물리적 힘에 반응하여 광학 특성 변화를 나타내는 유기 분자의 연구 동향

Research Trend in Mechanochromism of Organic Molecules

신우현 · 김희성 · 정경운 | Woohyeon Shin · Heesung Kim · Kyeongwoon Chung

3D Printing Materials Center, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
797, Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 51508, Korea
E-mail: kychung@kims.re.kr

1. 서론

Mechanochromism(기계변색성)이란 압력, 전단력 등의 외부 물리적 자극에 반응하여 색 및 형광 특성의 변화를 나타내는 현상을 지칭하는 용어로서,[1-3] 센서, 보안 잉크, 광학 저장장치 등 다양한 분야에의 응용 잠재력을 바탕으로 많은 연구자들이 mechanochromism 현상을 나타내는 다양한 유기 분자들에 대한 연구를 진행해 왔다.[4-5] Mechanochromism 현상을 나타내는 유기 분자들을 광학 특성 변화를 나타내게 하는 메커니즘을 기반으로 분류해 보면 크게 물리적 자극 하에서 이루어지는 분자 배열의 변화에 기인한 광학 특성 변화와 분자 화학 구조의 변화에 기인한 광학 특성 변화로 나누어 볼 수 있다. 분자 배열의 변화를 기반으로 한 유기 분자의 mechanochromism은 주로 물리적 힘에 의한 결정질의 비정질로의 분쇄 혹은 다른 결정상으로의 변화를 통한 색, 형광과 같은 광학 특성의 변화를 나타내는 사례들로서, tetraphenylethene(TPE), phenothiazine (PTZ) 유도체 등 다양한 화학 구조의 유기 분자군을 포괄한다. 한편, 분자 화학 구조 변화를 기반으로 한 mechanochromism의 경우, 고리-열림, 라디칼 생성 등 물리적 힘에 의한 분자 내 화학 구조의 변화에 따른 광학 특성 변화를 그 기반으로 한다. 보고된 유기 분자의 mechanochromism은 대부분 결정질에서 비정질 혹은 다른 형태의 결정질로의 분자 배열 변화를 기반으로 하고 있으며, 희소하게 비정질에서 결정질로의 변화를 통한 mechanochromism 현상을 기반으로 한 독특한 특성의 mechanochromism 또한 보고된 바 있다. 본 특집에서는 다양한 유기 분자의 mechanochromism 연구를 소개하고, 물리적 힘에 반응하여 광학 특성의 변화를 나타내는 메커니즘에 따른 광학 특성 변화 특성과 민감도, 잠재적인 응용 등에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 분자의 배열 변화에 의한 Mechanochromism

분자의 배열 변화에 기인한 mechanochromism은 물리적 자극에 의해 분자의 배열이 변화함에 따라 색, 형

Author

신우현

2016 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2018 경북대학교 고분자공학과 (석사)
2020-현재 재료연구소 (KIMS) 연구원 / UNIST 신소재공학과 (박사과정)

김희성

2014 울산대학교 물리학과 (학사)
2016 울산대학교 물리학과 (석사)
2015-2018 경원산업 연구원
2020-현재 재료연구소 (KIMS) 연구원

정경운

2005 서울대학교 재료공학부 (학사)
2007 서울대학교 재료공학부 (석사)
2007-2010 삼성SDI 전임연구원
2016 Macromolecular Sci. & Eng. University of Michigan, Ann Arbor (박사)
2016-현재 재료연구소 (KIMS) 선임연구원

광의 변화가 나타나는 것으로, 보고된 연구 결과의 대다수가 이러한 메커니즘을 기반으로 유기 분자의 mechanochromism을 구현하고 있다. 분자 배열 변화에 따른 mechanochromism은 크게 압력, 전단력 등 물리적 자극에 의해 결정질에서 비정질(crystal-to-amorphous)로의 물질 내 분자 배열 변화와 결정질에서 다른 결정 구조를 지니는 결정질(crystal-to-crystal)로의 배열 변화로 나누어 볼 수 있다.

베이징 사범대학의 Dong 그룹은 tetraphenylethene(TPE) 유도체인 Biphenyl- 4-yltriphenylethene (1), di(biphenyl-4-yl) diphenylethene (2)의 결정질에서 비정질로의 물질 내 분자 배열 변화를 통해 mechanochromism 특성을 보여주었다.[6] 청색 형광(λ_{max} = 455 nm, 444 nm)을 나타내는 TPE 유도체 1과 2는 물리적인 힘(grinding)이 가해졌을 때, 결정의 분쇄에 따른 뚜렷한 형광 색상의 변화를 나타내었다(녹색 형광, λ_{max} = 495 nm, 505 nm). 이러한 결정질에서 비정질로의 상 변화는 XRD 분석 하에서 grinding에 따라 결정질 피크의 intensity가 크게 낮아짐을 통해 확인되었다. 또한 emission 스펙트럼과 XRD 분석을 통해, 비정질 TPE 유도체들은 열이나(95 ℃, 150 ℃) 유기 용매 증기에(acetone, chloroform) 노출시킴으로서 원래의 결정질 상태로 돌아감을 확인하였다.

인도 공과대학의 Rajneesh Misra 그룹은 phenanthroimidazoles (PIM)을 포함하는 tetraphenylethene(TPE) 유도체(3a, 3b)의 결정질에서 비정질로의 분자 배열 변화를 통한 mechanochromism을 구현하였다.[7] Emission 스펙트럼에서 결정성 3a와 3b는 각각 460 nm와 450 nm λ_{max}의 하늘색 형광을 방출하는 반면, 물리적인 힘(grinding)이 가해지면 결정구조를 잃으며 장파장의 황록색 형광(λ_{max} = 509 nm, 508 nm)을 나타낸다. XRD 분석에서 날카로운 결정질 피크가 물리적인 힘(grinding)이 가해진 후 사라짐을 통해 결정질에서 비정질로의 상 변화를 확인할 수 있다. 앞에서 다뤘던 예와 유사하게 비정질의 3a, 3b는 열처리 혹은 dichloromethane(DCM) 증기에 노출시킴으로써 에너지적으로 안정한 하늘색 형광의 결정상을 재형성함을 확인할 수 있었고, 이를 통해 형광 변화의 reversibility를 보여주었다(그림 1).

홋카이도 대학의 Masaya Sawamura와 Hajime Ito 그룹은 기계적 자극(grinding)에 의한 결정질에서 비정질로의 분자 배열 변화를 통한 [$(C_6F_5Au)_2$ (μ-1,4-diisocyanobenzene)] (1)의 mechanochromism을 보고하였다(그림 2).[8] Gold atom을 포함한 분자 4의 결정질 고체는 흡수 스펙트럼에서 250 nm~350 nm UV 범위 파장에서 흡수 피크가 관찰되고, grinding에 의해 결정구조가 파괴되어 비정질로 전환된 후에는 340 nm~450 nm에 이르는 새로운 흡수 피크가 관찰된다. Emission 스펙트럼에서는 청색 형광의 결정질(λ_{max} = 415 nm)에서 grinding에 의해 황색형광을 나타내는 비정질로(λ_{max} = 533 nm) 뚜렷한 형광 색상의 변화를 나타낸다.

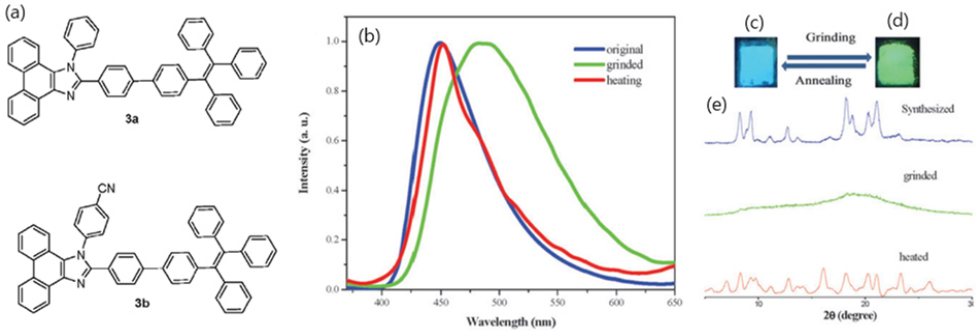

그림 1. TPE 기반 합성물 (a) 3a, 3b의 화학 구조, (b) 3b의 emission 스펙트럼, 365 nm UV 하에서 촬영된 (c) 합성된 3b 혹은 열처리된 3b, (d) 분쇄된 3b의 형광 이미지, (e) 3b의 XRD 패턴.[7]

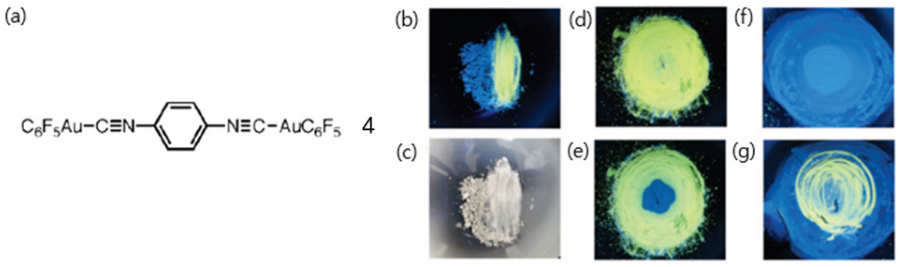

그림 2. (a) 분자 4의 화학 구조 및 365 nm UV 하에서 촬영된 형광 이미지: (b) 우측 절반만 분쇄된 4, (c) room light 하에서의 4, (d) 완전히 분쇄된 4, (e) 분쇄 후 중앙 부분만 증기 노출된 4, (f) 완전히 증기 노출된 4, (g) 증기 노출 후 중앙 부분만 재분쇄된 4.[8]

다른 사례들과 유사하게, grinding을 통해 형성된 비정질의 4는 DCM 용매에 노출시킴으로서 청색 형광의 결정질로 재결정할 수 있었으며, 이러한 상 변화는 XRD를 통해 확인할 수 있었다(그림 3).

홋카이도 대학의 Tomohiro Seki 그룹은 물리적인 힘에 의해 결정질에서 또 다른 결정질로의 분자 배열 변화를 일으키는 phenyl(phenyl isocyanide) gold(I) 기반의 mechanochromism을 보고했다.[9] phenyl(phenyl isocyanide) gold(I)의 결정화 과정을 통해 서로 다른 결정 구조를 가지는 I_b와 II_y 두 종류의 phenyl(phenyl isocyanide) gold(I) polymorph를 확보할 수 있음을 확인하였으며, 빠른 결정화에 의해 확보된 I_b는 느린 결정화에 의해 확보할 수 있는 보다 안정한 II_y로 물리적 자극이나 crystal seeding에 의해 상 변화할 수 있음을 확인하였다. Grinding과 같은 물리적 자극이 주어졌을 때, 혹은 바늘로 찌르는 물리적 자극이 주어졌을 때, 청색 형광을 나타내는 I_b(λ_{max}=460, 490 nm, QY=0.15)는 열역학적으로 보다 안정한 II_y 결정상(λ_{max}=571 nm, QY=0.43)으로 확연한 색상 및 형광 효율 변화와 함께 상 변화함을 확인할 수 있었다. Polymorph간의 결정상 변화는 'molecular domino'라는 메커니즘으로 설명되었으며, 물리적 자극이 주어진 이후에도 crystallization propagation에 의해 II_y 결정상이 연결된 I_b 결정 domain에서 퍼져 나감을 확인할 수 있었다.

2.2 화학 구조의 변화에 의한 Mechanochromism

분자의 화학 구조의 변화에 기인한 mechanochromism은 외부에서 주어진 물리적 자극에 의해 분자의 화학 구조가 변화함에 따른 색, 형광의 변화를 나타내는 것으로, 자극에 의해 분자 내에서 고리-열림, 라디칼 생성, 입체구조 변화 등에 의한 광학 특성 변화를 그 예로 들 수 있다.

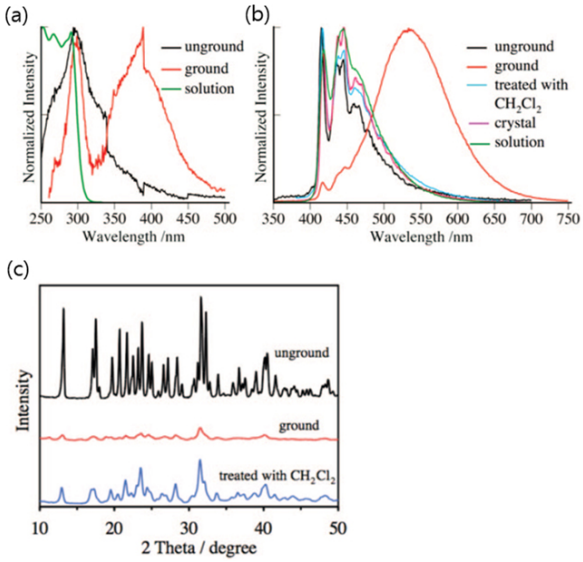

그림 3. 분자 4의 (a) 흡수 스펙트럼, (b) PL 스펙트럼, (c) XRD 패턴.[8]

멜버른 대학의 Greg G. Qiao 그룹은 spiropyran(SP) 기반의 유기 분자 SP1, SP2, SP3를 Polydimethylsiloxane (PDMS) network에 covalent crosslink시킴으로써 물리적인 힘(compressive and tensile strain)이 인가되었을 때 발생하는, SP의 고리-열림 반응을 기반으로 한 색상의 변화를 보고하였다(그림 4).[10] 고리-열림 반응을 통해 무색의 SP는 보라색의 merocyanine(MC)으로 전환된다. Compressive strain 하에서 SP가 crosslink된 PDMS의 흡수 스펙트럼에서, SP에서 MC로의 고리-열림 반응에 의해 500~650 nm 영역에 새로운 흡수 밴드가 형성됨을 확인할 수 있었다 (SP1 λ_{max}=573 nm, SP2 λ_{max}=596 nm, SP3 λ_{max}= 588 nm). 또한, compressive strain이 높아짐에 따라 더 많은 분자의 고리-열림이 일어나며 흡수 피크의 세기가 증가하는 것으로 관찰되었다. 또한, SP를 포함한 PDMS는 strain이 제거된 상태에서 어둠 속에서 40분 간 보관 후 흡수 피크 강도의 급격한 감소를 나타내었으며(최대 intensity 대비 SP1-PDMS 1.3%, SP2-PDMS 1.3%, SP3-PDMS 5.2%), 이는 SP와 MC간 화학 구조 변화의 가역성을 나타낸다(그림 5).

도쿄 공업대학의 Hideyuki Otsuka 그룹은 물리적인 힘(kneading)이 가해지면 파란색을 띄는 arylbenzofuranone

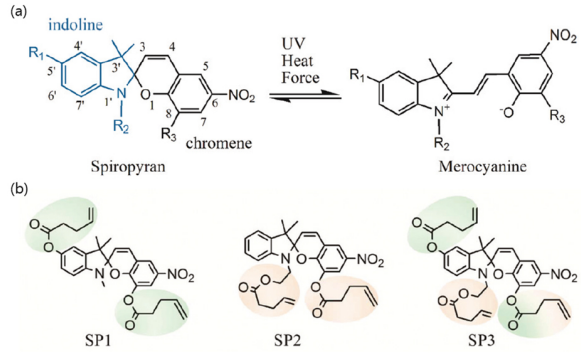

그림 4. (a) 기계적 자극에 의한 spiropyran의 고리-열림 메커니즘 및 (b) spiropyran 기반 유기 분자의 화학 구조.[10]

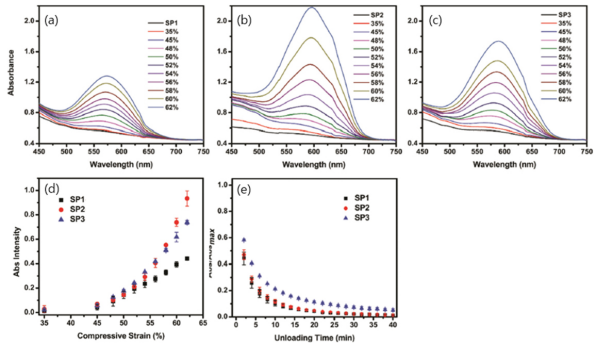

그림 5. (a) SP1, (b) SP2, (c) SP3 의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 (d) 압축 변형에 따른 흡수 강도, (e) 이완 시간에 따른 흡수 강도/최대 흡수 강도.[10]

(ABF) 라디칼을 생성하는 diarylbibenzofuranone(DABBF)와 고리-열림에 의해 주황색을 띄는 merocyanine(MC)형태로 전환되는 naphthopyran(NP)를 바탕으로 물리적인 힘에 반응하여 다양한 색 변화를 나타내는 폴리머/실리카 복합재료에 대해 보고하였다(그림 6).[11] 폴리머/실리카 복합재료는 양쪽 끝에 trimethoxysilane을 가지는 DABBF와 양쪽 사슬 끝에는 dimethoxymethylsilyl 그룹이, 중심에 NP를 포함한 poly(butyl acrylate)를 기반으로 합성되었다. DABBF와 NP를 포함하는 폴리머/실리카 복합재의 UV-vis 흡수 스펙트럼 분석을 기반으로, 물리적인 힘이 인가된 후 DABBF의 분해 및 ABF 라디칼 생성으로 인한 550 nm와 650 nm 영역에서의 흡수 피크 강도의 증가 및 색상의 변화(노란색에서 파란색)를 확인할 수 있었다. NP의 경우 물리적인 힘이 가해졌을 때 MC로의 고리-열림 반응으로 인해 440 nm 영역에서의 흡수 피크 강도가 증가하며 노란색에서 주황색으로 색상의 변화를 나타냄을 확인할 수 있었다(그림 7). 해당 연구에서는 화학 구조 변화에 의한 mechanochromism을 나타내는 두 가지 분자들을 하나의 네트워크에 적용함으로써, 물리적 자극에 의한 다양한 색의 구현 가능성 또한 제안하였다. 한편, 생성된 ABF 라디칼은 DCM에 노출되었을 때 고분자 네트워크의 팽윤에 의한 DABBF로의 재결합으로, NP는 DCM 용매 첨가에 따른 고분자 네트워크의 팽윤과 빛에 의한 MC에서 NP로의 전환으로 두 물질 각각 본래의 형광 특성으로 돌아가는 가역성 또한 확인할 수 있었다.

한편, 조금 다른 예로서 Ecole Polytechnique 대학의 Sandrine Perruchas 그룹은 연구결과를 통해 물리적인 힘(grinding)하에서 구리요오드화물 클러스터($Cu_4I_4(PPh_3)_4$)의 입체구조 변화를 통한 색 변화에 대해 보고하였다.[12] 구리요오드화물 클러스터는 chair 형태에서는 하늘색(λ_{max} = 470 nm, QY = 5%) 형광을 나타내는데, 이 chair 형태의 클러스터에 물리적인 힘이 가해지면 chair 형태에서 cubane 형태로 입체 구조가 변화하며 상대적으로 높은 형광 효율

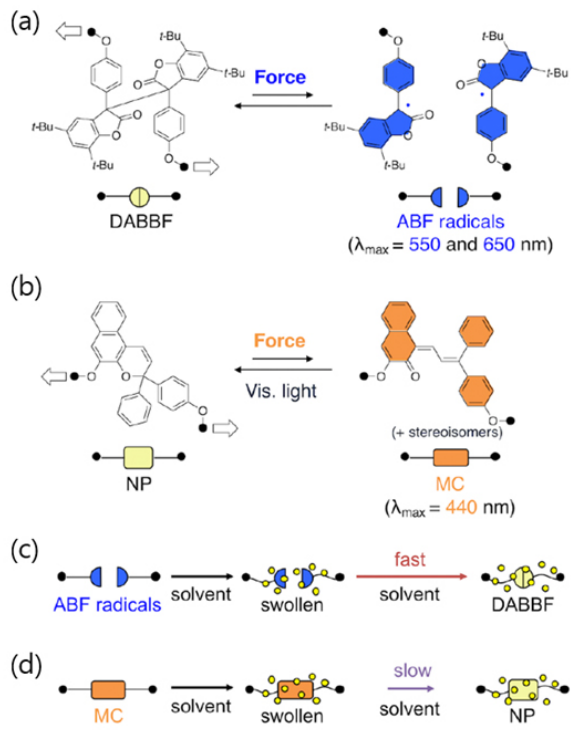

그림 6. (a-b) 기계적 자극에 의한 DABBF, NP의 화학 구조 변화 및 변색 메커니즘 및 (c-d) 회복 메커니즘.[11]

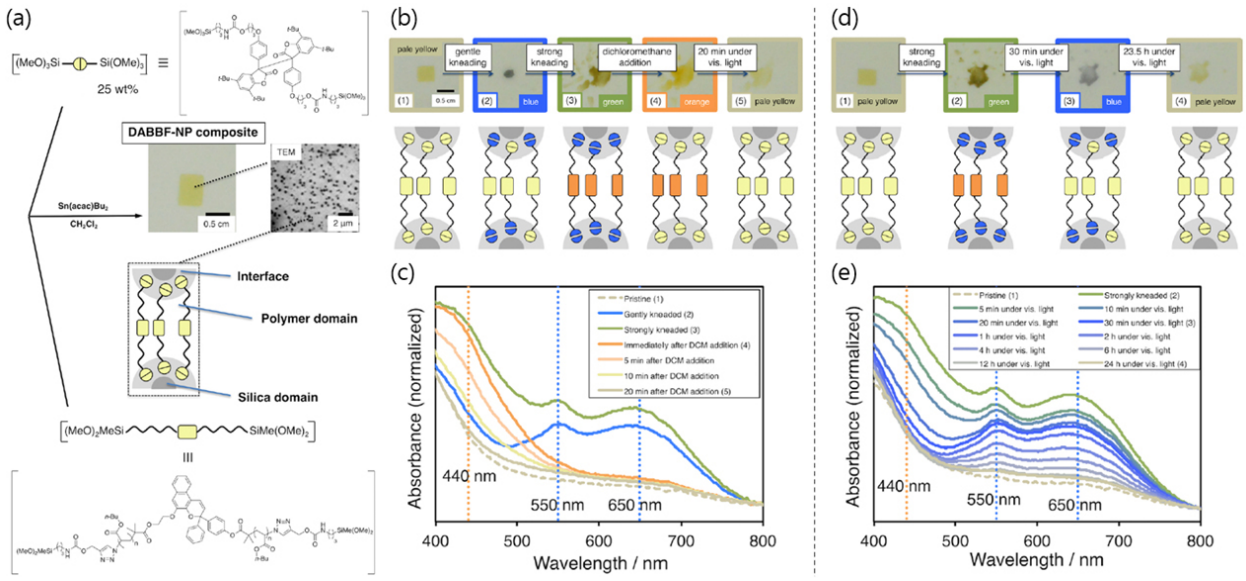

그림 7. (a) DABBF 및 NP를 포함하는 폴리머/실리카 복합재료, (b-c) kneading 및 DCM 노출에 따른 복합재료 이미지 및 흡수 스펙트럼, (d-e) kneading 이후 시간 경과에 따른 복합재료 이미지 및 흡수 스펙트럼.[11]

(QY = 16%)의 노란색 형광(λ_{max} = 570 nm)을 나타내는 것으로 보고되었다. Cubane 형태의 클러스터는 chloroform 용매에 노출되면 chair 형태로 돌아가면서 초기 형광 특성으로 돌아감이 확인되었다(그림 8).

2.3 Mechanochromism의 Sensitivity 및 응용 가능성

Mechanochromism에 대해 보고하고 있는 많은 연구 결과들에서는 유기 분자의 mechanochromism을 유도하기 위해 막자 사발에 유기 분자 결정을 넣고 가는 등(grinding) 높은 물리적인 힘을 인가하여 그 현상을 관찰하는 것이 일반적이다. 유기 분자의 mechanochromism을 다루는 많은 연구 결과 들에도 불구하고 mechanochromism을 유도하기 위한 압력이나 전단력의 크기(sensitivity 혹은 threshold)에 대해 보고하고 있는 연구결과는 현재까지 많지 않은 편이다.

베이징 화학 기술 대학의 Zhiyong Ma 그룹은 benzothiazole을 포함하는 rhodamine 유도체의 mechanochromism에 대해 보고하였다. 해당 분자는 물리적인 힘(grinding, hydrostatic pressure) 하에서 유기 분자 내 고리-열림 반응에 의해 mechanochromism이 발현되는데,[13] 고리-닫힘 상태에서는 황록색 형광을 띄며 고리-열림 상태에서는 암적색 형광을 띄는 것으로 보고되었다. 고리-열림에 의한 광학 특성 변화를 일으키기 위한, 물리적인 힘의 정량적인 분석을 위해 합성된 유기 분자의 단결정에 가해주는 hydrostatic pressure (0 GPa → 10.08 GPa)를 증가시키며 형광 특성의 변화를 관찰하였다. Mechanochromism을 나타내는 유기 분자는 가해지는 압력이 증가할수록 형광색이 장파장(λ_{max} = 520 nm → 590 nm)으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다(그림 9).

Dibenzo[a,c]phenazine-phenothiazine 유도체(BNPTZ)를 기반으로 한 mechanochromism 연구에서는 물리적인 힘(grinding, hydrostatic pressure)하에서 결정질에서 비정질 상으로의 상 전이 방식으로 색 변화가 유도되는데,[14] 초기 황색 형광(565 nm, QY = 8.62%)에서 물리적인 힘(grinding)이 가해진 후 적색 형광(604 nm, QY = 6.75%)이 관찰된다.

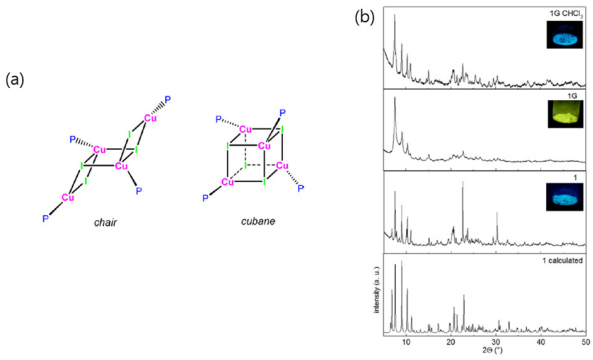

그림 8. (a) 구리요오드화물 클러스터 $Cu_4I_4(PPh_3)_4$의 입체구조 (chair 및 cubane), (b) XRD 패턴 및 UV 하에서의 형광 이미지.[12]

Hydrostatic pressure 하에서 결정상의 BNPTZ는 0.08 GPa 하에서 처음으로 PL intensity의 감소가 확인되며, 압력이 높아짐(0 GPa → 3.88 Gpa)에 따라 형광색이 장파장(λ_{max} = 580 nm → 680 nm)으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 베이징 화학 기술 대학의 Meizhen Yin 그룹에서 보고한 spiropyran(SP)을 포함한 유기 분자에서는 외부로부터 물리적인 힘(grinding)이 주어졌을 때, 고리-열림 반응에 의한 색상 및 형광 특성의 변화가 관찰되는데,[15] 물리적인 힘(grinding, 21~32 MPa)이 인가된 후 665 nm에서 새로운 형광 피크가 생성되면서 광학 특성의 변화를 나타냄을 확인할 수 있었다(그림 10).

Mechanochromism은 그 독특한 기능성을 바탕으로 센서, 보안잉크, 광학 저장장치 등 다양한 응용 가능성이 부각되어 왔다. 현재까지는 대부분의 연구에서 소재의 개발과 그 메커니즘 및 광학 특성 분석에 집중하고 있으며, 나아가서 mechanochromism을 나타내는 유기 분자를 기반으로 한 다양한 응용 가능성들에 대해서도 탐색하고 있다. 또한, 위의 일련의 예로 mechanochromism을 나타내는 유기 분자는 통상적으로 수십 MPa에서 수 GPa의 물리적 자극(압력 혹은 전단력)을 필요로 함을 확인할 수 있었다. 일상생활의 예와 비교해 보면, 펜으로 글을 쓸 때 가해지는 압력이 약 0.32~1.2 kPa에 해당한다고 알려져 있으며, 스마트폰의 홈 버튼을 누르는 힘은 대략 0.4 kPa에 해당한다고 한다. 따라서, 통상적인 mechanochromism을 구현하기 위한 수십 MPa에서 수 GPa은 상당히 높은 외부 자극 수준에 해당하며, 실제적인 응용 범위를 확장하기 위해서는 목표로 하는

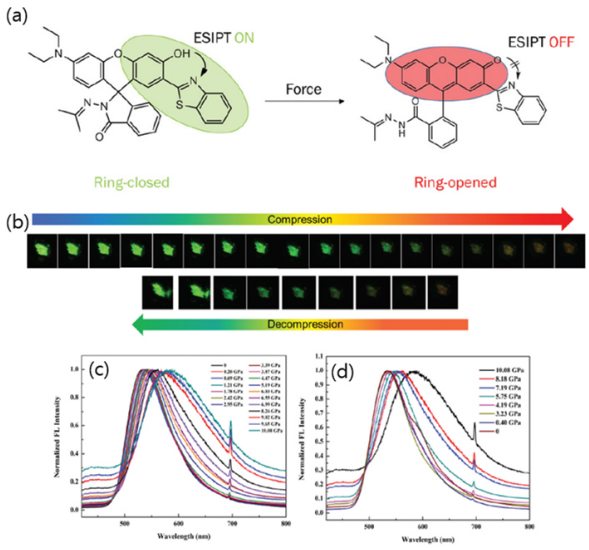

그림 9. (a) 고리-열림 반응 전후의 유기 분자의 화학 구조 변화, (b) 증압/감압에 따른 유기 분자의 형광 변화 이미지, (c) 증압/감압에 따른 유기 분자의 emission 스펙트럼.[13]

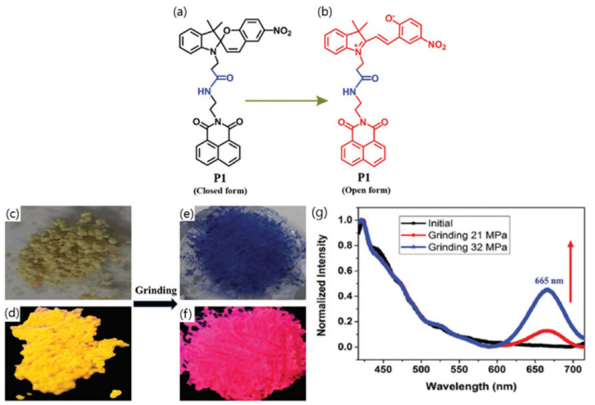

그림 10. (a-b) 고리-열림 반응 전후의 유기분자 (P1)의 화학 구조, (c) room light 하 고리-닫힘 상태의 P1 이미지, (d) 365 nm UV 하 고리-닫힘 상태의 P1 형광 이미지, (e) grinding 후 room light 하 고리-열림 상태의 P1 이미지, (f) grinding 후 365 nm UV 하 고리-열림 상태의 P1 형광 이미지, (g) grinding에 따른 P1의 형광 스펙트럼 변화.[15]

응용 분야에 따른 mechanochromism의 sensitivity(혹은 threshold)에 대한 추가적인 고찰 또한 필요할 것으로 판단된다.

3. 결론

본 특집에서는 다양한 유기 분자의 mechanochromism 연구를 소개하고, 물리적 힘에 반응하여 광학 특성 변화를 나타내게 하는 다양한 메커니즘과 그에 따른 유기 분자의 특성 변화를 살펴보았다. 또한, mechanochromism을 구현하기 위한 물리적인 힘의 크기 및 잠재적인 응용 가능성 등에 대해 살펴보았다. 물리적 힘에 의한 분자 배열의 변화에서 기인한 mechanochromism 사례에서는 결정질 유기 분자를 출발점으로 비정질 혹은 다른 형태의 결정질로의 분자 배열 변화에 따른 광학 특성의 변화 사례들을 확인할 수 있었고, 분자 화학에 따른 mechanochromism 사례에서는 고리-열림 반응, 라디칼 생성, 입체 구조의 변화 등 분자 화학 구조 변화에 따라 광학 특성 변화가 유도됨을 알 수 있었다. 통상적인 유기 분자의 mechanochromism을 구현하기 위해서는 수 GPa에 달하는 높은 물리적 자극이 필요함을 확인할 수 있었고, 잠재적 응용 범위의 확장을 위해서는 화학 구조 설계에 따른 광학 특성 변화 기능성의 구현과 더불어 목표로 하는 응용 영역에 적합한 sensitivity에 대한 추가적인 고찰과 연구가 필요할 것으로 판단된다.

본 연구팀에서는, 결정에서 비정질, 결정에서 다른 구조 결정으로의 분자 배열 변화를 기반으로 하는 통상적인 유기 분자의 mechanochromism과는 상반되게, 과냉각 액체를 초기상태로 하여 가해진 물리적 힘에 의한 결정질 고체로의 상 변화에 기반한 mechanochromism을 나타내는 독특한 유기 분자들에 대한 연구를 수행하고 있다. 열역학적으로 안정한 결정상을 분쇄하는 통상적인 분자 배열 변화 메커니즘과 상반된 열역학적으로 안정한 방향으로의 상 변화를 통한 mechanochromism 구현을 통해 그 민감도를 수 kPa 수준까지 낮출 수 있었으며, 이를 기반으로 새로운 종류의 바이오센서 구현 연구를 수행하고 있다.

참고문헌

1. Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, and J. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3878 (2012).
2. Z. Ma, Z. Wang, M. Teng, Z. Xu, and X. Jia, *ChemPhysChem*, **16**, 1811 (2015).
3. X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, and J. Xu, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 3376 (2013).
4. F. Cellini, S. Khapli, S. Peterson, and M. Porfiri, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 061907 (2014).
5. H. Sun, S. Liu, W. Lin, K. Y. Zhang, W. Lv, X. Huang, F. Huo, H. Yang, G. Jenkins, and Q. Zhao, *Nat. Commun.*, **5**, 1 (2014).
6. J. Shi, W. Zhao, C. Li, Z. Liu, Z. Bo, Y. Dong, Y. Dong, and B. Z. Tang, *Chin. Sci. Bull.*, **58**, 2723 (2013).
7. R. Misra, T. Jadhav, B. Dhokale, and S. M. Mobin, *Chem. Commun.*, **50**, 9076 (2014).
8. H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, and M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10044 (2008).
9. H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, and T. Seki, *Nat. Commun.*, **4**, 1 (2013).
10. W. Qiu, P. A. Gurr, G. da Silva, and G. G. Qiao, *Polym. Chem.*, **10**, 1650 (2019).
11. T. Kosuge, X. Zhu, V. M. Lau, D. Aoki, T. J. Martinez, J. S. Moore, and H. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 1898 (2019).
12. B. Huitorel, H. El Moll, M. Cordier, A. Fargues, A. Garcia, F. Massuyeau, C. Martineau-Corcos, T. Gacoin, and S. Perruchas, *Inorg. Chem.*, **56**, 12379 (2017).
13. X. Liu, A. Li, W. Xu, Z. Ma, and X. Jia, *Mater. Chem. Front.*, **3**, 620 (2019).
14. Y. Yang, A. Li, Z. Ma, J. Liu, W. Xu, Z. Ma, and X. Jia, *Dyes Pigm.*, **181**, 108575 (2020).
15. S. Mo, Q. Meng, S. Wan, Z. Su, H. Yan, B. Z. Tang, and M. Yin, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1701210 (2017).