

Химия гетероциклических соединений 2021, 57(10), 984–989



Памяти М. А. Юровской (1940–2021)

Спиропираны: мир молекул в движении

Анастасия С. Козленко¹, Артем Д. Пугачев¹, Илья В. Ожогин¹, Ислам М. иль Суфи^{1,2}, Борис С. Лукьянов¹*

¹ НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: bslukyanov@sfedu.ru

² Кафедра химии, факультет естественных наук, Айн-Шамский университет, Каир 11566, Eгипет; e-mail: eslamelsewify@sci.asu.edu.eg Поступило 8.07.2021 Принято после доработки 29.08.2021



Обзор посвящен особенностям процесса изомеризации спиропиранов индолинового ряда и перспективам их применения в качестве структурных блоков при создании молекулярных машин и ансамблей, способных к самоорганизации. Рассмотрены наноразмерные системы, функционирующие на основе изменения геометрических параметров и дипольного момента молекулы при переходе между спироциклической и мероцианиновой формами. В качестве факторов, вызывающих изменение морфологии системы, может выступать электромагнитное излучение или уровень кислотности среды.

Ключевые слова: индолин, мероцианин, спиропиран, 2*H*-хромен, изомеризация, молекулярные машины, самоорганизация, фотохромизм.

Широкую известность спиропиранам принесла описанная Фишером и Хиршбергом¹ способность к обратимой фотоиндуцируемой трансформации, сопровождающейся изменением спектров поглощения и других оптических характеристик.² На основе этого явления Хиршбергом была разработана модель фотохимической памяти,³ после чего в данном контексте было опубликовано множество работ. Затем спиропираны позиционировались в качестве составных элементов линз с контролируемой интенсивностью окраски⁴ и сенсорных систем.⁵ Постепенно стало известно о возможности переключения спиропиранов при воздействии температуры, кислот, катионов металлов и т. д. Такая мультичувствительность стала причиной разработки широкого ряда интеллектуальных систем и материалов на основе спиропиранов, что было детально рассмотрено в недавно опубликованных обзорах.^{6–8} Наиболее активно исследуются спиропираны ряда индолина, что обусловлено простотой их синтеза и широким спектром возможных характеристик.

В последние десятилетия значительно возрос интерес к конструированию молекулярных машин и самоорганизующихся систем на основе фоточувствительных молекул.⁹⁻¹² Молекулярные машины способны давать квазимеханический отклик на различные типы воздействия. Возможность же вызывать изменения строения наноразмерных систем при помощи света является крайне заманчивой. Такой принцип можно применять для закрытых систем, в том числе живых организмов, что заложило основы принципов фотофармакологии.¹³ Однако большинство работ, посвященных конструированию наноразмерных механизмов, сфокусировано на использовании в качестве "молекулярного мотора" других классов соединений – азобензолов или производных алкенов.^{9,14} В данном обзоре рассмотрены достижения и перспективы в области конструирования молекулярных машин и самоорганизующихся наноансамблей на основе спиропиранов ряда индолина (спиро[индолин-2,2'-хроменов]).

Изомеризация спиропиранов

В основе свойств спиропиранов лежит явление изомеризации между спироциклической (SP) и рядом мероцианиновых (MC) форм. Поскольку для успешного конструирования молекулярных систем с заданным набором свойств необходимо достаточно глубокое понимание механизма процесса трансформации, далее мы приведем краткое описание природы свойств спиропиранов и факторов, позволяющих управлять ими.

Процесс изомеризации спиропиранов заключается в трансформации между закрытой SP и несколькими MC формами вследствие изменения ориентации связей, выделенных на схеме 1b на примере 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,2'-хромена] (1). Соответствующие МС формы могут быть изображены в виде набора резонансных хиноидных либо бетаиновых конфигураций (схема 1а). Природа первичного фотохимического акта в молекулах спиропиранов подробно рассматривается в работе Холманского и сотр.¹⁵ Подчеркивается, что образующийся вследствие гетеролитического расщепления связи Сспиро-О цис-изомер¹⁶⁻²⁰ способен либо вернуться в SP состояние вследствие электростатического притяжения разноименно заряженных фрагментов индолиновой и бензопирановой частей, либо вступить во вторую стадию превращений, приводящую к образованию смеси транс-изомерных форм.²⁰⁻²⁴ Наиболее стабильными среди них, как правило, являются формы ТТС (транс-транс-цис) и ТТТ (транс-транс) (схема 1b), способные к взаимным переходам, приводящим к образованию их равновесной смеси в растворе. 22,24,25

Так, экспериментально установленное значение энергетического барьера перехода TTC↔TTT для 8-бром-6-нитроспиропирана 2 (рис. 1) составляет примерно 10.4 ккал·моль⁻¹,²⁶ что коррелирует со значениями, полученными при моделировании процесса раскрытия спироцикла ряда других спиропиранов. Например, теоретически рассчитанный барьер открытия пиранового цикла спиропиранов лежит, как правило, в пределах 12.1–21.1 ккал·моль⁻¹, а *цис-транс*изомеризации – 13.08–34.9 ккал·моль⁻¹ в газовой



Рисунок 1. Структура соединения 2.

Схема 1. *a*) Резонансные структуры спиропиранов и *b*) пути изомеризации спиропиранов на примере соединения 1



фазе.^{27,28} Тем не менее по мере повышения полярности растворителя значение барьера активации несколько снижается.²⁸ Поскольку в большинстве случаев более энергетически выгодным на первой стадии оказывается форма ССС, а не ССТ,^{27,29} изомеризация скорее всего протекает по пути SP→CCC→CTC→TTC→TTT, однако, насколько нам известно, изомер СТС не был зарегистрирован экспериментально.

Для обоснования природы процесса фотоокрашивания спиропиранов Холманский и сотр.¹⁵ обращаются к так называемой теории колебательного механизма разрыва связи Сспиро-О, основная идея которой заключается в фотовозбуждении различных колебательных уровней в основном (S₀), первым возбужденным синглетном (S₁) и триплетном (T₁) состояниях. Предлагаются три возможных механизма фотоокрашивания спиропиранов: 1) разрыв связи Сспиро-О при возбуждении первого колебательного уровня основного синглетного состояния из-за близости его к минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) возбужденных состояний, 2) пересечение потенциальной кривой S₁ с S₀ вблизи ее первого колебательного уровня или же 3) осуществление перехода в триплетном возбужденном состоянии поглощением одного колебательного кванта при достаточной близости S₀ и T₀.

Фотоизомеризация большинства спиропиранов происходит в синглетных состояниях. Триплетные, хотя и являются более низкоэнергетичными для некоторых соединений,³⁰ наблюдаются экспериментально лишь в бескислородной атмосфере.³¹ Таким образом, все подходы к моделированию изомеризации спиропиранов в настоящий момент можно разделить на посвященные исследованию термической и фотохимической изомеризации.

Пути изомеризации спиропиранов подробно исследуются при помощи различных экспериментальных¹⁶⁻²⁴ и вычислительных методов.^{20,24,29,31-35} На примере незамещенного индолинового спиропирана 1 Прагер с сотр.³⁵ показали, что для форм **A** и **B** (отличающихся по углу изгиба пиранового фрагмента) возможны различия в характере преимущественных электронных переходов при возбуждении (рис. 2). В обоих случаях соответствующее преимущественное возбужденное состояние носит характер локального возбуждения вследствие π→π*-перехода. Интересно, что при переходе к возбужденному состоянию в данном случае имеет место инверсия 2Н-пиранового цикла перед началом разрыва связи С_{спиро}-О,³⁵ в то время как при моделировании в основном состоянии было установлено, что от значения угла изгиба зависит путь дальнейшей изомеризации.²⁹ При наличии же сильного сопряжения либо дополнительных гетероатомов в бензопирановой части преимущественный вклад в процесс возбуждения начинают вносить эффекты переноса заряда.²⁴

При этом реакционноспособность исходных SP форм, кинетическая стабильность и оптические характеристики МС форм сильно зависят от природы и положения заместителей в молекуле. Наиболее ярко выражено и исследовано влияние заместителей в пара-положении к пирановому атому кислорода. Это обусловлено более эффективным перекрыванием молекулярных орбиталей заместителя с π-системой бензопирановой части. Так, акцепторные заместители³⁶ и катионные фрагменты³⁷⁻⁴⁰ стабилизируют МС форму и увеличивают ее время жизни. Аналогичное действие оказывают объемные заместители в непосредственной близости от спироцентра, однако это является следствием стерических эффектов.^{20,40,41} Наличие двух акцепторных групп в 2Н-хроменовой части часто приводит к полной или частичной стабилизации МС формы в обычных усло-



Рисунок 2. Процессы, протекающие при возбуждении различных конформеров спиропирана 1.³⁵



Рисунок 3. *а*) Структуры соединений **3** и **4**; *b*) изменение геометрических параметров в процессе изомеризации; *с*) принцип работы модели ионного канала, содержащего молекулу спиропирана.⁵¹

виях^{39,42–44} и в ряде случаев способствует появлению обратного фотохромного эффекта.⁴⁵

При переходе от SP формы к TTC-MC форме наблюдается увеличение размера молекулы – примерно на 0.8 Å для наиболее известного 6-нитроспиропирана **3**.⁴⁶ Увеличение же дважды открытого (МС-МС) бисспиропирана 4, по сравнению со SP-SP формой, составляет 1.3 Å (рис. 3).⁴⁷ Таким образом, любой спиропиран потенциально можно рассматривать как простейший молекулярный аналог пружины или замка. Степень "раскрытия" при этом было предложено оценивать при помощи спиропиранфункционализированных микрокантилеверов. 48 Интересно, что данный процесс двунаправлен: приложение механической силы к спиропирансодержащим полимерам вызывает разрыв связи Сспиро-О и сопровождается изменением цвета. Это явление получило название механохромизма и было детально рассмотрено в ряде обзорных работ. 49,50

На изменении геометрических размеров и распределения электронной плотности в молекуле, например, основывается возможность управления током ионов в ионных наноканалах^{51,52} (рис. 3c) или размерами спиропирансодержащих макроциклов.^{53,54}

Способность спиропиранов к самоорганизации

Не менее важным является сопутствующее изомеризации изменение дипольного момента молекулы. За счет переноса электронной плотности по системе сопряженных связей МС формы с индолиновой на



Рисунок 4. Обратимые изменения под действием видимого света и УФ излучения в гелях, содержащих спиропираны с L-и D-глутаматами (соответственно, SP-LG и SP-DG).⁶⁰

бензопирановую часть открытая форма спиропиранов становится более полярной по сравнению с закрытой. Разность дипольных моментов, как правило, составляет 7–20 Д.^{55,56} Так, дипольный момент для SP и MC форм 6-нитрозамещенного спиропирана **3** составляет соответственно 6.4 и 14.2 Д.⁵⁶ Такая полярная MC форма может быть использована в молекулярной электронике.^{57,58}

К примеру, исследователями из Китая⁵⁹ сообщается о создании хирооптической логической цепи на основе самоорганизующейся системы, состоящей из индолинового спиропирана и органического гелятора. При этом однородность геля достигается лишь при введении в молекулу спиропирана протяженной алкильной



Рисунок 5. Структуры спиропиранов 5 и 6.

цепи. Гель на основе спиропирана, модифицированного глутаматом,⁶⁰ показал склонность к самоорганизации под действием УФ излучения. В обычном состоянии такая молекула представляет собой спираль, однако при облучении светом с длиной волны 365 нм приобретает плоское строение в составе геля. Схема такой трансформации приводится на рис. 4.

Вторым важным аспектом является склонность к самоорганизации благодаря электростатическому взаимодействию различных фрагментов молекулы. Особую роль в данном случае также играют сольватохромные свойства спиропиранов, то есть способность МС формы дополнительно стабилизироваться в полярных растворителях. 61,62 Взаимная ориентация МС формы в полярных средах делает возможной светоуправляемую агрегацию полимеров и наночастиц.⁶³⁻⁶⁵ Для молекулы 5 (рис. 5), содержащей липофильные фрагменты, становится характерным образование бислоев. 66,67 Спиропиран 6 (рис. 5), содержащий карбоксильную группу, способен переориентироваться под действием электромагнитного излучения или изменения среды из сферообразных структур, состоящих из устойчивых димеров, в плоские слои, сформированные MC формой.⁶⁸

На основе способности спиропиранов к контролируемой агрегации разработан ряд систем адресной доставки лекарственных препаратов.^{69–72} Также возможность изменения размера агрегатов позволяет регулировать биологическую активность лизоцима за счет блокирования различных активных центров.⁷³

Молекулярные машины

Простейшей молекулярной машиной, сконструированной с использованием спиропиранового строительного блока, является соединение 7 (рис. 6). За счет изменения конформации в данном случае происходит ограниченное вращение вокруг оси связи, соединяю-



Рисунок 6. Структуры спиропиранов 7 и 8.

щей индолиновые фрагменты.⁷⁴ Энергетический барьер такого перехода составил приблизительно 101.8 кДж·моль⁻¹, что близко к значению, полученному для замещенных бифенилов.⁷⁵

Другим перспективным направлением является разработка ротаксанов с различным принципом действия. Так, при раскрытии спиропирана **8** (рис. 6) в присутствии дибензо-24-краун-8-эфира наблюдается самоорганизация молекул в комплексы типа хозяин-гость, которые позиционируются авторами в качестве псевдоротаксанов.⁷⁶ Это достигается благодаря планаризации молекулы фотохрома при переходе в МС форму. Примечательно, что процессом также можно управлять, контролируя уровень pH среды и переводя спиропиран в протонированную МС форму. Еще один вариант управления движением ротаксана – применение фотокислоты **9** (схема 2), способной протонировать аминогруппу в составе молекулы-гостя.^{77,78}

Схема 2. Принцип действия фотокислоты на примере спиропирана 9



По аналогичному принципу функционируют и молекулярные машины на основе каликсаренов.⁷⁹ Коллективом исследователей из Китая⁸⁰ был получен ротаксан, содержащий спиропиран в молекуле-госте и нафталимидный фрагмент в молекуле-хозяине (схема 3). В данном случае за счет протекания процесса Ферстеровского резонансного переноса энергии (FRET) при облучении ультрафиолетом (365 нм) наблюдается достаточно интенсивная флуоресценция в длинноволновой области спектра. При закрытом состоянии спироцикла (при облучении видимым светом) сохраняется лишь зеленая флуоресценция, обусловленная наличием нафталимидного фрагмента. Также интересной особенностью данного молекулярного ансамбля является способность образовывать полимероподобные цепочки хозяингость.

Таким образом, спиропираны являются перспективными компонентами молекулярных машин и систем, склонных к самоорганизации. Примечательно же то, что управлять движением таких наноразмерных механизмов можно при помощи множества факторов, включая недеструктивное электромагнитное излучение, температуру, изменение кислотности среды и т. д. Благодаря простоте синтеза и модификации спиропиранов, включающей дизайн систем, содержащих более одного фотоактивного центра, становится возможным создавать молекулярные ансамбли, обладающие различным сродством к поверхностям, способностью к коагуляции, биологической активностью и т. д.

Работа выполнена при поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-00-19.

Список литературы

- 1. Fischer, E.; Hirshberg, Y. J. Chem. Soc. 1952, 4522.
- 2. Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. Pure Appl. Chem. 2001, 73, 639.
- 3. Hirshberg, Y. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2304.
- 4. Ha, J.-W.; Ha, J.-H.; Hong, J.-N.; Cho, S.-H. WO Patent 2004011964.
- Kinashi, K.; Miyamae, Y.; Nakamura, R.; Sakai, W.; Tsutsumi, N.; Yamane, H.; Hatsukano, G.; Ozaki, M.; Jimbo, K.; Okabed, T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11170.
- 6. Kortekaas, L.; Browne, W. R. Chem. Soc. Rev. 2019, 48, 3406.
- 7. Klajn, R. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 148.
- 8. Minkin, V. I. Russ. Chem. Rev. 2013, 82, 1. [Vcnexu xumuu 2013, 82, 1.]
- 9. Feringa, B. L. Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 11060.
- 10. Sauvage, J.-P. Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 11080.
- 11. Stoddart, J. F. Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 11094.
- 12. Yang, Z.; Liu, Z.; Yuan, L. Asian J. Org. Chem. 2021, 10, 74.
- Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 2178.
- 14. Jeong, M.; Park, J.; Kwon, S. Eur. J. Org. Chem. 2020, 7254.
- 15. Kholmanskii, A. S.; Zubkov, A. V.; Dyumaev, K. M. Russ. Chem. Rev. 1981, 50, 305. [Vcnexu xumuu 1981, 50, 569.]
- Selvanathan, P.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Bernot, K.; Huang, G.; Le Guennic, B.; Norel, L.; Rigaut, S. *Dalton Trans.* 2018, 4139.
- 17. Naumov, P.; Yu, P.; Sakurai, K. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 5810.
- Fleming, C.; Li, S.; Grøtli, M.; Andréasson, J. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 14069.
- Rogers, R. A.; Rodier, A. R.; Stanley, J. A.; Douglas, N. A.; Li, X.; Brittain, W. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3424.
- Minkin, V. I.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S.; Besugliy, S. O.; Micheau, J.-C. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 9605.

Схема 3. Обратимая фототрансформация ротаксана, содержащего нафталимидный фрагмент⁸⁰



- 21. Aakeröy, C. B.; Hurley, E. P.; Desper, J.; Natali, M.; Douglawi, A.; Giordani, S. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1027.
- Hobley, J.; Malatesta, V.; Millini, R.; Montanari, L.; Parker, W. O. N. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 3259.
- 23. Nuernberger, P.; Ruetzel, S.; Brixner, T. Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 11368.
- Metelitsa, A.; Chernyshev, A.; Voloshin, N.; Solov'eva, E.; Rostovtseva, I.; Dorogan, I.; Gaeva, E.; Guseva, A. Dyes Pigm. 2021, 186, 109070.
- 25. Kim, D.; Zhang, Z.; Xu, K. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 9447.
- 26. Hobley, J.; Malatesta, V. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 57.
- 27. Kovalenko, O.; Reguero, M. Phys. Scr. 2020, 95, 055402.
- Sheng, Y.; Leszczynski, J.; Garcia, A. A.; Rosario, R.; Gust, D.; Springer, J. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16233.
- 29. Dorogan, I. V.; Minkin, V. I. Chem. Heterocycl. Compd. 2016, 52, 730. [Химия гетероцикл. соединений 2016, 52, 730.]
- Chibisov, A.; Görner, H. Photochem. Photobiol. A 1997, 105, 261.
- Breslin, V. M.; Barbour, N. A.; Dang, D.-K.; Lopez, S. A.; Garcia-Garibay, M. A. Photochem. Photobiol. Sci. 2018, 17, 741.
- 32. Liu, F.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Morokuma, K. J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 4462.
- Roohi, H.; Rostami, T. J. Photochem. Photobiol. A 2020, 392, 112410.
- 34. Brügner, O.; Reichenbach, T.; Sommer, M.; Walter, M. J. Phys. Chem. A 2017, 121, 2683.
- Prager, S.; Burghardt, I.; Dreuw, A. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 1339.
- Balmond, E. I.; Tautges, B. K.; Faulkner, A. L.; Or, V. W.; Hodur, B. M.; Shaw, J. T.; Louie, A. Y. J. Org. Chem. 2016, 81, 8744.
- Yurieva, E. A.; Aldoshin, S. M. Org. Photonics Photovoltaics 2015, 3, 42.
- Voloshin, N. A.; Bezugliy, S. O.; Solov'eva, E. V.; Metelitsa, A. V.; Minkin, V. I. Chem. Heterocycl. Compd. 2008, 44, 1229. [Химия гетероцикл. соединений 2008, 1513.]
- Kozlenko, A. S.; Makarova, N. I.; Ozhogin, I. V.; Pugachev, A. D.; Lukyanova, M. B.; Rostovtseva, I. A.; Borodkin, G. S.; Stankevich, N. I.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S. *Mendeleev Commun.* 2021, *31*, 403.
- Pugachev, A. D.; Lukyanova, M. B.; Lukyanov, B. S.; Ozhogin, I. V.; Kozlenko, A. S.; Rostovtseva, I. A.; Makarova, N. I.; Tkachev, V. V.; Aksenov, N. A. J. Mol. Struct. 2019, 1178, 590.
- Tyurin, R. V.; Lukyanov, B. S.; Chernyshev, A. V.; Malay, V. I.; Kozlenko, A. S.; Lukyanova, M. B.; Tkacheva, N. S.; Burov, O. N. Dokl. Chem. 2016, 470, 268. [Дοκл. AH 2016, 470, 297.]
- 42. Toppet, S.; Quintens, W.; Smets, G. Tetrahedron 1975, 31, 1957.
- Schulz-Senft, M.; Gates, P. J.; Sönnichsen, F. D.; Staubitz, A. Dyes Pigm. 2017, 136, 292.
- 44. Hobley, J.; Malatesta, V.; Millini, R.; Montanari, L.; O Neil Parker, W. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 3259.
- 45. Aiken, S.; Edgar, R. J. L.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Hobson, P. A. *Dyes Pigm.* **2018**, *149*, 92.
- 46. Amos, R. D.; Kobayashi, R. Mol. Phys. 2015, 113, 1674.
- Mukhanov, E. L.; Alekseenko, Y. S.; Dorogan, I. V.; Tkachev, V. V.; Lukyanov, B. S.; Aldoshin, S. M.; Besugliy, S. O.; Minkin, V. I.; Utenyshev, A. N.; Ryashchin, O. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, 46, 279. [Химия гетероцикл. соединений **2010**, 357.]
- Grogan, C.; Amarandei, G.; Lawless, S.; Pedreschi, F.; Lyng, F.; Benito-Lopez, F.; Raiteri, R.; Florea, L. Sensors 2020, 20, 854.
- Li, M.; Zhang, Q.; Zhou, Y.-N.; Zhu, S. Prog. Polym. Sci. 2018, 79, 26.

- 50. Pugachev, A. D.; Mukhanov, E. L.; Ozhogin, I. V.; Kozlenko, A. S.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S. *Chem. Heterocyl. Compd.* **2021**, *57*, 122. [Химия гетероцикл. соединений **2021**, *57*, 122.]
- 51. Li, T.; He, X.; Yu, P.; Mao, L. Electroanalysis 2015, 27, 879.
- 52. Zhang, M.; Hou, X.; Wang, J.; Tian, Y.; Fan, X.; Zhai, J.; Jiang, L. Adv. Mater. 2012, 24, 2424.
- 53. Bhattacharyya, S.; Maity, M.; Chowdhury, A.; Saha, M. L.; Panja, S. K.; Stang, P. J.; Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 2083.
- 54. Ma, G.; Zhou, Q.; Zhang, X.; Xu, Y.; Liu, H. New J. Chem. 2014, 38, 552.
- 55. Bletz, M.; Pfeifer-Fukumura, U.; Kolb, U.; Baumann, W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2232.
- 56. Levitus, M.; Glasser, G.; Neher, D.; Aramendía, P. F. Chem. *Phys. Lett.* **1997**, *277*, 118.
- 57. Li, Y.; Zhang, H.; Qi, C.; Guo, X. J. Mater. Chem. 2012, 22, 4261.
- Tamaki, T.; Minode, K.; Numai, Y.; Ohto, T.; Yamada, R.; Masai, H.; Tada, H.; Terao, J. *Nanoscale* 2020, *12*, 7527.
- 59. Liu, C.; Yang, D.; Jin, Q.; Zhang, L.; Liu, M. Adv. Mater. 2016, 28, 1644.
- 60. Miao, W.; Wang, S.; Liu, M. Adv. Funct. Mater. 2017, 27, 1701368.
- 61. Tian, W.; Tian, J. Dyes Pigm. 2014, 105, 66.
- Metelitsa, A. V.; Nikolaeva, O. G.; Cheprasov, A. S.; Karlutova, O. Y.; Burtseva, A. A.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. J. Photochem. Photobiol. A 2016, 321, 12.
- Abdollahi, A.; Sahandi-Zangabad, K.; Roghani-Mamaqani, H. Langmuir 2018, 34, 13910.
- Kundu, P. K.; Das, S.; Ahrens, J.; Klajn, R. Nanoscale 2016, 8, 19280.
- 65. Fukushima, K.; Vandenbos, A. J.; Fujiwara, T. *Chem. Mater*. **2007**, *19*, 644.
- 66. Zhang, D.; Shah, P. K.; Culver, H. R.; David, S. N.; Stansbury, J. W.; Yin, X.; Bowman, C. N. Soft Matter 2019, 15, 3740.
- Kwangmettatam, S.; Kudernac, T. Chem. Commun. 2018, 5311.
- Wu, Z.; Pan, K.; Lü, B.; Ma, L.; Yang, W.; Yin, M. Chem-Asian J. 2016, 11, 3102.
- 69. Ji, J.; Wu, T.; Zhang, Y.; Feng, F. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 15222.
- Cardano, F.; Del Canto, E.; Giordani, S. *Dalton Trans.* 2019, 15537.
- 71. Son, S.; Shin, E.; Kim, B.-S. Biomacromolecules 2014, 15, 628.
- 72. Yuan, W.; Gao, X.; Pei, E.; Li, Z. Polym. Chem. 2018, 9, 3651.
- Moldenhauer, D.; Fuenzalida Werner, J. P.; Strassert, C. A.; Gröhn, F. *Biomacromolecules* 2019, 20, 979.
- 74. Kundu, P. K.; Lerner, A.; Kučanda, K.; Leitus, G.; Klajn, R. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 11276.
- Bringmann, G.; Price Mortimer, A. J.; Keller, P. A.; Gresser, M. J.; Garner, J.; Breuning, M. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 5384.
- 76. Hernández-Melo, D.; Tiburcio, J. Chem. Commun. 2015, 17564.
- 77. Yang, L.-P.; Jia, F.; Cui, J.-S.; Lu, S.-B.; Jiang, W. Org. Lett. 2017, 19, 2945.
- 78. Kothapalli, S. S. K.; Kannekanti, V. K.; Ye, Z.; Yang, Z.; Chen, L.; Cai, Y.; Zhu, B.; Feng, W.; Yuan, L. Org. Chem. Front. 2020, 7, 846.
- Silvi, S.; Arduini, A.; Pochini, A.; Secchi, A.; Tomasulo, M.; Raymo, F. M.; Baroncini, M.; Credi, A. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 13378.
- Ho, F.-C.; Huang, Y.-J.; Weng, C.-C.; Wu, C.-H.; Li, Y.-K.; Wu, J. I.; Lin, H.-C. ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 53257.