

A Study on Bismuth-Based Photochromic Inorganic-Organic Hybrid with Photoelectric Switchable Properties

Jiuqiang Pang¹, Yuanxin Dou¹, Chao Wang¹, Rong Li^{1,2*}, Yun Gao^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan, Hubei

²State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou, Fujian

Email: ^{*}rli@hubu.edu.cn, ^{*}gaoyun@hubu.edu.cn

Received: Mar. 3rd, 2020; accepted: Mar. 17th, 2020; published: Mar. 24th, 2020

Abstract

Photoswitchable properties are very important in many photochemical and photophysical applications. In this work, a Bismuth-based photochromic inorganic-organic hybrid was prepared by solvothermal reaction with the mixture of BiCl₃, 4,4'-bipyridine, CH₃OH and concentrated HCl. The photoconduction and photoluminescence switchable properties have been studied. In the photochromic process, the electrical conductivity was dropped from $0.43 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $0.21 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, with the stability of 4 cycles, and the process reached a luminescence contrast up to 8 times.

Keywords

Photochromic, Inorganic-Organic Hybrid, Electrical Conductivity, Photoluminescence

一例铋基光致变色无机 - 有机杂化材料光电开关性能研究

庞久强¹, 窦元鑫¹, 王超¹, 李荣^{1,2*}, 高云^{1*}

¹湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

²结构化学国家重点实验室, 福建 福州

Email: ^{*}rli@hubu.edu.cn, ^{*}gaoyun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2020年3月3日; 录用日期: 2020年3月17日; 发布日期: 2020年3月24日

^{*}通讯作者。

文章引用: 庞久强, 窦元鑫, 王超, 李荣, 高云. 一例铋基光致变色无机 - 有机杂化材料光电开关性能研究[J]. 合成化学研究, 2020, 8(1): 16-24. DOI: 10.12677/ssc.2020.81002

摘要

光开关在很多光化学和光物理应用中起到非常重要的作用。本论文中, 我们通过将 BiCl_3 , 4,4'-联吡啶, 甲醇和浓盐酸混合, 采用溶剂热方法制备了一例铋基光致变色无机-有机杂化材料, 并对其光电导和光致发光调制性能进行了研究。光照前后, 电导率由 $0.43 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 减小到 $0.21 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并且获得了高达4次的循环稳定性, 同时, 光致变色过程实现了高达8倍的发光对比度。

关键词

光致变色, 无机-有机杂化材料, 电导率, 光致发光

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 光致变色材料在可逆光开关[1]、数据存储[2]、光催化[3]、太阳能存储及转换[4]等[5]领域展现出了潜在的应用价值, 光致变色材料的设计和合成越来越受到广大科研工作者的关注和广泛研究。光致变色材料分为无机光致变色材料、有机光致变色材料、无机-有机杂化光致变色材料和生物光致变色材料。无机-有机杂化光致变色材料可集成无机和有机光致变色材料的优点, 规避无机材料的有限种类和有机材料热不稳定、机械强度差及抗氧化能力弱的缺点[6]; 无机-有机杂化光致变色材料可在分子水平上实现设计合成, 无机部分的加入不仅起到保护有机分子的作用[7], 更重要的是可以与有机组分协同起到对材料性能的调制, 如气体吸附[8] [9]、光致发光[10] [11]、导电[12] [13]、磁性[14]、二阶非线性[15]等。电子转移型无机-有机杂化光致变色材料作为无机-有机杂化光致变色材料的一种, 在变色的过程中, 不仅有长寿命的电荷分离态和覆盖可见区域的特征吸收带产生[4], 更重要的是在外界光刺激下, 材料的物理特性(如光、电、磁等)可以在一种物质的两种或多种形态之间实现可逆调节, 而不改变材料本身的组成或结构[16]。因此, 电子转移型无机-有机杂化光致变色材料成为光致变色材料领域研究的热点。

紫精及其衍生物作为一种良好的电子受体, 广泛应用于电化学[17], 发光性能[18], 非线性光学[19], 特别是光致变色[20]。紫精及其衍生物基于: 1) 在刺激响应体系中是典型的生色团如电子转移型光致变色[21]和热致变色化合物[22]; 2) 可通过捕获无机单元中的电子并将其稳定在另一个态来调整载流子[23], 在可逆光开关/传感器研究领域是很好的候选材料。中科院福建物质结构研究所郭国聪研究员 2010 年在 Dalton 上报到了一例紫精类铋基光致变色材料 $(\text{MV})_4\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并且是首例光控可调节光致发光无机-有机杂化材料[6]; 2017 年在 Angew 上报到了首例紫精类铅基光致变色材料 $\{(\text{MV})_2[\text{Pb}_7\text{Br}_{18}]\}_n$, 首次成功地将电子转移型热变色技术应用于半导体电导开关[22]。通过文献调研, 我们发现该课题组在 2007 年 Angew 上报到的一例新颖的紫精类铋基杂化材料 $(\text{MV})\text{Bi}_2\text{Cl}_8$ 与 2010 年 Dalton 上 $(\text{MV})_4\text{Bi}_6\text{Cl}_{26}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 2017 年 Angew 上 $\{(\text{MV})_2[\text{Pb}_7\text{Br}_{18}]\}_n$ 的光致变色材料在结构上有其相似性, 结构决定性能, 相似的结构有可能具有相似的性质。

本论文中, 我们通过沿用 2007 年 Angew 上文章的实验方法将 BiCl_3 , 4,4'-联吡啶, 甲醇和浓盐酸混合, 采用溶剂热方法制备了一例铋基光致变色无机-有机杂化材料。粉末 X-射线衍射测试结果表明, 我

们合成的材料与 2007 年 *Angew* 上的材料相同, 进而对其光电导和光致发光性能进行了研究。研究结果表明, 光照前后, 电导率由 $0.43 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小到 $0.21 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 并且获得了高达 5 次的循环稳定性, 同时, 光致变色过程实现了高达 8 倍的发光对比度。

2. 实验部分

2.1. 实验中所用仪器型号及药品

实验所用仪器及型号如表 1 所示, 实验所用药品及规格如表 2 所示, 所用药品都是从试剂公司购得, 纯度为分析纯, 且未进行二次纯化处理。

Table 1. Instruments and models used in the experiment

表 1. 实验所用仪器及型号

仪器名称	型号	生产厂家
程序鼓风干燥箱	DZF-6009	上海益恒实验仪器有限公司
电子天平	AUY120	日本岛津仪器有限公司
超声波清洗机	KQ-800KED	昆山市超声仪器有限公司
粉末 X-射线衍射仪	D8 Advance	德国布鲁克
UV-vis-NIR	UV-3200	日本岛津仪器有限公司
稳瞬态荧光光谱仪	FlouTime 300	德国 PICOQUANT GMBH
半导体电学测试仪	4200A-csc	泰克科技有限公司
氙灯	XQ-350 W	上海蓝晟电子有限公司

Table 2. Drugs and specifications used in the experiment

表 2. 实验所用药品及规格

原料	化学式	纯度	生产厂家
甲醇	CH ₃ OH	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化铋	BiCl ₃	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
4,4'-联吡啶	4,4'-bipyridine	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
浓盐酸	HCl	36%	上海国药集团化学试剂有限公司

2.2. 样品制备

化合物 1-(MV)Bi₂Cl₈(MV²⁺:N,N'-二甲基-4,4'-联吡啶;甲基紫精)的合成: 分别称量 BiCl₃ (200 mg, 0.64 mmol)和 4,4'-联吡啶(60 mg, 0.38 mmol)放入 25 ml 聚四氟乙烯反应釜内胆中, 然后加入 10 ml 甲醇和 1 ml 浓 HCl (36%~38%), 密封后超声 25 min, 放入到程序控温烘箱中, 以 1.5°C/min 的加热速度升温到 120°C, 并在 120°C 恒温 2 天, 最后以 10°C/h 的速度缓慢冷却至 30°C, 用乙醇洗涤获得黄色柱状晶体 - 化合物 1。

化合物 1a 制备: 化合物 1 (光照前记为 1b)放在氙灯下光照 1 小时后由黄色变为黑色, 即获得化合物 1a。化合物 1a 可以在空气和暗室中稳定存在至少 1 个月以上。化合物 1a 在 130°C 暗室和空气中加热可以完全转变成化合物 1b (黄色)。

2.3. 样品结构表征

通过粉末 X-射线衍射仪(D8-Advance, X 射线源 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15418$ nm, 40 KV, 40 mA)对样品的物相结构进行表征, 扫描范围: $5^\circ \sim 55^\circ$, 扫描步长 0.02° , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 模拟的粉末 XRD 谱图是使用单晶 XRD 数据通过 Mercury 软件拟合得到(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury>); 使用分光光度计(日本 SHIMADZU UV-3600)测试样品的紫外 - 可见漫反射吸收光谱(以 BaSO_4 作为背底, 积分球波长范围: 400~800 nm)。

2.4. 导电性能及光致发光性能测试

导电性能测试采用 Keithley-4200 半导体测试仪, 通过镀金电极并通过金线连接的方式, 使用两探针法, 在 300K 温度的空气中对同一个单晶样品进行变色之前和变色之后的测量。单晶样品尺寸($0.02 \times 0.02 \times 0.2 \text{ cm}^3$)。

光致发光性能测试是采用德国 PICOQUANT GMBH FlouTime 300, 选用 300 W 的氙灯, 以 360 nm 作为激发波长, 原位光照, 测试范围为 400~800 nm。

3. 实验结果及讨论

3.1. 晶体结构描述

根据 2007 年 Angew 文章上单晶结构数据表明, 光照前后化合物 **1** 拥有相同的晶体结构。化合物 **1** 为 3D 无机 - 有机杂化框架结构, 结构中包含无限多个无机阴离子 $(\text{Bi}_2\text{Cl}_8)_\infty$ 双链, 和 MV^{2+} 有机阳离子。金属 Bi 原子与其周围 6 个 Cl 原子配位, 形成稍微扭曲的八面体配位环境。相邻的两个 BiCl_6 八面体通过共用一个 Cl 原子作为顶点无限延伸形成一条链, 相邻的两条链之间通过共用两个 Cl 原子形成沿 c 方向延伸的双链结构(如图 1(a)), 相邻链之间通过 $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 相互作用形成一个 3D 无机框架, MV^{2+} 有机阳离子填充在无机框架孔隙中(如图 1(b))。最短的 $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 键长是 3.441 \AA , 长于 $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 范德华力半径之和, 说明无机和有机部分之间不存在明显的氢键相互作用, 层间相邻的两个 MV^{2+} 阳离子之间中心距离为 5.536 \AA , 远大通常存在于重叠的芳香环平面间的 π - π 相互作用的距离($3.3\sim 3.8 \text{ \AA}$) [24]。

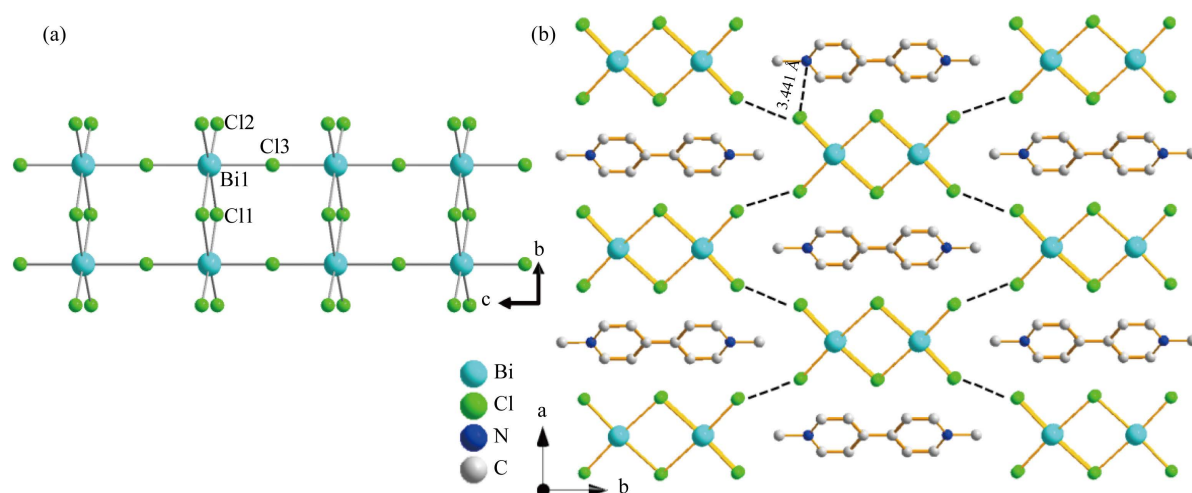


Figure 1. (a) The double-chain of inorganic skeleton for compound **1**; (b) The 3D framework of compound **1** viewing from ab plane

图 1. (a) 化合物 **1** 的双链无机骨架结构; (b) 化合物 **1** 沿 ab 平面的三维框架结构图

3.2. 粉末 XRD 分析

实验结束后, 避光收集得到的黄色晶体进行乙醇洗涤干燥、研磨后测试化合物 **1** 光照前后粉末 XRD, 将得到的粉末 XRD 谱图与单晶模拟的 XRD 数据进行对比(如图 2 所示)。结果表明光照前后实验的粉末 XRD 谱图与理论模拟的谱图吻合的非常好, 说明我们制备的样品与文章报道的相一致, 且制备得到的晶体为纯相; 光照前后实验的粉末 XRD 谱图一致, 说明光照前后化合物 **1** 的晶体结构并没有发生改变。

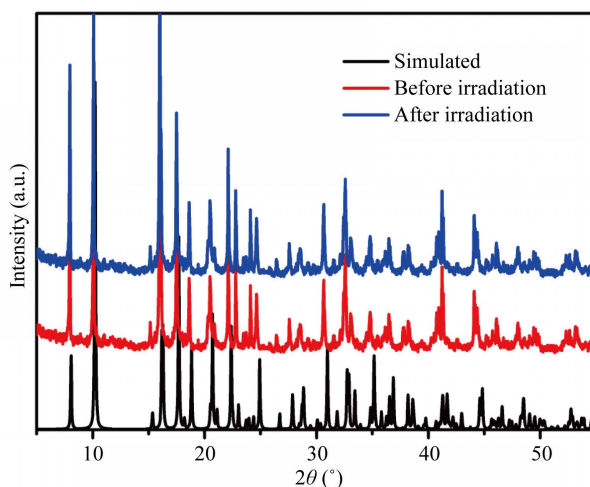


Figure 2. Comparison of experimental PXRD patterns for compound **1** to its simulated one data under irradiation

图 2. 化合物 **1** 光照前后的 XRD 谱图与理论模拟谱图

3.3. 紫外 - 可见漫反射吸收(UV-vis)分析

如图 3 所示, 我们采用 350 W 高压氙灯作为光源对化合物 **1** 进行光照, 进而测试其在不同光照时间下的 UV-vis 谱图。实验结果表明, 化合物 **1** 光照后在 450 nm 左右以及 500~800 nm 之间产生新的吸收峰, 随着光照时间的增加, 化合物 **1** 的颜色逐渐加深, 在 UV-vis 图中可见其新产生的吸收峰的强度在逐渐增加, 光照 90 min 后化合物 **1** 的 UV-vis 吸收达到饱和, 说明化合物 **1** 光照 90 min 后已完全变色。根据文献调研我们发现, 450 nm 左右以及 500~800 nm 之间有很宽的吸收峰为 $[MV]^+$ 紫精单自由基的吸收峰, 也由此说明, 化合物 **1** 的变色源自 MV^{2+} 有机阳离子在光照下转变为 $[MV]^+$ 紫精单自由基。与此同时, 我们在研究化合物 **1a** 褪色的过程也进行了详细的研究(图 4)。1) 当 **1a** 置于暗室烘箱, 褪色温度达到 130°C, 褪色 1 天可以完全转化为 **1b**, 但如果烘箱没有避光, 即使在 130°C 加热 1 天以上也不能够完全褪色; 2) 在氮气氛围下, 避光, 130°C 加热, **1a** 无法转化为 **1b**; 3) 将 **1a** 置于暗室空气中, 可以放置至少一个月时间不褪色, 褪色缓慢, **1a** 由此说明, 化合物 **1** 变色的必要因素为光, 褪色必须有氧气的参与, 另外褪色时间之长, 说明化合物 **1** 在变色后可以获得超长的电荷分离态。

3.4. 导电性能研究

如图 5 所示, 室温 300 K 下化合物 **1** 光照前后的 I-V 曲线, 由图可见, 对称的线性伏安曲线表明化合物 **1** 与金浆之间形成的是欧姆接触, 进而说明化合物 **1** 的电导率源自材料的本征载流子, 而非电接触注入载流子[22]。光照前后, 化合物 **1** 的电导率由 $0.43 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减少到 $0.21 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。化合物 **1** 导电性循环性能测试表明化合物 **1** 的电导率在 **1a** 和 **1b** 之间可逆切换可高达 4 次(如图 6), 表现出较好的循环稳定性。光照后化合物 **1** 的电导率的降低原因有可能是由于化合物 **1** 的电导率主要源于无机骨架部

分, MV^{2+} 有机阳离子的局域电子很难对电子的传输起到积极的作用, 层与层之间堆叠的 MV^{2+} 有机阳离子之间中心距离为 5.536 \AA , 远大通常存在于重叠的芳香环平面间的 π - π 相互作用的距离($3.3\sim 3.8 \text{ \AA}$), 也

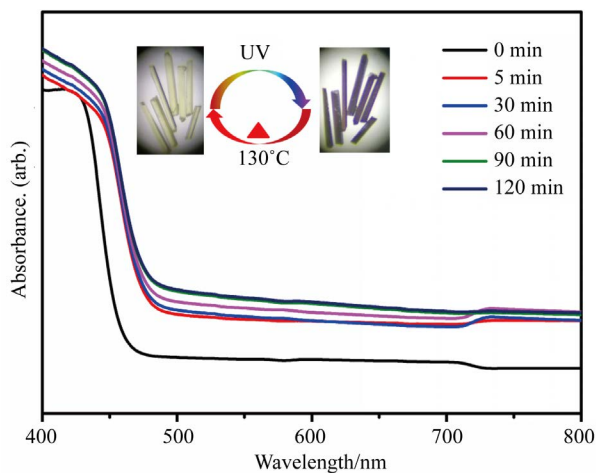


Figure 3. The UV-vis spectra for compound **1** altering with the light radiation

图 3. 化合物 **1** 随光照时间变化的紫外 - 可见吸收光谱图

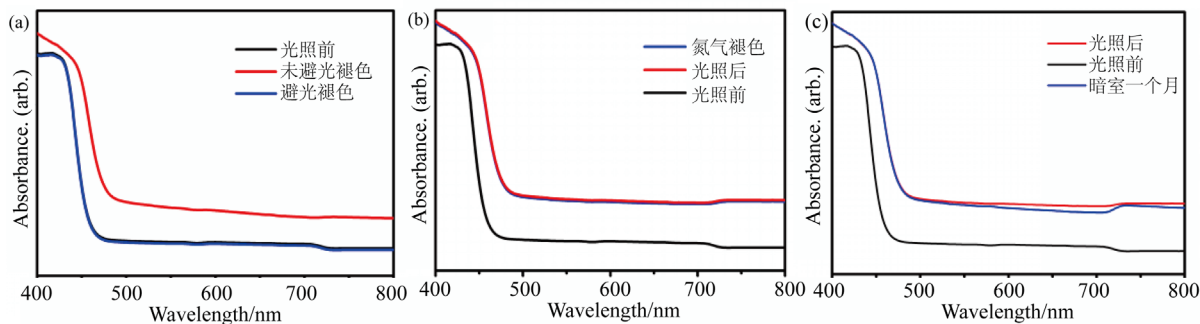


Figure 4. The UV-vis spectra for compound **1** under different atmosphere

图 4. 化合物 **1** 随在不同氛围下的紫外 - 可见吸收光谱图

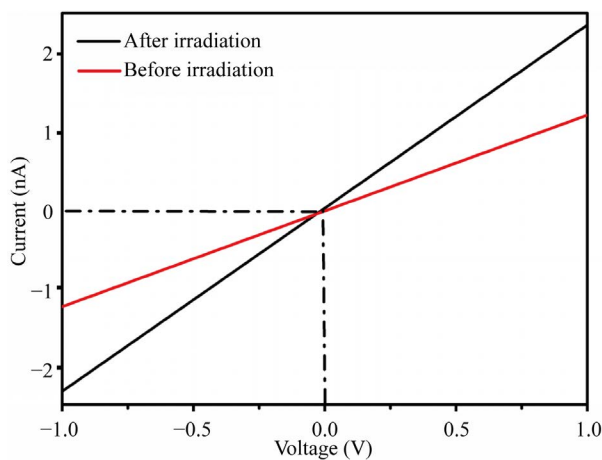


Figure 5. The I-V plots for the single crystal sample of compound **1** under irradiation at 300 K

图 5. 化合物 **1** 的单晶在室温下光照前后的 I-V 曲线

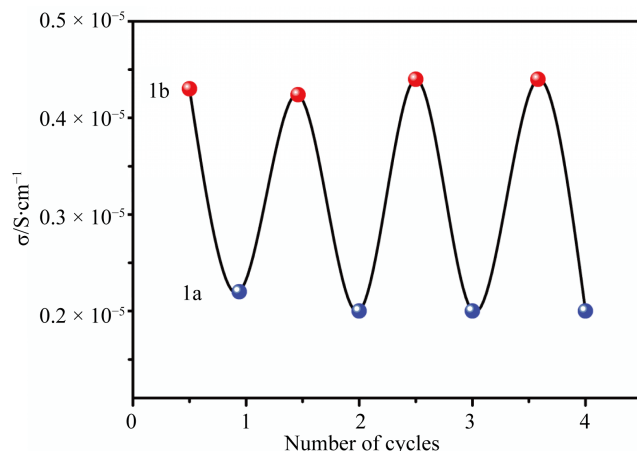


Figure 6. Light switching of the electrical conductivity of compound **1** for four cycles
图 6. 化合物 **1** 在光照下可逆切换 4 次的电导率图

无法完成电子的运输。当光照后，电子从无机骨架中的 Cl 原子转移到 $[MV]^{2+}$ ，产生 $[MV]^+$ 单阳离子，无机骨架上的一个空穴通过强库仑相互作用束缚在 $[MV]^+$ 周围形成一个 Frenkel 激子[23]，对 **1b** 的电导率几乎无贡献，因此光照后无机骨架部分电子密度的降低导致化合物 **1** 电导率的降低。

3.5. 光致发光性能研究

光致变色反应不仅会导致化合物 **1** 颜色发生变化而且会对其光致发光性能起到明显的调制作用。如图 7 所示，在激发波长为 360 nm 下，原位测试了化合物 **1** 随光致时间变化的光致发光谱图。实验结果表明，化合物 **1** 样品在 560 nm 有较强的发光，400~450 nm 和 650~700 nm 之间也有一定的肩峰出现，整体出黄光，与 2010 年 Dalton 上 $(MV)_4Bi_6Cl_{26} \cdot 2H_2O$ 化合物有着相似的光致发光现象。随着光照时间的增加，化合物 **1** 的光致发光强度逐渐减弱，是由于(1)光生自由基的产生引起的。众所周知，自由基是很好的发光淬灭剂，化合物 **1** 在光照后会产生 $[MV]^+$ 自由基，对其发光起到了淬灭的作用(2)自吸收[25]。由 UV-vis 谱图，化合物 **1** 光照后的在 500~800 nm 之间有宽的吸收峰，化合物 **1** 发出的光又被吸收，化合物 **1** 的光致发光强度会随光照时间的增加逐渐减弱。化合物 **1** 光致发光强度最高与最低之间相差近 5 倍，并且可以随着光致变色的可逆切换而转换，因此可以作为高对比度的荧光开关。

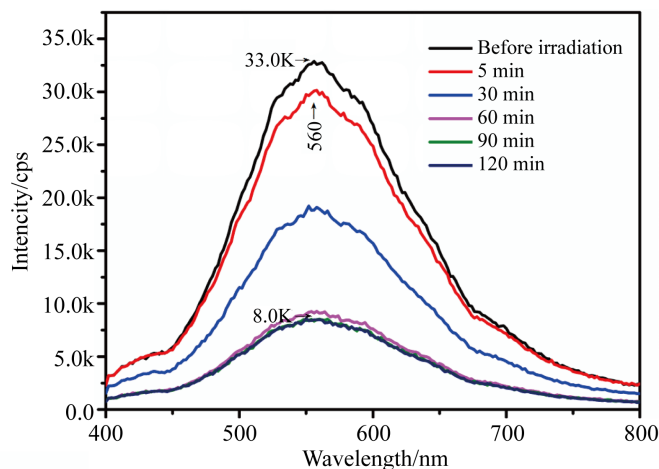


Figure 7. Time-dependent photoluminescence spectra of **1** upon irradiation ($\lambda_{ex} = 360$ nm) at room temperature in air
图 7. 室温下化合物 **1** 随光照时间变化的光致发光谱图($\lambda_{ex} = 360$ nm)

4. 结论

总的来说, 我们发现了一例具有超长电荷分离态的铋基光致变色无机-有机杂化材料, 可作为潜在的光电开关材料。通过 XRD 表征了其结构及纯度, 利用 UV-vis 明确了光致变色的机理是由光照产生了 $[MV]^+$ 自由基, 氧气是褪色的必要条件, 同时确定了化合物可逆变色性能及饱和时间, 测试了其导电及光致发光性能。该工作将激发对已报道及新合成的光致变色材料光电开关性能的探究, 为开发性能优异的光电开关材料提供了借鉴意义。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(21801071、21902046)、湖北省科技厅(2018CFB171)、结构化学国家重点实验室开放课题(20180030)资助。

参考文献

- [1] Kawata, S. and Kawata, Y. (2000) Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials. *Chemical Reviews*, **100**, 1777-1788. <https://doi.org/10.1021/cr980073p>
- [2] Feringa, B.L. and Browne, W.R. (2011) *Molecular Switches*. John Wiley & Sons, Hoboken. <https://doi.org/10.1002/9783527634408>
- [3] Chen, P., Guo, Z., Liu, X., Lv, H., Che, Y., Bai, R., Chi, Y. and Xing, H. (2019) A Visible-Light-Responsive Metal-Organic Framework for Highly Efficient and Selective Photocatalytic Oxidation of Amines and Reduction of Nitroaromatics. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 27074-27080. <https://doi.org/10.1039/C9TA10723A>
- [4] Vermeulen, L.A. and Thompson, M.E. (1992) Stable Photo-Induced Charge Separation in Layered Viologen Compounds. *Nature*, **358**, 656-658. <https://doi.org/10.1038/358656a0>
- [5] Bouas-Laurent, H. and Dürr, H. (2001) Organic Photochromism (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 639-665. <https://doi.org/10.1351/pac200173040639>
- [6] Xu, G., Guo, G.-C., Guo, J.-S., Guo, S.-P., Jiang, X.-M., Yang, C., Wang, M.-S. and Zhang, Z.-J. (2010) Photochromic Inorganic-Organic Hybrid: A New Approach for Switchable Photoluminescence in the Solid State and Partial Photochromic Phenomenon. *Dalton Transactions*, **39**, 8688-8692. <https://doi.org/10.1039/c0dt00471e>
- [7] Xu, G., Li, Y., Wang, G.J., Long, X.F., Cai, L.Z., Wang, M.S., Guo, G.C., Huang, J.S., Bator, G. and Jakubas, R. (2009) A Ferroelectric Inorganic-Organic Hybrid Based on NLO-Phore Stilbazolium. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 2179-2183. <https://doi.org/10.1039/b819473d>
- [8] Lyndon, R., Konstas, K., Ladewig, B.P., Southon, P.D., Kepert, P.C.J. and Hill, M.R. (2013) Dynamic Photo-Switching in Metal-Organic Frameworks as a Route to Low-Energy Carbon Dioxide Capture and Release. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 3695-3698. <https://doi.org/10.1002/anie.201206359>
- [9] Baroncini, M., d'Agostino, S., Bergamini, G., Ceroni, P., Comotti, A., Sozzani, P., Bassanetti, I., Grepioni, F., Hernandez, T., Silvi, M.S., Venturi, M. and Credi, A. (2015) Photoinduced Reversible Switching of Porosity in Molecular Crystals Based on Star-Shaped Azobenzene Tetramers. *Nature Chemistry*, **7**, 634-640. <https://doi.org/10.1038/nchem.2304>
- [10] Chen, H., Zheng, G., Li, M., Wang, Y., Song, Y., Han, C., Dai, J. and Fu, Z. (2014) Photo- and Thermo-Activated Electron Transfer System Based on a Luminescent Europium Organic Framework with Spectral Response from UV to Visible Range. *Chemical Communications*, **50**, 13544-13546. <https://doi.org/10.1039/C4CC05975A>
- [11] Uchida, K., Yamanoi, Y., Yonezawa, T. and Nishihara, H. (2011) Reversible on/off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 9239-9241. <https://doi.org/10.1021/ja203269t>
- [12] Wu, J., Tao, C., Li, Y., Li, J. and Yu, J. (2015) Methyl Viologen-Templated Zinc Gallophosphatezeolitic Material with Dual Photo-/Thermochromism and Tuneable Photovoltaic Activity. *Chemical Science*, **6**, 2922-2927. <https://doi.org/10.1039/C5SC00291E>
- [13] Sun, C., Xu, G., Jiang, X.M., Wang, G.E., Guo, P.Y., Wang, M.S. and Guo, G.C. (2018) Design Strategy for Improving Optical and Electrical Properties and Stability of Lead-Halide Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 2805-2811. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10101>
- [14] Ma, Y.J., Hu, J.X., Han, S.D., Pan, J., Li, J.H. and Wang, G.M. (2020) Manipulating on/off Single-Molecule Magnet Behavior in a Dy (III)-Based Photochromic Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 2682-2689.

- <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13461>
- [15] Li, P.X., Wang, M.S., Zhang, M.J., Lin, C.S., Cai, L.Z., Guo, S.P. and Guo, G.C. (2014) Electron-Transfer Photochromism to Switch Bulk Second-Order Nonlinear Optical Properties with High Contrast. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 11529-11531. <https://doi.org/10.1002/anie.201406554>
- [16] Li, H.Y., Xu, H., Zang, S.Q. and Mak, T.C. (2016) Aviologen-Functionalized Chiral Eu-MOF as a Platform for Multifunctional Switchable Material. *Chemical Communications*, **52**, 525-528. <https://doi.org/10.1039/C5CC08168H>
- [17] Abe, M., Sasaki, Y., Yamada, Y., Tsukahara, K., Yano, S., Yamaguchi, T., Tominaga, M. and Taniguchi, I. (1996) Oxo-Centered Mixed-Ligand Triruthenium complexes Having Redox-Active *N*-Methyl-4,4'-bipyridinium Ions (mbpy⁺). Reversible Multistep Electrochemical Properties of [RuIII₂RuII(μ₃-O)(μ-CH₃CO₂)₆(mbpy⁺)₂(CO)]²⁺ and [RuIII₃(μ₃-O)(μ-CH₃CO₂)₆(mbpy⁺)₂(L)]³⁺ (L = H₂O and *N*-Heterocyclic Ligands). *Inorganic Chemistry*, **35**, 6724-6734. <https://doi.org/10.1021/ic960430j>
- [18] Yang, C., Wang, M.S., Cai, L.Z., Jiang, X.M., Wu, M.F., Guo, G.C. and Huang, J.S. (2010) Crystal Structures and Visible-Light Excited Photoluminescence of *N*-methyl-4,4'-bipyridinium Chloride and Its Zn (II) and Cd (II) Complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, **13**, 1021-1024. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.05.020>
- [19] Coe, B.J. (2006) Switchable Nonlinear Optical Metallochromophores with Pyridinium Electron Acceptor Groups. *Accounts of Chemical Research*, **39**, 383-393. <https://doi.org/10.1021/ar050225k>
- [20] Lv, X.Y., Wang, M.S., Yang, C., Wang, G.E., Wang, S.H., Lin, R.G. and Guo, G.C. (2012) Photochromic Metal Complexes of *N*-methyl-4,4'-bipyridinium: Mechanism and Influence of Halogen Atoms. *Inorganic Chemistry*, **51**, 4015-4019. <https://doi.org/10.1021/ic2020868>
- [21] Li, H.Y., Wei, Y.L., Dong, X.Y., Zang, S.Q. and Mak, T.C. (2015) Novel Tb-MOF Embedded with Viologen Species for Multi-Photofunctionality: Photochromism, Photomodulated Fluorescence, and Luminescent pH Sensing. *Chemistry of Materials*, **27**, 1327-1331. <https://doi.org/10.1021/cm504350q>
- [22] Sun, C., Wang, M.S., Li, P.X. and Guo, G.C. (2017) Conductance Switch of a Bromoplumbate Bistable Semiconductor by Electron-Transfer Thermochromism. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 554-558. <https://doi.org/10.1002/anie.201610180>
- [23] Grundmann, M. (2010) *The Physics of Semiconductors*. 2nd Edition, Springer, Berlin. https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3_15
- [24] Janiak, C. (2000) A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **21**, 3885-3896. <https://doi.org/10.1039/b003010o>
- [25] Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K. and Houk, R.J.T. (2009) Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1330-1352. <https://doi.org/10.1039/b802352m>