具有聚集诱导发光及机械变色特性的含 Au(I)化合物的
设计、合成及性质研究

宋 敏 陈 钊 余广鳌 尹 军 刘盛华*

(华中师范大学化学学院 农药与化学生物学教育部重点实验室 武汉 430079)

摘要 设计合成了两个含 Au(I)的化合物 **1** 和 **2**, 利用核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、元素分析等对其结构进行了表征. 通过对其在二甲亚砜(DMSO)/水体系或 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/水体系中荧光光谱的研究, 显示其在纯有机溶剂中没有荧光, 而在混合体系中, 水含量达到一定程度后, 其荧光会显著增强. 这表明化合物 **1** 和 **2** 均具有明显的聚集诱导发光性质. 对化合物 **1** 和 **2** 的固体粉末进行研磨, 其固体荧光会显著增强, 而且将研磨后的样品暴露在有机溶剂蒸汽中一段时间后, 荧光强度又会恢复到原来的强度. 这表明化合物 **1** 和 **2** 均具有机械变色的性质. 通过它们的 X 射线粉末衍射(XRD)测试发现, 这两个化合物在研磨前后分子堆积态实现了从晶态到无定形态的转变. 因此这两个化合物具有成为新型智能材料的潜质.

关键词 聚集诱导发光; 机械变色; 分子堆积态

Design, Synthesis and Characterization of Gold(I) Compounds with
Aggregation-Induced Emission and Reversible Mechanochromism
Characteristics

Song, Min Chen, Zhao Yu, Guang'ao Yin, Jun Liu, Shenghua*

(Central China Normal University, College of Chemistry, Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology,
Ministry of Education, Wuhan 430079)

Abstract Two gold (I) complexes **1** and **2** were designed, synthesized and structurally characterized by NMR, IR as well as elemental analysis. Fluorescence studies show that the two compounds exhibit very weak photoluminescence in pure organic solvents (dimethylsulfoxide or *N,N*-dimethyl formamide), enhanced fluorescences are observed after the addition of water, which indicate that the aggregation-induced emission (AIE) characteristics of these complexes. The solid-state fluorescence of complexes **1** and **2** can be significantly increased by grinding the solid samples. The recovery of the fluorescence intensity of these ground powders was detected after exposure the samples to organic solvent vapors. This phenomenon suggested the reversible mechanochromism behaviors of compounds **1** and **2**. The powder X-ray diffracton (XRD) results displayed the morphology transition between the crystalline and amorphous states before and after the grinding of the sample. The AIE and reversible mechanochromism characteristics of complexes **1** and **2** made them can be potentially used for "smart" materials.

Keywords aggregation-induced emission; mechanochromism; molecular packing state

近年, 机械变色荧光材料由于其在应力传感、商标防伪、数据存储、记忆芯片、光学记录、数据安全保护等方面的潜在应用而受到研究者的广泛关注^[1~11]. 一般而言, 在外部刺激如机械力、溶剂熏蒸或热处理情况下, 机械变色材料能发生化学或物理结构的转换, 这在宏观

上表现为材料发生荧光发射强度和/或颜色的变化. 使用外力改变化合物分子结构以达到荧光颜色的改变是研究者们最容易想到的方法. 但是, 仅仅通过外力的刺激改变固态下化合物的分子结构是十分困难的, 而通过简单的外部刺激改变化合物的堆积状态却容易得多. 而

* E-mail: chshliu@mail.ccnu.edu.cn; yinjun@mail.ccnu.edu.cn

Received December 3, 2014; revised January 13, 2015; published online January 23, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20931006, 21072070, 21072071, 21272088) and the Program for Academic Leader in Wuhan Municipality (No. 201271130441).

国家自然科学基金(Nos. 20931006, 21072070, 21072071, 21272088)和武汉市学科带头人计划(No. 201271130441)资助项目.

且,化合物的发光性质与分子的构象、分子排列方式密切相关。

此外,大部分有机发光材料在稀溶液中有很强的荧光发射,但在聚集状态或固态下,由于相互之间的作用力使得荧光发射很弱甚至没有荧光发射,这种现象即为聚集荧光淬灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)^[12]. 2001年,唐本忠课题组^[13]首次发现了聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)现象. 具有这个性质的化合物在其稀溶液中有较弱荧光甚至没有荧光,但在聚集态或固态下,荧光发射强度和发光效率均显著增强. 具有AIE性质的化合物为机械变色材料这一领域的发展提供了一个崭新的方向. 2010年, Park 课题组^[14]首次发现了具有机械变色性质的AIE化合物. 随后,又有一些其他的具有机械变色的AIE化合物被报道,例如,咔唑取代的四苯乙烯化合物^[15], 氰基二苯乙烯基苯衍生物^[16].

在过去20年里,含金化合物由于可产生金-金相互作用而受到研究者的广泛关注. 然而,近年来,发现的具有机械变色性质的AIE化合物大多数是纯有机化合物. 同时具有机械变色和AIE效应的金属化合物却还十分稀少,例如, Su 课题组^[24]报道的含Ir(III)化合物. 那么,符合条件的含金化合物就更屈指可数了. 因此合成同时具有聚集诱导发光(AIE)效应和机械变色的含金化合物是十分有意义的. 在2008年, Ito 课题组^[17]首次报道了基于1,4-二异腈基苯的具有机械变色的含金化合物. 近年,我们课题组^[18-21]也报道了一系列具有AIE和机械变色的含金化合物. 初步探讨了化合物的机械变色机理是由于机械力的作用改变了化合物的堆积状态,在直观上表现为化合物的荧光开关现象或荧光颜色的改变. 基于此,我们设计合成了稳定的化合物**1**和化合物**2**(图1),并对他们的机械变色性质和聚集诱导发光性质进行了研究. 我们发现这两个化合物的聚集诱导发光效应十分明显,其聚集后荧光强度能显著增强,而且它们对机械力的感应十分敏感且可逆. 由此可见这两个化合物具有成为智能材料的潜力.

1 结果与讨论

1.1 化合物的合成

为了合成目标化合物,我们选取了两种不同的联苯酚作为起始原料,按照文献^[22]方法合成了中间体**3**(或**6**). 中间体**3**(或**6**)经甲酰化得到中间体**4**(或**7**). 接着,中间体**4**(或**7**)在三光气作用下脱去两分子水,得到的关键中间体**5**(或**8**)与金属配合物 $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})$ (tht = tetrahydrothiophene)发生配位反应,异腈与Au配位,小分子四氢噻吩离去,得到目标化合物**1**(或**2**)(Scheme 1).

图1 目标化合物**1**和**2**

Figure 1 The target complexes **1** and **2**

目标化合物溶解性较差,能从反应体系中直接析出,抽滤洗涤后便可得到纯的目标化合物.

1.2 聚集诱导发光性质

得到化合物**1**和**2**后,我们对其光学性质进行了研究. 首先对目标化合物在不同二甲基亚砜(DMSO)/水体系或 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/水中紫外-可见吸收光谱进行了研究. 如图2所示,我们发现化合物**1**和**2**在溶剂中吸收峰均出现在紫外区,这与其溶液是无色的相符合. 而且,随着体系中水含量的增加,目标化合物的吸收峰变宽而且在长波方向出现严重拖尾的现象. 这是由于入射光照射到溶液中聚集形成的纳米颗粒上形成了散射导致了目标化合物吸收峰在长波方向出现拖尾. 同时我们利用了动态光散射仪(DLS)对目标化合物形成的纳米粒径进行了测试,结果如图3所示. 由图3可知,随着水含量的增加,体系中纳米颗粒的粒径越来越小,使其聚集体内的分子越聚越紧,分子之间的相互作用也变强.

我们详细地研究了化合物**1**和**2**在不同水含量的体系中的聚集发光行为. 如图4所示,化合物**1**在纯DMSO ($f_w=0$)中不发光,直到 $f_w=20\%$ 时,在504 nm处出现一明显发射峰. 随着水含量的增加,化合物**1**的发光也逐渐增强,在 $f_w=40\%$ 时,荧光发射强度达最大. 以上结果表明,化合物**1**具有典型的聚集诱导发光性质. 产生这一现象主要是因为化合物**1**能溶于DMSO而不

图式 1 目标化合物 **1** 和 **2** 的合成
Scheme 1 The synthesis of compounds **1** and **2**

溶于水, 当向化合物 **1** 的 DMSO 的溶液中逐渐增加水含量时, 化合物 **1** 的分子在体系中逐渐形成了聚集体. 在聚集体内部分子堆积较为紧密, 产生了 Au-Au 相互作用力, 从而改变了分子间存在的其他相互作用力, 而这些细微的改变表现在宏观上就是化合物 **1** 的溶液体系开始发射荧光.

有趣的是, 当向体系中继续增加含水量时, 化合物 **1** 的荧光发射强度反而下降了. 我们猜想这是由这样两种因素协同作用所导致的. 当分子形成纳米聚集体后, 分子间的 Au-Au 相互作用力使得化合物 **1** 的荧光发射增强. 但是, 由于化合物形成了纳米聚集体后, 随着水含量的增加, 形成的纳米颗粒越小, 聚集体聚集的更为紧

密, 但只有纳米颗粒表面上的分子在受到激发光的作用而发光, 内部包裹的分子不一定会发光, 这使得发光的分子数减少, 体系的发光强度减弱.

如图 5 所示, 化合物 **2** 也具有类似的聚集诱导发光性质, 但较为不同的是化合物 **2** ($c=50 \mu\text{mol/L}$) 在 DMF/水体系中, 在 $f_w=30\%$ 时开始发光, 在 $f_w=50\%$ 时, 发光强度达到最大.

1.3 机械变色性质

自然光下, 化合物 **1** 和化合物 **2** 均是白色固体. 图 6 是化合物 **1** 在不同状态下的固体荧光发射图谱. 在初始状态下, 化合物 **1** 基本无荧光发射峰, 在 365 nm 紫外灯

图2 (a)化合物1 ($c = 30 \mu\text{mol/L}$)在不同比例的 DMSO/水体系中的紫外可见吸收光谱和(b)化合物2 ($c = 10 \mu\text{mol/L}$)在不同比例的 DMF/水体系中的紫外可见吸收光谱

Figure 2 (a) UV-Vis absorption spectra of complex 1 ($c = 30 \mu\text{mol/L}$) in DMSO-water mixtures with various water contents (0~90%), and (b) UV-Vis absorption spectra of complex 2 ($c = 10 \mu\text{mol/L}$) in DMF-water mixtures with various water contents (0~90%)

图3 化合物1 (a)和化合物2 (b)在 $f_w = 50\%$ 、 90% 体系中形成的纳米聚集体的粒径分布曲线

Figure 3 The size distribution of aggregated states for complexes 1 (a) and 2 (b) under different water fractions ($f_w = 50\%$, 90%)

图4 化合物1 在不同比例的 DMSO/水体系中的荧光光谱(a) ($c = 50 \mu\text{mol/L}$)和荧光光谱峰值强度(b) ($\lambda = 516 \text{ nm}$)

Figure 4 Recorded fluorescence change of complex 1 in the mixture of DMSO/H₂O with increased fraction of H₂O ($c = 50 \mu\text{mol/L}$) (a); The change of fluorescence intensities of complex 1 in DMSO/H₂O upon the increasing amount of water ($\lambda = 516 \text{ nm}$) (b)

照射下只发出极弱的荧光。在机械力的研磨之后, 在 496 nm 处出现发射峰, 此时, 其在 365 nm 紫外灯照射下化合物 1 发出很强绿色荧光, 在用二氯甲烷蒸汽处理之后, 496 nm 处发射峰又消失, 化合物 1 又恢复至初始

荧光发射强度。

同样, 化合物 2 也具有类似发光性质。研磨前的化合物 2 在 365 nm 的紫外灯照射下, 有极弱的荧光, 机械研磨之后在 516 nm 处有一强的吸收峰, 其在 365 nm 的

图5 化合物 **2** (a)在不同比例的 DMF/水体系中荧光光谱($c=10\ \mu\text{mol/L}$)和化合物 **2** (b)荧光光谱峰值强度($\lambda=504\ \text{nm}$)

Figure 5 Recorded fluorescence change of complex **2** (a) in the mixture of DMF/ H_2O with increased fraction of H_2O ($c=10\ \mu\text{mol/L}$); The change of fluorescence intensities of complex **2** (b) in DMF/ H_2O upon the increasing amount of water ($\lambda=504\ \text{nm}$)

紫外灯照射下发出很强的绿色荧光, 二氯甲烷蒸汽处理后该发射峰消失, 化合物 **2** 又恢复至初始荧光发射强度。

通常产生机械变色的主要原因是分子聚集形态的改变。为了证明这一点, 我们分别测试了这两个化合物的 X 射线粉末衍射(XRD)图谱, 如图 7 所示。从 XRD 上可以看出, 研磨前化合物有多组尖锐而强烈的衍射峰, 表明物质处在一种晶态; 研磨后, 化合物不仅峰强度变弱很多而且峰形变宽, 甚至有一些峰消失, 表明物质处在一种非晶态; 用二氯甲烷蒸汽处理后, 峰强度及峰宽又恢复至研磨前的状态, 表明物质处在晶态。由此可见, 对化合物的研磨, 使得化合物能实现从晶态到非晶态的相互转换。

2 结论

设计、合成了两个含 Au(I) 的化合物——化合物 **1** 和 **2**。这两个化合物在纯 DMSO 或 DMF 中没有荧光, 但随着体系中水含量 f_w 不断的增加, 在 f_w 达到一定程度后, 荧光强度显著加强, 这表明化合物 **1** 和 **2** 均具有明

图6 化合物 **1** (a)研磨前后固体粉末在 365 nm 紫外灯照射下的照片;化合物 **1** (b)不同状态下的固体荧光光谱; (c)化合物 **2** 研磨前后固体粉末在 365 nm 紫外灯照射下的照片; (d)化合物 **2** 不同状态下的固体荧光光谱

Figure 6 Picture of the bulk sample of complex **1** (a) before and after the grinding under UV (365 nm) illumination; The solid-state fluorescence of complex **1** (b); Picture of the bulk sample of complex **2** (c) before and after the grinding under UV (365 nm) illumination; The solid-state fluorescence of complex **2** (d)

显的聚集诱导发光性质; 同时, 化合物 **1** 和 **2** 均具有机械变色性质, 经其固体荧光光谱及 XRD 测试, 可以推测是因为研磨前后分子聚集态的堆积模式发生了改变。这两个化合物具有的 AIE 效应和机械变色性质使其具

图7 化合物1 (a)和化合物2 (b)在不同情况下X射线粉末衍射(XRD)图谱

Figure 7 Powder XRD patterns of complexes 1 (a) and 2 (b) at different states

有成为新型智能材料的潜质。

3 实验部分

3.1 仪器及试剂

实验所用的试剂及溶剂除特别标明外均为分析纯, 购买于武汉申试化工公司, 未经进一步提纯。溶剂二氯甲烷用氢化钙处理后重蒸, 三乙胺经氢氧化钾干燥处理后重蒸。使用前将处理好的溶剂经行脱气处理。

^1H NMR (400 MHz)和 ^{13}C NMR (100.6 MHz)经 Vario MERCURY Plus 核磁共振仪(美国)测得; 红外光谱采用的是 AVATAR 360 型 FT-IR 红外光谱仪(采用 KBr 压片)(美国); 紫外可见光谱采用 U-3310 UV 分光光度计(日本, 日立公司)测得; 荧光光谱采用 Hitachi-F-4500 荧光分光光度计(日本)测得; 元素分析(C、H、N)经 VarioElIIIChnso 元素分析仪(美国)测得; X 射线粉末衍射光谱(XRD)在华中师范大学分析测试中心的 D8 ADVANCE 衍射仪(德国)上进行, 采用 Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=1.5418\text{ nm}$)测得。

3.2 实验方法

化合物 3 和 6 均为已知化合物, 参考文献[22]合成, 四氢噻吩五氟苯基金(I) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ 参考文献[23]合

成。

3.2.1 合成中间体 5 和 8

在 100 mL 二颈圆底烧瓶中加入化合物 3(或 6) (700 mg, 1.9 mmol), 30 mL 甲酸, 回流 24 h, 反应结束后, 浓缩得到粗产品。

采用标准的 Schlenk 双排管真空线技术, 在氮气氛围, 冰浴条件下, 将三光气(1.2 g, 4.2 mmol)的二氯甲烷溶液 20 mL 逐滴加入到上述粗产品的 Et_3N (5 mL), 二氯甲烷(50 mL)混合溶液中。滴加完毕后, 反应回流 3 h, TCL 跟踪至反应结束, 冷却, 冰浴下向体系中加入 10% Na_2CO_3 溶液(50 mL)进行中和, 然后用二氯甲烷萃取(30 mL $\times$ 3), 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 浓缩后经柱层析分离[V(石油醚): V(二氯甲烷)=1:1], 得到白色固体。

4,4'-(4,4'-联苯氧基)二苯异氰(5): 白色固体 230 mg, 产率 36.8%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.74 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 4H), 6.93 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.18 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 6H), 7.29 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.36 (d, $J=6.8\text{ Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 118.33, 119.78, 120.94, 124.54, 127.68, 129.43, 129.80, 132.11, 152.98, 158.01, 163.61

4,4'-(2,2'-联苯氧基)二苯异氰(8): 白色固体 268 mg, 产率 42.9%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 4H), 7.36 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 4H), 7.01 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 4H), 7.02 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.56, 152.86, 150.06, 131.35, 123.37, 122.85, 116.19, 114.88, 113.54。

3.2.2 合成目标产物 1 和 2

在氮气氛围下, 将中间体 5(或 8) (54 mg, 0.14 mmol)和 $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})$ (150 mg, 0.33 mmol)溶于 15 mL 二氯甲烷中, 室温搅拌过夜, TCL 监测反应, 反应结束后, 抽滤, 真空烘干得目标产物。

4,4'-(4,4'-联苯氧基)二苯异氰二-五氟苯基金(I)(1): 白色固体 103 mg, 产率 66%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 7.77 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 4H), 7.23 (t, $J=8.8\text{ Hz}$, 8H); ^{19}F NMR (d_6 -DMSO) δ : -115.14 (s, 2F), -159.36 (s, 1F), -163.22 (s, 2F); IR (KBr) ν : 2212 ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$: C 40.88, H 1.44, N 2.51; found C 40.58, H 1.53, N 2.58。

4,4'-(2,2'-联苯氧基)二苯异氰二-五氟苯基金(I) (2): 白色固体 98 mg, 产率 62.8%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.53 (m, 8H), 7.38 (d, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.18 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H), 6.65 (d, $J=8.8\text{ Hz}$, 4H); ^{19}F NMR (d_6 -DMSO) δ : -115.24 (s, 2F), -157.44 (s, 1F), -

162.06 (s, 2F); IR (KBr) ν : 2221 ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$: C 40.88, H 1.44, N 2.51; found C 40.58, H 1.50, N 2.59.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1**, **2**, **5**, **8** 的核磁共振氢谱、碳谱、氟谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Pucci, A.; Cuia, F. D.; Signori, F.; Ruggeri, G. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 783.
- [2] Irie, M.; Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Tamai, N.; Kawai, T. *Nature* **2002**, *420*, 759.
- [3] Hirata, S.; Watanabe, T. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2725.
- [4] Jakubiak, R.; Collison, C. J.; Wan, W.; Rothberg, L. J.; Hsieh, B. R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394.
- [5] Toal, S. J.; Jones, K. A.; Magde, D.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11661.
- [6] Kinami, M.; Crenshaw, B. R.; Weder, C. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 946.
- [7] Ning, Z.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Yan, Y.; Qian, S.; Cao, Y.; Tian, H. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3799.
- [8] Lim, S. J.; An, B. K.; Jung, S. D.; Chung, M. A.; Park, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6346.
- [9] Olson, C. E.; Previte, M. J. R.; Fourkas, J. T. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 225.
- [10] Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Liu, J.; Li, Z.; Tang, B.; Sun, J.; Kwok, H. S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 11111.
- [11] Kishimura, A.; Yamashita, T.; Yamaguchi, K.; Aida, T. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 546.
- [12] Crenshaw, B. R.; Burnworth, M.; Khariwala, D.; Hiltner, A.; Mather, P. T.; Simha, R.; Weder, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2400.
- [13] 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.
- [14] Yoon, S. J.; Chung, J. W.; Gierschner, J.; Kim, K. S.; Choi, M. G.; Kim, D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13675.
- [15] Qian, L.-J.; Tong, B.; Zhi, J. G.; Yang, F.; Shen, J. B.; Shi, J. B.; Dong, Y. P. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1134 (in Chinese). (钱立军, 佟斌, 支俊格, 杨帆, 申进波, 石建兵, 董宇平, 化学学报, **2008**, *66*, 1134.)
- [16] Dong, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Tan, X.; Wang, L.; Chen, J.; Lv, H.; Wen, S.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10782.
- [17] Ito, H.; Saito, T.; Oshima, N.; Kitamura, N.; Shizaka, S.; Hinatsu, Y.; Wakeshima, M.; Kato, M.; Tauge, K.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044.
- [18] Chen, Z.; Zhang, J.; Song, M.; Yin, J.; Yu, G. A.; Liu, S. H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 326.
- [19] Liang, J. H.; Chen, Z.; Xu, L. J.; Wang, J.; Yin, J.; Yu, G. A.; Chen, Z. N.; Liu, S. H. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2243.
- [20] Chen, Z.; Wu, D.; Han, X.; Liang, J. H.; Yin, J.; Yu, G. A.; Liu, S. H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11033.
- [21] Chen, Z.; Liang, J. H.; Han, X.; Yin, J.; Yu, G. A.; Liu, S. H. *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 59.
- [22] Leoncio, G.; Javier, P.; López-González, M.; Gengwei, Y.; Jianhua F.; Evaristo, R. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11754.
- [23] Uson, R.; Laguna, M.; Briggs, D. A.; Murray, H. H.; NFackler, J. P. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 8.
- [24] Shan, G. G.; Li, H. B.; S, H. Z.; Zhu, D. X.; Cao, H. T.; Su, Z. M. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1440.