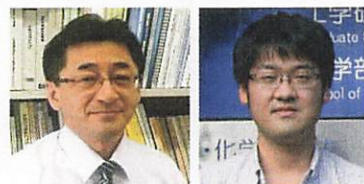


ヨウ素の重原子効果と結晶相複合相互作用を利用した室温燐光結晶の創成

大阪府立大学大学院工学研究科
池田 浩*、松井康哲



1. はじめに

ヨウ素学会のホームページには、「ヨウ素とは」という項目があり、ヨウ素の基礎から最近の応用例がわかりやすく紹介されている。ヨウ素化学者にとっては、まさにバイブルのような存在である。光化学にも携わる筆者らから見て、このページにぜひ加えて頂きたい項目が一つある。それは、「光化学におけるヨウ素原子の重原子効果」で、これをうまく利用すれば光化学励起状態の制御ができる。さらに他のヨウ素の特徴と組み合わせれば、例えば室温燐光結晶の創成が期待できる。

まず、光化学の基本である Jablonski 図 (図 1) を見てみよう。ここで、 S_0 、 S_1 、 T_1 はそれぞれ基底一重項状態、最低励起一重項状態、最低励起三重項状態である。

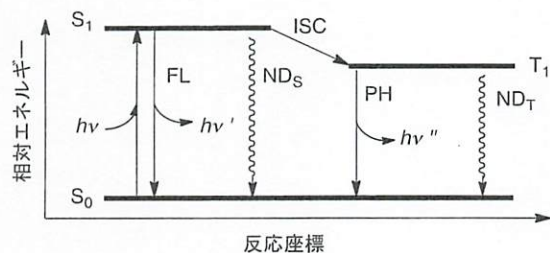


図 1. 蛍光 (FL) および燐光 (PH) 発光に対する Jablonski 図。

溶液中で強い蛍光 (FL) 発光を実現するには

- $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の輻射失活、即ち FL の促進
- $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の無輻射失活 (ND_S) の抑制
- $S_1 \rightarrow T_1$ 遷移の項間交差 (ISC) の抑制

の 3 項目が必要である。一方、強い燐光 (PH) 発光を実現するには、

- FL の抑制
- ND_S の抑制
- ISC の促進
- $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移の輻射失活、即ち PH の促進
- $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移の無輻射失活 (ND_T) の抑制

が必要で、これら 5 項目の同時達成は容易ではない。特に問題なのは、スピン禁制のために他の過程よりも最低でも 2 桁ほど小さい速度定数を持つ ISC を、促進しなければならないことである。しかし、重原子がもたらすスピン軌道相互作用 (SOC) を用いれば、それらの遅い過程を容易に促進することができる。ISC の速度定数を k_{ISC} 、 S_1 と T_1 の波動関数を Ψ_S と Ψ_T 、SOC の程度を示すハミルトニアンを H_{SOC} 、 S_1 と T_1 のエネルギー差を ΔE_{ST} とおくと、 k_{ISC} は (1) 式で表される。

$$k_{ISC} \propto \langle \Psi_S | H_{SOC} | \Psi_T \rangle / \Delta E_{ST} \quad (1)$$

H_{SOC} は原子番号の 4 乗に比例するため、燐光材料にはしばしば重金属や貴金属などの高周期元素も導入される。これが「重原子効果」であり、光化学では古くからヨウ素の重原子効果の研究がある。即ち、光化学ではヨウ素といえば、まずは重原子効果を考える。

次に、発光性固体・結晶の創成について簡単に触れよう。この研究も今に始まったものではないが、特に最近では熱活性化遅延蛍光や一重項分裂、三重項—三重項消滅などの基礎的な光学現象の再注目や、有機発光ダイオードなどの応用の発展の影響もあり、溶液ではなく、固体、結晶、薄膜などの凝縮系における発光現象が世界的な注目を浴びている¹⁾。日本でも科学研究費・新学術領域研究「ソフトクリスタル」では、発光性の固体・結晶などの学理と機能の解明が重要な課題となっている²⁾。

強い発光を得るための条件は凝縮系においても基本的には溶液系と同じであるが、凝縮系特有の新たな戦略としては、

- 1) 再吸収の影響を減らすために、Stokes シフトを大きくする置換基、即ち、励起状態における分子・電子構造の大きな変化を誘起する置換基、構造を導入する。

2) 分子間相互作用による ND を抑制するために、分子に嵩高い置換基を導入する。

などの方法が従来用いられてきた。しかし、最近では、ND_s や ND_T の抑制、刺激応答などの様々な光化学的特性³⁾を結晶中で引き出すには、むしろ分子間相互作用の利用が重要であると考えられており、我々もそれを支持する研究成果を得ている。

そこで次の第2節では我々の研究成果として、ヨウ素の重原子効果と、ハロゲン結合を含む結晶相複合相互作用を利用したメタルフリー室温燐光結晶の創成について紹介する。さらに第3節では、ヨウ素原子を用いたPH発光の近年の研究動向について簡単に紹介する。

2. ヨウ素の重原子効果と結晶相複合相互作用を利用した室温燐光結晶の創成

本節では、著者らが扱うジアロイルメタナートボロンジフロリド錯体 (**1BF₂**, 図2) の発光について述べる。

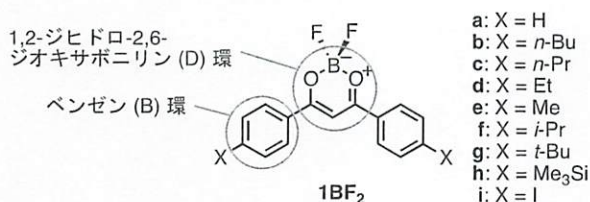


図2. 有機ボロン錯体**1BF₂**の化学構造式。

高い発光性を示す有機物の基本骨格が既に数多く報告されているが、**1BF₂**はその代表例の一つである。母体 **1aBF₂** の合成と FL 特性は、Morgan らによって1924年には既に報告されたが⁴⁾、当時はあまり注目されることは無かった。錯体 **1BF₂** に対する近年の高い注目は、Karasev, Mirochnik らによる功績に起因し⁵⁾、それ以後は、溶液のみならず結晶や薄膜などの固体状態においても、FL 特性に関する様々な研究が行われてきた⁶⁾。その要因としては、**1BF₂** が一般性と多様性を併せもつことが挙げられる。ここで一般性とは、合成が比較的容易で、関連体の誘導法が確立されていることである。また多様性とは、1,2-ジヒドロ-2,6-ジオキサボニン (D) 環の3,5位に2つのベンゼン (B) 環が (縮環ではなく) 置換する特徴的な分子骨格であることに起因し、3つの発色団を結ぶσ結合が自由に回転できることや、結晶中での分子が様々に積層可能であることをさす。これらの特徴が、単純な骨格であ

りながら、我々を含む多くの化学者を魅了してきた。

以下では我々の最近の成果として **1BF₂** の各誘導体の結晶の「励起マルチマー」の発生^{7,8)}、ヨード基を導入した誘導体 **1iBF₂** による室温燐光^{9,10)}、について簡単に紹介する¹¹⁾。

2.1 室温燐光結晶: 「励起マルチマー」による結晶の発光制御

溶液中で **1BF₂** の発光色を制御するには、置換基の電子供与性を変化させるのが最も簡便な方法である。D 環は電子不足であるので、電子供与基を B 環に置換して電荷移動性をもたせれば、燐光極大波長 $\lambda_{FL,max}$ は容易に長波長側に現れる。例えば、母体 **1aBF₂** の $\lambda_{FL,max}$ は 398 nm であるが、メトキシ基を導入すると、440 nm に現れる⁵⁾。しかし、強い電荷移動性をもたせることは、固体状態の燐光量子収率 ϕ_{FL} を低下させるなどの問題もある。我々は、**1aBF₂** に嵩高さの異なる種々の置換基を導入することで結晶構造を制御し、さらに発光波長を制御できることを見出した。そして、結晶中で3分子以上の関与を想定せざるを得ないことから、新たな発光ドメインとして「励起マルチマー」を提案するに至った^{7,8)}。

実際に、電子供与性がほぼ同じで嵩高さが異なる種々のアルキル (あるいはシリル) 置換基を導入した **1b-hBF₂** (図2) を合成した。ジクロロメタン中における $\lambda_{FL,max}$ は 409~414 nm でほとんど同じとなり、燐光寿命 τ_{FL} も 1.3~1.5 ns で大きく変わらない。一方、これらの結晶の $\lambda_{FL,max}$ は 450~520 nm と、分子構造に依存して互いに大きく異なる (図3)。我々は、FL スペクトル、 τ_{FL} 、X線結晶構造解析の結果から、**1b-hBF₂** の FL 発光を大きく次の3つに分類した。

- 1) *n*-Bu 基、*n*-Pr 基をそれぞれ置換した **1b,cBF₂** は、結晶中において隣接分子と π 共役系の重なりを示さない (No Overlap) ため、顕著な分子間相互作用はない。実際に、1.8 ns 程度の τ_{FL} は励起モノマーのそれ (1.5 ns) とほぼ同じであるので、これを励起モノマーに帰属した。
- 2) Et 基、Me 基、*i*-Pr 基をそれぞれ置換した **1d,e,fBF₂** は、隣接分子と B 環同士が重なっており (*B-on-B* Overlap)、 $\lambda_{FL,max}$ は著しく長波長側に観測された。 τ_{FL} は溶液中の励起モノマーのそれとほぼ同じであることを踏まえ、*B-on-B* Overlap 型積層による「励起マルチマー」を提唱し、これに帰属した。

3) *t*-Bu 基、Me₃Si 基をそれぞれ置換した **1g,hBF₂** は、B 環に隣接分子の D 環が重なっており (*B-on-D* Overlap)、 $\lambda_{FL,max}$ はそれほど長波長側に現れないが、 τ_{FL} が 5.6–6.8 ns 程度と顕著に長い。そこでこの発光を、*B-on-D* Overlap 型積層による「励起マルチマー」を提唱し、これに帰属した。

なお、これらの「励起マルチマー」をエキシマーや会合体の励起状態とは異なるものとした理由は、

- ・エキシマー発光の波長と顕著に異なること
- ・J 会合体や H 会合体に見られる特徴¹²⁾を必ずしも満たさないこと

の 2 点である。

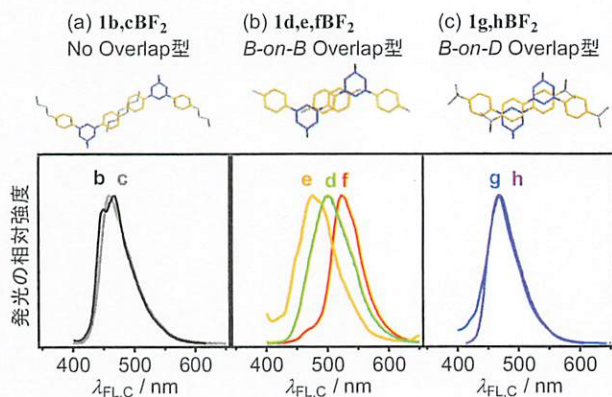


図 3. (a) No Overlap 型の **1b,cBF₂**、(b) *B-on-B* Overlap 型の **1d,e,fBF₂**、および (c) *B-on-D* Overlap 型の **1g,hBF₂** の結晶の FL スペクトル。

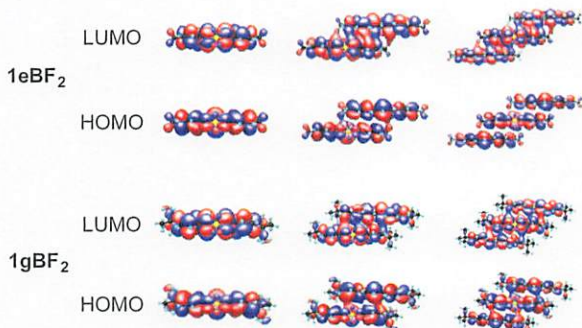


図 4. 錯体 **1eBF₂** および **1gBF₂** のモノマー (左)、ダイマー (中央)、およびトリマー (右) の HOMO と LUMO の分布。

発光種の帰属に関してさらなる知見を得るべく、我々は結晶構造から取り出した分子構造を用いて (時間依存) 密度汎関数理論 ((TD-)DFT) 計算を行い、HOMO と LUMO を評価した (図 4)。*B-on-B* Overlap 型となる **1eBF₂** と *B-on-D* Overlap 型となる **1gBF₂** を例に挙げると、実際に強い分子間相互作用がはたらき、「軌道の融合」が起こることがわかった。長波長発光

を示す **1eBF₂** では、LUMO の融合における安定化が顕著であるが、HOMO はそうでないことから、 $\lambda_{FL,max}$ がより長波長側に現れることが説明できる。波長が大きく変わらない **1gBF₂** については、HOMO と LUMO のいずれでも融合が起きて安定化が相殺されることで説明できる。詳細は割愛するが、以上の結果から置換基の立体的因子により結晶構造が制御され、さらに結晶構造により電子的因子、即ち分子間相互作用が制御され、最終的に $\lambda_{FL,max}$ が大きく変化することが明らかになった (図 5)。

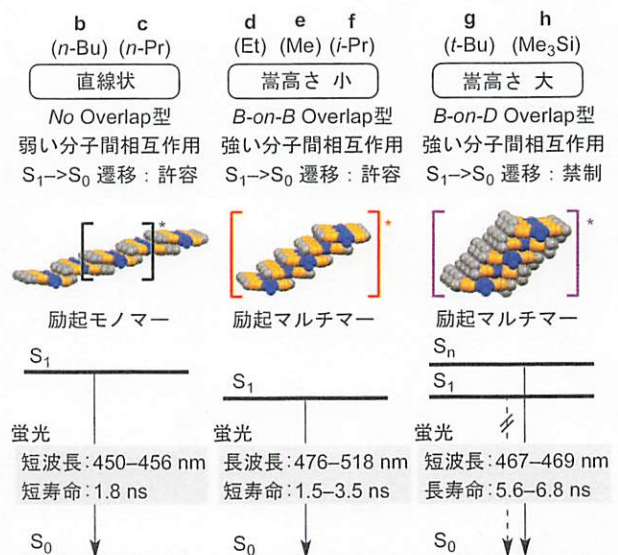


図 5. 置換基の形状に依存する **1BF₂** の発光特性の概要。

2.2 室温燐光結晶: 「励起マルチマー」および重原子効果と結晶相複合相互作用による結晶の発光制御

室温燐光^{13,14)}とは、文字通り室温で燐光 (PH) が観測される現象であり、有機 EL の発光子や蓄光材料などへの応用が期待されている。効率よい室温燐光を実現するためにヨウ素の重原子効果を用いる戦略は、Jablonski 図 (図 1) を用いて、すでに説明したが、有機ボロン錯体 **1BF₂** の場合に絞って、具体的にもう一度説明しよう。前述のように嵩高い *t*-Bu 基をもつ **1gBF₂** の結晶は *B-on-D* Overlap 型の積層構造を有し、その励起状態では「励起マルチマー」を形成して、短波長、長寿命の室温燐光結晶となっている。我々は、ヨード基が *t*-Bu 基と同程度の大きさを有していることに着目し (図 6)、ヨード基をもつ **1iBF₂** の結晶は **1gBF₂** の結晶と同様に *B-on-B* Overlap による積層構造を有し、その励起状態では「励起マルチマー」を形成するも、ヨウ素の重原子効果を含む結晶相複合相互作用

用 (図7) によって、室温燐光結晶となることを期待した。

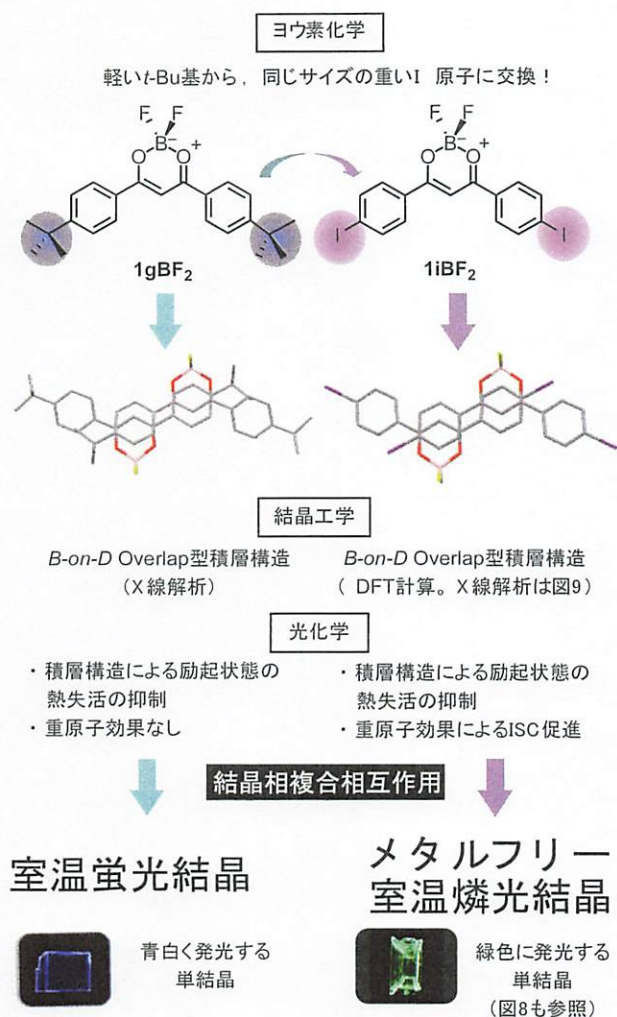


図6. 含ヨウ素有機ボロン錯体 $1iBF_2$ に期待される室温燐光。

結晶相複合相互作用

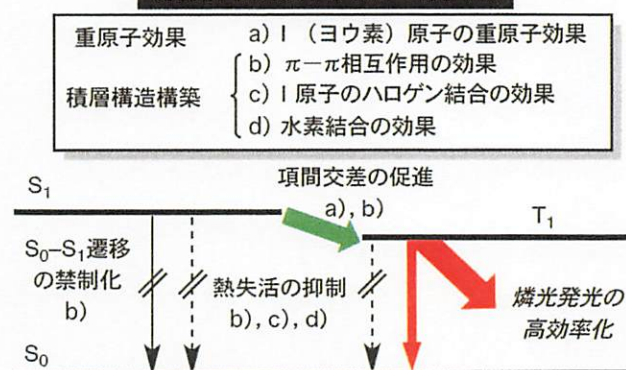


図7. (上) 結晶相複合相互作用。 $1iBF_2$ における具体的な相互作用は図9を参照。(下) 結晶状態における $1iBF_2$ の光励起後の過程。重原子効果と積層構造構築で燐光発光の高効率化が期待できる。

実際にヨード基を導入した誘導体 $1iBF_2$ を合成し、その発光特性を評価した⁹⁾。まず、*n*-BuCl 中、365 nm 光で $1iBF_2$ を励起すると、室温・大気下で 410 nm に FL 発光を示した (図8a、黒色実線)。母体 $1aBF_2$ は非常に強い FL 発光 ($\phi_{FL} \sim 0.9$) を示すが、 $1iBF_2$ の ϕ_{FL} は 0.02 と低く、ヨード基の導入による ISC の促進と PH の促進が強く示唆された。実際、77 K のマトリクス中で $1iBF_2$ は、FL 発光に加え 510 nm に PH 発光を示した (黒色太線)。さらに、室温・大気下で $1iBF_2$ の結晶を 365 nm 光で励起すると、溶液中より長波長シフトした FL 発光とともに、520 nm に PH 発光 (灰色実線)。遅延発光 (灰色点線) でも確認されることから PH 発光であることを確認) を示した。即ち、 $1iBF_2$ の結晶は、室温燐光結晶であることが判明し、その結晶構造に興味を持たれた。

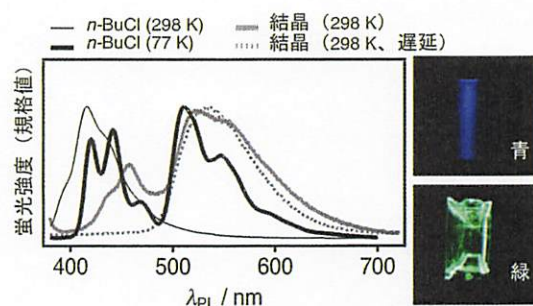


図8. (a) 298 K (黒色実線) および77 K (黒色太線) での脱気*n*-BuCl中、および298 K、空気下での結晶状態 (灰色太線) の $1iBF_2$ の発光スペクトル。298 K、空気下での結晶状態の $1iBF_2$ の遅延発光スペクトル (灰色点線、 $\lambda_{EX} = 365$ nm)。(b) 365 nm光の下で撮影した $1iBF_2$ の脱気*n*-BuCl溶液 (上) と結晶 (下) の写真。

X線解析で明らかになった $1iBF_2$ の結晶構造 (図9) は *t*-Bu 体 $1gBF_2$ のそれに酷似した *B-on-D* Overlap 型積層であり、1分子の $1iBF_2$ (M_0) の周囲には分子 $M_1 \sim M_7$ が2つずつ、計14分子が配列していた。これらの分子間にはたらくエネルギーを算出して相互作用を評価すると、 π - π 相互作用 (M_0 - M_1)、 $H \cdots F$ 水素結合 (M_0 - M_2)、 $I \cdots F$ ハロゲン結合 (M_0 - M_6) などが顕著であった。我々は、これらが複合的にはたらくことで堅固な結晶構造が構築され、これにより熱失活が抑制できるために室温燐光が観測されたものと推定した。また、(TD-)DFT 計算では、(1)式の分母にある ΔE_{ST} が、 $1iBF_2$ の励起モノマーでは 0.17 eV であるが、*B-on-D* Overlap 型積層をとる「励起マルチマー」では 0.08 eV と半減しており、 k_{ISC} が上昇して結晶中での室

室温燐光が発現することを裏付けている。詳細は割愛するが、さらには *B-on-D* Overlap 型積層により $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移が禁制となったことも、室温燐光の重要な要因と考えられる (図 5)。

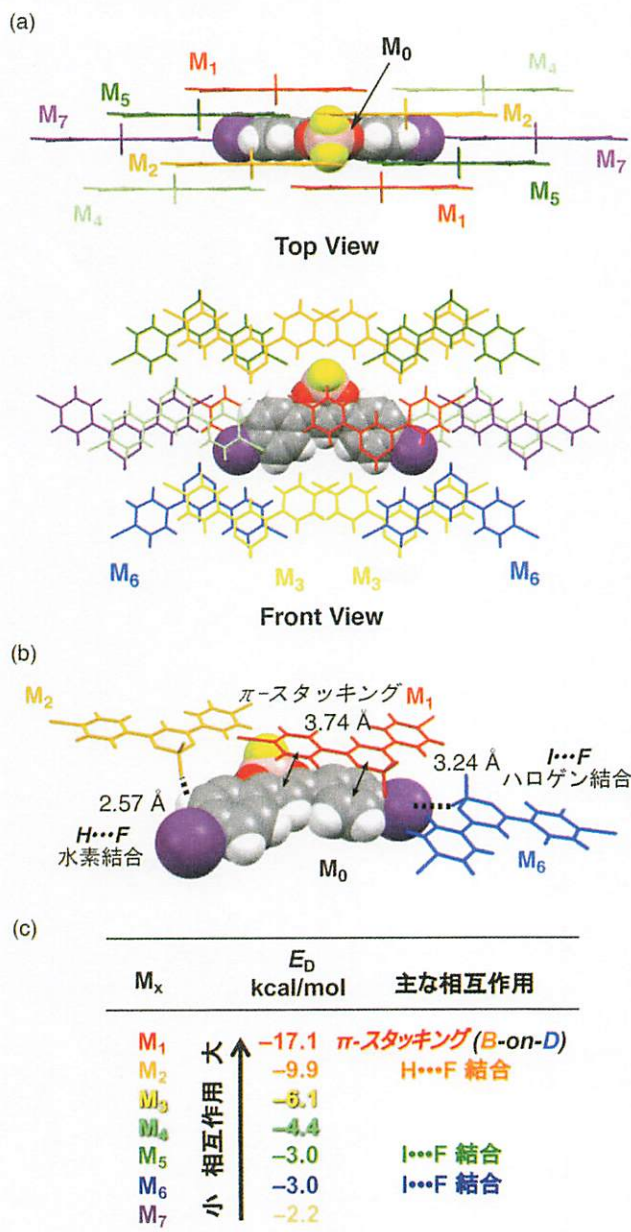


図 9. (a) 中央分子 M_0 に周辺分子 $M_1 \sim M_7$ が隣接する $1jBF_2$ の結晶パッキング構造。Top View では、 M_3 と M_6 はそれぞれ M_2 と M_5 の後ろに隠れている。Front View では、見やすくするために M_3 と M_6 にのみラベルしている。(b) π -スタッキング、 $H \cdots F$ 水素結合、および $I \cdots F$ ハロゲン結合を形成する結晶パッキング構造内の M_0-M_1 、 M_0-M_2 、および M_0-M_6 分子ペア。(c) 理論計算 (B97D 法。ヨウ素原子には DGDZVP、他の原子には 6-311G** の基底関数を使用) により評価した M_0-M_n ($n=1 \sim 7$) にはたらく分子間相互作用エネルギーとその主な帰属。

3. ヨウ素の重原子効果とハロゲン結合を利用した室温燐光結晶の創成の最近の例

本節では、ヨウ素原子を用いた燐光発光の近年の研究動向について、数例を簡単に紹介する。

最初の例は、筆者らと同様にジアロイルメタナートボロンジフロリド錯体を扱った中国の Fu らの研究¹⁵⁾で、ハロゲン結合を有するドーパ有機結晶から簡単に高効率室温燐光を実現する戦略を報告した。有機ボロン錯体のヨードおよびシアノ置換体 ($1jBF_2$, 図 10) を堅固なマトリクス結晶である 4-ヨードベンズニトリル (2) にドーピングすると、効率的な室温燐光が $\lambda_{PL,max} = 522 \text{ nm}$ に観測された ($\phi_{PL} = 0.50$)。ドーパ結晶中では $1jBF_2$ のヨウ素原子と 2 のシアノ基の N 原子の間に $I \cdots N$ ハロゲン結合が形成され、それが $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移 (ND_T , 図 1) を抑制するだけでなく、SOC も促進することがわかった。この結果は、2 などのヨウ化アリアル結晶が ISC を誘起するホストマトリクスとして機能することを示しており、大変興味深い。

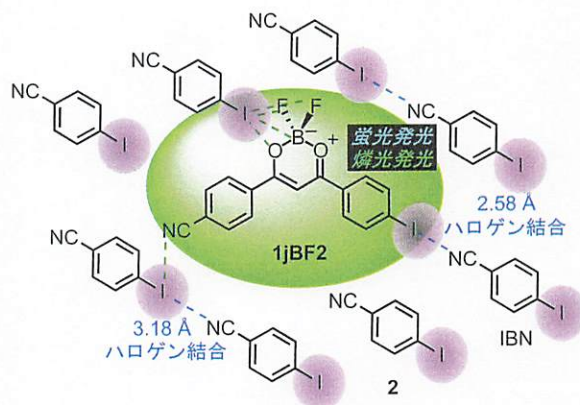


図 10. $I \cdots N$ ハロゲン結合を有する $1jBF_2$ と 2 のドーパ結晶の模式図。

さらに Fu らは¹⁶⁾、有機ボロン錯体 $3a$ ($R = \text{NC}$ 、図 11) あるいは $3b$ ($R = \text{I}$) と 4-ヨードアニリン (4) の混合により、ハロゲン結合型ホスト-ゲストドーパ結晶、 $3a@4$ および $3b@4$ 、を創成し、それらの対照的な HCl 応答性を見出した。それぞれのドーパ結晶においては、異なる型の $I \cdots N$ ハロゲン結合が重要な役割を果たしていると考えられる。特に $3b@4$ で提唱されるように、室温燐光発光の ON-OFF が、 $I \cdots N$ ハロゲン結合の ON-OFF でスイッチングされる原理は、機能性分子設計の観点から注目される。

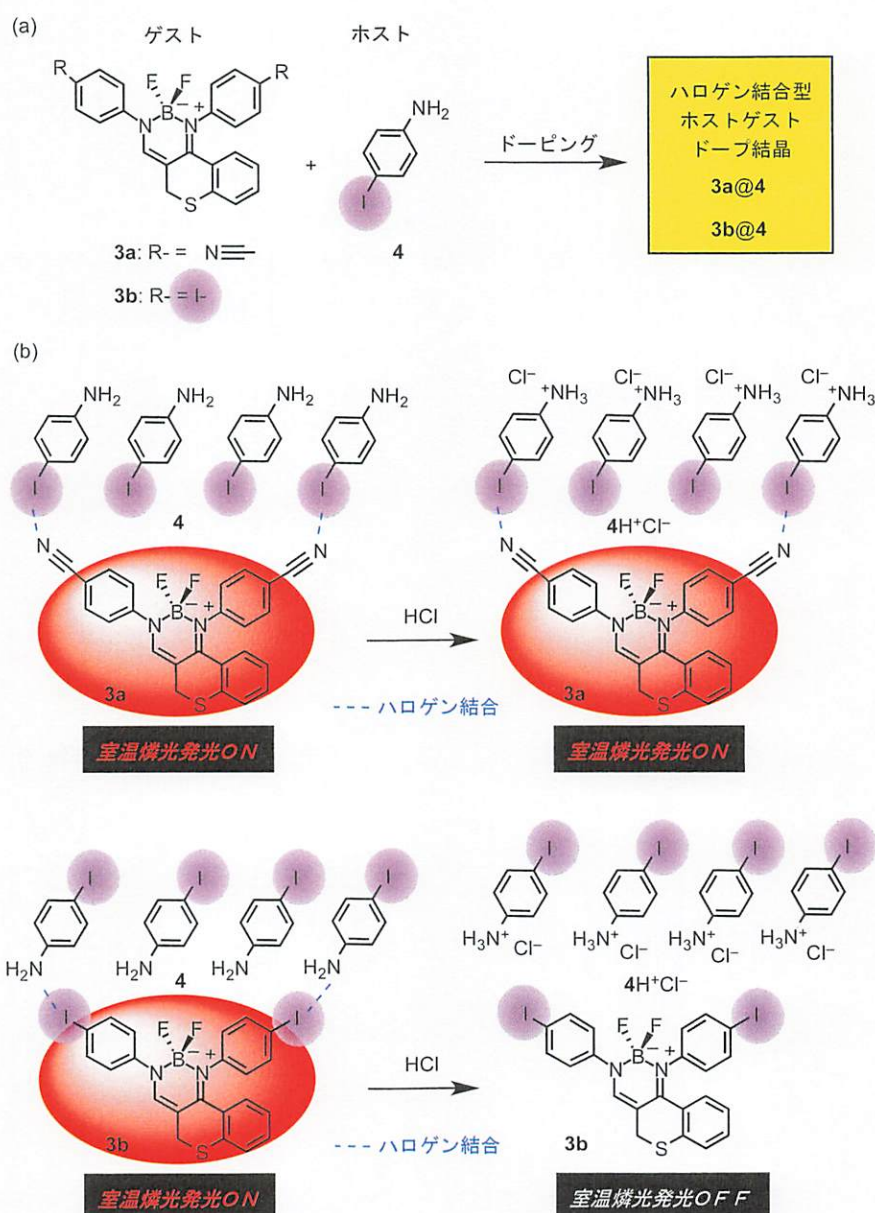


図1 1. (a) ゲスト3aとホスト4の混合によるハロゲン結合型ホストゲストドープ結晶3a@4および3b@4の創成。(b) 3a@4 (上)と3b@4 (下)の異なるHCl応答性に対する推定機構。

次の例は、ハロゲン結合のドナー性とアクセプター性をさらに高めて複合化したホスト結晶を調製し、そこにゲストを包接して発光(燐光および遅延蛍光)性の有機結晶を創成した例である。中国のJinらは^{17a)}、フェナジン(5、図1 2)、1,4-ジヨードテトラフルオロベンゼン(6)、4-フェニルピリジン *N*-オキシド(7)の三成分からなる共結晶が、純粋な有機六角形チャンネルホスト[6・7]およびそこに包接された5からなる発光性結晶5@[6・7]であることを示した。6と7はそれぞれハロゲン結合のドナーとアクセプターとしてはたらし、それらのI⋯Oハロゲン結合とπホール⋯π結合が剛直なホスト骨格を構築しており、そこに出

現した六角形チャンネルに、5がπ-π相互作用で積層している。この共結晶は、紫外線照射で効率よく明るいシアン色発光を示し、ゲストをアクリジン、2,2'-ビピリジルにすれば、それぞれの共結晶からはサファイアブルー、ピンクの発光が得られる。いずれも燐光発光や遅延蛍光を含む発光であり、そこにはヨウ素のハロゲン結合によるNDの抑制、および重原子効果によるISCが重要な役割を果たしていると考えられる。さらにビフェニルやフェニルピリジンなどのC-C結合が回転可能なゲスト分子は、ハロゲン結合ホスト共結晶のケージまたはチャンネル構造の形成を仲介することも示し、特異な発光についても紹介している^{17b)}。

さらにこの他にも Jin らは、1,3,5-トリヨードトリフルオロベンゼンを用いて、ハロゲン結合が誘起する結晶構造と室温燐光について一般性を論じている^{17c,d)}。

ヨウ素置換あるいは非置換の環状トリーミダゾールと **6** がつくる共結晶の発光性における内部および外部重原子効果の寄与については、イタリアの Cariatì らが報告している¹⁸⁾。その他の例としては、Fu らが最近、室温燐光物質と分子間ハロゲン結合および水素結合に関するミニレビュー¹⁹⁾を発表したので、それを参考にされたい。

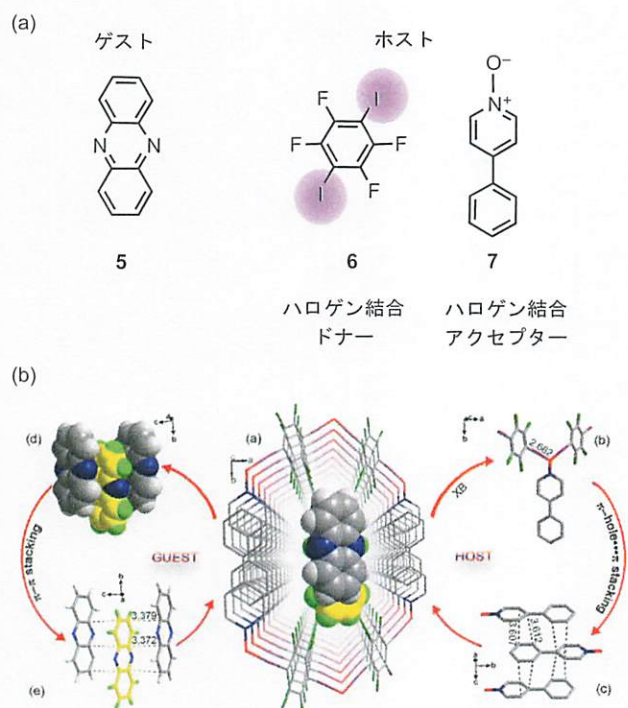


図 1 2. (a) ゲスト **5** とホスト **6** および **7** の化学構造。(b) ハロゲン結合型ホストゲスト共結晶 **5@[6·7]** の創成。[Ref. 17a). アメリカ化学会より許可を得て掲載]

4. おわりに

本論文では、ヨウ素と光化学の関わりについて概説し、次にヨウ素の重原子効果と結晶相複合相互作用を利用したメタルフリー室温燐光結晶 **1iBF₂** の創成について、我々の研究例を紹介した。また、最後にはヨウ素の重原子効果やハロゲン結合を利用した室温燐光結晶の創成の最近の例を幾つか紹介した。

一般に有機物の分子構造から結晶構造を推定することは容易ではないが、系統的な誘導体に限ればある程度の確率で可能であり、今ではさらに結晶の発光波長、発光量子収率、発光寿命も推定できる段階にきている。理論・原理に基づいた緻密な基礎研究と、膨大

なデータを基にする機械学習がさらに発展すれば、ヨウ素を鍵原子とする発光結晶の創成にもより拍車がかかるものと期待される。

謝辞

本論文の執筆にあたり、太田英輔博士 (大阪府立大学)、大垣拓也博士 (同) にご協力を頂いた。この場を借りて感謝する。また、共同研究者、特に酒井敦史博士 (同)、田中未来博士 (同)、吉本裕一修士 (同)、阿利拓夢学士 (同)、都筑誠二 産業技術総合研究所 上級主任研究員に深く感謝する。なお、第 2 節で紹介した研究は文部科学省および日本学術振興会科学研究費補助金 (JP17H06375、JP18H01967、20H02716、20K15264)、ヨウ素学会 2017 年度ヨウ素科学研究助成などの援助により行われたものであり、深く感謝する。

参考文献および注釈

- (a) 光化学〈1〉(基礎化学コース)、丸善出版 (1999). (b) 光化学フロンティア 未来材料を生む有機光化学の基礎 (DOJIN ACADEMIC SERIES)、化学同人 (2018). (c) 構造有機化学: 基礎から物性へのアプローチまで、東京化学同人 (2020).
- Kato, M.; Ito, H.; Hasegawa, M.; Ishii, K. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5105.
- Sagawa, T.; Ito, F.; Sakai, A.; Ogata, Y.; Tanaka, K.; Ikeda, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 420.
- Morgan, G. T.; Tunstall, R. B. *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, *125*, 1963.
- (a) Karasev, V. E.; Korotkikh, O. A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 493. (b) Mirochnik, A. G.; Gukhman, E. V.; Karasev, V. E.; Zhikhareva, P. A. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1024.
- Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.
- Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4380.
- Sakai, A.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18128.
- Sakai, A.; Ohta, E.; Matsui, Y.; Tsuzuki, S.; Ikeda, H. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 4033.
- 松井康哲, 太田英輔, 池田 浩, *光化学, 光化学協会*, **2018**, *49*, 158.

- 11) 本論文は筆者の既報の成果⁷⁻⁹⁾や解説文¹⁰⁾に、新たなデータを加筆したものである。
- 12) Hochstrasser, R. M.; Kasha, M. *Photochem. Photobiol.* **1964**, *3*, 317.
- 13) Hirata, S. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700116.
- 14) Zhang, G.; Chen, J.; Payne, S. J.; Kooi, S. E.; Demas, J. N.; Fraser, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8942.
- 15) Xiao, L.; Wu, Y.; Chen, J.; Yu, Z.; Liu, Y.; Yao, J.; Fu, H. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8652.
- 16) Xiao, L.; Wu, Y.; Yu, Z.; Xu, Z.; Li, J.; Liu, Y.; Yao, J.; Fu, H. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1801.
- 17) (a) Wu, W. X.; Wang, H.; Jin, W. J. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6742. (b) Wu, W. X.; Liu, M.; Wang, H.; Jin, W. J. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 4378. (c) Li, L.; Wu, W. X.; Liu, Z. F.; Jin, W. J. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 10633. (d) Wang, W.; Zhang, Y.; Jin, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *404*, 213107.
- 18) Lucenti, E.; Forni, A.; Botta, C.; Giannini, C.; Malpicci, D.; Marinotto, D.; Previtali, A.; Righetto, S.; Cariati, E. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2452.
- 19) Xiao, L.; Fu, H. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 714.