中心, 从而实现异核配位超分子的构筑. 通过有效组合上述方案精准制备得到了一系列大尺寸、结构复杂的配位超分子, 极大拓宽了配位超分子化学的尺度与维度.

比如, Newkome、王平山、谢廷正、詹益慈以及我们课题组等通过逆合成分析方法^[155]进行含双三联吡啶钌配合物配体的设计与合成(图 5), 然后再与其它金属离子配位驱动自组装构筑了大量异核配位超分子. 这些

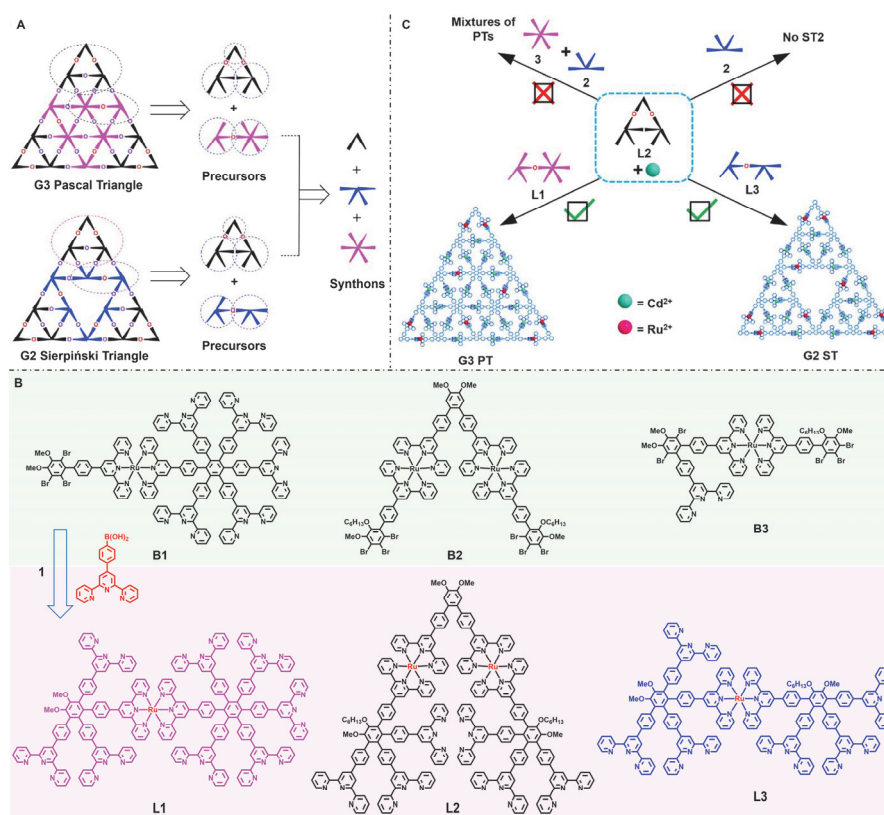


图 5 通过逆合成分析方法进行第三代 Pascal 三角形和第二代 Sierpiński 三角形配体设计(A)、合成(B)以及组装(C)^[155]

Figure 5 The design (A) and synthesis (B) of the ligands for G3 Pascal triangle and Sierpiński triangle and their self-assembly (C) through retrosynthetic analysis^[155]

配位超分子包括三角形^[82,156-160]、Dondorff 环^[50]、菱形^[161]、蝴蝶结^[162]、领结^[162]、三螺环^[81]、风车形^[63]、六角螺母形^[164]、六角星^[165]、五角星^[165]、苜蓿叶形^[124]、蜂巢^[166]、雪花状^[118,167]、螺旋桨形^[168]、纳米碗^[169]、纳米笼^[151,170]、四面体^[171]、八面体^[172-174]、立方八面体^[175]、柏拉图多面体^[176]、俄罗斯套娃式立方体^[177]和棱柱状^[178]等二维和三维结构。其中, 构筑这些配位超分子的基本单元多为三角形^[81-82,158-160,162,164,165,168-169,175-176]、六边形^[124,166,170,178]和菱形^[118,163,167,173]。受熵驱动影响^[157], 基于 60° 配位夹角的三角形基元具有优异的形状互补性, 其构筑过程可控性较高, 几乎没有副产物产生(图 6a)。呈 120° 配位夹角的六边形基元则需要通过增加配体中配位基团的数量或配位点密度提升组装的精准性(图 6b)^[124,166,170,178-179]。而由菱形组成的配位超分子在成形过程中多需要模板(除配体和金属离子外的第三组分)辅助^[118,167]或内嵌三角形和六边形等基元稳定结构(图 6c)^[163,173]。此外, 詹益慈通过将 2,6-二甲氧基苯基^[180]或 9-蒽基^[181]等取代基引入到三联吡啶上增加配位驱动自组装过程的空间位阻, 高选择性地实现了异配体型双三联吡啶配合物的制备。基于此策略, 王平山和詹益慈等

高效地制备了一类含双三联吡啶配合物的巨大棱锥四面体^[182]。

除逆合成分析方法外, 我们课题组受生物体中 DNA 和蛋白质组装过程的启发, 开发了序列化模块合成策略用于构筑复杂配位超分子。借助双三联吡啶配合物, 将相同的构筑模块以不同的顺序连接生成特异性序列, 再与 Zn(II)、Cd(II)和 Fe(II)等弱配位金属离子进行折叠和配位组装实现复杂离散型配位超分子的构筑^[83,179,183-184]。如图 7 所示, 将相同的构筑模块 A 和 B 以双三联吡啶配合物为连接子制备得到了 BBABB、ABB、AB 和 AABB 等四种特异性序列, 将其与 Zn(II)和 Cd(II)组装后得到了不同代数的多环配位超分子^[83]。

4.3 结构表征

配位超分子的结构表征通常依赖核磁、X 射线单晶衍射、透射电子显微镜和原子力显微镜等手段。然而, 在复杂的异核双三联吡啶配合物基配位超分子中, 上述表征方法严重受限, 主要表现在: (1)结构的复杂性导致核磁信号严重重叠, 只能提供粗略的结构对称信息; (2)单晶的培养难度以及固相与溶液状态之间的结果差

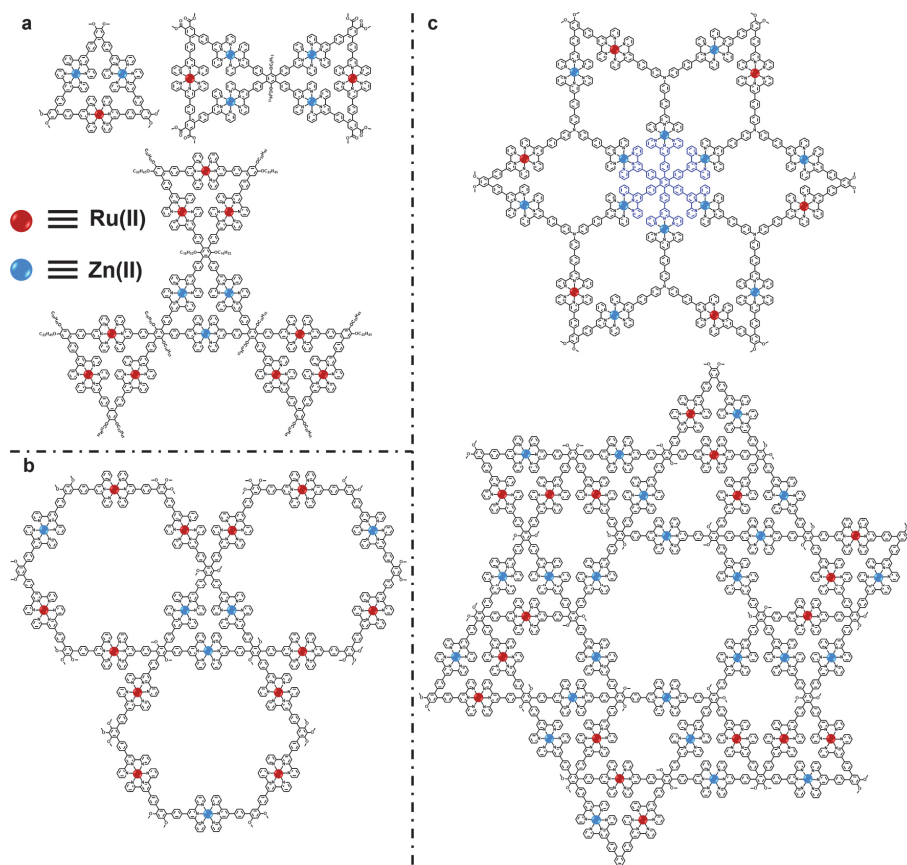


图 6 (a)基于三角形基元的形状互补性构筑配位超分子。(b)通过增加配位点密度增加六边形基元构筑配位超分子的精准性。(c)利用模板或内嵌三角形和六边形等基元稳定由菱形构筑的配位超分子

Figure 6 (a) Construction of coordination supramolecules based on the shape complementarity of triangular elements. (b) Enhancing the construction controllability of coordination supramolecules based on hexagonal elements through increasing the density of coordination sites. (c) Stabilizing the coordination supramolecules constructed from rhomboid elements via using templates or embedded triangular and hexagonal elements

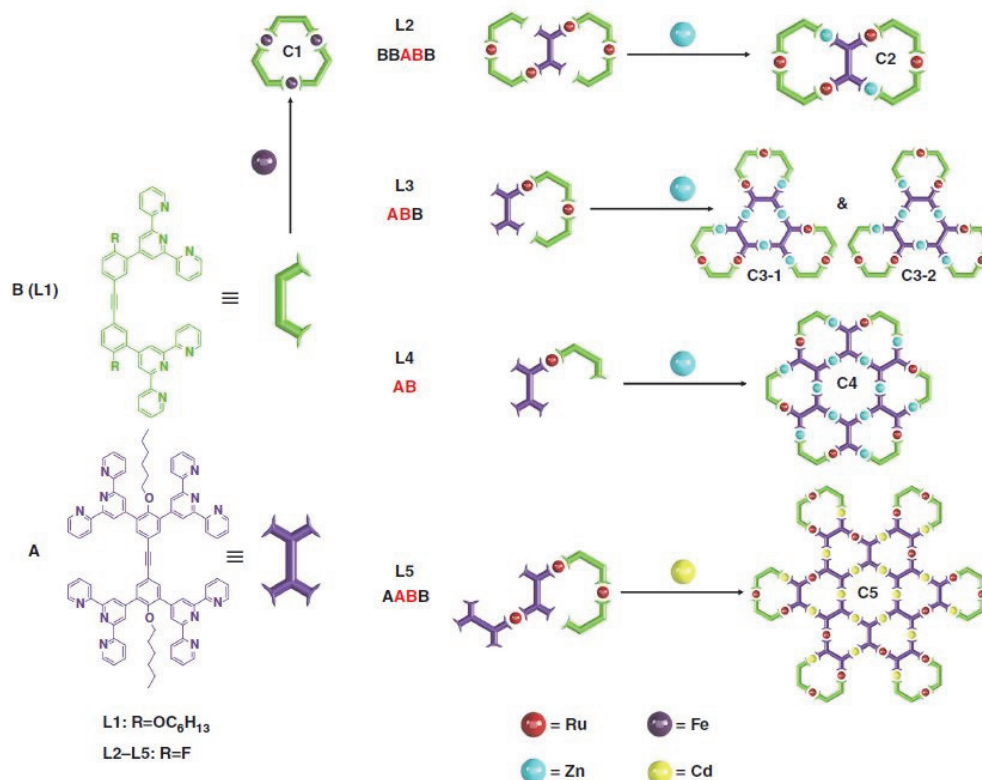


图7 基于序列化模块合成策略构筑复杂离散型配合超分子^[83]

Figure 7 Construction of complex discrete supramolecules via sequence-specific module strategy^[83]

异限制了X射线单晶衍射的应用;(3)透射电子显微镜中弱的电子束会降低分辨率,而强的电子束又会导致结构的破坏;(4)原子力显微镜表征过程中易受探针和周围环境干扰导致分辨率较低等方面。

针对上述表征问题,质谱(MS)和扫描隧道显微镜

(STM)近年来受到了越来越多的关注。其中,为了避免配位超分子的解离,质谱测试过程中一般采用的电方式为电喷雾(ESI)软电离,同时通过降低源真空度、电离电压和去溶剂温度等测试条件实现完整分子信号的呈现。如图8所示,Wesdemiotis和我们课题组等通过一维

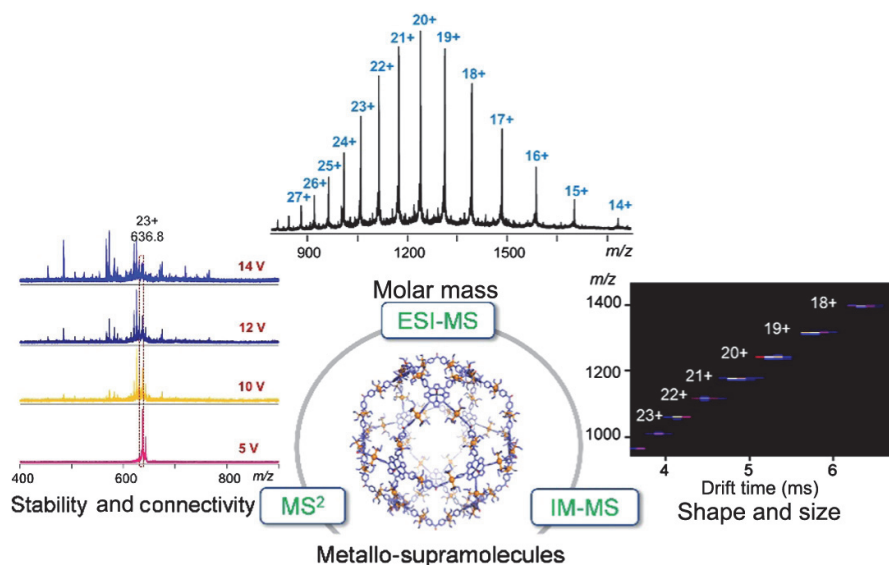


图8 离散型配位超分子的多维度质谱,包括一维电喷雾质谱、二维离子淌度质谱和梯度串联质谱^[185]

Figure 8 Representative multidimensional mass spectrometry (MS) of discrete coordination supramolecules, including electrospray ionization-MS (ESI-MS), ion mobility-MS (IM-MS) and tandem MS (gMS²)^[185]

ESI-MS 测试了异核双三联吡啶钌配合物基配位超分子的荷质比(m/z), 继而可以得到相应结构的相对分子质量. 此外, 借助二维离子淌度质谱(IM-MS)实现相应结构尺寸的测量和异构体的区分, 以及利用梯度串联质谱(gMS²)能够测试得到相应结构的相对稳定性, 并在此基础上研究了配位驱动自组装的动力学和热力学行为. 有关质谱在配位超分子表征方面的应用, 我们课题组在近期发表的综述文章中进行了详细介绍^[185].

在超高真空和低温的条件下, STM 能够排除周围环境和热运动的影响, 依靠针尖与样品之间的隧穿电流变化可以实现原子级分辨率成像. 比如早在 2006 年, Newkome 等就利用 STM 于 6 K 的温度下获得了 Sierpinski 六角垫片状异核双三联吡啶钌配合物基配位超分子在金(111)基底上的形貌和尺寸, 该超分子直径为(12±1) nm, 高度约为 0.8 nm, 与理论模拟结构相符^[186]. 最近我们课题组和 Hla 合作, 利用 STM 在 5 K 的温度下观测了尺寸更大、直径约为 20 nm 的六边形网格状异核双三联吡啶钌配合物基配位超分子(图 9)^[184]. 进一步借助扫描隧道谱(STS)区分了图 9 中灰色圆圈中钌和铁离子的相对位置, 最终通过随机收集到的 63 个分子成功实现了此配位超分子在银(111)基底上 14 种同分异构体的辨别, 并且各个同分异构体所占的比例与数学统计结果相差不大, 证明了该结构的配位驱动自组装过程并不是由热力学控制.

5 聚合物型双三联吡啶钌配合物

相比于小分子型和离散型双三联吡啶钌配合物, 因聚合物分子量大且存在分布及其骨架可刚可柔的变化, 聚合物型双三联吡啶钌配合物本质上更加多样化. 此外, 聚合物良好的机械性能和加工性能的引入极大地拓宽了双三联吡啶钌配合物的应用范围.

5.1 拓扑结构

得益于双三联吡啶钌配合物自身构筑方法的多样性以及三联吡啶配体的可修饰性, 聚合物型双三联吡啶钌配合物的制备方法和拓扑结构类型丰富多样, 包括线性均聚物或嵌段共聚物^[70,76,85,187-193]、瓶刷状聚合物^[62,194]、树枝状大分子^[195-200]、环状聚合物^[201]和交联聚合物^[71-72,74]等.

Schubert 等^[190-192]合成了大量线性聚合物, 以刚性共轭结构为聚合物骨架时, 其光电性质如同小分子型双三联吡啶钌配合物一样可以通过配体的共轭长度和取代基类型等进行调节; 且双三联吡啶钌配合物特征的可逆氧化还原和能量转移性质使得这类材料有望在光伏发电领域得到应用^[188,193]. 若骨架为柔性链结构, 双三联吡啶钌配合物便可作为连接子用于嵌段共聚物的制备, 如将亲水组分聚乙二醇和疏水组分聚苯乙烯连接而成的嵌段共聚物. 进一步通过优化组分间的比例、

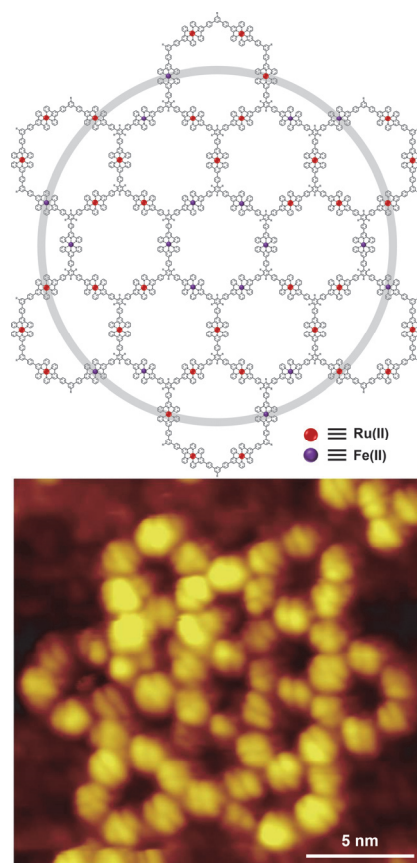


图 9 六边形网格状异核双三联吡啶钌配合物基配位超分子的结构及扫描隧道显微镜图像^[184]

Figure 9 Structure and corresponding STM image of hexagonal grid-shaped heteronuclear coordination supramolecules based on bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes. Reproduced with permission^[184]. Copyright 2020, Springer Nature

嵌段数目、溶剂种类和温度等条件可以构筑得到球状/蠕虫状胶束、囊泡以及有别于共价嵌段共聚物的微相分离等更高层级的组装结构^[187,202].

采用类似于嵌段共聚物的制备方法, 以双三联吡啶钌配合物为连接子将分子量和尺寸较大的基团连接到聚合物链的侧基或多臂的核心上便可制备得到瓶刷状/树枝状聚合物. 例如 Tew 等^[201]利用扩环易位聚合(REMP)制备了一类环状聚降冰片烯, 随后将聚乙二醇或聚苯乙烯等聚合物链凭借双三联吡啶钌配合物的连接引入到侧基上从而制备得到了一类环状聚合物刷. 高密度侧基之间的相互排斥使得这类环状聚合物刷具有良好的形状保持性, 通过透射电子显微镜和原子力显微镜即可验证(图 10a). 此外, 屠迎锋等利用假高稀法合成了一类环状束缚的“手拉手”型四臂三联吡啶配体, 直接与钌离子配位组装形成双三联吡啶钌配合物后制备得到了相应的超支化树枝状聚合物^[200], 其分形行为通过透射电子显微镜进行了观察. 进一步研究发现, 该独特的拓扑结构促使其表现出了具有典型闪存行为的电存储性能(图 10b).

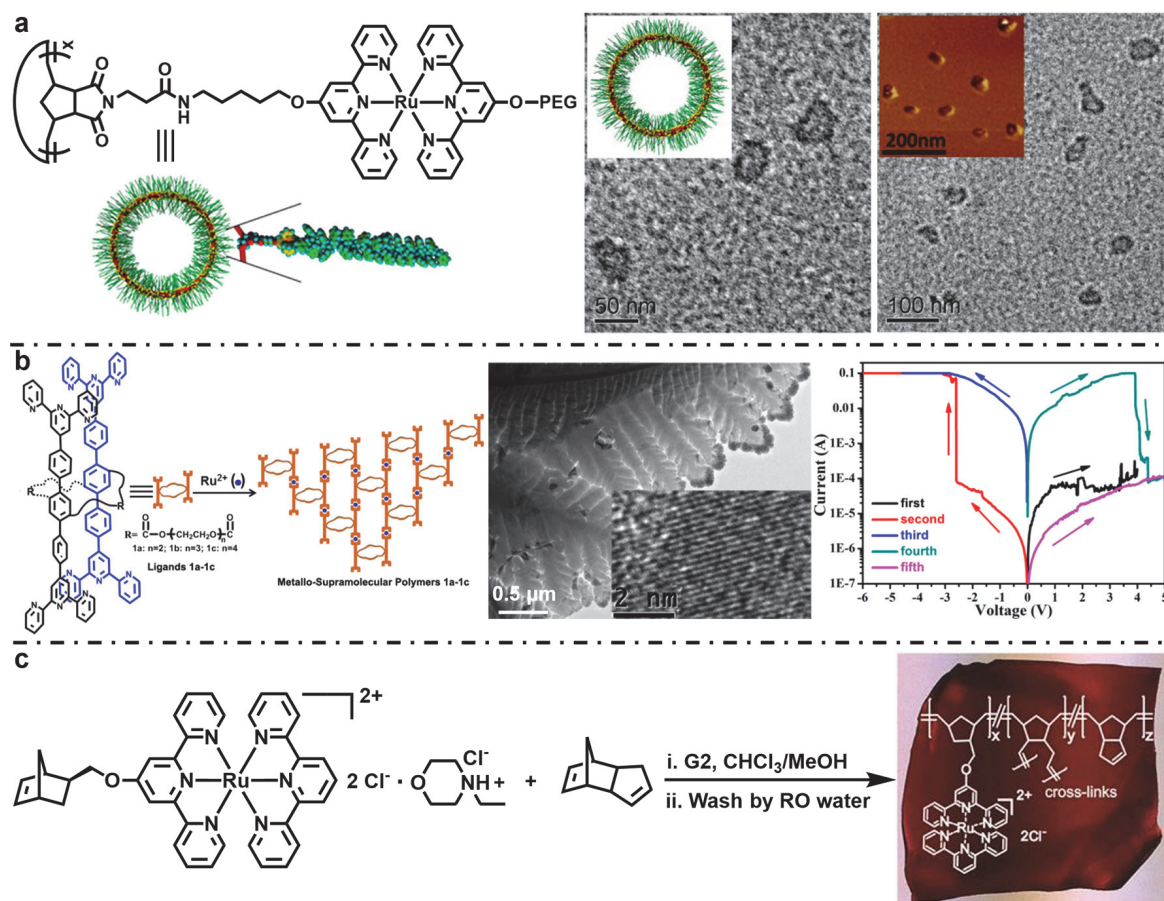


图 10 (a) 环状聚合物刷的制备及其透射电子显微镜和原子力显微镜成像^[201]. (b) 超支化树枝状聚合物的制备及其透射电子显微镜成像和电存储性能研究^[200]. (c) 用于阴离子交换膜的交联聚合物的制备^[71]

Figure 10 (a) The preparation of cyclic brush polymers and the corresponding TEM and AFM images. Reproduced with permission^[201]. Copyright 2013, American Chemical Society. (b) The preparation of hyperbranched dendritic polymers and the corresponding TEM images as well as the electronic memory performance. Reproduced with permission^[200]. Copyright 2017, American Chemical Society. (c) The preparation of cross-linked polymers for anion exchange membranes. Reproduced with permission^[71]. Copyright 2012, American Chemical Society

双三联吡啶钌配合物基聚合物的交联能够提升其力学性能、热稳定性和耐溶剂性等, 有助于材料推广到实际应用中. 比如 Tew 等^[71]设计合成了一种降冰片烯修饰的双三联吡啶钌配合物单体, 然后通过开环易位聚合 (ROMP) 和交联剂双环戊二烯共聚制备得到了一类化学交联的聚合物型双三联吡啶钌配合物. 因双三联吡啶钌配合物优异的热稳定性和酸碱稳定性及其自带的 +2 价电荷, 该交联聚合物在阴离子交换膜领域表现突出 (图 10c). 此外, 其电导率和机械性能能够非常方便地通过交联剂的投料比进行调节, 例如当交联剂与双三联吡啶钌配合物单体达到 5 : 1 后, 聚合物对甲醇表现出非常好的耐受性, 有望在甲醇燃料电池领域得到应用. 除了上述在共价聚合物中也比较常见的拓扑结构类型外, 基于双三联吡啶钌配合物还构筑了一些具有特殊结构的聚合物. 比如我们课题组通过“点击”反应制备了以双三联吡啶钌/铁配合物基三角形和六边形配位超分子为重复单元的聚合物 (图 11a)^[203]. 其中每个重复单元中仅含有一个铁离子 Fe(II), 并且处于聚合物主链上. 首先

借助 4.3 节所述的 STM 和 STS 表征手段对结构中的 Ru(II) 和 Fe(II) 定位辨别, 进而通过将单个聚合物链上每个重复单元中的 Fe(II) 连接实现了单条无规聚合物链的构象可视化. Hmadeh 等^[80]将两端为羧基的双三联吡啶钌配合物进一步和铅盐 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 配位组装生成了一类新型的金属-有机框架材料 (图 11b). 借助 ^{13}C 标记的二氧化碳证明该框架材料在可见光的辐照下可以高效地催化二氧化碳转换为甲酸, 并且在催化过程中该框架材料表现出了较高的稳定性, 能够实现循环再生. 此外, 已经制备得到的双三联吡啶钌配合物基聚合物还包括借助电化学聚合在电极表面上得到的薄膜^[73,77,204], 接枝到 ITO 玻璃或金基底等基材上的单层膜^[57,205-207], 以及负载在多金属氧簇、碳纳米管或金纳米粒子上的杂化材料^[208-211]等.

5.2 相对分子质量表征

聚合物的相对分子质量与其性能息息相关, 然而对于聚合物型双三联吡啶钌配合物而言相对分子质量的

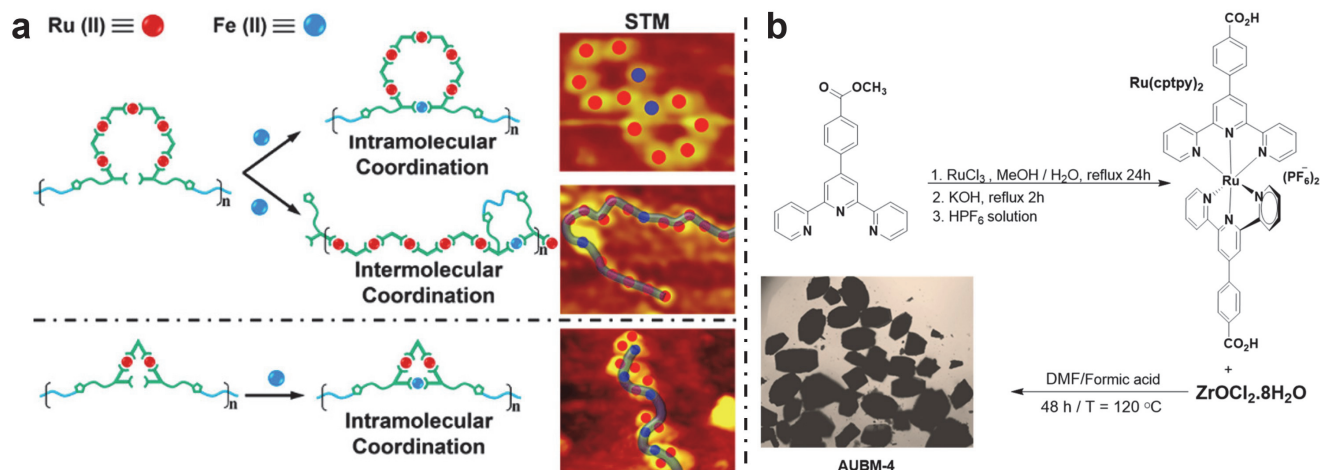


图 11 基于双三联吡啶钌配合物制备的以三角形和六边形配位超分子为重复单元的聚合物(a)^[203]和有机框架材料(b)^[80]

Figure 11 (a) The preparation of polymers with triangular and hexamer supramolecules as the repeat units. Reproduced with permission^[203]. Copyright 2020, American Chemical Society. (b) The preparation of metal-organic frameworks based on bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes. Reproduced with permission^[80]. Copyright 2019, American Chemical Society

表征一直是领域内的难题,这主要是由于:一方面缺少标样;另一方面因结构的带电特征(本质上其是一类聚电解质),致使聚合物链之间存在很强的静电相互作用,从而限制了其相对分子质量的测量。

1999年Rehahn等^[69]设计合成了一类刚性共轭骨架的聚合物型双三联吡啶钌配合物。当以纯的*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)为溶剂测试时,聚合物的黏度随着浓度的递增时高时低,符合聚电解质样品的变化规律,难以外推至浓度为零得到相应的特性黏度。为解决这个问题,

在DMA溶剂中加入六氟磷酸铵(0.02 mol/L)以抑制聚合物链之间的相互作用,这时聚合物的黏度随浓度呈线性变化,经外推可得到相应聚合物的特性黏度为 300 mL/g。然而,由于缺少结构类似的标样,因此难以根据马克-霍温克方程计算得到相应的相对分子质量。

凝胶渗透色谱(GPC)是共价聚合物表征相对分子质量最常用的方法之一,然而同样是受限于其聚电解质的特征,使得 GPC 在聚合物型双三联吡啶钌配合物的表征方面需要不断优化测试条件。如图 12a 所示, Schubert

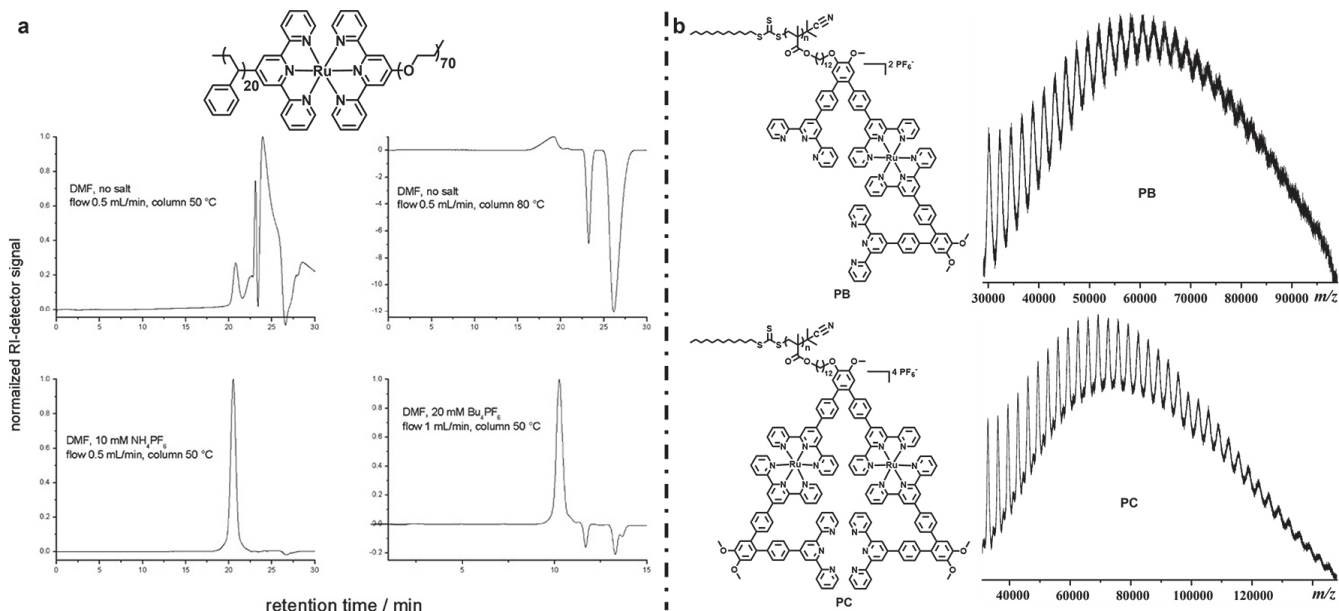


图 12 (a)以双三联吡啶钌配合物连接的聚苯乙烯和聚乙二醇两嵌段共聚物的结构式及其不同条件下的凝胶渗透色谱曲线^[212]。(b)侧基为三角形配位超分子构筑模块的聚合物型双三联吡啶钌配合物的结构式及其基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱图^[213]

Figure 12 (a) The structure of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes based polymers $\text{PS}_{20}\text{-Ru-PEO}_{70}$ and the corresponding GPC curves at different conditions. Reproduced with permission^[212]. Copyright 2003, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) The structure of bis(terpyridine)-ruthenium(II) complexes based polymers with the building blocks of triangular supramolecule as the side chains and the corresponding MALDI-TOF mass spectra. Reproduced with permission^[213]. Copyright 2022, American Chemical Society

等在利用 GPC 表征以双三联吡啶钌配合物连接的聚苯乙烯和聚乙二醇两嵌段共聚物(PS₂₀-Ru-PEO₇₀)时,当以纯的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂为流动相时,流出曲线结果较差. 可通过将测试温度从 50 °C 升高到 80 °C,一定程度上能够减弱聚合物链间以及聚合物链与 GPC 系统间的相互作用,得到较好的流出曲线. 此外,根据上述黏度法测试分子量的过程得知,将六氟磷酸铵等盐类加入到流动相中可以充分抑制分子间相互作用,由此将含有 10 mmol/L 六氟磷酸铵的 DMF 溶剂作为流动相,在 50 °C 的温度和 0.5 mL/min 的流速下也测得了较好的流出曲线^[212]. 以共价聚合物聚甲基丙烯酸甲酯为标样,估算了聚合物 PS₂₀-Ru-PEO₇₀ 的数均分子量为 12.4 kDa.

为了避免标样带来的误差以及溶液状态下分子间的相互作用影响,能够在固体状态下测试聚合物绝对分子量的基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)有望突破聚合物型双三联吡啶钌配合物分子量表征的限制. 近期我们课题组通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合制备了两种侧基为三角形配位超分子构筑模块的窄分布聚合物型双三联吡啶钌配合物^[213],通过 MALDI-TOF MS 测得其相对分子质量分别为 63.0 和 82.6 kDa,相应多分散性指数分别为 1.09 和 1.13(图 12b).

除此之外,还能通过静态光散射(SLS)、非对称流场-流分馏(AF4)和分析超速离心(AUC)等方法进行聚合物型双三联吡啶钌配合物的相对分子质量评估. 然而,每种方法均有不足之处,例如核磁端基分析方法中端基信号与主体信号的重叠以及聚合度较大时微弱端基信号的积分值存在严重误差;黏度法、凝胶渗透色谱、非对称流场-流分馏和分析超速离心方法中的标样问题;静态光散射测试中双三联吡啶钌配合物对激光的强烈吸收造成的偏差;基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱表征时存在的质量歧视问题等等. 对此,常用的解决策略是同时采用多种测试方法对同一个聚合物型双三联吡啶钌配合物进行分子量表征,相互佐证.

6 总结与展望

双三联吡啶钌配合物因优异的配位取向性、稳定性、合成方法的多样性以及独特的光电性质,引起了领域内的广泛研究兴趣. 对此,本综述从双三联吡啶钌配合物的三种合成方法出发,基于构效关系易于建立的小分子型结构展示了三联吡啶钌配合物的光电性质及调控手段,进一步简要总结了以双三联吡啶钌配合物为连接器而蓬勃发展的离散型超分子结构,最后举例阐释了聚合物型双三联吡啶钌配合物在光热转换、电存储和阴离子交换膜等领域的应用前景.

尽管已经取得了诸多引人注目的研究成果,然而双三联吡啶钌配合物领域的发展仍面临许多挑战和机遇,

包括: (1)现有体系对其光电性质的调节幅度较为有限,需要设计新型配体实现双三联吡啶钌配合物的光电性质更大程度的调控,比如可调控吸收光的波长范围从可见光区到红外区; (2)寻找打破三联吡啶基团对钌金属中心包裹的新方法,迫使钌金属中心暴露出活性位点,从而实现双三联吡啶钌配合物的催化功能; (3)随着含双三联吡啶钌配合物的配体增大,钌金属中心的数量越来越多,其分离难度显著增加. 继续采用多步合成的策略制备更大尺寸和结构的配体及相应配位超分子似乎不太明智,后续需要发展新理念推动复杂配位超分子的简单构筑; (4)为了解决聚合物型双三联吡啶钌配合物分子量的表征难题,需要建立适用于双三联吡啶钌配合物的可控聚合机理,制备得到窄分布聚合物,并以此实现分子量表征方法标样的开发; (5)借助双三联吡啶钌配合物合成策略的多样性,继续丰富其拓扑结构类型,并以此为基础拓宽双三联吡啶钌配合物的应用范围.

作者简介



李志凯, 2014 年和 2020 年于苏州大学分别获得学士和博士学位, 2018~2019 年在美国南佛罗里达大学联合培养, 2020~2023 年在深圳大学从事博士后研究, 目前为深圳大学化学与环境工程学院副研究员. 主要研究方向为金属-超分子聚合物的可控制备.



於秀君, 深圳大学助理教授、特聘副研究员, 2009 年和 2012 年于郑州大学分别获得学士学位和硕士学位, 2016 年于德国法兰克福大学获博士学位, 2017~2020 年在韩国基础科学研究院从事博士后研究, 2021 年入职深圳大学. 主要研究方向为超分子自组装和有机-无机杂化稀土功能材料, 目前已在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed* 和 *Chem. Adv. Mater.* 等知名期刊发表学术论文 30 余篇, 曾获“韩国基础科学研究院杰出研究奖”和“青年配位化学家海报奖”, 主持国家自然科学基金委员会青年科学基金项目 and 广东省普通高校青年创新人才项目, 是 2022 年度广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队的核心成员之一.



李霄鹏, 深圳大学特聘教授, 2004 年于郑州大学获化学学士学位, 2008 年于美国克里夫兰州立大学获化学博士学位, 2009~2012 年在阿克伦大学从事博士后研究. 2012 年起在德克萨斯州立大学任助理教授, 2016 年转入南佛罗里达大学, 2019 年晋升终身副教授, 2020 年入职深圳大学任“腾讯创始人校友团队”冠名特聘教授. 主要研究兴趣集中在质谱仪器研制及表征技术, 配位键自组装超分子化学和超分子材料, 在 *Science*, *Nature* 和 *Nature Chem.* 等学术期刊发表论文 240 余篇. 曾获美国 Cottrell 学者奖(2015 年)、中美华人化学与化学生物学教授协会杰出青年教授奖(2017 年)、英国皇家化学会会士(2017 年)、英国皇家化学会 Cram Lehn Pedersen 超分子化学奖(2019 年)、国家自然科学基金委杰出青年基金(2021 年)、中国化学会超分子化学青年创新学术讲座奖(2021 年)、珠江团队领军人才(2022 年)等荣誉和奖项.

References

- [1] Kostova, I. *Inorganics* **2023**, 11, 56.
- [2] Soni, P. L.; Soni, V. *The Chemistry of Coordination Complexes and Transition Metals*, CRC Press, Boca Raton, **2021**.
- [3] Humphrey, A. M. *Food Chem.* **1980**, 5, 57.
- [4] Yuan, Y.; Tam, M. F.; Simplaceanu, V.; Ho, C. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1702.
- [5] Hoarau, M.; Hureau, C.; Gras, E.; Faller, P. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 445.
- [6] Fillol, J. L.; Codolà, Z.; Garcia-Bosch, I.; Gómez, L.; Pla, J. J.; Costas, M. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 807.
- [7] Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
- [8] Chalon, P. A. *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry*, Butterworth-Heinemann, London, **1986**.
- [9] Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2015**.
- [10] Hao, Z.; Liu, K.; Feng, Q.; Dong, Q.; Ma, D.; Han, Z.; Lu, G.-L.; Lin, J. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 121.
- [11] Winter, A.; Schubert, U. S. *ChemCatChem* **2020**, 12, 2890.
- [12] Wang, Y.; Yan, J. *Acta Chim. Sinica* **2023**, 81, 275 (in Chinese). (汪阳, 阎敬灵, 化学学报, **2023**, 81, 275.)
- [13] Fu, L.; Wang, Y.-B.; Jiang, H.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, 42, 3530 (in Chinese). (付联荣, 王艳冰, 姜辉, 郝新奇, 宋毛平, 有机化学, **2022**, 42, 3530.)
- [14] Ma, X.; Qiao, L.; Liu, G.; Huang, Z. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 1151.
- [15] Zheng, S.-L.; Chen, X.-M. *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 703.
- [16] Li, P.; Li, H. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 441, 213988.
- [17] Bünzli, J.-C. G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293-294, 19.
- [18] Liu, M.; Wu, Q.; Shi, H.; An, Z.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 246 (in Chinese). (刘明丽, 吴琪, 史慧芳, 安众福, 黄维, 化学学报, **2018**, 76, 246.)
- [19] Qin, Y.; Zhang, Y.; Yin, G.; Wang, Y.; Zhang, C.; Chen, L.; Tan, H.; Li, X.; Xu, L.; Yang, H. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 323.
- [20] Ren, B.-Y.; Yi, J.-C.; Zhong, D.-K.; Zhao, Y.-Z.; Guo, R.-D.; Sheng, Y.-G.; Sun, Y.-G.; Xie, L.-H.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 56 (in Chinese). (任保轶, 依建成, 钟道昆, 赵玉志, 郭闰达, 盛永刚, 孙亚光, 解令海, 黄维, 化学学报, **2020**, 78, 56.)
- [21] Zhou, W.-L.; Chen, Y.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 1164 (周维磊, 陈湧, 刘育, 化学学报, **2020**, 78, 1164.)
- [22] Zhang, K. Y.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 319, 180.
- [23] McConnell, A. J.; Wood, C. S.; Neelakandan, P. P.; Nitschke, J. R. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7729.
- [24] Li, C.-H.; Zuo, J.-L. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1903762.
- [25] Dzhardimalieva, G. I.; Yadav, B. C.; Singh, S.; Uflyand, I. E. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 3042.
- [26] Lin, H.-Y.; Wang, Y.-T.; Shi, X.; Yang, H.-B.; Xu, L. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 1129.
- [27] Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H.-L.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 2783.
- [28] Qian, Q.; Asinger, P. A.; Lee, M. J.; Han, G.; Mizrahi Rodriguez, K.; Lin, S.; Benedetti, F. M.; Wu, A. X.; Chi, W. S.; Smith, Z. P. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 8161.
- [29] Zhang, L.; Liu, H.; Yuan, G.; Han, Y. F. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 2273.
- [30] Xu, Y.; Yu, H.; Jiang, X.; Shi, J.; Li, B.; Li, L.; Wu, L.; Wang, M. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 813.
- [31] O'Neil, E. J.; Smith, B. D. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 3068.
- [32] Li, X.-H.; Liu, Z.-Q.; Li, F.-Y.; Duan, X.-F.; Huang, C.-H. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 186.
- [33] Xu, T.; Li, D.; Yan, C.; Wu, Y.; Yuan, C. S.; Shao, X. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 909.
- [34] Angell, S. E.; Rogers, C. W.; Zhang, Y.; Wolf, M. O.; Jones, W. E. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1829.
- [35] Dey, N.; Haynes, C. J. E. *ChemPlusChem* **2021**, 86, 418.
- [36] Yu, G.; Jiang, M.; Huang, F.; Chen, X. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2021**, 61, 19.
- [37] Ma, Z.; Moulton, B. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1623.
- [38] Renfrew, A. K.; O'Neill, E. S.; Hambley, T. W.; New, E. J. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 375, 221.
- [39] Casini, A.; Woods, B.; Wenzel, M. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 14715.
- [40] Zhou, Q.; Wang, X. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 49 (in Chinese). (周前雄, 王雪松, 化学学报, **2017**, 75, 49.)
- [41] Qi, F.; Yuan, H.; Chen, Y.; Peng, X.-X.; Wu, Y.; He, W.; Guo, Z. *CCS Chem.* **2023**, 5, 1583.
- [42] Ouahab, L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1501.
- [43] Cui, B.-B.; Tang, J.-H.; Zhong, Y.-W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 726 (in Chinese). (崔彬彬, 唐健洪, 钟羽武, 化学学报, **2016**, 74, 726.)
- [44] Aromí, G.; Aguilà, D.; Gamez, P.; Luis, F.; Roubeau, O. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 537.
- [45] Williams, K. A.; Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 729.
- [46] Winter, A.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5311.
- [47] Dobrawa, R.; Würthner, F. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4981.
- [48] Wild, A.; Winter, A.; Schlütter, F.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1459.
- [49] Wei, C.; He, Y.; Shi, X.; Song, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 385, 1.
- [50] Schultz, A.; Li, X.; McCusker, C. E.; Moorefield, C. N.; Castellano, F. N.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 11569.
- [51] Schmatloch, S.; van den Berg, A. M. J.; Alexeev, A. S.; Hofmeier, H.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2003**, 36, 9943.
- [52] Meier, M.; Lohmeijer, B.; Schubert, U. J. *Mass Spectrom.* **2003**, 38, 510.
- [53] Ludlow Iii, J. M.; Guo, Z.; Schultz, A.; Sarkar, R.; Moorefield, C. N.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 5662.
- [54] Holyer, R. H.; Hubbard, C. D.; Kettle, S. F. A.; Wilkins, R. G. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 622.
- [55] Wang, L.; Song, B.; Khalife, S.; Li, Y.; Ming, L.-J.; Bai, S.; Xu, Y.; Yu, H.; Wang, M.; Wang, H.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1811.
- [56] Meier, M. A. R.; Hofmeier, H.; Abeln, C. H.; Tziatzios, C.; Rasa, M.; Schubert, D.; Schubert, U. S. *e-Polymers* **2006**, 016, 1.
- [57] Lin, H.; Dai, Y.-C.; Chen, X.; Huang, Q.-Y.; Wang, K.-Z. *Thin Solid Films* **2013**, 542, 251.
- [58] Cooke, M. W.; Santoni, M.-P.; Loiseau, F.; Hasenknopf, B.; Hanan, G. S. *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 454, 208.
- [59] Ziesel, R.; Grosshenny, V.; Hissler, M.; Stroh, C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4262.
- [60] Wolpher, H.; Sinha, S.; Pan, J.; Johansson, A.; Lundqvist, M. J.; Persson, P.; Lomoth, R.; Bergquist, J.; Sun, L.; Sundström, V.; Åkermark, B.; Polivka, T. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 638.
- [61] Dong, T.-Y.; Shih, H.-W.; Chang, L.-S. *Langmuir* **2004**, 20, 9340.
- [62] Wild, A.; Hornig, S.; Schlütter, F.; Vitz, J.; Friebe, C.; Hager, M. D.; Winter, A.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31,

- 921.
- [63] Wang, J.-L.; Chan, Y.-T.; Moorefield, C. N.; Pei, J.; Modarelli, D. A.; Romano, N. C.; Newkome, G. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 850.
- [64] Nie, H.-J.; Yao, C.-J.; Sun, M.-J.; Zhong, Y.-W.; Yao, J. *Organometallics* **2014**, *33*, 6223.
- [65] Ezhilarasu, T.; Sathiyaseelan, A.; Kalaichelvan, P. T.; Balasubramanian, S. J. *Mol. Struct.* **2017**, *1134*, 265.
- [66] Jin, G. J.; Chen, G.; Xia, J. L.; Yin, J.; Yu, G.-A.; Liu, S. H. *Transition Met. Chem.* **2011**, *36*, 611.
- [67] Ishizuka, T.; Sinks, L. E.; Song, K.; Hung, S.-T.; Nayak, A.; Clays, K.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2884.
- [68] Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Sams, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2553.
- [69] Kelch, S.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5818.
- [70] Aamer, K. A.; Tew, G. N. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2737.
- [71] Zha, Y.; Disabb-Miller, M. L.; Johnson, Z. D.; Hickner, M. A.; Tew, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4493.
- [72] Disabb-Miller, M. L.; Zha, Y.; DeCarlo, A. J.; Pawar, M.; Tew, G. N.; Hickner, M. A. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9279.
- [73] Naidji, B.; Husson, J.; Et Taouil, A.; Brunol, E.; Sanchez, J.-B.; Berger, F.; Rauch, J.-Y.; Guyard, L. *Synth. Met.* **2016**, *221*, 214.
- [74] Kwasny, M. T.; Tew, G. N. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1400.
- [75] Husson, J.; Abdeslam, E. T.; Guyard, L. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *855*, 113594.
- [76] Heller, M.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 411.
- [77] Et Taouil, A.; Husson, J.; Guyard, L. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *728*, 81.
- [78] Anito, D. A.; Wang, T.-X.; Liang, H.-P.; Ding, X.; Han, B.-H. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 4557.
- [79] Toyao, T.; Saito, M.; Dohshi, S.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Horiuchi, Y.; Matsuoka, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6779.
- [80] Elcheikh Mahmoud, M.; Audi, H.; Assoud, A.; Ghaddar, T. H.; Hmadeh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7115.
- [81] Xie, T.-Z.; Guo, C.; Huang, M.; Lu, X.; Liao, S.-Y.; Sarkar, R.; Moorefield, C. N.; Cheng, S. Z. D.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11291.
- [82] Wu, T.; Chen, Y.-S.; Chen, M.; Liu, Q.; Xue, X.; Shen, Y.; Wang, J.; Huang, H.; Chan, Y.-T.; Wang, P. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4065.
- [83] Song, B.; Kandapal, S.; Gu, J.; Zhang, K.; Reese, A.; Ying, Y.; Wang, L.; Wang, H.; Li, Y.; Wang, M.; Lu, S.; Hao, X.-Q.; Li, X.; Xu, B.; Li, X. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4575.
- [84] Li, S.; Moorefield, C. N.; Shreiner, C. D.; Wang, P.; Sarkar, R.; Newkome, G. R. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2130.
- [85] Pefkianakis, E. K.; Tzanetos, N. P.; Chochos, C. L.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1939.
- [86] Cheret, Y.; Szukalski, A.; Haupa, K. A.; Popczyk, A.; Mysliwiec, J.; Sahraoui, B.; El-Ghayoury, A. *Polyhedron* **2023**, *233*, 116299.
- [87] Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. *W. Chem. Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759.
- [88] Pal, P.; Mukherjee, S.; Maity, D.; Baitalik, S. *ACS Omega* **2018**, *3*, 14526.
- [89] Singh, P.; Rana, P. J. S.; Kar, P. J. *Photochem. Photobiol. A* **2017**, *346*, 416.
- [90] Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelli, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993.
- [91] Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Medlycott, E.; Neuburger, M.; Reinders, F.; Reymann, S.; Schaffner, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 518.
- [92] Pyo, S.; Pérez-Cordero, E.; Bott, S. G.; Echegoyen, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3337.
- [93] Fink, D. W.; Ohnesorge, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4995.
- [94] Islam, A.; Ikeda, N.; Nozaki, K.; Okamoto, Y.; Gholamkhash, B.; Yoshimura, A.; Ohno, T. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 355.
- [95] Stone, M. L.; Crosby, G. A. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 169.
- [96] Bhuiyan, A. A.; Kincaid, J. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2525.
- [97] Pal, P.; Ganguly, T.; Maity, D.; Baitalik, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2020**, *392*, 112409.
- [98] Pal, P.; Ganguly, T.; Das, S.; Baitalik, S. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 186.
- [99] Auvray, T.; Sahoo, R.; Deschênes, D.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15136.
- [100] Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Maestri, M. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2707.
- [101] Abrahamsson, M.; Becker, H.-C.; Hammarström, L. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13314.
- [102] Pal, A. K.; Zaccaroni, N.; Campagna, S.; Hanan, G. S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6846.
- [103] Laramée-Milette, B.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12507.
- [104] Wolpher, H.; Johansson, O.; Abrahamsson, M.; Kritikos, M.; Sun, L.; Åkermark, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 337.
- [105] Abrahamsson, M.; Wolpher, H.; Johansson, O.; Larsson, J.; Kritikos, M.; Eriksson, L.; Norrby, P.-O.; Bergquist, J.; Sun, L.; Åkermark, B.; Hammarström, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3215.
- [106] Abrahamsson, M.; Lundqvist, M. J.; Wolpher, H.; Johansson, O.; Eriksson, L.; Bergquist, J.; Rasmussen, T.; Becker, H.-C.; Hammarström, L.; Norrby, P.-O.; Åkermark, B.; Persson, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3540.
- [107] Puntoriero, F.; Arrigo, A.; Santoro, A.; Ganga, G. L.; Tuyéras, F.; Campagna, S.; Dupeyre, G.; Lainé, P. P. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5807.
- [108] Benniston, A. C.; Harriman, A.; Li, P.; Patel, P. V.; Sams, C. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3677.
- [109] Benniston, A. C.; Harriman, A.; Pariani, C.; Sams, C. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2051.
- [110] Bar, M.; Maity, D.; Das, S.; Baitalik, S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17241.
- [111] Liu, Z. N.; He, C. X.; Yin, H. J.; Yu, S. W.; Xu, J. B.; Dong, J. W.; Liu, Y.; Xia, S. B.; Cheng, F. X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 482.
- [112] Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 133.
- [113] Medlycott, E. A.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1763.
- [114] Pal, A. K.; Hanan, G. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6184.
- [115] Hammarström, L.; Johansson, O. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2546.
- [116] Rupp, M. T.; Shevchenko, N.; Hanan, G. S.; Kurth, D. G. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *446*, 214127.
- [117] Cerfontaine, S.; Marcélis, L.; Laramée-Milette, B.; Hanan, G. S.; Loiseau, F.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Elias, B. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2639.
- [118] Zhang, Z.; Wang, H.; Wang, X.; Li, Y.; Song, B.; Bolariwa, O.; Reese, R. A.; Zhang, T.; Wang, X.-Q.; Cai, J.; Xu, B.; Wang, M.; Liu, C.; Yang, H.-B.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8174.
- [119] Jacquet, M.; Lafolet, F.; Cobo, S.; Loiseau, F.; Bakkar, A.; Boggio-Pasqua, M.; Saint-Aman, E.; Royal, G. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4357.
- [120] Qiu, D.; Cheng, Y.; Wang, L. *Dalton Trans.* **2009**, 3247.
- [121] Pal, A. K.; Serroni, S.; Zaccaroni, N.; Campagna, S.; Hanan, G. S. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4800.
- [122] Gamache, M. T.; Auvray, T.; Kurth, D. G.; Hanan, G. S. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16528.
- [123] Cho, T. J.; Shreiner, C. D.; Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N.; Courneya, B.; Godínez, L. A.; Manríquez, J.; Jeong, K.-U.; Cheng, S. Z. D.; Newkome, G. R. *Chem. Commun.* **2007**, 4456.
- [124] Bai, Q.; Wu, T.; Zhang, Z.; Xu, L.; Tang, Z.; Guan, Y.; Xie, T.-Z.; Chen, M.; Su, P.; Wang, H.; Wang, P.; Li, X. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3244.
- [125] Charisiadis, A.; Glymenaki, E.; Planchat, A.; Margiola, S.; Lavergne-Bril, A.-C.; Nikoloudakis, E.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G.; Odobel, F. *Dyes Pigm.* **2021**, *185*, 108908.
- [126] Amthor, S.; Hernández-Castillo, D.; Maryasin, B.; Seeber, P.; Mengele, A. K.; Gräfe, S.; González, L.; Rau, S. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16871.
- [127] Asri, H.; Dautel, O.; Ouali, A. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 11811.
- [128] Wang, X.; Liu, C.; Miao, L.; Xue, B.; Zhu, X.; Song, B.; Hao, X.; Liu, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1543.
- [129] Chen, X.; Liu, Q.; Sun, H.-B.; Yu, X.-Q.; Pu, L. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2345.
- [130] Bischof, C.; Joshi, T.; Dimri, A.; Spiccia, L.; Schatzschneider, U. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9297.
- [131] Labra-Vázquez, P.; Bocé, M.; Tassé, M.; Mallet-Ladeira, S.; Lacroix, P. G.; Farfán, N.; Malfant, I. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3138.
- [132] Winter, A.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1384.
- [133] Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645.
- [134] Stang, P. J.; Cao, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981.

- [135] Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810.
- [136] Fujita, D.; Ueda, Y.; Sato, S.; Mizuno, N.; Kumasaka, T.; Fujita, M. *Nature* **2016**, *540*, 563.
- [137] Ayme, J.-F.; Beves, J. E.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T.; Rissanen, K.; Schultz, D. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 15.
- [138] Newkome, G. R.; Moorefield, C. N. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3954.
- [139] Vardhan, H.; Yusubov, M.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 171.
- [140] Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N.; Fronczek, F. R.; Lukoyanova, O.; Echegoyen, L.; Newkome, G. R. *Chem. Commun.* **2005**, 713.
- [141] Hwang, S.-H.; Wang, P.; Moorefield, C. N.; Godínez, L. A.; Manríquez, J.; Bustos, E.; Newkome, G. R. *Chem. Commun.* **2005**, 4672.
- [142] Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Cush, R.; Russo, P. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3717.
- [143] Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Cush, R.; Russo, P. S.; Godínez, L. A.; Saunders, M. J.; Mohapatra, P. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2946.
- [144] Newkome, G. R.; Soo Yoo, K.; Hwang, S.-H.; Moorefield, C. N. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3955.
- [145] Newkome, G. R.; He, E. J. *Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1237.
- [146] Newkome, G. R.; Güther, R.; Moorefield, C. N.; Cardullo, F.; Echegoyen, L.; Pérez-Cordero, E.; Luftmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023.
- [147] Hwang, S.-H.; Soo Yoo, K.; Moorefield, C. N.; Lee, S.-W.; Newkome, G. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 1487.
- [148] Loren, J. C.; Yoshizawa, M.; Haldimann, R. F.; Linden, A.; Siegel, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5702.
- [149] Klosterman, J. K.; Veliks, J.; Frantz, D. K.; Yasui, Y.; Loepfe, M.; Zysman-Colman, E.; Linden, A.; Siegel, J. S. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 661.
- [150] Xie, T.-Z.; Liao, S.-Y.; Guo, K.; Lu, X.; Dong, X.; Huang, M.; Moorefield, C. N.; Cheng, S. Z. D.; Liu, X.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8165.
- [151] Chakraborty, S.; Hong, W.; Endres, K. J.; Xie, T.-Z.; Wojtas, L.; Moorefield, C. N.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3012.
- [152] Fotin, A.; Cheng, Y.; Grigorieff, N.; Walz, T.; Harrison, S. C.; Kirchhausen, T. *Nature* **2004**, *432*, 649.
- [153] Tominaga, M.; Suzuki, K.; Kawano, M.; Kusakawa, T.; Ozeki, T.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621.
- [154] Sun, Q.-F.; Iwasa, J.; Ogawa, D.; Ishido, Y.; Sato, S.; Ozeki, T.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Science* **2010**, *328*, 1144.
- [155] Jiang, Z.; Liu, D.; Chen, M.; Wang, J.; Zhao, H.; Li, Y.; Zhang, Z.; Xie, T.; Wang, F.; Li, X.; Newkome, G. R.; Wang, P. *iScience* **2020**, *23*, 101064.
- [156] Liu, D.; Yang, X.; Li, Y.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2513.
- [157] Sarkar, R.; Guo, Z.; Li, J.; Burai, T. N.; Moorefield, C.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12851.
- [158] Jiang, Z.; Li, Y.; Wang, M.; Liu, D.; Yuan, J.; Chen, M.; Wang, J.; Newkome, G. R.; Sun, W.; Li, X.; Wang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11450.
- [159] Chen, M.; Wang, J.; Wang, S.-C.; Jiang, Z.; Liu, D.; Liu, Q.; Zhao, H.; Yan, J.; Chan, Y.-T.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12168.
- [160] Chakraborty, S.; Sarkar, R.; Endres, K.; Xie, T.-Z.; Ghosh, M.; Moorefield, C. N.; Saunders, M. J.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 5091.
- [161] Liu, D.; Jiang, Z.; Wang, M.; Yang, X.; Liu, H.; Chen, M.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R.; Li, X.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9773.
- [162] Schultz, A.; Li, X.; Barkakaty, B.; Moorefield, C. N.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7672.
- [163] Wang, J.; Zhao, H.; Chen, M.; Jiang, Z.; Wang, F.; Wang, G.; Li, K.; Zhang, Z.; Liu, D.; Jiang, Z.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21691.
- [164] Li, Y.; Jiang, Z.; Wang, M.; Yuan, J.; Liu, D.; Yang, X.; Chen, M.; Yan, J.; Li, X.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10041.
- [165] Jiang, Z.; Li, Y.; Wang, M.; Song, B.; Wang, K.; Sun, M.; Liu, D.; Li, X.; Yuan, J.; Chen, M.; Guo, Y.; Yang, X.; Zhang, T.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R.; Xu, B.; Li, X.; Wang, P. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15476.
- [166] Wu, T.; Yuan, J.; Song, B.; Chen, Y.-S.; Chen, M.; Xue, X.; Liu, Q.; Wang, J.; Chan, Y.-T.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6732.
- [167] Zhang, Z.; Wang, H.; Shi, J.; Wang, P.; Liu, C.; Wang, M.; Li, X. *Isr. J. Chem.* **2019**, *59*, 237.
- [168] Chen, M.; Liu, D.; Huang, J.; Li, Y.; Wang, M.; Li, K.; Wang, J.; Jiang, Z.; Li, X.; Wang, P. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11146.
- [169] Xie, T.-Z.; Yao, Y.; Sun, X.; Endres, K. J.; Zhu, S.; Wu, X.; Li, H.; Ludlow Iii, J. M.; Liu, T.; Gao, M.; Moorefield, C. N.; Saunders, M. J.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7528.
- [170] Liu, D.; Liu, H.; Song, B.; Chen, M.; Huang, J.; Wang, J.; Yang, X.; Sun, W.; Li, X.; Wang, P. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14227.
- [171] Lu, X.; Li, X.; Guo, K.; Xie, T.-Z.; Moorefield, C. N.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18149.
- [172] Jiang, Z.; Wu, T.; Li, Y.; Wang, J.; Chen, M.; Su, P.; Zhang, Z.; Xie, T.-Z.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6344.
- [173] Wang, G.; Yang, Y.; Liu, H.; Chen, M.; Jiang, Z.; Bai, Q.; Yuan, J.; Jiang, Z.; Li, Y.; Wang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205851.
- [174] Jiang, Z.; Wu, T.; Wang, S.-C.; Chen, M.; Zhao, H.; Chan, Y.-T.; Wang, P. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 35.
- [175] Xie, T.-Z.; Wu, X.; Endres, K. J.; Guo, Z.; Lu, X.; Li, J.; Manandhar, E.; Ludlow, J. M., III; Moorefield, C. N.; Saunders, M. J.; Wesdemiotis, C.; Newkome, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15652.
- [176] Wang, J.; Jiang, Z.; Liu, W.; Wu, Z.; Miao, R.; Fu, F.; Yin, J.-F.; Chen, B.; Dong, Q.; Zhao, H.; Li, K.; Wang, G.; Liu, D.; Yin, P.; Li, Y.; Chen, M.; Wang, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214237.
- [177] Liu, D.; Li, K.; Chen, M.; Zhang, T.; Li, Z.; Yin, J.-F.; He, L.; Wang, J.; Yin, P.; Chan, Y.-T.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2537.
- [178] Wang, G.; Chen, M.; Wang, J.; Jiang, Z.; Liu, D.; Lou, D.; Zhao, H.; Li, K.; Li, S.; Wu, T.; Jiang, Z.; Sun, X.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7690.
- [179] Wang, L.; Song, B.; Li, Y.; Gong, L.; Jiang, X.; Wang, M.; Lu, S.; Hao, X.-Q.; Xia, Z.; Zhang, Y.; Hla, S. W.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9809.
- [180] Wang, S.-Y.; Fu, J.-H.; Liang, Y.-P.; He, Y.-J.; Chen, Y.-S.; Chan, Y.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3651.
- [181] He, Y.-J.; Tu, T.-H.; Su, M.-K.; Yang, C.-W.; Kong, K. V.; Chan, Y.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4218.
- [182] Jiang, Z.; Wang, J.; Zhang, H.; Liu, W.; Wu, Z.; Zhao, H.; Yin, J.-F.; Chen, B.; Li, Y.; Yin, P.; Chan, Y.-T.; Wang, K.; Chen, M.; Wang, P. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4*, 101293.
- [183] Wang, L.; Liu, R.; Gu, J.; Song, B.; Wang, H.; Jiang, X.; Zhang, K.; Han, X.; Hao, X.-Q.; Bai, S.; Wang, M.; Li, X.; Xu, B.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14087.
- [184] Zhang, Z.; Li, Y.; Song, B.; Zhang, Y.; Jiang, X.; Wang, M.; Tumbleson, R.; Liu, C.; Wang, P.; Hao, X.-Q.; Rojas, T.; Ngo, A. T.; Sessler, J. L.; Newkome, G. R.; Hla, S. W.; Li, X. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 468.
- [185] Wang, H.; Guo, C.; Li, X. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 785.
- [186] Newkome, G. R.; Wang, P.; Moorefield, C. N.; Cho, T. J.; Mohapatra, P. P.; Li, S.; Hwang, S.-H.; Lukoyanova, O.; Echegoyen, L.; Palagallo, J. A.; Iancu, V.; Hla, S.-W. *Science* **2006**, *312*, 1782.
- [187] Gohy, J.-F.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4560.
- [188] Duprez, V.; Biancardo, M.; Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10436.
- [189] Guerrero-Sanchez, C.; Lohmeijer, B. G. G.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10388.
- [190] Li, J.-H.; Higuchi, M. *J. Inorg. Organomet. P.* **2010**, *20*, 10.
- [191] Hu, C.-W.; Sato, T.; Zhang, J.; Moriyama, S.; Higuchi, M. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3408.
- [192] Han, F. S.; Higuchi, M.; Ikeda, T.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Kurth, D. G. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4555.
- [193] Feng, K.; Shen, X.; Li, Y.; He, Y.; Huang, D.; Peng, Q. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5701.
- [194] Zhang, Y.; Xu, Z.; Li, X.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3303.
- [195] Constable, E. C. *Chem. Commun.* **1997**, 1073.
- [196] Newkome, G. R.; He, E.; Moorefield, C. N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [197] Newkome, G. R.; Kim, H. J.; Choi, K. H.; Moorefield, C. N. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6268.
- [198] Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4448.
- [199] Tzanetos, N. P.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J. Polym. Sci.*

- Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4838.
- [200] Li, Z.; Gu, J.; Qi, S.; Wu, D.; Gao, L.; Chen, Z.; Guo, J.; Li, X.; Wang, Y.; Yang, X.; Tu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14364.
- [201] Zhang, K.; Zha, Y.; Peng, B.; Chen, Y.; Tew, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15994.
- [202] Moughton, A. O.; O'Reilly, R. K. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 37.
- [203] Li, Z.; Li, Y.; Zhao, Y.; Wang, H.; Zhang, Y.; Song, B.; Li, X.; Lu, S.; Hao, X.-Q.; Hla, S.-W.; Tu, Y.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6196.
- [204] Liatard, S.; Chauvin, J.; Balestro, F.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Deronzier, A. *Langmuir* **2012**, *28*, 10916.
- [205] Peter, S. K.; Kaulen, C.; Hoffmann, A.; Ogieglo, W.; Karthäuser, S.; Homberger, M.; Herres-Pawlis, S.; Simon, U. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 6537.
- [206] Choi, I.; Lee, J.; Jo, G.; Seo, K.; Choi, N.-J.; Lee, T.; Lee, H. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*, 015001.
- [207] Mondal, P. C.; Yekkoni Lakshmanan, J.; Hamoudi, H.; Zharnikov, M.; Gupta, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16398.
- [208] Rosenthal, M.; Lindner, J. K. N.; Gerstmann, U.; Meier, A.; Schmidt, W. G.; Wilhelm, R. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 42930.
- [209] Stefopoulos, A. A.; Pefkianakis, E. K.; Papagelis, K.; Andreopoulou, A. K.; Kallitsis, J. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2551.
- [210] Barthelmes, K.; Sittig, M.; Winter, A.; Schubert, U. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3698.
- [211] Winter, A.; Hager, M. D.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5728.
- [212] Meier, M. A. R.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 852.
- [213] Li, Z.; Chen, M.; Chen, Z.; Zhu, Y.-L.; Guo, C.; Wang, H.; Qin, Y.; Fang, F.; Wang, D.; Su, C.; He, C.; Yu, X.; Lu, Z.-Y.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22651.

(Lu, Y.)