

苯二甲酸衍生物修饰聚合物的超长有机室温磷光^{*}

田野^{a,b} 司端惠^{a,b} 高水英^{*,a,b} 曹荣^{*,a,b}

(^a 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福建福州 350002)

(^b 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 超长有机室温磷光材料(UORTP)由于其独特的长寿命、丰富的激发态等优点,在成像、防伪、信息加密等领域受到了越来越多的关注.具有UORTP的聚合物材料则因其可加工性、透明度和柔韧性等特性渐渐走入人们的视野.本工作利用苯二甲酸衍生物作为磷光体,通过酰胺键将苯二甲酸分子修饰在聚乙烯亚胺分子链上,合成了一系列具有超长有机室温磷光性能的聚合物.密度泛函理论(DFT)计算证明苯二甲酸和聚乙烯亚胺之间存在能量转移效应,阐释了长寿命磷光的产生途径.同时,通过调控磷光小分子的含量,这些聚合物可获得达1.51 s的超长寿命和6 s可见余辉.这是因为随着磷光分子含量的增加,逐渐增强的分子内氢键构建的刚性环境限制了其非辐射跃迁.基于材料磷光强度随温度变化的特性,进一步开发了其在温度传感领域的应用.这项工作为设计具有长寿命室温磷光和可调余辉的智能发光聚合物提供了一种新的方法.

关键词 有机室温磷光; 聚合物; 超长寿命; 可见余辉; 温度传感

Ultra-Long Organic Room Temperature Phosphorescence of Phthalic Acid Derivative Modified Polymer^{*}

Tian, Ye^{a,b} Si, Duanhui^{a,b} Gao, Shuiying^{*,a,b} Cao, Rong^{*,a,b}

(^a State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China)

(^b University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Ultra-long organic room temperature phosphorescent materials (UORTP) have attracted more and more attention in the fields of imaging, anti-counterfeiting and information encryption due to their unique long life and abundant excited state characteristics. Polymer materials with UORTP are gradually coming into people's eyes because of their machinability, transparency and flexibility. In this work, a series of polymers with UORTP phosphorescent properties were synthesized by modifying phthalic acid molecules on polyethylenimine (PEI) molecular chains through amide bonds using phthalic acid derivatives (isophthalic acid, IPA/terephthalic acid, TPA/phthalic acid, PA) as phosphorescent units. Fourier transform infrared spectrum and X-ray photoelectron spectroscopy demonstrated that the phthalic acid molecules were successfully modified on polyethylenimine. ¹³C Nuclear magnetic resonance illustrates the structure of the phthalic acid remained. Density functional theory (DFT) calculation proved the existence of energy transfer effect between phthalic acid and polyethylenimine, which explained the mechanism of long life phosphorescence. By changing the content of phthalic acid molecules, these polymers can achieve a long-lived lifetime of 1.51 s and an afterglow of 6 s. This is because the rigid environment constructed by the increasing intramolecular hydrogen bond limits the non-radiative transition with the increase of phosphor molecule content. The maximum lifetimes of IPA-PEI, TPA-PEI and PA-PEI were 1.51 s, 0.27 s and 0.03 s, which were 1.5 times, 13.8 times and 47.6 times longer than those of IPA (1 s), TPA (19.6 ms) and PA (0.63 ms), respectively. Thermogravimetry confirmed that the polymers have good thermal stability and the cyclic variable-temperature curves of phosphorescence intensity and cyclic variable-temperature curves of phosphorescent lifetime also illustrate the polymers' thermal stability. In addition, we further developed application of these polymers in the field of temperature sensing based on the change of phosphorescence intensity with temperature, which the relative sensitivity is up to 1.5%·K⁻¹. This work provides a novel way for designing smart luminescent polymers with long-lived room temperature phosphorescence and adjustable afterglow.

Keywords organic room-temperature phosphorescence; polymers; ultra-long lifetime; afterglow; temperature sensing

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

^{*} E-mail: gaosy@fjirsm.ac.cn; rciao@fjirsm.ac.cn

Received April 22, 2023; published August 24, 2023.

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

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA1501500), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22033008, 22220102005, 22201286, 22171265), Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (No. 2021ZZ103).

^{*} 庆祝《化学学报》创刊90周年.

项目受科技部国家重点研发计划重点专项(No. 2021YFA1501500)、国家自然科学基金(Nos. 22033008, 22220102005, 22201286, 22171265)和中国福建光电信息科学与技术创新实验室(No. 2021ZZ103)资助.

1 引言

超长有机室温磷光(Ultra-long organic room temperature phosphorescence, UORTP)材料具有独特的长寿命和丰富的激发态等特点,在成像、防伪、信息加密和传感等方面的应用引起了人们的广泛关注^[1]. 由于发光团在环境条件下存在剧烈的非辐射跃迁和低效的系间窜越(Intersystem crossing, ISC)^[2],有机材料较难实现室温下的长寿命发光,因此长寿命光致发光过去一直是无机材料和有机金属化合物的独有现象. 无机发光材料存在成本高、生物毒性强、合成条件复杂、可加工性差的缺点;有机材料具有低成本、溶液可加工性和生物相容性等优点,因此有机材料是无机材料很好的替代品^[3]. 然而,设计高效的 UORTP 发光体仍然是一个巨大的挑战,这是因为有机材料的自旋-轨道耦合效率非常低,三重态通过振动和氧猝灭等方式导致没有辐射跃迁发生,这极大地限制了长寿命三重态的产生^[4]. 因此,为了获取纯净、高效的 UORTP 通常遵循两个原则: (1)通过聚集或引入羰基、杂原子和重原子来促进系间窜越(ISC); (2)抑制非辐射弛豫过程(分子热运动或外部猝灭). 近年来,人们报道了许多通过抑制非辐射跃迁和促进系间窜越以实现超长有机室温磷光的方法,例如晶体工程^[5]、主-客体方法^[6]、H-聚集、刚性环境辅助^[7]等^[8]. 通过这些方法,一系列单组分、双组分的晶体材料被开发出来. 这些室温磷光(Room temperature phosphorescence, RTP)材料证明为磷光分子构建刚性环境是一种被广泛认可的、高效的获取 UORTP 的方法^[9]. Huang 等通过将三聚氰胺和芳香酸在水中超分子自组装建立了晶态的刚性环境,从而达到了 1.91 s 的室温磷光^[9b]. 晶体材料存在制备困难、重复难度大和低稳定性等问题^[10],这些问题限制了晶体 UORTP 材料的应用. 因此,聚合物基 UORTP 材料由于其优异的弹性、柔韧性、高透明度和易加工等优点而受到了越来越多的关注,并且聚合物非常适合经过加工制造成形状复杂的磷光器件^[11]. 目前,聚合物材料磷光寿命短、量子产率底的问题主要是因为三重态激子严重的非辐射衰变. 虽然有机发光分子的掺杂聚合物和有机发光分子的交联/接枝共聚物在聚合物基光致发光材料领域取得了一定突破^[11-12],但关于室温下超长磷光聚合物的研究报道仍然很少.

近年来虽然开发了许多设计规则来实现室温磷光,但设计具有长达数秒余辉和超长寿命的磷光聚合物仍然是一个挑战. 众所周知, AIE (Aggregation-induced emission, 聚集诱导发光)分子随着分子聚集程度的增加会表现更好的光致发光性能^[13],基于此,我们成功设计并合成了三种聚合物材料 **IPA-PEI**, **TPA-PEI** 和 **PA-PEI**(图 1a), 聚乙烯亚胺和苯二甲酸衍生物通过酰胺化反应,把苯二甲酸衍生物修饰在 PEI 上,其结构如图 1c 所示. 其中, **IPA-PEI** 的寿命和余辉时间在室温环境

下随着磷光小分子含量的提升而提高. 我们提出了一种能量供体-受体(Donor-Acceptor, D-A)模型,推测在分子链和磷光分子基团之间可能存在能量转移,进一步提升了 **IPA-PEI** 的寿命和余辉性能(图 1b). 最后,由于上述 AIE 和 D-A 机制, **IPA-PEI** 聚合物最终能够在室温下表现出 1.51 s 的激发态寿命和 6 s 的余辉. 因此,本研究不仅为实现高分子材料的 UORTP 提供了一种新颖的方法,而且对 UORTP 机理进行了探讨. 此外, **IPA-PEI** 还表现出温度响应特性. 随着温度的变化,聚合物固体发射强度随之改变,且该过程可循环持续.

2 结果与讨论

2.1 理论计算

首先,为了验证 **IPA-PEI** 体系的供体-受体间能量转移的可行性. 我们以 **IPA-PEI** 为例,利用密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算了 PEI 和 IPA 之间的能量匹配. 在该体系中,最低未占分子轨道(LUMO)位于 IPA 上,这种分子轨道分配表明,在 PEI 和 IPA 之间能量转移是可能的^[14](图 2).

2.2 结构表征

之后,我们通过间苯二甲酸(Isophthalic acid, IPA)/对苯二甲酸(Terephthalic acid, TPA)/邻苯二甲酸(Phthalic acid, PA)和聚乙烯亚胺(PEI)的酰胺化反应合成了聚合物 **IPA-PEI**, **TPA-PEI** 和 **PA-PEI**(具体实验步骤和结构表征数据见实验部分和支持信息). IPA (TPA/PA)/PEI 的物质的量比为 3/4. 经核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)证实 IPA(TPA/PA)被修饰在 PEI 上以后,其化学结构没有被破坏. **IPA-PEI** 的固体核磁 ¹³C 谱中 δ 126 和 167 处的特征共振峰来自 IPA 的苯环结构,而 δ 41 处的特征共振峰来自 PEI 的碳链结构(图 S1, 其他聚合物见支持信息). **TPA-PEI** ¹³C 谱中 δ 122, 138 和 164 的特征峰来自苯环, δ 138 的特征峰归因于酰胺键形成后环境的改变. **PA-PEI** ¹³C 谱中 δ 131 和 171 处的特征峰也是来自苯环,并且观察到存在位移的特征峰也归因于化学环境的改变.

FT-IR 光谱(Fourier transform infrared spectrum)证实 IPA(TPA/PA)通过酰胺键修饰到 PEI 的聚合物链上(见支持信息图 S4). **IPA-PEI** 和 **TA-PEI** 的 FT-IR 光谱中(图 S4a), C=O 的伸缩振动峰从 1689 cm⁻¹ (α)位移到 1570 cm⁻¹ (β),这是羧基与氨基形成酰胺键导致的, α 峰的消失和 β 峰的出现说明 IPA 与 TPA 上的羧基几乎完全参与了酰胺化反应. 而 PA 的羧基受空间位阻的影响,较难全部酰胺化,因此 α 峰仍然存在. 2500 cm⁻¹ 到 3500 cm⁻¹ C—OH 宽振动带强度的大幅减弱同样归因于羧基失去羟基形成酰胺键. 扫描电镜说明 **IPA-PEI** 以聚合物的形式存在(见支持信息图 S5). XPS (X-ray photoelectron

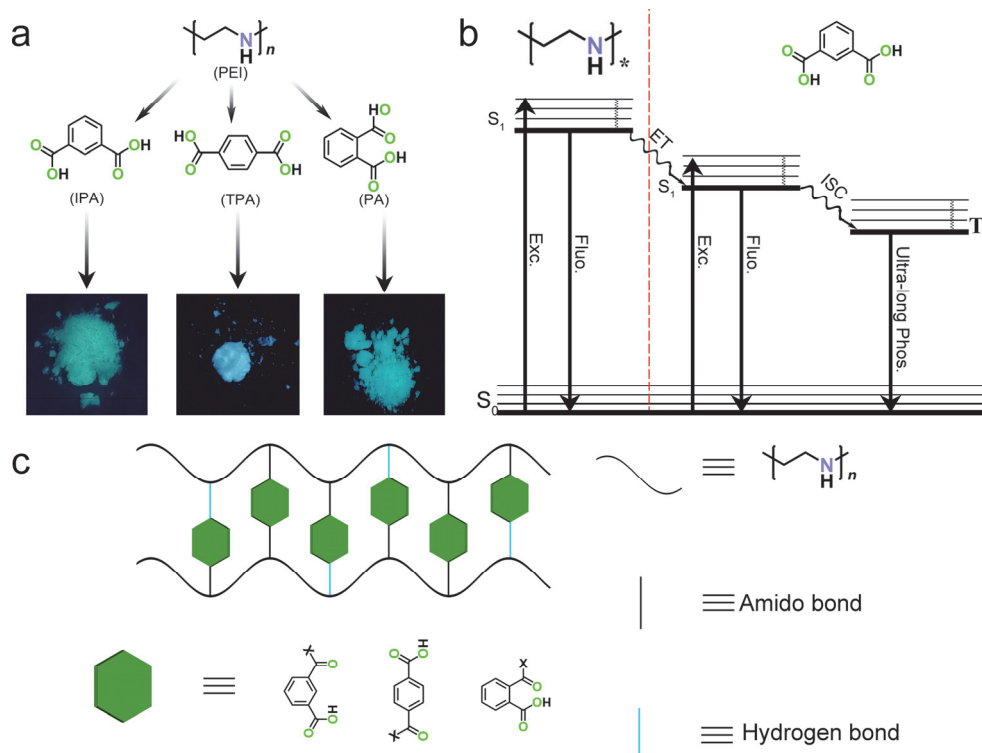


图1 (a) PEI、PA、IPA 和 TPA 的结构式, 以及所制备的聚合物的荧光照片. (b) UORTP 的机制: 持续的激发能量从供体向受体转移, 从而延长 RTP 的寿命. (c) 苯二甲酸衍生物修饰 PEI 聚合物的结构图

Figure 1 (a) The structural formula of PEI, PA, IPA, and TPA, and the fluorescence images of the as-prepared polymers. (b) The proposed mechanism for UORTP: the persistent excited energy transfer from donor to acceptor, thus enhancing the lifetime of RTP. (c) Structure diagram of PEI polymer modified by phthalic acid derivatives

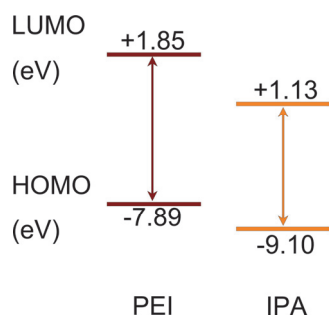


图2 计算得到的 PEI 和 IPA 的 LUMO 和 HOMO 能级图

Figure 2 The calculated LUMO and HOMO diagrams of PEI and IPA

spectroscopy)确定了 **IPA-PEI** 的元素组成和化学状态. C1s, N1s 和 O1s 的结合能分别约为 284.8, 400 和 532 eV(见支持信息图 S6a). 与 IPA 相比, **IPA-PEI** 的 XPS 光谱表现出了新的 N1s 的峰值(400 eV), 这表明 IPA 成功修饰在了 PEI 的分子链上. 而 PEI 的 XPS 全谱中的 O1s 来自测试所用的溶剂甲醇. 图 S6b(见支持信息)表示 IPA 的三个特征结合能 284.8, 286.5 和 288.9 eV 分别代表了 C=C/C—C, C—OH 和 O—C=O. 图 S6c(见支持信息)表示 **IPA-PEI** 的五个特征结合能 284.8, 285.8, 286.5, 288.1 和 288.9 eV 分别代表 C=C/C—C, C—N, C—OH, O=C—N 和 O=C—O. C—N 和 O=C—N 键的出现分

别来自聚合物 PEI 的分子链和酰胺键的形成, 图 S6d(见支持信息)说明 PEI 上 C—N 键的特征结合能为 285.8 eV. FT-IR 和 XPS 中 C—OH 的存在证明 IPA 的两个羧基基团并没有全部参与反应.

2.3 光物理性能

为了进一步揭示超长室温磷光聚合物的机理, 系统地研究了 **IPA-PEI**、**TPA-PEI** 和 **PA-PEI** 在常温下固体粉末的光物理性质. 如图 3a 所示, 在稳态光致发光光谱上分别观察到 **IPA-PEI**、**TPA-PEI** 和 **PA-PEI** 的蓝色荧光发射波段, 其主要发射波段分别在 485、470 和 480 nm. 在激发 5 ms 后, **IPA-PEI**、**TPA-PEI** 和 **PA-PEI** 的延迟发光光谱上分别观察到绿色磷光发射波段, 主要发射波长为 521、552 和 545 nm. 时间分辨衰减曲线显示(图 3b), **IPA-PEI**、**TPA-PEI** 和 **PA-PEI** 三种聚合物的寿命分别为 1.51、0.27 和 0.03 s, 分别是 IPA (1 s)、TPA (19.6 ms) 和 PA (0.63 ms) 的 1.5 倍、13.8 倍和 47.6 倍(见支持信息图 S7)^[14], 证实了 **IPA-PEI** 的超长寿命. 并且, 我们根据三种聚合物的稳态和延迟发光光谱计算出了它们的 CIE 色度坐标(见支持信息图 S8). 根据其色度坐标, 进一步说明 **IPA-PEI**、**TPA-PEI** 和 **PA-PEI** 在紫外激发下为蓝绿光、蓝光、蓝光发射, 其磷光为绿光、黄绿光、黄绿光. 如图 S9(见支持信息)紫外吸收光谱显示,

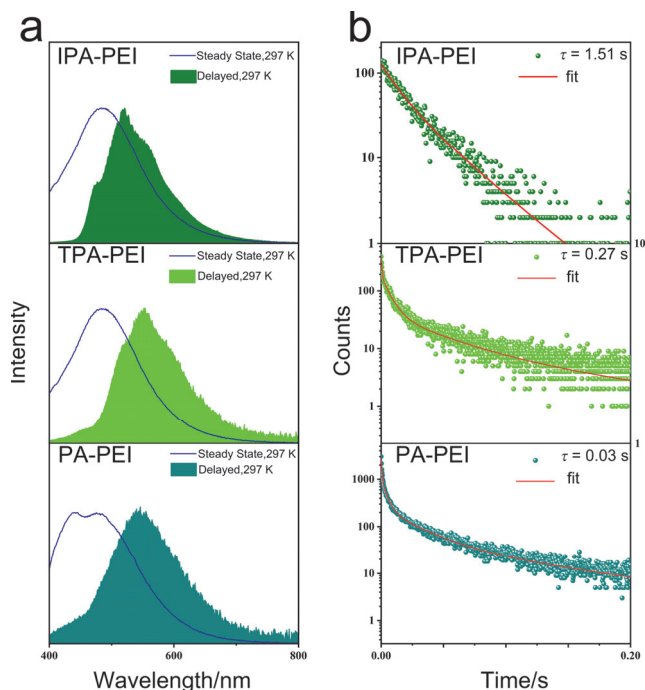


图3 三种聚合物的(a)稳态光致发光光谱(蓝线)和延迟光致发光光谱;(b)时间分辨衰减曲线和拟合曲线(分别在 521、552 和 545 nm 处的发射)

Figure 3 (a) Steady state (navy blue line) and delayed photoluminescence spectra for the three polymers; (b) time-resolved PL-decay profiles and fitted curves of three polymers at 521, 552 and 545 nm, respectively

IPA 在 334 nm 处的紫外吸收峰在 IPA 被修饰在 PEI 上之后, 红移到了 400 nm, 我们认为这可能是 IPA 的羧酸基团变成了酰胺键导致的。值得注意的是, 所有材料在 365 nm 紫外光下激发, 254 nm 下所有材料均不发光。而 IPA(TPA/PA) 的磷光均是在 254 nm 激发下得到。IPA-PEI(TPA-PEI/PA-PEI) 的稳态光致激发光谱均表现出在 400 nm 左右的强吸收, 且失去了 IPA(TPA/PA) 在

300 nm 以前的吸收波段(见支持信息图 S10)。PEI 的稳态发光光谱则表现在 375 nm 处的最强吸收和在 430 nm 的最强发射(见支持信息图 S11a 和 S11b)。能量受体分子 IPA(TPA/PA) 的吸收带与 PEI 在 430 nm 处的发射带重叠, 表明能量从供体(430 nm)的单线态激发态转移到受体分子的可能。此外, 与 PEI (4.13 ns) 相比, 在 365 nm 激发后, IPA-PEI 在 430 nm 发射带的寿命(1.58 ns)大大降低(见支持信息图 S11c), 这与 Forster 共振能量转移现象一致^[14]。在关闭 UV 光源后, 样品呈现出明亮的肉眼可观察到持续数秒的蓝绿色余辉, 这无疑归因于超长寿命的 RTP(图 4)。此外, IPA-PEI、TPA-PEI 和 PA-PEI 的量子产率分别为 2.04%、1.16% 和 0.61%。量子产率较低的原因是受聚合物材料自身非辐射跃迁的影响, 以及由于量子产率和寿命之间存在的竞争关系所导致的。更详细的激发态寿命数据见支持信息表 S1。

2.4 聚集效应的影响

IPA 具有典型的 AIE 特性, 即当分子发生聚集或处于刚性环境下时会强烈发光^[15]。因此, 我们进一步探究了不同物质的量比对 RTP 的影响。根据我们的设计策略, 由于聚集增强发射效应, 物质的量比会对 RTP 寿命和余辉时间有很大影响。由此, 我们合成了一系列不同物质的量比的聚合物 IPA-PEI-*n*, 其物质的量比从 1:4 (IPA-PEI-1)、2:4 (IPA-PEI-2) 到 3:4 (IPA-PEI), 并进一步表征了它们的光物理性能(见支持信息)。除此之外, 不同物质的量比的聚合物在紫外暗箱中的余辉表现也具有十分明显的差距, 均表现随着磷光小分子投料比增加, 其室温余辉时间增加的趋势(见支持信息图 S14), 其磷光寿命也遵循这一趋势(见支持信息图 S12)。特别地, 3:4 的 IPA-PEI 表现出在这一系列样品中可达 6 s 的最长余辉。这一现象可以用“分子运动受限”机理来解释, 当修饰在 PEI 分子链上的磷光小分子达到一定程

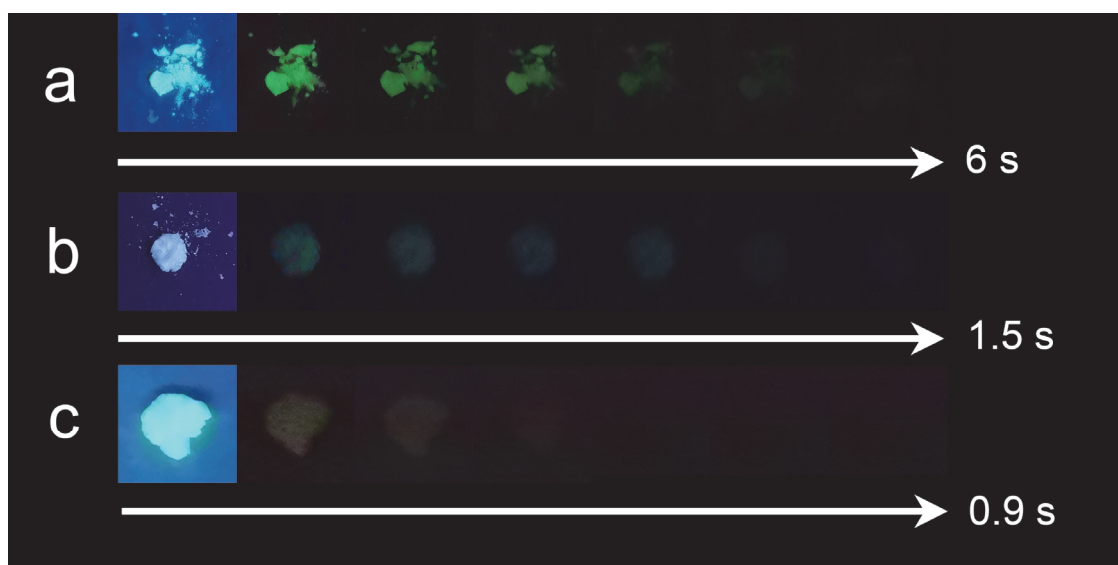


图4 紫外激发后的室温磷光比较。(a) IPA-PEI; (b) TPA-PEI; (c) PA-PEI。注: 所有照片皆使用手机相机拍摄

Figure 4 Comparison of RTP under UV light irradiation. (a) IPA-PEI; (b) TPA-PEI; (c) PA-PEI. Note the photographs obtained by cell phone camera

度时,会随着修饰量的增加而形成分子内氢键作用,越来越密集的氢键作用会为磷光小分子构建足够的刚性环境来抑制分子运动(旋转),抑制了激发态的非辐射失活,从而促进聚合物磷光^[16].当物质的量比较低时,分子链上的磷光基团可以自由运动,因此聚合物在紫外激发下能同时观察到荧光和磷光,而激发撤去后几乎观察不到磷光导致的余辉,这是因为三重态激子迅速非辐射跃迁(热运动)失活导致的.为了进一步证明聚集效应的影响,我们进一步合成了物质的量比1:4的TPA-PEI-1和PA-PEI-1,其室温磷光寿命相较TPA-PEI和PA-PEI显著降低,说明TPA和PA同样具有AIE的特性(见支持信息图S15).

2.5 溶剂和热稳定性

聚乙烯亚胺溶于水、甲醇、乙醇,不溶于苯.在反应合成IPA-PEI,TPA-PEI和PA-PEI后,产物不溶于常见有机溶剂,且保留了聚乙烯亚胺自身的吸湿性.因此,它们具有良好的溶剂稳定性.同时,这类聚合物还具有十分良好的热稳定性.如图S16(见支持信息)所示,热重曲线表明IPA-PEI在失重10%时的热分解温度在200℃以上,证明聚合物具有较好的热稳定性,且在200℃之前的重量损失被认为是存在于聚合物中的反应溶剂甲醇的挥发.

我们还表征了不同温度环境下,IPA-PEI聚合物的光物理性能. IPA-PEI在-100℃和25℃的稳态光致发光光谱和时间分辨衰减曲线如图5a和5b. IPA-PEI在-100℃的低温环境下具有更高的磷光强度和磷光寿命,其寿命可达2.34 s.并且,在经过多次升降温度循环后,材料仍能保持稳定,其磷光强度和寿命均没有减弱(图5c和5d).

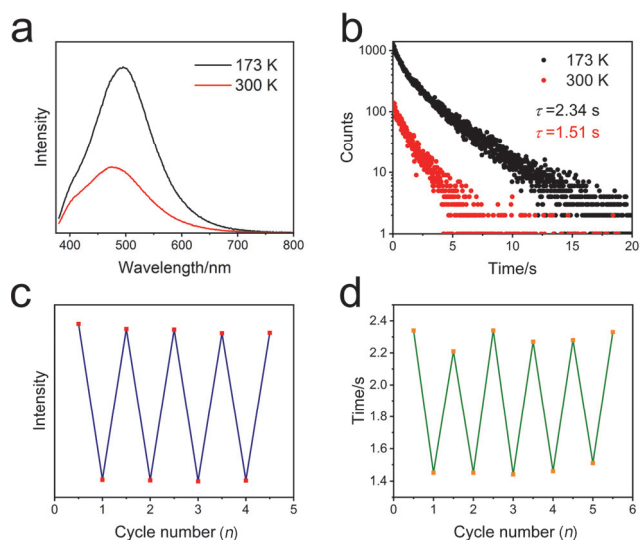


图5 (a) IPA-PEI在-100℃和25℃的稳态光致发光光谱; (b) IPA-PEI在-100℃和25℃的时间分辨衰减曲线; (c) 磷光强度的变温循环曲线; (d) 磷光寿命的变温循环曲线

Figure 5 (a) Steady-state photoluminescence spectra of IPA-PEI at -100 °C and 25 °C; (b) time-resolved attenuation curves of IPA-PEI at -100 °C and 25 °C; (c) variable temperature cycle curve of phosphorescence intensity; (d) variable temperature cyclic curve of phosphorescent lifetime

环后,材料仍能保持稳定,其磷光强度和寿命均没有减弱(图5c和5d).

2.6 温度传感性能

近年来,传感器的发展十分迅速,其中温度传感器主要可以分为强度传感器、寿命传感器、波长传感器和比率传感器^[17].基于强度的温度传感器主要通过分析不同温度下的发光强度来反映温度.我们表征了IPA-PEI聚合物在-100℃到125℃范围内不同温度点的磷光强度(图6a),IPA-PEI的磷光强度随温度的升高而降低,当温度从-100℃升高到125℃时,其磷光强度衰减至最初的8.8%.且如图6b所示,磷光强度在升温过程中几乎成线性衰减,并且温度传感的相对灵敏度为 $0.8\% \cdot K^{-1} \sim 1.5\% \cdot K^{-1}$,该最大灵敏度已经大于多数温度传感器(见支持信息表S2)^[18],因此该材料表现了非常良好的温度传感性能,具有十分良好的应用前景.

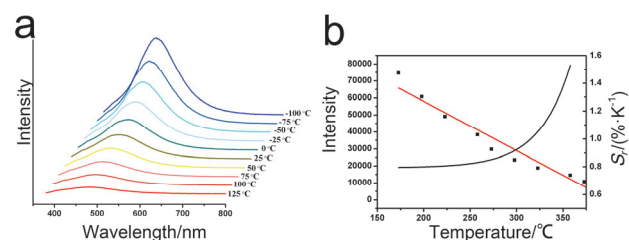


图6 (a) IPA-PEI变温稳态光致发光光谱; (b) 最大发射强度随温度变化拟合曲线(红线)和相对灵敏度曲线(黑线)

Figure 6 (a) Variable-temperature steady-state photoluminescence spectra; (b) the fitting curve of the maximum phosphor emission intensity varies with temperature (red line) and relative sensitivity curve (black line)

3 结论

本工作中,制备了一系列苯二甲酸衍生物修饰的聚合物材料,其中IPA-PEI能够在室温下取得数秒余辉和高达1.51 s的磷光寿命.并且,通过调节IPA的物质的量比可以实现对IPA-PEI-n的磷光寿命和余辉时间的调控.此外,这些聚合物材料具有良好的溶剂稳定性和热稳定性,使得该系列聚合物在温度传感领域具有良好的应用前景.本工作不仅开发了一系列新型的纯有机超长室温磷光聚合物,而且为设计室温磷光材料提供了新思路.

4 实验部分

4.1 化学原料

本工作中所用试剂均自Adamas购得,使用前未进行进一步纯化.

4.2 聚合物的制备

具体操作以IPA-PEI的酰胺化反应为例:首先,称取IPA 350 mg和PEI 1050 mg放入单口烧瓶中,之后向烧瓶中加入20 mL甲醇溶剂,使用超声加速IPA和PEI

溶解. 获得 IPA 和 PEI 氢键络合的浑浊乳白色溶液. 之后, 将该溶液 70 °C 搅拌 4 h. 获得的淡绿色胶质底物与溶液一起使用离心机在 12000 r/min 离心 3 min, 甲醇清洗, 收集产物并在 70 °C 真空烘箱干燥 24 h, 得到淡绿色固体粉末.

References

- [1] (a) Lin, F.; Wang, H.; Cao, Y.; Yu, R.; Liang, G.; Huang, H.; Mu, Y.; Yang, Z.; Chi, Z. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2108333. (b) Liu, X.; Wang, Y.; Li, X.; Yi, Z.; Deng, R.; Liang, L.; Xie, X.; Loong, D. T. B.; Song, S.; Fan, D.; All, A. H.; Zhang, H.; Huang, L.; Liu, X. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 899. (c) Maldiney, T.; Bessiere, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 418. (d) Pan, Z.; Lu, Y.-Y.; Liu, F. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 58. (e) Tian, Y.; Tong, X.; Li, J.; Gao, S.; Cao, R. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 487. (f) Zhang, R.; Gao, S.; Cao, R. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4013. (g) Liu, Y.; Ma, L.; Wang, Q.; Ma, X. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 445 (in Chinese). (刘懿玮, 马良伟, 王巧纯, 马骥, 化学学报, **2023**, *81*, 445.) (h) Ma, X.; Ye, Z. Z.; Yin, K. *Fine Chemicals* **2023**, *40*, 497 (in Chinese). (马骥, 叶子湛, 尹扩, 精细化工, **2023**, *40*, 497.)
- [2] (a) Au, V. K. M.; Wong, K. M. C.; Tsang, D. P. K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14273. (b) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093. (c) Weitz, E. A.; Chang, J. Y.; Rosenfield, A. H.; Pierre, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16099. (d) Whittemore, T. J.; White, T. A.; Turro, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 229.
- [3] (a) Liu, B. T.; Liu, E. P.; Sa, R. J.; Liu, T. F. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000281. (b) Cai, S.; Shi, H.; Tian, D.; Ma, H.; Cheng, Z.; Wu, Q.; Gu, M.; Huang, L.; An, Z.; Peng, Q.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1870060. (c) Jiang, K.; Wang, Y.; Cai, C.; Lin, H. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800783.
- [4] (a) Bolton, O.; Lee, K.; Kim, H. J.; Lin, K. Y.; Kim, J. *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 415. (b) Yuan, W. Z.; Shen, X. Y.; Zhao, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, L.; Lu, P.; Wang, C. L.; Liu, Y.; Wang, Z. M.; Zheng, Q.; Sun, J. Z.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090.
- [5] (a) Xie, Y.; Ge, Y.; Peng, Q.; Li, C.; Li, Q.; Li, Z. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606829. (b) Ma, L.; Ma, X. *Sci. China Chem.* **2023**, *66*, 304.
- [6] Hirata, S.; Totani, K.; Zhang, J.; Yamashita, T.; Kaji, H.; Marder, S. R.; Watanabe, T.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3386.
- [7] Lee, D.; Bolton, O.; Kim, B. C.; Youk, J. H.; Takayama, S.; Kim, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6325.
- [8] (a) Kim, J.; Bolton, O.; Lee, K.; Kim, H.-J.; Lin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *242*, 533. (b) Wu, H.; Chi, W.; Chen, Z.; Liu, G.; Gu, L.; Bindra, A. K.; Yang, G.; Liu, X.; Zhao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807243. (c) Zhang, Z. Y.; Chen, Y.; Liu, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6028.
- [9] (a) Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740. (b) Bian, L.; Shi, H.; Wang, X.; Ling, K.; Ma, H.; Li, M.; Cheng, Z.; Ma, C.; Cai, S.; Wu, Q.; Gan, N.; Xu, X.; An, Z.; Huang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10734. (c) Chen, B.; Zhang, X.; Wang, Y.; Miao, H.; Zhang, G. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 751.
- [10] (a) Gu, L.; Shi, H.; Miao, C.; Wu, Q.; Cheng, Z.; Cai, S.; Gu, M.; Ma, C.; Yao, W.; Gao, Y.; An, Z.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 226. (b) Chen, Y.; He, J.; Hu, C.; Zhang, H.; Lei, B.; Liu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6243.
- [11] (a) Su, Y.; Phua, S. Z. F.; Li, Y.; Zhou, X.; Jana, D.; Liu, G.; Lim, W. Q.; Ong, W. K.; Yang, C.; Zhao, Y. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 9732. (b) Xu, Q.; Ma, L.; Lin, X.; Wang, Q.; Ma, X. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 2965.
- [12] (a) Gu, L.; Xu, C.; Wang, J.; Tian, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10854. (b) Ogoshi, T.; Tsuchida, H.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. A.; Taema, A.; Ono, T.; Sugimoto, M.; Mizuno, M. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1707369.
- [13] (a) Hu, R.; Leung, N. L. C.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4494. (b) Han, T.; Jim, C. K. W.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 877 (in Chinese). (韩婷, 詹嘉慧, 林荣业, 唐本忠, 化学学报, **2016**, *74*, 877.)
- [14] Zhou, B.; Yan, D. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807599.
- [15] Gong, Y. Y.; Zhao, L. F.; Peng, Q.; Fan, D.; Yuan, W. Z.; Zhang, Y. M.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4438.
- [16] Bian, L.; Shi, H.; Wang, X.; Ling, K.; Ma, H.; Li, M.; Cheng, Z.; Ma, C.; Cai, S.; Wu, Q.; Gan, N.; Xu, X.; An, Z.; Huang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10734.
- [17] (a) Feng, J. F.; Gao, S. Y.; Liu, T. F.; Shi, J. L.; Cao, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 6014. (b) Feng, J. F.; Gao, S. Y.; Shi, J. L.; Liu, T. F.; Cao, R. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2447. (c) Feng, J. F.; Liu, T. F.; Shi, J. L.; Gao, S. Y.; Cao, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 20854. (d) Yang, X.; Yi, J.; Wang, T.; Feng, Y.; Wang, J.; Yu, J.; Zhang, F.; Jiang, Z.; Lv, Z.; Li, H.; Huang, T.; Si, D.; Wang, X.; Cao, R.; Chen, X. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201768.
- [18] (a) Liu, X.; Fu, W. T.; Bouwman, E. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6926. (b) Feng, J. F.; Gao, S. Y.; Shi, J.; Liu, T. F.; Cao, R. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2447. (c) Cui, Y. J.; Song, R. J.; Yu, J. C.; Liu, M.; Wang, Z. Q.; Wu, C. D.; Yang, Y.; Wang, Z. Y.; Chen, B. L.; Qian, G. D. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1420. (d) Cui, Y. J.; Xu, H.; Yue, Y. F.; Guo, Z. Y.; Yu, J. C.; Chen, Z. X.; Gao, J. K.; Yang, Y.; Qian, G. D.; Chen, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3979.

(Cheng, B.)