

主客体掺杂下三联吡啶苯硼酸聚集态 调控长寿命室温磷光

曾明涛, 史文静[†], 王 军

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001)

摘要 研究了4-([2,2':6',2''-三联吡啶]-4'-基)苯基)硼酸(B-Tpy)在不同聚集状态下的光物理性能. 核磁共振氢谱(¹H NMR)和荧光光谱分析结果表明, B-Tpy 具有聚集诱导发光特性. 固态 B-Tpy 仅发射蓝色荧光(401 nm), 荧光寿命和量子产率分别为 2.89 ns 和 2.79%. 将 B-Tpy 与硼酸(BA)掺杂并经 200 °C 热处理后, 所得复合材料展现出荧光和室温磷光(RTP)双态发射性质, 余辉长达 24 s, RTP 寿命为 2.14 s. 理论计算结果表明, B-Tpy 具有较大的自旋轨道耦合常数[$\xi(S_1, T_1)=6.58 \text{ cm}^{-1}$], 有效促进了系间窜越过程, 从而实现了长寿命 RTP 发射. 本研究结果为长寿命有机 RTP 磷光材料的设计提供了新思路.

关键词 有机室温磷光; 聚集诱导发光; 主客体掺杂; 双态发射

中图分类号 O626

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260106

Modulation of Long-lived Room-temperature Phosphorescence via Aggregation-state Control of a Terpyridine-phenylboronic Acid in a Host-guest Doping System

ZENG Mingtao, SHI Wenjing, WANG Jun*

(College of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract The photophysical properties of 4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)phenyl)boronic acid (B-Tpy) under different aggregation states were investigated. ¹H NMR titration and fluorescence spectroscopy were employed to confirm the aggregation-induced emission (AIE) characteristics. Solid-state B-Tpy exhibits blue fluorescence at 401 nm, with a lifetime of 2.89 ns and a quantum yield of 2.79%. Following the introduction of B-Tpy into boric acid (BA) and subsequent thermal treatment at 200 °C, the resulting composite material exhibits dual emission of fluorescence and room-temperature phosphorescence (RTP), with an afterglow duration of up to 24 s. Quantitative calculations indicate that B-Tpy possesses a significant spin-orbit coupling constant [$\xi(S_1, T_1)=6.58 \text{ cm}^{-1}$], which promotes intersystem crossing, thereby facilitating long-lived RTP emission. This study proposes a novel strategy for long-lived RTP materials.

Keywords Organic RTP; Aggregation-induced emission(AIE); Host-guest doping; Dual-state emission

室温磷光(RTP)凭借其独有的发光特性, 在信息加密^[1]、防伪^[2-4]、生物成像^[4-6]及光电器件^[7,8]等诸多前沿领域展现出巨大的应用潜力. 尤其在高级信息加密领域, RTP 材料具备诸多独特优势. 与荧光

收稿日期: 2026-03-14. 网络首发日期: 2026-05-14.

联系人简介: 王 军, 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料的设计与应用方面的研究. E-mail: wjc@gznu.edu.cn

[†]目前在贵州省思南县第八中学工作.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22161012)和贵州省科技厅面上基金(批准号: 黔科合基础MS[2026]445).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22161012) and the General Fund of the Department of Science and Technology of Guizhou Province, China(No.MS[2026]445).

材料相比, RTP 材料拥有额外的时间维度, 同时具备磷光寿命、发光颜色及发光强度等更多可调控的光学特性. 得益于上述 RTP 材料的独特性能, 赋予其在信息加密过程中的隐蔽性和不可复制性, 极大程度上提升了加密安全等级^[9]. 与传统无机磷光材料和有机金属配合物相比, 有机磷光材料因成本低廉、发光寿命长、生物相容性好、分子结构可调控以及不含有毒重金属等优势而备受关注^[10]. 有机化合物数量庞大且分子/电子结构可设计和调控, 有望成为高效室温磷光体. 通常, 芳香有机物具有较弱的自旋轨道耦合常数($\text{SOC} < 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 不利于激子从单重激发态(S_1)到三重激发态(T_1)的系间窜越(ISC)^[11,12]. 另外, 室温下分子的剧烈振/转动, 以及受水、氧气等猝灭剂的干扰, 加剧了三重态激子的非辐射衰减. 因此, 长寿命有机 RTP 材料的创制依然面临巨大挑战.

研究表明, 在有机分子中引入 N, O 等杂原子^[13], 或构筑给受电子体系(D- π -A 电子构型)可增大 SOC, 促进 ISC, 进而实现 RTP 发射^[14,15]. 采用晶体工程^[16,17]、共价聚合^[18,19]及主客体掺杂^[20,21]等方式, 降低分子振/转动引起的能量耗散. 其中, 主客体掺杂具有制备简单、成本低和环境兼容等优势, 同时, 组装体系能够充当水、氧等淬光剂的屏障, 稳定有机分子三重态, 避免 T_1 激子失活.

目前, 环糊精等大环化合物、天然高分子聚合物(如纤维素)、硼酸和二氧化硅等作为有机或无机基质主体已被广泛报道. 如, Wang 等^[22]将天冬氨酸掺杂在硼酸中, 并引入重原子和氢键作用实现最长 8 s 的磷光发光. Zhang 等^[23]将乙二胺等有机小分子掺杂在硼酸中, 经热处理后通过主客体间的氢键作用, 制备了具有 10 s 余辉的 RTP 材料. Yin 等^[24]将三联吡啶掺杂在聚乙醇中, 发现分子的磷光性能与聚集状态相关. 综上可知, 精准设计的客体分子不仅能增长 RTP 余辉时间, 还能通过主体与客体、客体与客体分子间的氢键、 π - π 堆积等弱相互作用, 协同调控 RTP 寿命.

三联吡啶(Tpy)及其衍生物是构建长寿命 RTP 的理想磷光体. 一方面, 因其可产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 具有促进 ISC 过程的能力; 另一方面, Tpy 单元是优异的氢键受体, 能够通过主客体间的强相互作用有效抑制三重态激子的非辐射衰减^[9]. 晶体结构分析表明, B-Tpy 分子中吡啶环与苯环之间存在扭转, 这种结构既有利于分子间聚集, 亦能避免因面面堆积而导致的荧光猝灭^[25]. 另外, 硼酸基团以及三联吡啶环上的 N 原子提供了多重氢键作用位点, 而 Tpy 的刚性骨架有利于分子间的 π - π 堆积^[26,27], 这为 π - π 堆积以及氢键协同调控聚集状态提供了便利. 然而, 目前关于 Tpy 类磷光材料的研究仍鲜见报道, 且现有的 RTP 材料存在寿命较短和发光机制不清晰等问题^[24,28]. 鉴于此, 本文设计合成了 4-([2,2':6',2''-三联吡啶]-4'-基)苯基)硼酸(B-Tpy), 并探究了其在主客体掺杂体系中的荧光、磷光双态发射性能. 通过核磁共振氢谱滴定及荧光光谱研究发现, B-Tpy 具有典型的聚集诱导发光特性, 但无法观察到 RTP 发光. 以 B-Tpy 为客体, BA 为主体, 采用主客体掺杂策略, 经热处理后制备了复合材料 B-Tpy@BA, 考察了热处理温度、客体掺杂量等制备条件对发光性能的影响. 光学性能表征结果表明, B-Tpy@BA 集荧光和 RTP 于一体, 实现了动静双态发射, 其中余辉长达 24 s. 量化计算结果表明, B-Tpy 分子较大的 SOC [$\xi(S_1, T_1) = 6.58 \text{ cm}^{-1}$] 有效促进了 ISC, 实现了 RTP 的长寿命发光.

1 实验部分

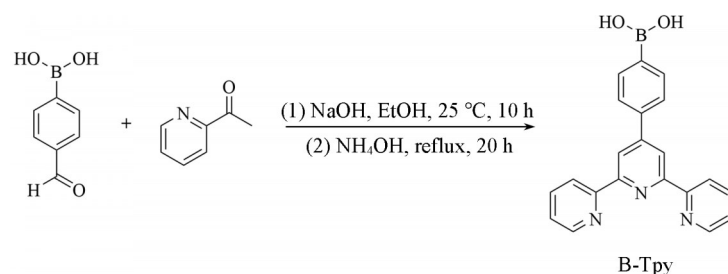
1.1 试剂与仪器

4-甲酰基苯硼酸(纯度 97.0%)、2-乙酰基吡啶(纯度 98.0%)、硼酸(纯度 99.9%)和氢氧化钠(纯度 99.0%), 北京伊诺凯科技有限公司; 无水乙醇(EtOH), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 氨水(纯度 28.0%~30.0%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

AVANCE III 400 型核磁共振波谱仪(NMR), 瑞士 Bruker 公司; Waters Xevo G2-S QTOF 型高分辨质谱仪(HRMS), 美国 Waters 公司; ZEISS-SIGMA HD 型扫描电子显微镜(SEM), 德国 Zeiss 公司; Thermo Scientific-ESCALAB Xi+ 型光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher 公司; FL970 型荧光光谱仪, 中国 Techcomp(天美)公司; 日立 F-4500 型磷光光谱仪, 日本日立公司; 爱丁堡 FLS1000 型近红外光谱仪, 英国爱丁堡公司; Netzsch STA449F3 型热重分析仪(TGA), 德国 Netzsch 公司.

1.2 实验过程

1.2.1 B-Tpy 的合成与表征 参考文献[29]方法合成目标化合物, 合成路线如 Scheme 1 所示. 其结构经 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR 和 HRMS 确证. ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz), δ : 8.69~8.65(m, 2H), 8.63(d, $J=1.5$ Hz, 2H), 8.59(dt, $J=7.9, 1.3$ Hz, 2H), 7.96(tt, $J=7.8, 1.8$ Hz, 2H), 7.79~7.72(m, 4H), 7.44(ddd, $J=7.6, 4.8, 1.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CD_3OD , 101 MHz), δ : 157.75, 157.14, 153.39, 150.23, 138.98, 135.74, 135.38, 126.22, 125.51, 123.23, 119.76; HRMS-ESI ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BN}_3\text{O}_2$ 计算值), m/z : 376.1227 (376.1230) $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (相关谱图见本文支持信息图 S5~S7).



Scheme 1 Synthetic route of B-Tpy

1.2.2 B-Tpy@BA 的制备 取一定质量的 B-Tpy 和 BA 固态混合物, 充分研磨至混合均匀后转移至聚四氟乙烯反应釜中, 置于恒温烘箱中烧制 4 h. 冷却至室温后得到目标产物 B-Tpy@BA, 于真空干燥器中保存待用.

1.2.3 量化计算 首先利用 Gaussian 软件^[30]对 B-Tpy 分子采用 B3LYP 泛函, 6-311G(d) 基组进行结构优化(表 S1, 见本文支持信息); 随后, 采用 B3LYP/G 泛函, def2-SVP 基组, 利用 ORCA^[31]对优化的分子进行 SOC 计算, 并分析结果(见本文支持信息图 S1~S3 和表 S2).

2 结果与讨论

2.1 B-Tpy 的聚集诱导发光效应

首先考察了 B-Tpy 在固、液状态下的光物理性能. 如图 1(A) 所示, B-Tpy 在甲醇稀溶液中的最大发射波长为 376 nm, 表现出较弱的荧光强度. 而在固体状态下, 荧光强度显著增强, 并且 B-Tpy 的最大发射波长红移至 401 nm. 这表明存在聚集诱导发光(AIE)特性^[32], 且聚集类型为 J 型聚集^[33]. 固态 B-Tpy 的荧光寿命和量子产率分别为 2.89 ns 和 2.79% [图 1(B)]. $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 混合氘试剂中的核磁氢谱滴定实验表明, 随着 CDCl_3 体积比从 0 增加到 80%, 分子中 H_β 的化学位移向低场移动, 而吡啶环上的氢原子化学位移则向高场移动 [图 1(C)], 说明化合物在聚集过程中既有 π - π 堆积, 也有氢键相互作用^[18,19]. 单晶结构 (CCDC No. 2372374) 显示, 苯环与吡啶环之间的扭转角介于 $2.89^\circ \sim 14.31^\circ$ 区间, 分子间 π - π 堆积面垂直距离约为 0.1941~0.3402 nm, 堆积滑移角 (31.55°) $< 54.7^\circ$, 表现出典型的 J 型聚集. 此外, 在晶体结构中观察到 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{B}-\text{H} \cdots \text{N}$ 和 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 等氢键^[34].

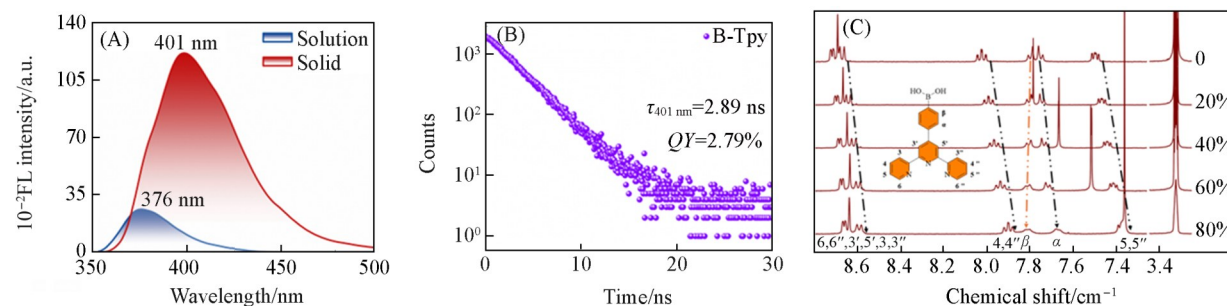


Fig. 1 Emission wavelength comparison of B-Tpy (10 $\mu\text{mol/L}$) in methanol solution and solid state (A), quantum yields and lifetime of B-Tpy (B), and ^1H NMR titration spectra of B-Tpy (2.8 mmol/L) in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ mixtures with varying CDCl_3 content (0~80%, volume ratio) (C)

2.2 B-Tpy@BA 的磷光性能

近期研究^[35]表明, 硼酸在高温下通过脱水聚合, 可形成刚性的网络框架结构. 这种结构能很好地限制客体分子的振动, 防止三重态失活. 化合物 B-Tpy 中的硼酸基团及吡啶环上 N 原子提供了氢键复合位点. 首先, 考察了热处理温度对杂化材料 B-Tpy@BA 余辉时间的影响. 由图 2 可见, 当 BA:B-Tpy 质量比为 100:2.5, 在热处理温度梯度区间 100~220 °C (间隔温度为 20 °C) 下, 杂化材料均表现出荧光和 RTP 双态发射. 随着加热温度的升高, 双态发射强度依次增大, 当温度为 200 °C 时, 双态发射强度达到极值. 在此过程中, RTP 余辉从 7 s 延长至 22 s; 继续增大温度至 220 °C 时, 双态发射强度均有所降低, RTP 余辉时间缩短 (约 18 s). 因此, 后续实验选择在 200 °C 下进行热处理.

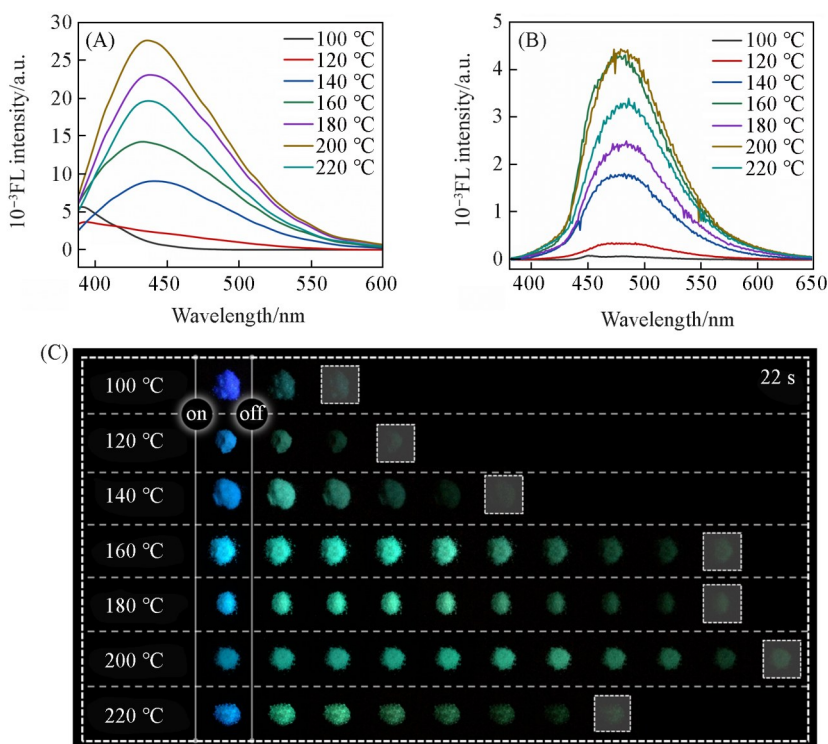


Fig. 2 Fluorescence(A) and phosphorescence emission spectra(B) of B-Tpy@BA prepared at 100~220 °C, fluorescence and phosphorescence emission images of B-Tpy@BA-T(100~220 °C) under 254 nm UV lamp irradiation(C)

保持 BA 质量为 100 mg, 改变 B-Tpy 掺杂质量 (0.5~20 mg), 在 200 °C 下热处理 4 h 制得复合材料 B-Tpy@BA, 考察了主客体掺杂量对材料光学性能的影响. 实验结果表明, 随着 B-Tpy 掺杂量的增大, 复合材料荧光从 412 nm 红移至 468 nm, 证实主客体体系仍保持 B-Tpy 固有 AIE 特性[图 3(A)]; 而磷光强度逐渐降低, 同时发射峰从 481 nm 红移至 493 nm, 表现出浓度依赖的发射红移[图 3(B)]. 另外, 当 B-Tpy 掺杂量大于 5 mg 时, 余辉时间基本维持在约 24 s[图 3(C)]. 有趣的是, 随着 B-Tpy 掺杂量的增加, B-Tpy@BA 的磷光寿命也由 1.85 s 显著提升至约 2.14 s (本文支持信息图 S4), 这与观察到的余辉变化规律基本吻合. 显然, 高浓度下通过 B-Tpy 分子间 π - π 堆积以及与主体基质间的氢键网络协同驱动作用, 可有效增强分子聚集, 抑制客体分子的非辐射跃迁^[36], 从而稳定三重激发态并延长其寿命^[37]. 此外, 通过连续监测 B-Tpy@BA 在空气中暴露后的磷光强度和寿命发现, 二者随着暴露时间的延长逐渐降低 (本文支持信息图 S4 和图 S5), 此现象可解释为 B-Tpy@BA 受到空气中氧气和水的影响, 加剧了三重态激子的非辐射衰减^[38]. 变温实验结果表明, 当温度从 25 °C 升高至 100 °C 时, B-Tpy@BA 的磷光强度逐渐降低 (本文支持信息图 S6), 表现出典型的室温磷光特性^[39]. 上述结果表明, 通过控制客体聚集状态, 可有效实现荧光/磷光双发射波长的连续调节.

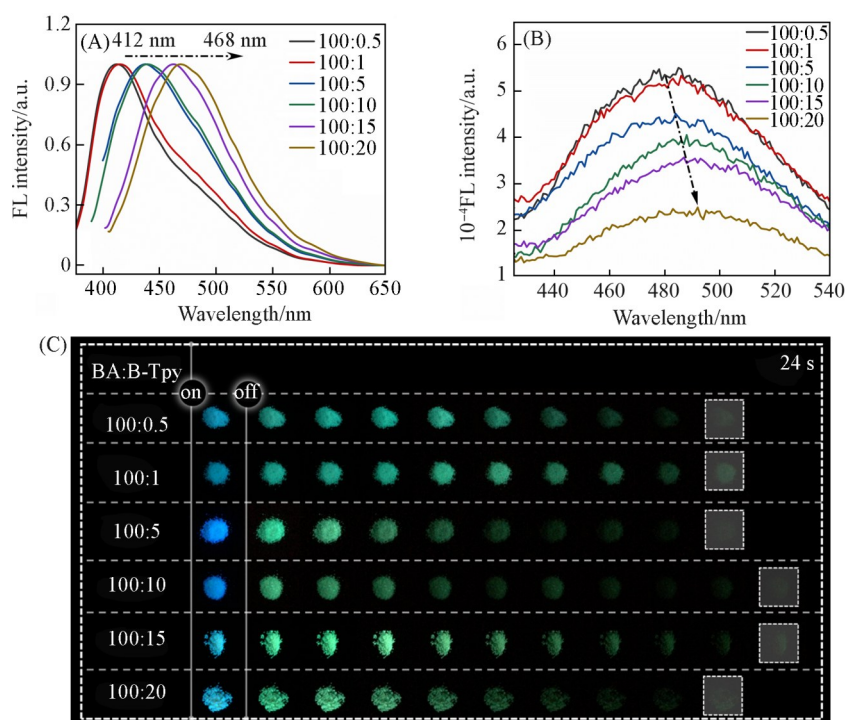


Fig. 3 Fluorescence emission spectra of B-Tpy-doped BA with different mass at 200 °C(A), phosphorescence emission spectra(B), and fluorescence and phosphorescence photos under 254 nm excitation(C)

2.3 室温磷光的机理验证

由[图4(A)]所示SEM照片可见, B-Tpy@BA复合材料具有致密的蜂窝状微观结构, 这种三维多孔框架通过物理限域作用有效降低了分子振动和旋转自由度, 为稳定三重态激子创造了刚性微环境^[40]. 进一步通过核磁共振氢谱[图4(B)]分析发现, 经200 °C热处理后的BA-200样品中, 化学位移较未处理的BA向高场移动, 表明热处理后核磁屏蔽增强, 该现象可能源于以下2个协同机制: (1) 层状偏硼酸增强了核磁屏蔽效应^[41]; (2) 热处理导致部分BA脱水, 热重分析结果表明, 200 °C下BA脱水约36% (本文支持信息图S7), 削弱了去屏蔽作用^[42]. 在B-Tpy@BA复合体系中, 硼酸的化学位移进一步向高场偏移, 表明主客体间的电子相互作用显著增强. Tpy上氢原子因与偏硼酸形成强氢键而产生去屏蔽效应, 导致共振吸收峰向低场移动.

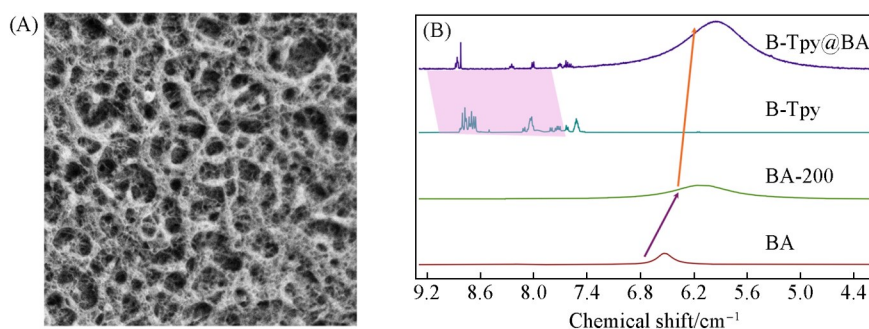


Fig. 4 SEM image of B-Tpy@BA(A), ¹H NMR spectra of BA, BA-200, B-Tpy, and B-Tpy@BA in DMSO-d₆(B)

通过XPS分析探究了复合材料的化学组成与成键特性. XPS总谱[图5(A)]表明, B-Tpy中主要包含C, N, B和O这4种元素, 百分含量依次为9.57%, 1.84%, 22.18%和66.41%. 高分辨XPS精细谱图进一步表明, C_{1s}分裂峰位于284.80 eV(C=C), 285.82 eV(C—B—O), 286.95 eV(C—N)和288.32 eV(C=N)处[图5(B)]; N_{1s}分裂峰位于399.53 eV(C=N—C), 401.73 eV(C=N—H)和403.32 eV(N—H)处, 对应着三联吡啶上的吡啶氮及其氢键作用[图5(C)]^[43]; B_{1s}分裂峰分别位于193.10 eV(B—C), 194.27 eV(B—O)和195.71 eV(B₂O₃)处, 证实了硼酸经热处理后脱水缩合[图5(D)]; O_{1s}分裂

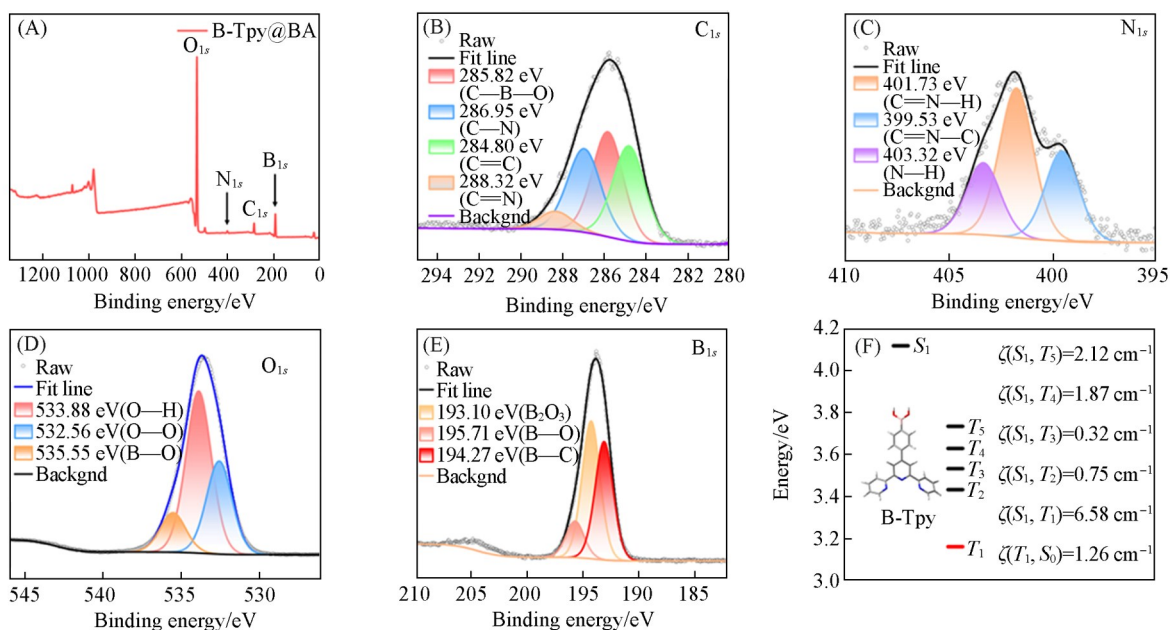


Fig. 5 XPS spectra of B-Tpy@BA(A—E) and calculation of spin-orbit coupling constants of B-Tpy@BA(F)

峰分别位于 532.56 eV (O—H), 533.68 eV (O—O) 和 535.52 eV (B—O) 处 [图 5(E)]^[44,45]. 上述结果表明, B-Tpy@BA 中存在丰富的富电子原子, 进一步佐证存在氢键作用.

基于 ORCA 的量子计算结果 [图 5(F)] 表明, B-Tpy 分子在 $S_1 \rightarrow T_n$ ($n=1\sim5$) 跃迁过程中表现出显著的自旋轨道耦合效应, SOC 值均大于 0.3 cm^{-1} , 其中 $\xi(S_1, T_1)$ 的 SOC 高达 6.58 cm^{-1} . 所以, 处于激发态的分子可以通过强自旋轨道耦合促进高效的系间窜越过程, 为长寿命三重态激子的形成提供了理论依据.

3 结 论

设计合成了具有 AIE 特性的 4-((2,2':6',2''-三联吡啶)-4'-基)苯基)硼酸(B-Tpy), 并通过主客体掺杂策略将其与硼酸(BA)复合, 构筑了兼具荧光与 RTP 的双态发射材料. 研究表明, 在 200°C 热处理条件下, B-Tpy@BA 复合材料可实现长达 24 s 的余辉发射, 其磷光寿命可达 2.14 s. 光谱学与结构表征结果证实, BA 基质经热处理形成的刚性网络通过物理限域作用有效抑制了分子振动; 同时, 主客体间以及客体分子自身的氢键与 π - π 堆积相互作用协同调控了 B-Tpy 的聚集状态, 进一步稳定了三重态激子. 理论计算结果揭示了 B-Tpy 分子较大的自旋轨道耦合常数 [$\xi(S_1, T_1)=6.58 \text{ cm}^{-1}$] 是实现高效系间窜越和长寿命 RTP 的关键电子结构因素. 本文研究结果不仅为理解氢键与 π - π 堆积在调控有机磷光性能中的协同作用提供了实验范例, 也为通过主客体掺杂策略理性设计高性能荧光-磷光双态发射材料提供了新的思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20260106>.

参 考 文 献

- [1] You J. X., Zhang X., Nan Q. Y., Jin K. F., Zhang J. M., Wang Y. R., Yin C. C., Yang Z. Y., Zhang J., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 4163
- [2] Man Z. W., Lv Z., Xu Z. Z., Liu M. H., He J. P., Liao Q., Yao J. N., Peng Q., Fu H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(28), 12652—12660
- [3] Hu H. J., Li J. R., Gong X., *Small*, **2024**, *20*(23), 2308457
- [4] Zhang X. H., Geng P., Xiang J. J., Yan J. Y., Mao M. F., Xiao S. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230432 (张兴红, 耿鹏, 向娟娟, 晏佳莹, 毛妙付, 肖述章. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230432)
- [5] Chang B. S., Chen J., Bao J. S., Sun T. L., Cheng Z., *Chem. Rev.*, **2023**, *123*(24), 13966—14037

- [6] Zhang Y. H., Li H. R., Yang M. D., Dai W. B., Shi J. B., Tong B., Cai Z. X., Wang Z. Y., Dong Y. P., Yu X. Q., *Chem. Commun.*, **2023**, 59(36), 5329—5342
- [7] Shi Y. X., Lei R., Li F. Y., Li S. Y., Tao X. L., Yang P., Chen X. Y., Zhao Q., Wang Z. L., *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6(9), 3132—3140
- [8] Godumala M., Kumar A. V., Chandrasekar R., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(40), 14115—14132
- [9] Liu D. P., Zhou J. Y., Li L. Q., Qi M., Luo W. Z., Yin G. Q., Chen T., *Supramol. Mater.*, **2025**, 4, 100105
- [10] Alfani G. A., Cui Z. Y., Zhao Z., Qiu Z. J., Alam P., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2025**, 61(91), 17770—17786
- [11] Zhao W. J., He Z. K., Lam J. W. Y., Peng Q., Ma H. L., Shuai Z. G., Bai G. X., Hao J. H., Tang B. Z., *Chem.*, **2016**, 1(4), 592—602
- [12] Zhang X. K., Li X. L., Wang Z. H., Bai L. L., Qu H. M., Xu S. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(6), 960—967
- [13] Li Y. T., Wang H. J., Wang M. X., Wang Y., Wu H., Hu W. P., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, 41(6), 1375—1386
- [14] He M. X., Ding C., Guo H. X., Li Q., *Resp. Mater.*, **2024**, 2(3), e20240014
- [15] Liu J. K., Ran Z., Liu Q. Q., Liu Y. L., Zhuang J. L., Hu C. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(6), 20240412(刘金坤, 冉准, 刘青青, 刘应亮, 庄健乐, 胡超凡. 高等学校化学学报, **2025**, 46(6), 20240412)
- [16] Ma X., Jia L., Yang B. Z., Li J. P., Huang W., Wu D. Y., Wong W. Y., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9(2), 727—735
- [17] Xiao G. W., Fang X. Y., Ma Y. J., Yan D. P., *Adv. Sci.*, **2022**, 9(16), 2200992
- [18] Chen P. Y., Qie H. F., Yang X. P., Ma S., Wang Z. R., Li N. Y., Deng Y. F., Bian F. L., Lv S. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(10), 2416430
- [19] Ju H. Q., Zhang H. K., Hou L. X., Zuo M., Du M., Huang F. H., Zheng Q., Wu Z. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(6), 3763—3773
- [20] Wu H. W., Gu L., Baryshnikov G. V., Wang H., Minaev B. F., Ågren H., Zhao Y. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(18), 20765—20774
- [21] Zhou J. Y., Liu D. P., Li L. Q., Qi M., Yin G. Q., Chen T., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(11), 109929
- [22] Wang X. P., Xie S. X., Tao L. L., Ouyang M. T., Sun X. Y., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12(16), 5849—5855
- [23] Zhang C. C., Wang H. G., Lan X. W., Shi Y. E., Wang Z. G., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12(5), 1413—1420
- [24] Yin G. Q., Lu W., Huang J. X., Li R., Liu D. P., Li L. Q., Zhou R. H., Huo G. F., Chen T., *Aggregate*, **2023**, 4(4), e344
- [25] Shan X. R., Chi W. J., Jiang H. B., Luo Z. Y., Qian C., Wu H. W., Zhao Y. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(4), e202215652
- [26] Guo C. X., Su F., Su P. R., Yu X. J., Li X. P., *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(7), 1940—1962
- [27] Winter A., Newkome G. R., Schubert U. S., *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, 11(2), 342—399
- [28] Li L. Q., Zhou J. Y., Han J. Y., Liu D. P., Qi M., Xu J. F., Yin G. Q., Chen T., *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 3846
- [29] Wang J. L., Li X. P., Lu X. C., Hsieh I. F., Cao Y., Moorefield C. N., Wesdemiotis C., Cheng S. Z. D., Newkome G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(30), 11450—11453
- [30] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Peterson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuk A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Chalamcombe M., Gill P. M. W., Johnson B. G., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A., *Gaussian 2003*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003
- [31] Neese F., *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **2022**, 12(5), e1606
- [32] Tang N. Y. B., Wang S. Y., Xu L. T., Zhou K., Zhao Z., Tang B. Z., *Acc. Chem. Res.*, **2026**, 59(7), 1297—1312
- [33] Yang Z. M., Li X., Zhang W. G., Xu Z. R., Yang H., Kang M. M., Zhang Z. J., Wang D., Tang B. Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(31), e23859
- [34] Shi W. J., Wang J., *Z. Krist.-New Cryst. St.*, **2025**, 240(4), 645—646
- [35] Cheng Y., Fan W. W., He R. Y., Meng X., Zhou Q., Ma X. R., Liu Y. X., Shi Y. G., Zheng L. Y., Cao Q. E., *Adv. Opt. Mater.*, **2024**, 12(15), 2303017
- [36] Chakraborty S., Bain D., Maity S., Kolay S., Patra A., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126(5), 2896—2904
- [37] Li S. H., Zhou T. Y., Zhang P. L., Li G. Y., Li C., Li H. Q., Li J. Y., Zhao Q., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153406
- [38] Yang Y. J., Li Q. Q., Li Z., *Mater. Chem. Front.*, **2025**, 9(5), 744—753
- [39] Zhang L. T., Li J. S., Zhang Y. F., Dai W. B., Zhang Y. F., Gao X., Liu M. C., Wu H. Y., Huang X. B., Lei Y. X., Ding D., *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 3970
- [40] Li Z. Z., Cao S., Zheng Y. Y., Song L. Q., Zhang H. C., Zhao Y. L., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(3), 2306956
- [41] Zhang Z., Shi Y. E., Liu Y. B., Xing Y. F., Yi D., Wang Z. G., Yan D. P., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 442, 136179
- [42] Zheng X., Huang Y. S., Lv W., Fan J. Z., Ling Q. D., Lin Z. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(35), e202207104
- [43] Ahmed I., Hasan Z., Lee G., Lee H. J., Jhung S. H., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 132596
- [44] Song Y. T., Duan X. J., Jiang Y. N., Ma Y. C., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2024**, 15(26), 6890—6895
- [45] Han S. H., Lian G., Zhang X., Cao Z. Z., Wang Q. L., Cui D. L., Wong C. P., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 417, 129175

(Ed.: L, F, K)