

기계적 힘에 감응하는 고분자와 그 응용

Force-sensitive Polymers and their Applications

김태안 | Tae Ann Kim

Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Korea
E-mail: takim717@gmail.com

1. 서론

기계적 힘(mechanical force)에 노출된 고분자의 운명은 대체로 낙관적이지 않다. 소련(mastication) 과정을 거친 고분자는 분자량이 감소하며 기계적 물성이 감소하게 되는데,¹ 이는 고분자 사슬이 균일분해(homolytic dissociation)되며 공유결합이 파손되기 때문이다.² 또한 기계적 힘은 특정 화학반응을 촉진시켜 고분자의 분해를 돕기도 한다. 아미드계열의 고분자는 가해진 응력에 따라 가수분해 반응속도가 향상되었으며,³ polyolefin 필름은 인장(tensile load)하에서 오존에 의한 분해 반응 속도가 촉진되었다.⁴ 이처럼 고분자를 파괴시키는 용도로만 사용되어 오던 기계적 힘을 이용해 고분자에게 좀 더 생산적인 반응을 유도할 수는 없을까. 이런 관점에서 도입된 분자가 바로 메카노포어(mechanophore)이다.

메카노포어는 기계적 힘에 감응하여 특정한 화학결합이 우선적으로 끊어질 수 있도록 디자인되어 있는 분자이다.^{5,6} 이 특정한 결합은 고분자의 기본 사슬을 이루는 C-C(83 kcal·mol⁻¹) 또는 C-O(86 kcal·mol⁻¹) 결합에 비해 상대적으로 낮은 결합 에너지를 가지고 있어 힘에 의해 우선적으로 파손된다. Peroxide(O-O, 35 kcal·mol⁻¹)나 diazo(-N=N-, 30 kcal·mol⁻¹) 등의 약한 공유결합 또는 금속과 리간드의 배위결합(coordination bond) 등이 그 예이다. 고리화합물에 포함된 공유결합의 경우 고리긴장(ring strain)에 의해 결합에너지가 상대적으로 낮아져 메카노포어를 디자인하는데 활용될 수 있다. Cyclopropane의 C-C 결합에너지는 57 kcal·mol⁻¹, spiropyran 구조체의 C-O 결합 에너지는 40 kcal·mol⁻¹로 다른 공유결합의 해리 에너지와 비교 시 30-50% 정도 감소된 값을 가진다. 무엇보다도 메카노포어의 가장 큰 특징은 기계적 힘에 의해 특정 결합이 끊어져 활성화된 형태로 바뀌게 되면 매우 상이한 물리적·화학적 특성을 띌 수 있게 된다는 점이다. 이와 같은 메카노포어를 고분자 사슬 내에 도입시키면, 기계적 힘에 의해 특정한 화학반응 및 특성 변화를 나타낼 수 있는 고분자 물질을 개발할 수 있다. 본 총설에서는 메카노포어를 활용하여 어떠한 화학적 반응을 유도할 수 있으며 이를 통해 구사할 수 있는 다양한 응용사례들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 손상 정도 표기(Damage Indication)

기계적 힘에 의해 광학적 특성이 변화하는 메카노포어는 재료에 가해진 응력 분포 또는 손상 범위를 시각화

Author



김태안

2008 서울대학교 재료공학부 (학사)
2010 서울대학교 재료공학부 (석사)
2010-2019 한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터 연구원
2018 University of Illinois, Urbana-Champaign, 재료공학부 (박사)
2019-현재 한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터 선임연구원

할 수 있다. Spiropyran(SP)은 UV에 의해 C-O spiro 결합이 끊어지며 merocyanine 형태로 전환되어 가시광선 영역대의 빛을 흡수한다. UIUC의 Sottos, Moore, White 그룹에서는 SP의 광변색(photochromism) 기전이 기계적 힘에 의해서도 재현될 수 있음을 확인하였다(그림 1a).⁷

메카노포어의 구동은 힘을 전달할 수 있는 매개체인 고분자가 메카노포어에 어떻게 연결되어 있는지에 의해 결정된다. 본 연구에서는 총 3 종류의 SP 분자가 합성되었다(그림 1b). 먼저 재료에 가해진 힘이 C-O pyran 결합에 전달될 수 있도록 SP의 양 고리 부분에 고분자 사슬이 연결된 경우(active)이다. Active 시편은 인장 실험 후 파손된 부위가 SP

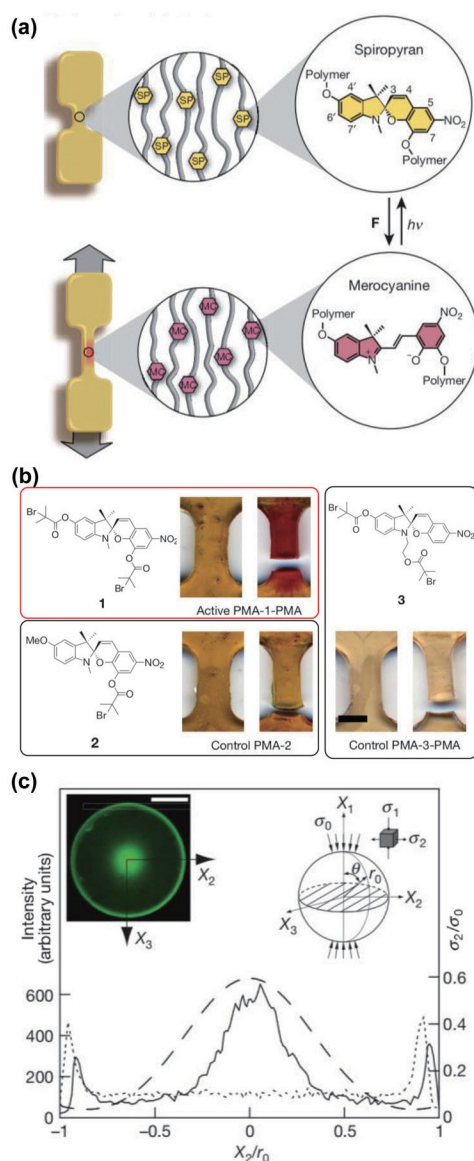


그림 1. 고분자 벌크(bulk) 시편에서의 SP 메카노포어의 색변화.⁷ (a) SP 메카노포어의 변색 기전. (b) 기계적으로 활성화되는 SP 메카노포어 (Active)와 대조군(Control). (c) SP와 결합된 PMMA bead가 압축응력을 받았을 때 나타나는 형광세기(실선)와 스트레스 분포(파선).

의 활성화로 인해 변색되었다. 하지만 고분자 사슬이 SP 분자의 한쪽 끝에만 연결되어 있어 힘이 메카노포어에 전달되지 않거나(control 2), 두 고분자 사슬이 SP의 한쪽 ring 구조(본 예시에서는 indole 부분)에만 연결되어 있어 C-O pyran 결합으로 힘이 전달되지 않는 경우(control 3)에는 시편들이 파손된 이후에도 색 변화를 보이지 않았다. 오직 고분자 사슬로 전달된 기계적 힘에 의해서만 SP의 merocyanine 형태로의 전이가 가능함을 보여준다.

Merocyanine 형태는 색변화와 함께 형광($\lambda_{\text{excitation}} \approx 530$ nm, $\lambda_{\text{emission}} \approx 610$ nm)을 발현한다. Sottos 그룹에서는 SP가 가교결합된 poly(methyl methacrylate)(PMMA) 구슬을 제작하여 압축응력하에서 발생하는 merocyanine의 형광 세기를 측정하였다. PMMA 구슬에서 관측된 형광세기(실선)는 압축전단시 나타나는 응력분포(파선)와 일치하고 있어(그림 1c), 재료에 가해진 현재 응력상태를 메카노포어의 변색 정보를 토대로 유추할 수 있다.

이외에도 기계적으로 활성화 가능한 다양한 SP 유도체들이 있다. 기존의 SP와 동일한 기본 구조를 가지고 있으나 고분자의 결합 위치만 달라진 형태와(그림 2a),⁸ nitro(-NO₂)기가 제거되었지만 기계적으로 활성화를 보이는 SP 위치이성질체들이 그 예이다(그림 2b).⁹ 본 SP는 양 말단의 작용기가 알켄(alkene)으로 치환되어 있어, hydrosilylation 반응으로 가교결합을 형성하는 실리콘 탄성체에 도입시킬 수 있다. 본 SP가 가교제로 도입된 polydimethylsiloxane(PDMS) 시편의 인장 실험 결과, SP 메카노포어의 기계적 힘에 의한 반응성은 고분자가 붙어있는 위치에 의해서는 크게 좌우되지 않

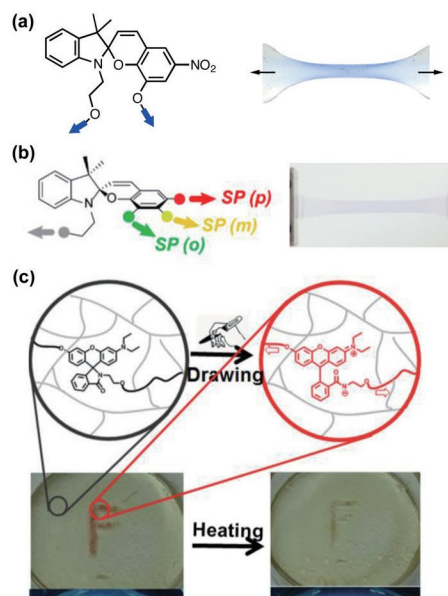


그림 2. SP 기반의 메카노포어. (a, b) 기계적으로 활성화되는 SP 위치이성질체(regioisomer)와 PDMS 내에서의 색변화.^{8,9} (c) Rhodamine 기반의 SP 메카노포어.¹⁰

았다. Rhodamine 계열의 spirolactam 메카노포어 역시 최근에 개발되었다(그림 2c).¹⁰ 앞서 소개된 SP 유도체와 유사하게 spirolactam의 변색반응은 가역적인 양상을 보여, 샘플에 가해진 힘을 제거한 후 온도를 높이거나 가시광선 영역대의 빛을 노출시키면 원래의 무색 상태로 돌아간다.

Naphthopyran은 SP와 같이 UV에 의한 변색특성을 보이는 분자로 메카노포어로써의 가능성을 Moore 그룹에서 처음으로 확인하였다(그림 3a).¹¹ 먼저 Density Functional Theory (DFT) 방법으로 naphthopyran의 양 끝을 당길 경우 어떤 결합이 최초로 끊어지는지 계산하였다(그림 3b). 총 3 종류의 위치이성질체 중 NP5에서만 C-O pyran 결합이 끊어지는 양상을 보였다. 본 결과를 토대로 각 분자를 합성한 후 PDMS에 도입시켜 그 특성을 분석하였다. 시뮬레이션 결과의 예측대로 기계적 힘에 의한 색 변화는 NP5에서만 나타났으며, 다른 두 이성질체(NP8, NP9)와 고분자에 의해 naphthopyran으로 힘이 전달될 수 없는 control 시편의 경우 색 변화가 나타나지 않았다(그림 3c). 활성화된 naphthopyran의

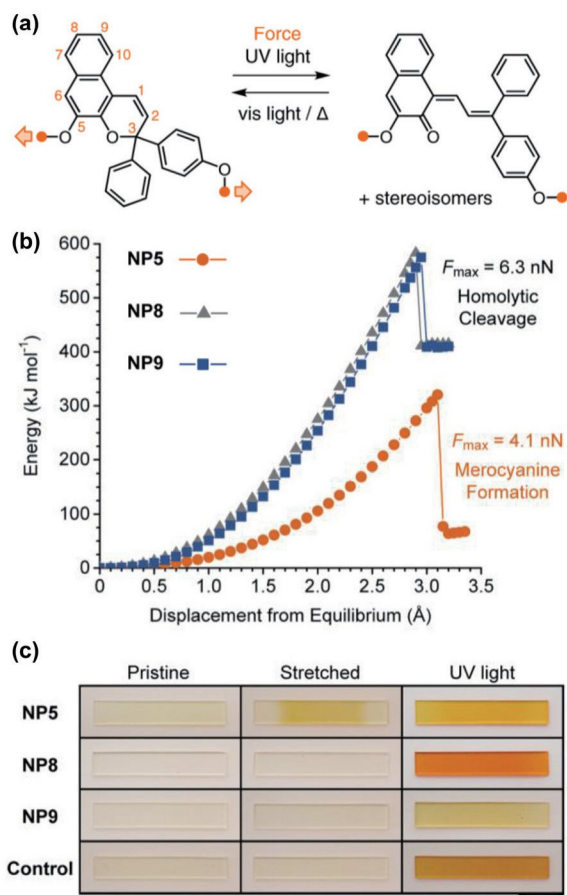


그림 3. Naphthopyran 메카노포어.¹¹ (a) Naphthopyran 위치이성질체 및 힘에 의한 화학 구조 변화. (b) Naphthopyran 양 끝의 거리를 증가시켰을 때 나타나는 에너지 변화 계산 결과. (c) 기계적 힘 또는 UV에 의한 색변화. 특정 위치이성질체(NP5)만 기계적 힘에 의해 색변화가 나타남.

최대흡수파장($\lambda_{\max}$)은 약 430 nm로, 활성화된 SP의 $\lambda_{\max}$ (530 nm)값과 큰 차이가 있다. 두 메카노포어의 서로 다른 변색 특성을 활용한다면 손상 정도를 색의 세기(intensity)뿐만 아니라 색채(hue)로도 표현이 가능하리라 본다.

특정 메카노포어의 경우 활성화 시 스스로 발광하는 특성을 발현하여 좀 더 손쉽게 손상 정도를 표현할 수 있다. Dioxetane기를 포함한 메카노포어의 경우 힘에 의해 두 ketone기로 분리되며, 여기 상태의 ketone이 기저상태로 돌아가며 빛을 발광한다(그림 4a).¹² 본 메카노포어를 탄성고분자의 가교제로 사용하여 합성된 고분자 시편은 인장 시험하에 발광특성을 보였다(그림 4b). 또한 노치시편(notched specimen)에서 크랙(crack)이 전파될 때의 응력분포와 메카노포어의 발광 특성이 동일한 양상을 보였다(그림 4c). 고분자 사슬 내에서 이동이 자유로운 rotaxane의 특성을 활용해 인장에 따른 발광 특성을 조절할 수도 있다. 형광체를 포함한 rotaxane이 형광소광체를 포함한 고분자사슬에 꿰여 있을 경우 rotaxane의 이동정도에 따라 형광특성이 제어된다(그림 4d).¹³ 고분자

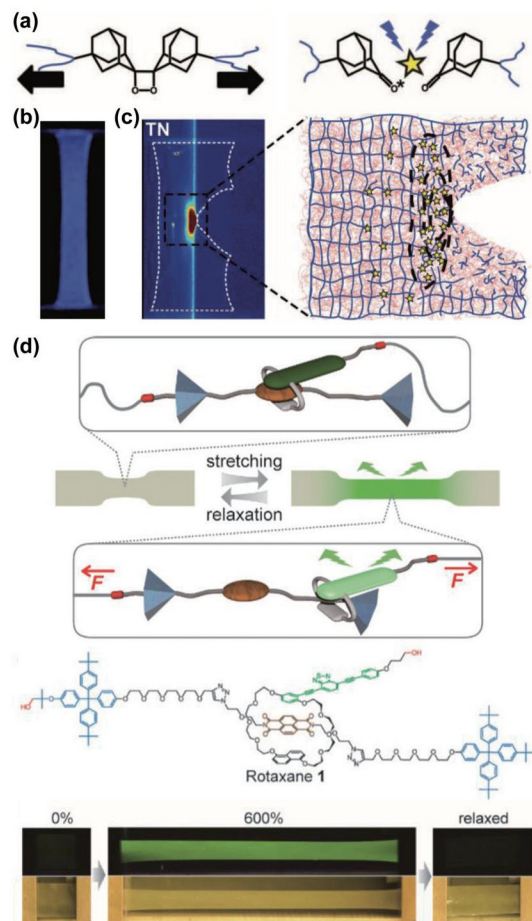


그림 4. 기계적 힘에 의해 발광하는 메카노포어. (a) Dioxetane 메카노포어의 구조(좌)와 활성화된 형태(우).¹² (b) 메카노포어가 포함된 시편의 인장시 발광 이미지.¹² (c) 메카노포어를 활용한 크랙전파 이미지 분석.¹² (d) Rotaxane 기반의 기계적발광(mechanoluminescence) 고분자 재료.¹³

사슬에 연결된 rotaxane은 인장 정도에 따라 발광세기가 점진적으로 증가하였으며 응력 제거 시 무색 상태로 돌아왔다.

이처럼 기계적 힘에 의해 가역적인 변색 특성을 보여줄 수 있는 다양한 메카노포어와 고분자 재료들이 연구되어 오고 있다. 현재까지 메카노포어를 활용한 응력분석은 벌크(bulk) 재료에서 수행되어 오고 있지만, 미시적인 세계에서 힘의 거동을 이해하는 연구에도 활용될 수 있으리라 기대된다.

2.2 기계적 물성 향상(Self-Strengthening)

메카노포어는 활성화되면서 그 화학적 구조가 바뀌게 되는데, 이 때 발현되는 작용기를 이용해 재료의 물리적 특성을 변화시킬 수도 있다. *gem*-Dibromocyclopropane 메카노포어는 기계적 힘에 의해 개환반응(ring opening reaction)이 진행되면서 반응성이 높은 allylic bromide 형태로 바뀐다. 이 때 주위에 있는 친핵체(nucleophile)와 치환반응이 일어나 새로운 공유결합을 형성할 수 있다. Craig 그룹에서는 본 메카노포어를 포함한 polybutadiene을 합성하여 ammonium sebacate염과 혼합하였다(그림 5a).¹⁴ 혼합 용액에 초음파처리를 가하면 메카노포어의 개환반응이 진행된다. 이 때 주위의 sebacate 이온과 치환반응이 일어나 가교결합이 형성되며 고분자용액의 점도가 증가한다. 비슷한 예로 benzocyclobutane 메카노포어는 개환반응에 의해 반응성이 높은 다이엔(diene) 형태로 바뀌며 bismaleimide와 Diel-Alder 반응이 진행된다. 이로 인해 용액 상태의 물질이 가교결합된 고분자 형태로 바뀔 수 있다(그림 5b).¹⁵

좀 더 범용성이 높은 작용기를 발생시킬 수 있는 메카노포어 역시 연구되고 있다. Poly(methyl acrylate)(PMA) 사슬 내에 cyano기($-C\equiv N$)로 치환된 cyclobutane 메카노포어를 도입시킨 후, 용액 상태에서 초음파처리를 하면 cyanoacrylate 형태로 바뀌게 된다(그림 5c).¹⁶ Cyanoacrylate는 반응성이

매우 높아 초강력 접착제를 만드는데 쓰인다. β -Lactam 형태의 메카노포어 역시 초음파처리에 의해 개환반응이 일어나 ketene과 imine을 형성한다.¹⁷ Ketene은 다양한 친전자성 첨가반응(electrophilic addition)이나 고리화 첨가반응(cycloaddition reaction)에 활용될 수 있는 유용한 작용기이다(그림 5d).

기계적 자극에 의해 새로운 화학적 반응을 유도할 수 있는 메카노포어는 자가치유(self-healing)나 자가강화(self-strengthening) 능력을 가진 고분자를 개발하는데 응용될 수 있다. 하지만 현재까지 발표된 연구들은 모두 용액 상태의 고분자가 추가적인 가교 결합을 형성해 점도가 바뀌거나 특수한 작용기를 형성할 수 있다는 개념증명 정도만을 보여주고 있다. 파손에 의해 훼손된 기계적 물성이 원래의 상태로 회복된다는 완전한 의미의 자가치유 개념은 현재까지 구현되지 못하고 있어 추가적인 연구가 필요하다.

2.3 화학 반응 제어(Chemical Reaction Control)

메카노포어를 통해 기계적 힘으로 화학 반응을 제어할 수 있다. 힘에 의해 산을 방출할 수 있게 고안된 메카노포어는 deprotection, 가수분해, 개환중합 등 다양한 반응을 개시하거나 제어하는데 쓰일 수 있다. Moore 그룹에서는 *gem*-dichlorocyclopropane 메카노포어와 indene 구조체를 결합하여 힘에 의해 수소이온(proton)을 방출할 수 있는 메카노포어를 개발하였다(그림 6a).¹⁸ 하지만 메카노포어의 낮은 열적 안정성으로 인해 범용성이 좋지 못하였다. 이에 동일 그룹에서 좀 더 열적 안정성이 높은 photoacid(분해온도: 100 °C - 225 °C)를 이용한 메카노포어를 개발하였다. Oxime sulfonate는 다른 공유결합에 비해 상대적으로 약한 S-O(63 kcal·mol⁻¹) 또는 N-O결합(48 kcal·mol⁻¹)을 보유하고 있어, 이 약한 결합이 깨지며 aryl sulfonic acid 형태로 바뀐다(그림 6b).¹⁹ 실

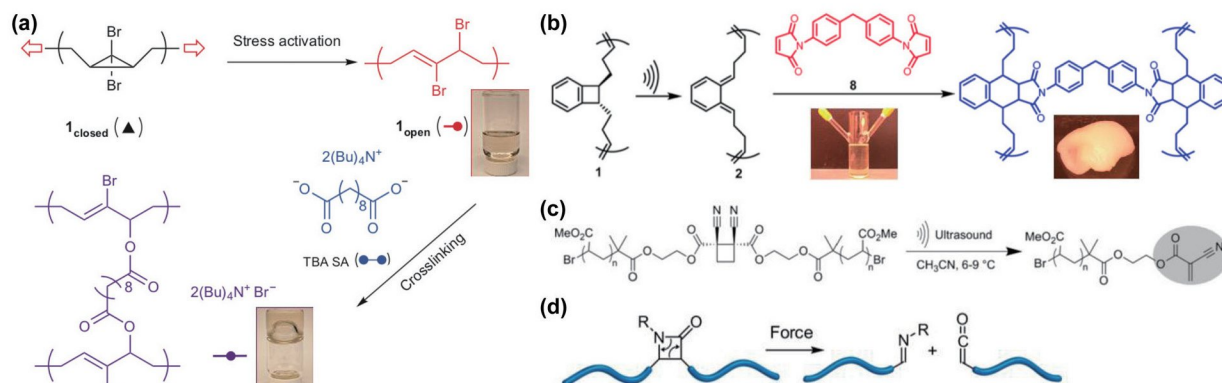


그림 5. 기계적 힘에 의해 부가적인 반응이 진행되는 메카노포어. (a) Dibromocyclopropane 메카노포어의 개환 및 친핵체와의 치환반응에 의한 가교 결합 형성.¹⁴ (b) Benzocyclobutane 메카노포어의 힘에 의한 가교 결합 형성.¹⁵ (c) Dicyano-substituted cyclobutane 메카노포어의 cyanoacrylate 형성.¹⁶ (d) β -Lactam 메카노포어의 ketene 및 imine 형성.¹⁷

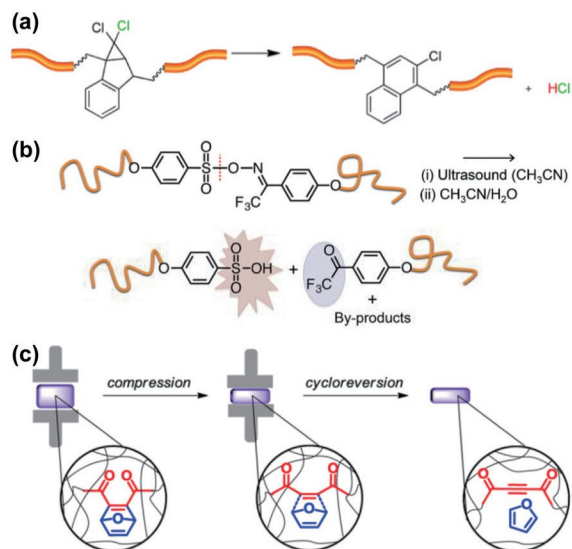


그림 6. 기계적 힘에 의해 특정 분자 및 작용기를 방출하는 메카노포어. (a) *gem*-Dichlorocyclopropane 메카노포어의 HCl 방출. 메카노포어의 구조(좌)와 활성화된 형태(우).¹⁸ (b) Oxime sulfonate 메카노포어의 sulfonic acid 생성.¹⁹ (c) Oxonornbornadiene 메카노포어의 furan 방출.²⁰

제 oxime sulfonate가 도입된 고분자 사슬에 전단력이 가해지면 황산기가 발생함을 NMR 및 pH 변화를 통해 확인하였다.

Boydston 그룹에서는 norbornadiene Diel-Alder adduct 메카노포어를 합성하여 기계적 자극이 주어졌을 경우 furan을 방출할 수 있도록 고안하였다(그림 6c).²⁰ 특히 Diel-Alder adduct 형태의 메카노포어는 다양한 친다이엔체(dienophile)와 콘쥬게이션 다이엔(conjugated diene)을 조합해 특정 물질이 방출될 수 있도록 디자인할 수 있다. 예를 들어, anthracene-maleimide 첨가생성물은 기계적 자극에 의해 형광특성을 띄는 anthracene을 방출한다.²¹

기계적 힘으로 촉매 반응성 역시 제어할 수 있다. 금속-고분자 리간드 형태의 착물에 힘이 가해지면, 상대적으로 약한 결합에너지 가진 배위결합이 깨지며 활성화 상태의 금속 촉매로 바뀐다. 금속과 N-heterocyclic carbene(NHC) 착물을 활용해 에스테르교환반응(transesterification) 또는 olefin 상호교환반응(olefin metathesis)을 제어할 수 있으며(그림 7a), 본 촉매에 의한 반응은 기계적 힘이 고분자 리간드에 전달되었을 경우에만 활성화됨을 확인하였다.²² Cu(I)-NHC 착물을 이용해 click chemistry를 대표하는 azide-alkyne 결합 반응을 제어할 수도 있다(그림 7b).²³ 본 촉매는 기계적 자극이 주어졌을 경우에만 azide 작용기를 가진 coumarin과 phenylacetylene의 결합반응이 진행되어 형광을 발하는 화합물을 생성하였다.

이와 같이 메카노포어는 기계적 자극으로 작은 분자를 방출하거나 화학적 반응성을 제어하는데 쓰이기도 한다. 메카노포어는 온도나 빛이 아닌 기계적 힘을 새로운 제어 수단으

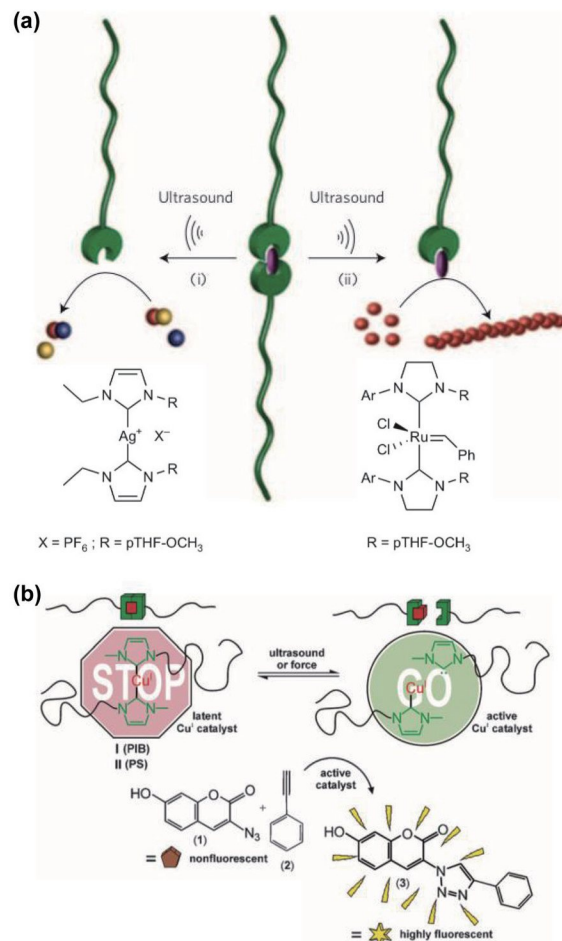


그림 7. 금속-리간드 착물의 활성화에 의한 화학적 반응. (a) (i) Ag 촉매의 활성화에 따른 에스테르교환반응 (ii) Ru 촉매의 olefin 상호교환반응.²² (b) Cu(I) 촉매의 azide-alkyne 결합반응.²³

로 활용할 수 있어, 좀 더 정교하게 화학 반응을 제어할 수 있으리라 본다.

2.4 기타 예시

앞서 제시한 예시들 이외에도 기계적 힘을 활용하여 재미있는 특성을 구현한 사례들을 소개하고자 한다. Stanford 대학교의 Xia 그룹에서는 alkenyl이나 aryl로 치환된 cyclobutene과 불포화탄소결합이 반복된 고분자를 제안하였다.²⁴ 본 물질은 기계적 힘에 의해 cyclobutene의 개환반응이 진행되면, 콘쥬게이션 길이(conjugation length)가 증가해 전기전도성이 변화될 수 있다(그림 8a). 처음 메카노포어로 제안된 cyclobutene 구조는 낮은 열적 안정성을 보였다. 최종적으로 한 개 이상의 cyclobutane 고리가 결합되어 있어 열적으로 안정한 사다리 형태의 ladderene 구조체를 합성하였다(그림 8b). 본 고분자가 녹아 있는 용액에 초음파 처리를 가하면 개환반응이 진행되며 polyacetylene으로 바뀐다. 증가된 콘쥬게이션 길이로 고분자는 가시광선 영역의 빛을 흡수

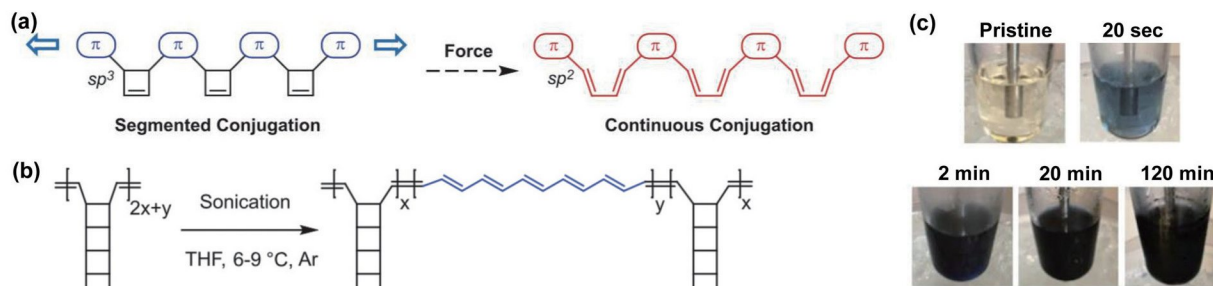


그림 8. 기계적 힘에 의해 전기전도성이 바뀌는 고분자.²⁴ (a) 개략적인 고분자의 구성. (b) 실제 합성된 고분자의 화학구조 및 기계적으로 활성화되었을 때의 구조. (c) Sonication 시간에 따른 고분자 용액의 상태 변화.

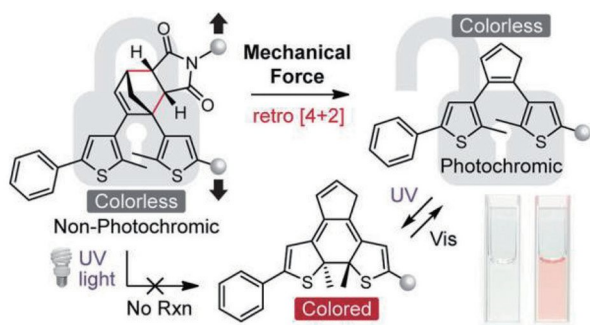


그림 9. 기계적 힘에 의한 diarylethene의 광색성 제어 예시.²⁵

할 수 있게 되며 초음파 처리 시간에 비례하여 용액의 색은 점점 짙어진다(그림 8c). 기계적 힘으로 생성된 전도성 고분자는 상대적으로 낮은 전기전도성($2.6 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)을 보이나, 기계적으로 활성화가 가능한 도핑제를 도입해 추가적으로 전도성을 향상시킬 수 있으리라 보인다.

광변색분자(photochromic molecules)의 UV 반응성을 기계적 힘으로 제어한 예도 있다. Caltech의 Maxwell 그룹에서는 diarylethene의 cyclopentadiene고리 부분을 maleimide와 결합시켜 UV에 의한 6pi-electrocyclic ring-closing 반응이 일어날 수 없도록 고안하였다.²⁵ 이로 인해 diarylethene은 UV에 의한 변색특성을 잃게 되나, 기계적 힘에 의해 retro Diel-Alder 반응이 일어나면 광변색성이 가능한 원래의 구조체로 돌아간다(그림 9). 본 메카노포어를 도입한 고분자재료는 기계적 자극의 유무를 UV 노출에 의한 색변화로 유추할 수 있어 손상 감지(damage sensing) 물질로 쓰일 수 있다.

3. 결론

본 총설에서는 메카노포어를 활용한 기능성 고분자들의 다양한 예시들을 소개하였다. 힘에 감응하여 화학적 구조와 물리화학적 특성이 변화하는 메카노포어는 광학 특성 변화를 통해 손상 정도를 표기하거나 추가적인 화학반응이 가능한 작용기 및 축진제를 생성하는 등의 응용이 가능하다. 또한

새로운 형태의 메카노포어가 끊임없이 제안되며 그 활용 가능성 역시 꾸준히 넓어지고 있다.

기계적 힘은 손쉽게 생성 가능한 형태의 에너지원이며, 많은 세포와 유기 생명체들이 특정 신호를 전달하거나 화학반응을 제어하는데 쓰이기도 한다. 즉, 기계적 힘에 감응하는 고분자재료는 생명체 시스템과 유사하게 반응하며 변화하는 자발적 재료를 구현하기에 적합하다. 뿐만 아니라 기계적 힘은 다른 형태의 에너지와는 다르게 방향성을 가지고 있어 이를 활용한 세부적인 응용 역시 가능하리라 본다.

참고문헌

1. H. Staudinger and H. F. Bondy, *Rubber Chem. Technol.*, **3**, 519 (1930).
2. J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 451 (1989).
3. V. A. Bershtein, L. M. Egorova, and V. V. Solov'ev, *Polym. Mech.*, **13**, 715 (1977).
4. A. A. Popov, B. E. Krisyuk, N. N. Blinov, and G. E. Zaikov, *Eur. Polym. J.*, **17**, 169 (1981).
5. M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *Chem. Rev.*, **109**, 5755 (2009).
6. J. Li, C. Nagamani, and J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 2181 (2015).
7. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos, *Nature*, **459**, 68 (2009).
8. T. A. Kim, M. J. Robb, J. S. Moore, S. R. White, and N. R. Sottos, *Macromolecules*, **51**, 9177 (2018).
9. Y. Lin, M. H. Barbee, C. -C. Chang, and S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 15969 (2018).
10. Z. Wang, Z. Ma, Y. Wang, Z. Xu, Y. Luo, Y. Wei, and X. Jia, *Adv. Mater.*, **27**, 6469 (2015).
11. M. J. Robb, T. A. Kim, A. J. Halmes, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12328 (2016).
12. E. Ducrot, E. Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. Sijbesma, and C. Creton, *Science*, **344**, 186 (2014).

13. Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, and C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1584 (2018).
14. A. L. B. Ramirez, Z. S. Kean, J. A. Orlicki, M. Champhekar, S. M. Elsagr, W. E. Krause, and S. L. Craig, *Nat. Chem.*, **5**, 757 (2013).
15. J. Wang, I. Piskun, and S. L. Craig, *ACS Macro Lett.*, **4**, 834 (2015).
16. M. J. Kryger, M. T. Ong, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, T. J. Martinez, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 4558 (2010).
17. M. J. Robb and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 10946 (2015).
18. C. E. Diesendruck, B. D. Steinberg, N. Sugai, M. N. Silberstein, N. R. Sottos, S. R. White, P. V. Braun, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12446 (2012).
19. C. Nagamani, H. Liu, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2540 (2016).
20. M. B. Larsen and A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8189 (2013).
21. J. Li, T. Shiraki, B. Hu, R. A. E. Wright, B. Zhao, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15925 (2014).
22. A. Piermattei, S. Karthikeyan, and R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.*, **1**, 133 (2009).
23. P. Michael and W. H. Binder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 13918 (2015).
24. Z. Chen, J. A. M. Mercer, X. Zhu, J. A. H. Romaniuk, R. Pfattner, L. Cegelski, T. J. Martinez, N. Z. Burns, and Y. Xia, *Science*, **357**, 475 (2017).
25. X. Hu, M. E. McFadden, R. W. Barber, and M. J. Robb, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 14073 (2018).