

聚集诱导发光型有机笼状分子的合成及性质表征 ——推荐一个综合化学实验

李攀*, 沈沪国, 华聪, 方金杰, 池向莹, 姜全, 冯紫晨, 康焯, 郑斌*

合肥师范学院化学与制药工程学院, 合肥 230601

摘要: 将前沿科研成果融入实验课程, 有助于提升本科生的实践和创新能力。基于动态共价反应, 从四苯基乙烯衍生物出发设计合成了一种聚集诱导发光型有机笼状分子TPE-Cage。采用核磁共振波谱仪、紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪对其化学结构和发光性质进行了测试和表征。该综合实验分子结构设计新颖、反应路线重复性好、实验现象明显, 可以激发学生的探索兴趣, 锻炼知识的实践能力, 增强科研创新意识。

关键词: 聚集诱导发光; 笼状分子; 动态共价化学; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Characterization of an Aggregation-Induced Emission-Active Organic Cage Molecule: A Proposed Comprehensive Chemistry Experiment

Pan Li*, Huguo Shen, Cong Hua, Jinjie Fang, Xiangying Chi, Quan Jiang, Zichen Feng, Ye Kang, Bin Zheng*

School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China.

Abstract: The incorporation of cutting-edge research achievements into undergraduate laboratory courses represents an effective approach to enhance students' practical skills and innovative capacities. Herein, we report the rational design and synthesis of a tetraphenylethylene-based aggregation-induced emission (AIE)-active organic cage molecule (TPE-Cage) through dynamic covalent chemistry. Comprehensive characterization was performed using nuclear magnetic resonance (NMR) and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass (MALDI-TOF-MS) spectroscopy for structural verification, along with UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy to investigate its photophysical properties. This integrated experiment features innovative molecular architecture design, highly reproducible synthetic routes, and visually distinctive luminescent phenomena. As a well-designed teaching module, it effectively stimulates students' scientific curiosity, bridges theoretical knowledge with practical implementation, and cultivates research-oriented thinking and innovation capabilities.

Key Words: Aggregation-induced emission; Cage-like compound; Dynamic covalent chemistry; Comprehensive chemistry experiment

传统有机染料(例如罗丹明、香豆素)在稀溶液态下通常具有优异的发光性能, 但在高浓度或聚集态时, 发光效率降低甚至不发光, 表现出聚集诱导荧光猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)。ACQ现象导致这类有机分子难以在聚集态或固态发光材料中应用。与ACQ相反的是聚集诱导发光现象

收稿: 2025-02-17; 录用: 2025-07-21; 网络发表: 2025-08-21

*通讯作者, Emails: panli@hfnu.edu.cn (李攀); zhengbin@hfnu.edu.cn (郑斌)

基金资助: 国家自然科学基金(22301056); 安徽省质量工程项目(2023cyts026); 合肥师范学院引进高层次人才科研项目(2023rcjj04)

象(aggregation-induced emission, AIE), 由我国科学家唐本忠院士于2001年首次发现^[1], 并于2020年被国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)评为化学领域十大新兴技术之一。具有AIE性质的分子包括多芳基取代杂环化合物, 多芳基取代乙烯类化合物、分子内电荷转移化合物等, 所涉及的发光机制也不尽相同^[2]。分子内旋转受限是最早提出的一种典型AIE机制, 即分子聚集以后导致构型刚性化, 限制了分子内基团单元的振动和转动, 能量的非辐射跃迁受阻, 进而以发光的方式耗散(辐射跃迁)^[3]。AIE理论的出现推动了聚集态发光材料的快速发展。目前, 新型AIE材料的制备及其在发光二极管、荧光探针、生物成像等领域的应用已经成为化学学科的研究前沿^[4]。

有机笼状分子是一类具有精确纳米空腔的三维立体分子^[5]。早期, 科学家尝试通过基元分子之间的共价反应来搭建有机笼状分子, 但产率往往极低。从2009年起, 动态共价反应(dynamic covalent chemistry, DCvC)在合成有机笼状分子中的优势逐渐凸显^[6]。DCvC涉及的是一类能可逆形成与断裂的共价键, 包括亚胺键、酰胺键、二硫键等, 统称为可逆共价键(dynamic covalent bonds, DCBs)。DCBs同时具备共价键的稳定性与非共价键的动态可逆性, 允许反应中间体自身(或者多个中间体之间)在热力学驱动下通过多次断键-成键步骤不断进行结构演化, 表现出“纠错”和“自修复”的特点^[7]。近年来, 利用DCvC实现了三棱柱形、四棱柱形、四面体形、立方体形、八面体形等笼状分子的高效精准合成^[8], 它们特殊的拓扑结构、主客体化学性质以及潜在的应用场景(例如反应催化、气体存储、选择性识别与分离)受到了学界的广泛关注^[9,10]。

可以预见, 构筑具有AIE性质的笼状分子是拓展AIE材料的重要途径。将AIE基元集成在笼状分子的刚硬结构中, 可以有效限制分子内旋转, 调控其荧光发射性能。然而目前, 采用动态共价反应来合成AIE型有机笼状分子的研究还相对较少^[11,12]。因此, 本实验设计将AIE型有机笼状分子的合成与表征融入本科实验课程教学内容, 以前沿科研成果反哺教学的方式, 让学生扎实掌握常规有机反应的基本操作, 熟练使用核磁共振波谱仪、紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪等设备, 同时培养学生对数据的综合处理与分析能力。本实验涉及多项化学研究前沿内容, 能有效开阔学生的学术视野、培养创新思维、提升综合科学素养。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 了解聚集诱导发光现象及其典型原理。
- (2) 了解有机笼状分子的结构特点及其合成方法。
- (3) 掌握有机反应的投料、进程监测、后处理、产物纯化方法。
- (4) 掌握使用核磁共振图谱分析复杂三维分子结构的方法。
- (5) 掌握使用紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪表征荧光分子性质的方法。

1.2 实验试剂

石油醚、乙酸乙酯, 二氯甲烷, 三氯甲烷, 无水乙醚, 四氢呋喃, 1,4-二氧六环, 三氟乙酸(以上试剂为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司); 3-氨基苯硼酸(98%), 二碳酸二叔丁酯(97%), 氯甲酸胆固醇酯(98%), 四(三苯基磷)钼(99%), 3,5-二溴苯甲醇(98%), 三乙酰氧基硼氢化钠(97%), 以上试剂购于安徽泽升科技有限公司; 四醛基四苯乙炔(97%)购于上海毕得医药公司。

3,5-二(3-胺基苯基)苯基甲醇参照以下步骤由实验教师提前准备: (3,5-二溴苯基)甲醇(1.6 g, 6.4 mmol)、3-氨基苯硼酸(2.11 g, 12.8 mmol), 四(三苯基磷)钼(371.0 mg, 0.32 mmol)溶解于1,4-二氧六环(120 mL)和去离子水(30 mL)的混合溶剂中, 将混合物在氮气氛下加热至90 °C回流12 h, 反应结束后减压旋蒸除去有机溶剂, 残留物转入分液漏斗, 用乙酸乙酯萃取(35 mL × 3), 收集有机相, 干燥浓缩后得粗产物。采用柱层析方法提纯($V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 1$)得到黄色固体粉末1.49 g, 产率93%。

1.3 实验仪器及型号

恒温加热磁力搅拌器、真空循环水泵(巩义市予华仪器有限责任公司), 三用紫外分析仪、旋片式

真空泵(上海力辰科技), 旋转蒸发仪(RV-211M, 上海一恒科学仪器有限公司), 万分之一电子天平(AB204-N, 德国赛多利斯), 核磁共振波谱仪(Qone-AS400, 武汉中科牛津波谱有限公司), 紫外-可见光谱仪(UV-2600, 日本岛津), 荧光光谱仪(RF-6000, 日本岛津)。

1.4 实验步骤方法

笼状分子TPE-Cage的合成路线如图1所示。

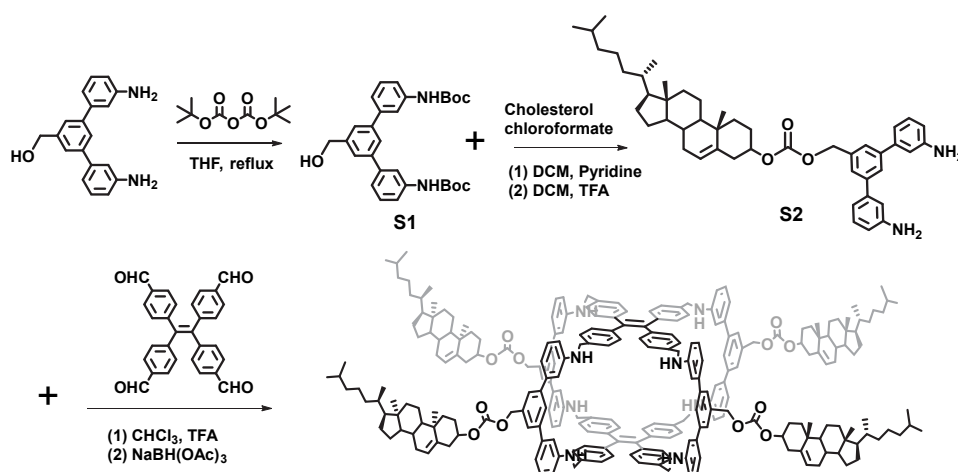


图1 聚集诱导发光型笼状分子TPE-Cage的合成路线

1.4.1 3,5-二(3-叔丁氧羰基氨基苯基)苄基甲醇S1的合成

将3,5-二(3-氨基苯基)苄基甲醇(0.23 g, 0.81 mmol)与二碳酸二叔丁酯(0.43 g, 2.0 mmol)溶于THF(40 mL)中, 加热至回流搅拌反应2 h, 反应进程采用薄层色谱板监测。反应液冷却后, 减压旋蒸除去溶剂。粗产物中加入乙酸乙酯(15 mL × 3)和氨水(10 mL)进行萃取三次, 除去过量的二碳酸二叔丁酯, 反应液转入分液漏斗, 收集有机相, 减压旋蒸除去溶剂后得到土黄色粉末0.36 g, 产率98%。所得产物直接用于下一步反应。

1.4.2 5-二(3-氨基苯基)苄基碳酸胆甾醇酯S2的合成

将3,5-二(3-叔丁氧羰基氨基苯基)苄基甲醇(0.26 g, 0.52 mmol)与氯甲酸胆固醇酯(0.35 g, 0.78 mmol)溶于二氯甲烷(30 mL)中, 加入0.3 mL吡啶, 回流后搅拌反应2.5 h, 反应进程采用TLC板监测。反应液冷却后加入0.5 mL三氟乙酸, 室温下搅拌反应0.5 h脱除叔丁氧羰基保护基团。反应结束后向其中小心加入饱和NaHCO₃溶液15 mL, 调节水相pH值至碱性, 反应液转入分液漏斗, 收集有机相后减压旋蒸除去溶剂。粗产物采用柱层析方法提纯($V_{\text{乙酸乙酯}} : V_{\text{石油醚}} = 1 : 1$)得到黄色固体粉末0.31 g, 产率90%。

1.4.3 笼状分子TPE-Cage的合成

将3,5-二(3-氨基苯基)苄基碳酸胆甾醇酯(100 mg, 0.14 mmol), 四醛基四苯乙烯(32 mg, 0.07 mmol)溶于氯仿(30 mL)中, 移液枪加入2 μL 三氟乙酸(0.027 mmol), 室温搅拌反应3 h。然后加入三乙酰氧基硼氢化钠(0.6 g, 2.8 mmol)继续反应0.5 h。反应结束后向其中加入饱和NaHCO₃溶液进行中和, 调节水相pH值至碱性, 反应液转入分液漏斗, 收集有机相后减压旋蒸除去溶剂。粗产物采用柱层析方法提纯($V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{无水乙醚}} = 20 : 1$)得到白色固体61 mg, 产率47%。

2 结果与讨论

2.1 前驱体分子S1的核磁共振氢谱

前驱体分子S1的结构采用核磁共振氢谱确认, 如图2所示: δ 7.72–7.36范围内的五组信号峰(标注

为a–f)分别对应于S1中的苯环结构; δ 6.60处单峰(标注为g)为与叔丁氧羰基相邻的酰胺氢; δ 4.80处单峰(标注为h)为苯基甲醇中亚甲基; δ 1.53处单峰(标注为i)为叔丁氧羰基中甲基。以上关键数据表明S1的结构正确,完整的氢谱数据归属如下: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (s, 1H), 7.62 (s, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.37 (m, 4H), 7.30 (m, 2H), 6.60 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 1.53 (s, 18H)。

2.2 前驱体分子S2的核磁共振氢谱

前驱体分子S2的结构采用核磁共振磁氢谱确认,如图3所示: δ 7.72–6.69范围内的六组信号峰(标注为a–f)分别对应于S2中的苯环结构; δ 5.40和4.51分别为胆甾醇上两个亚甲基(标注为j, i); δ 5.24处单峰(标注为h)为与碳酸酯相邻的亚甲基; δ 2.7附近的包峰(标注为g)为活泼氢氨基的特征峰形。以上关键数据表明S2的结构正确,完整的氢谱数据归属如下: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (t, 1H), 7.54 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.71 (dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, 2H), 5.40 (m, 1H), 5.24 (s, 2H), 4.51 (m, 1H), 2.42–0.67 (m, 43H)。

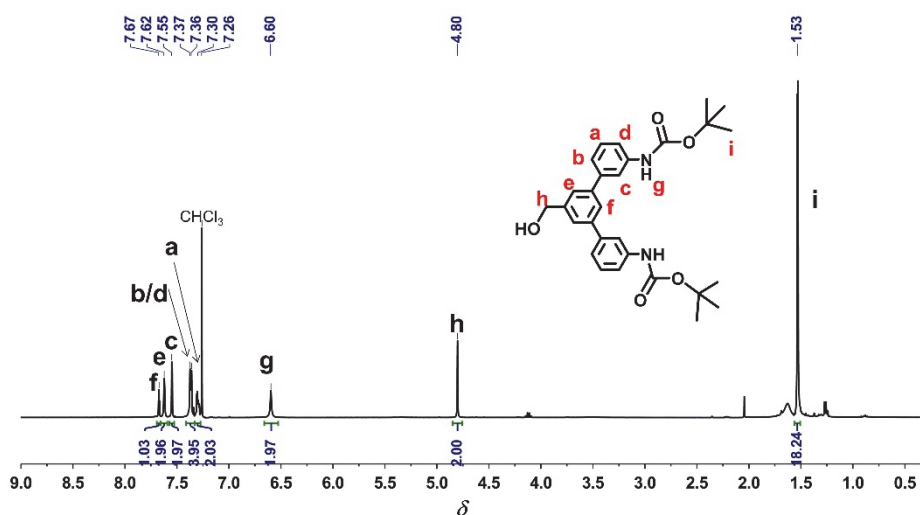


图2 前驱体分子S1在氘代氯仿中的核磁共振氢谱

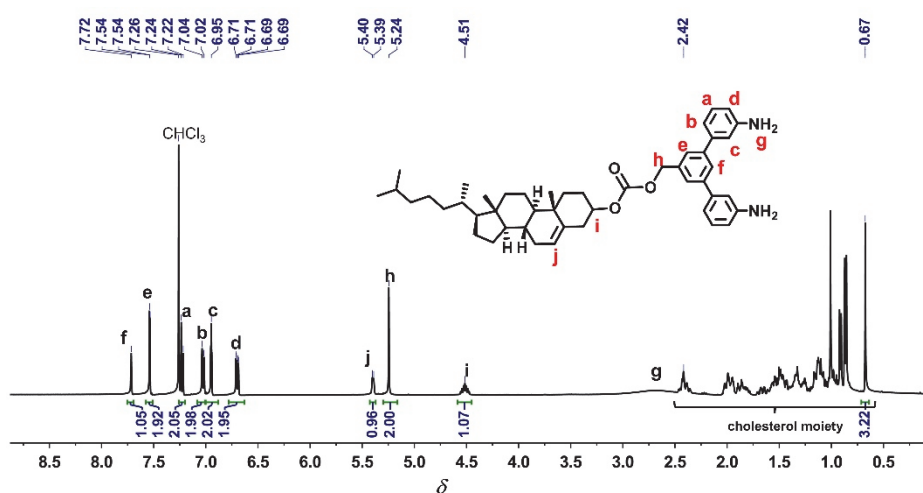


图3 前驱体分子S2在氘代氯仿中的核磁共振氢谱

2.3 笼状分子TPE-Cage的核磁共振氢谱

TPE-Cage的结构采用核磁共振氢谱、碳谱以及MALDI-TOF质谱确认,如图4–图6所示。氢谱中

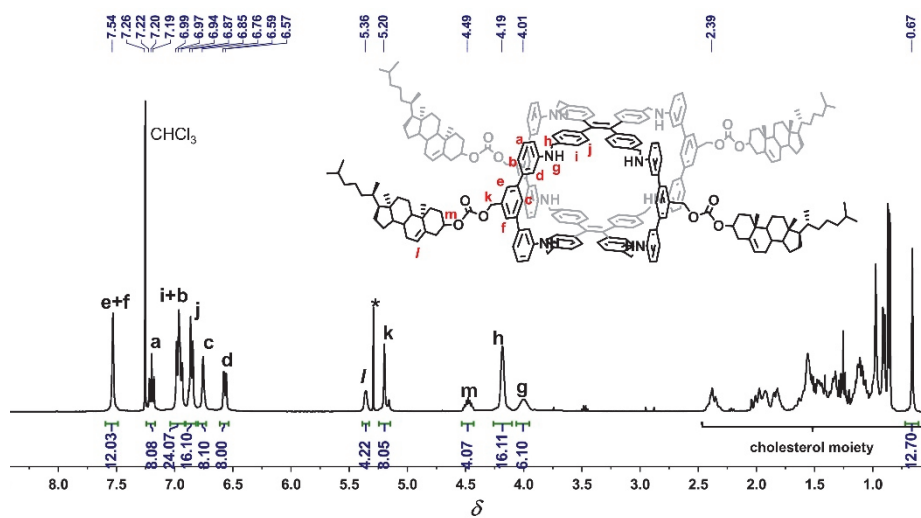


图4 笼状分子TPE-Cage在氘代氯仿中的核磁共振氢谱 (*为残留二氯甲烷)

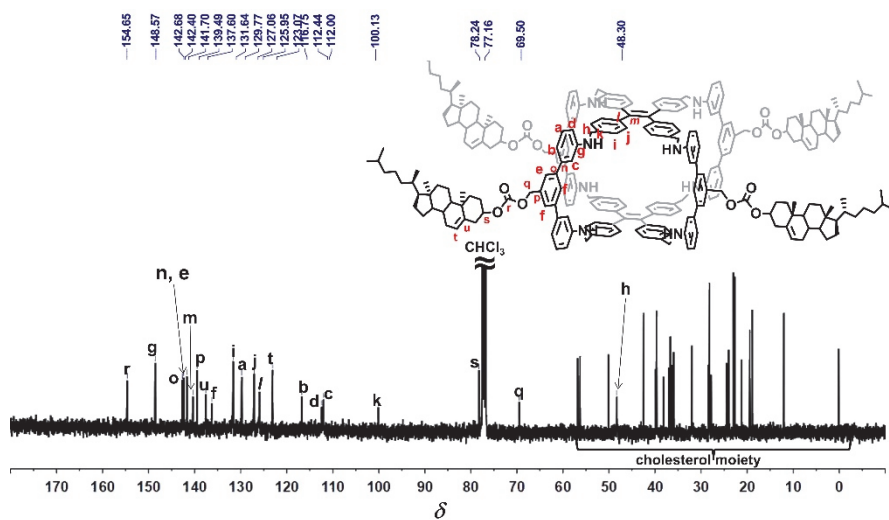


图5 笼状分子TPE-Cage在氘代氯仿中的核磁共振碳谱

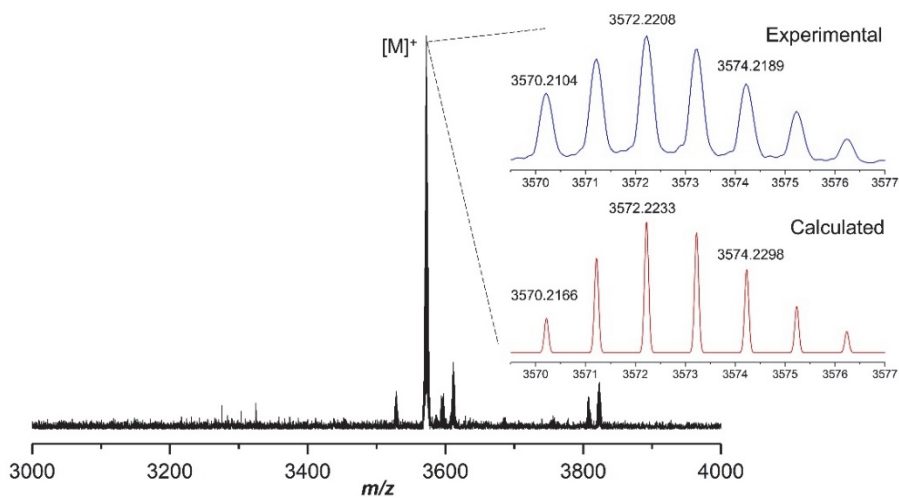


图6 笼状分子TPE-Cage的MALDI-TOF-MS图谱

δ 7.54–6.57范围内的六组信号峰(标注为a–f, i, j)分别对应于TPE-Cage中的苯环结构; δ 5.36和4.49分别为胆甾醇上两个亚甲基(标注为l, m); δ 5.20处单峰(标注为k)为与碳酸酯相邻的亚甲基; δ 4.19处单峰(标注为h)为前驱体分子S2与四苯乙烯相连后形成的亚甲基; δ 4.01附近的包峰(标注为g)为活泼氢二级胺的特征峰形。结合碳谱和MALDI-TOF-MS数据, 证明TPE-Cage的结构正确。完整的结构数据归属如下: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 (s, 12H), 7.20 (t, $J = 8.0$ Hz, 8H), 6.99 (m, 24H), 6.87 (m, 16H), 6.76 (s, 8H), 6.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 5.36 (s, 4H), 5.20 (s, 8H), 4.49 (m, 4H), 4.19 (m, 16H), 4.01 (s, 6H), 2.39–0.67 (m, 172H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 154.65, 148.57, 142.68, 142.40, 141.70, 140.39, 139.49, 137.60, 136.32, 131.64, 129.77, 127.06, 126.10, 125.95, 123.07, 116.75, 112.44, 112.00, 100.13, 78.24, 69.50, 56.83, 56.30, 48.30, 42.46, 39.87, 39.67, 38.18, 37.00, 36.67, 36.34, 35.95, 32.05, 31.98, 28.38, 28.17, 27.85, 24.43, 24.00, 22.97, 22.72, 21.19, 19.41, 18.87, 14.35, 12.01。 MALDI-TOF: Calcd for $\text{C}_{248}\text{H}_{288}\text{N}_8\text{O}_{12}$ $[\text{M}]^+$ 3572.2233; Found, 3572.2208。

2.4 笼状分子TPE-Cage的紫外-可见吸收光谱

分别配制浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 的TPE-CHO和TPE-Cage的四氢呋喃溶液, 测试它们的紫外-可见吸收光谱。如图7所示, TPE-CHO的溶液在234 nm和263 nm处的吸收峰对应苯环结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 310 nm处吸收峰对应醛基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 而TPE-Cage结构中苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰出现在249 nm, 二级胺产生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁出现在322 nm。此外可以观察到, 365 nm紫外灯下TPE-Cage溶液呈现明亮的绿色荧光, 而TPE-CHO溶液无荧光。上述现象表明, 分散的TPE-CHO在动态组装形成笼状分子过程中, 苯环间的分子内旋转被刚硬的三维骨架所限制, 从而产生了聚集诱导发光。

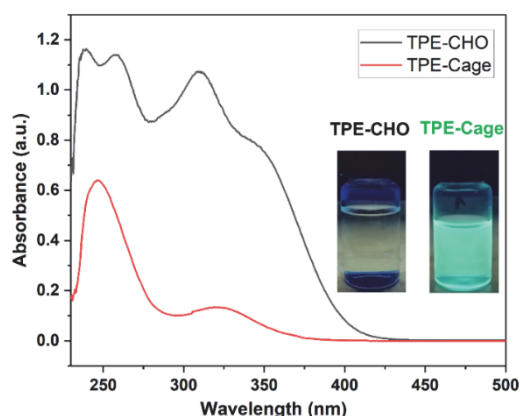


图7 TPE-CHO和TPE-Cage四氢呋喃溶液的紫外-可见吸收光谱

2.5 笼状分子TPE-Cage的AIE特性

如图8a所示, TPE-CHO具有典型的AIE性质, 在365 nm紫外灯下, 固体发出强烈的青绿色荧光。当TPE-CHO集成在TPE-Cage上之后, TPE-Cage固体则发出强烈的青蓝色荧光。

采用荧光光谱仪对TPE-Cage溶液($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)的荧光性质进行表征, 如图8b所示。根据TPE-Cage溶液的紫外光谱中322 nm处的吸收峰, 选取320 nm作为荧光光谱的激发波长。TPE-Cage的溶液在450 nm处出现了显著的荧光发射峰, 而对照品TPE-CHO未观察到荧光信号, 上述测试结果与样品在紫外灯下观察到的荧光现象相吻合。

基于笼状分子TPE-Cage在THF中的荧光现象, 继续研究TPE-Cage在良溶剂THF与不良溶剂 H_2O 混合体系中的聚集诱导发光现象(即AIE效应)。在固定TPE-Cage浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 条件下, 从0%至90%不断增大四氢呋喃溶剂中水的比例。采用荧光光谱测试和紫外灯下观察两者方法研究TPE-Cage溶液的荧光变化。如图8c所示, 随着水比例增大, 溶液的荧光现象逐步增强; 当水含量从20%

增加至40%时, 荧光发射强度显著增强, 随后增强幅度减缓。以水含量0%时的480 nm处荧光强度为基准, 依次读取其余样品在该波长处的荧光强度, 以两者的比值为纵坐标, 混合溶剂中水含量为横坐标作图, 得到荧光强度变化的趋势图(图8c中插图)。

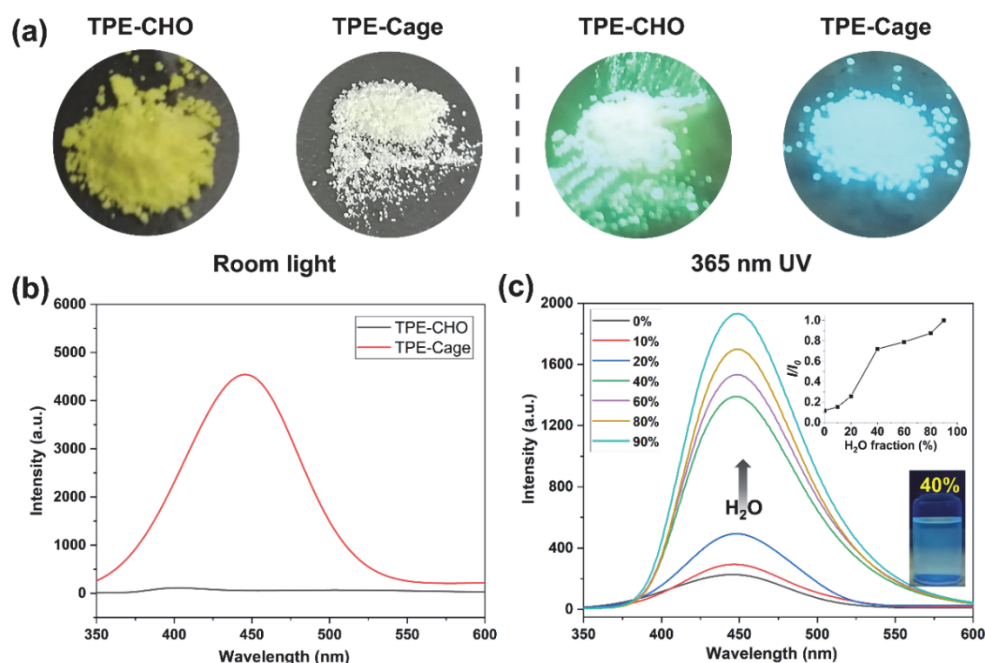


图8 TPE-CHO和TPE-Cage在固态下的荧光图片(a)和在四氢呋喃溶液中的荧光发射光谱(b);
(c) TPE-Cage在水含量逐渐增加的四氢呋喃混合溶剂中的荧光光谱

紫外灯下观察发现, 当水含量从20%提高至40%时, 溶液荧光颜色从绿色转变为明亮的蓝色, 随着水含量继续增加, 蓝色荧光逐渐变强, 与荧光光谱强度变化趋势相吻合, 如图9所示。上述实验结果表明, 笼状分子TPE-Cage在不良溶剂中具有典型的聚集荧光增强性质。结合溶液态和固态的荧光测试结果表明, 将典型的AIE分子集成在具有精确结构的三维笼状分子上, 不仅可以显著增强其溶液态下的荧光强度, 还可以有效调控固态下的荧光发射波长。结合笼状分子TPE-Cage特有的内部空腔, 其发光性质有望通过主-客体识别过程来进一步调控, 从而在检测和传感材料中具有潜在的应用前景。

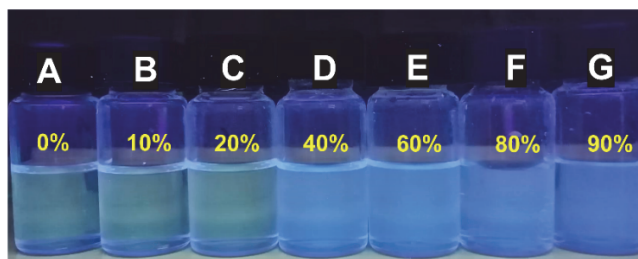


图9 365 nm紫外光下TPE-Cage在水含量逐渐增加的四氢呋喃混合溶剂中的照片

3 教学实施

该实验设计融合了有机化学和仪器分析两门核心课程知识, 可以加深学生对理论的理解、掌握和实际运用。建议将其纳入本科生化学综合实验教学内容, 设置20学时。实验进程及时分配可参

照表1安排。

表1 实验进程安排表

教学阶段	教学内容	学时分配
课前预习	文献查阅、熟悉实验方案和相关仪器的使用原理及方法	—
课中实验	前驱体分子S1的合成、提纯、核磁表征	4
	前驱体分子S2的合成、提纯、核磁表征	6
	笼状分子TPE-Cage的合成、提纯、核磁表征	6
	笼状分子TPE-Cage的紫外-可见光谱测试、荧光光谱测试	4
课后总结	数据处理分析, 完成实验报告	—

3.1 课前预习

教师提供完整的实验计划书, 包括实验目的、原理、内容和安全注意事项, 学生据此开展文献调研。此外, 教师要求学生回顾实验所涉及的有机合成操作步骤规范, 包括电子天平称量、反应加料、移液枪使用规范、TLC法监测反应、产物萃取、层析柱提纯、旋转蒸发器; 以及大型测试仪器的原理及操作注意事项, 包括核磁共振波谱仪、紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪。最终由每组学生提供一份完整的预习报告。

3.2 课中实验

该实验教学按照4人一组进行, 每组同学合作完成目标分子TPE-Cage的合成实验及其溶液态和固态下AIE性质的测试表征。整个实验分两天完成, 具体安排如下: 第一天上午教师首先讲解实验原理及内容、反应设备搭建、以及后处理方法, 学生开展实验完成前驱体分子S1的合成、提纯及核磁测试; 下午, 学生完成前驱体分子S2的合成、提纯及核磁测试。第二天上午学生完成笼状分子TPE-Cage的合成、提纯及核磁测试; 下午对TPE-Cage溶液进行反应紫外和荧光的性质测试。每部分课中实验结束后, 小组同学需要根据实验结果进行讨论, 对影响实验结果(合成部分重点关注产物纯度与产率、性质测试部分重点关注溶液浓度的准确性)的因素进行分析, 完成实验数据的初步整理。此外, 考虑到合成步骤中反应时间需要2-3 h, 教师可以安排学生进行如下操作以充分利用教学时间: (1) 薄层色谱点板监测反应进程, 并尝试不同比例展开剂下的薄层色谱结果, 分析记录实验结果; (2) 准备器材并搭建下一步处理装置, 包括萃取、干燥、旋蒸、配制展开剂、湿法装柱; (3) 准备紫外、荧光测试所需的溶剂和玻璃器皿, 计算溶液配制所需样品量等。

3.3 课后总结

实验结束后, 要求学生及时汇总实验数据, 使用Chemdraw、Origin、Mestrenova等专业软件进行数据处理和作图。结合客观详实的实验记录, 对实验结果和现象进行分析与讨论, 对异常或不理想实验结果进行复盘与反思, 完成实验报告的撰写。该实验课程的考核, 教师可从预习报告质量、课中实验完成度(包括操作规范、产率及纯度、配样精确度、异常结果处置方式等), 以及实验报告的规范性和完整性三个方面进行成绩评定。

4 结语

本文报道的化学综合实验融合了聚集诱导发光、动态共价化学与笼状分子多个前沿研究热点。从经典的四苯基乙烯分子出发, 设计并合成了一种聚集诱导发光型(AIE)有机笼状分子, 完成了其结构确认及AIE性质表征。实验内容涉及了丰富的有机化学实验基础操作, 包括称量、投料、薄层色谱监测、萃取、柱层析提纯、旋蒸浓缩、真空干燥、溶液定量配制等; 囊括了多种大型分析测试仪器的操作, 包括核磁共振波谱仪、紫外-可见光谱仪、荧光光谱仪; 关联了Chemdraw、Origin、Mestrenova

等专业软件的使用。本实验适用于化学专业高年级本科生的综合类实践实验课程，可以拓展学生的知识视野、锻炼基本实验技能、提升综合科研素养与创新能力。

参 考 文 献

- [1] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; *et al. Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [2] 张双, 秦安军, 孙景志, 唐本忠. 化学进展, **2011**, 23 (4), 623.
- [3] 赵跃智, 蔡敏敏, 钱妍, 解令海, 黄维. 化学进展, **2013**, 25 (2-3), 296.
- [4] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (21), 11718.
- [5] 李悦, 阮文娟. 大学化学, **2021**, 36 (8), 2011027.
- [6] Tozawa, T.; Jones, J. T. A.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; *et al. Nat. Mater.* **2009**, 8, 973.
- [7] Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5042.
- [8] Yang, X.; Ullah, Z.; Stoddart, J. F.; Yavuz, C. T. *Chem. Rev.* **2023**, 123 (8), 4602.
- [9] Evans, J. D.; Sumbly, C. J.; Doonan, C. J. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 582.
- [10] Hu, D.; Zhang, J.; Liu, M. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11333.
- [11] Qu, H.; Wang, Y.; Li, Z.; Wang, X.; Fang, H.; Tian, Z.; Cao, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (50), 18142.
- [12] Drożdż, W.; Bouillon, C.; Kotras, C.; Richeter, S.; Barboiu, M.; Clément, S.; Stefankiewicz, A. R.; Ulrich, S. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 18010.