

用于生物成像的三线态-三线态湮灭上转换发光纳米胶囊

李振华 袁 薇* 李富友*

(复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 为解决三线态-三线态湮灭上转换发光材料(TTA-UC)生物应用时固载化困难的问题,通过一步细乳液聚合法合成了以正十六烷为内核,以红光激发的硅酞菁为敏化剂和发光高效的红荧烯为受体,具有优异上转换发光性能的核壳结构纳米胶囊(TTA-UCNP)。TTA-UCNP粒径约为190 nm,均一性及分散性良好。体系引入了抗氧化剂D-柠檬烯和聚异丁烯,有效消除了氧气分子对上转换发光过程的淬灭,保证了上转换发光的稳定性。在动物成像应用中,TTA-UCNP成功实现了活体层次前哨淋巴结高信噪比的成像及长时间示踪。

关键词: 上转换发光; 生物成像; 三线态-三线态湮灭; 细乳液聚合法

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2020)10-1934-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.211

Triple-Triplet Annihilation Upconversion Nanocapsules for *in Vivo* Bioimaging

LI Zhen-Hua YUAN Wei* LI Fu-You*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: To solve the problem that it is difficult to immobilize triple-triplet annihilation based upconversion (TTA-UC) for biological application, water soluble nanocapsules with *n*-hexadecane core containing a TTA-UC system were synthesized by a one-step miniemulsion polymerization. In the TTA-UC system, silicon phthalocyanine excited by red light source as sensitizer and rubrene with high efficiency as receptor were introduced into *n*-hexadecane to endow the nanocapsules with upconversion emission. The TTA-UC nanocapsules (TT-UCNP) have a typical core-shell structure with a uniform size of 190 nm. To eliminate the quenching effect of molecular oxygen on upconversion luminescence, *D*-limonene and polyisobutylene were selected as anti-oxidant, and the TTA-UCNP showed bright upconversion emission. The TTA-UCNP have been successfully applied in *in vivo* imaging of sentinel lymph node (SLN) with high signal-to-noise ratio and long-term tracing.

Keywords: upconverted luminescence; bioimaging; triple-triplet annihilation; miniemulsion polymerization

0 引言

光学成像尤其是生物光学成像,因其实时、无创、直观、快速等优势,在疾病发病机制研究、早期诊断等方面发挥着重要作用。但生物光学成像的应用往往受限于生物组织自身背景噪音的干扰,包括自发荧光、组织散射反射信号,以及较小的组织

穿透深度等,因此为了达到更好的成像效果,各种新型材料和成像技术被不断地开发和研究^[1],如提高成像探针发光效率,延长信号收集波长至近红外区(700~900 nm),甚至近红外二区(1 000~1 700 nm)^[2-3]。其中备受关注的上转换发光材料具有反斯托克斯位移的发光过程,即将低能量长波长的光子转换为高能量短波长的光子,能够有效避免生物组

收稿日期:2020-05-23。收修改稿日期:2020-05-31。

国家重点基础研究发展计划(No.2017YFA0205100)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yuanwei@fudan.edu.cn, fyli@fudan.edu.cn

织自发荧光的干扰,现已广泛应用于生物成像检测、光动力治疗、光遗传学等领域^[4-7]。上转换发光材料包括无机纳米材料(upconversion nanoparticles, UCNPs)和三线态-三线态湮灭上转换发光体系(triple-triplet annihilation based upconversion, TTA-UC),其中无机纳米材料发光较为稳定,但光子吸收截面小(Yb^{3+} : 10^{-20} cm^{-1}),发光量子产率低($<1\%$)^[8]。TTA-UC体系近年来因其量子产率更高,激发和发射波长调节灵活等优势得到了广泛的研究^[9]。

TTA-UC体系通常是敏化剂和受体组成的双分子复合体系。发光过程涉及三线态激子的迁移和湮灭,容易与处于基态的氧气分子发生能量传递生成单线态氧,破坏受体分子结构导致发光淬灭^[10]。此外敏化剂和受体通常溶解在甲苯、氯仿等易挥发有机溶剂中^[11-12]。因此需要对TTA-UC体系进行固载化和除氧处理以满足生物医用需求。固载化策略包括将敏化剂和受体掺杂在聚合物纳米球、薄膜或凝胶中^[13-16];或将敏化剂和受体溶解在适当的溶剂中,然后用二氧化硅、蛋白质或聚合物等进行包裹^[17-19];敏化剂和受体还可以作为基本结构单元参与MOF的生长^[20]。常用的TTA-UC体系除氧策略包括引入具有光化学脱氧能力的溶剂^[21];选用特殊结构的敏化剂或受体充当单线态氧清除剂^[22]来降低氧气分子对发光过程的影响。上述方法在一定程度上可使TTA-UC体系在水溶液或者空气环境下实现高效的上转换发光,但仍存在很多问题。例如聚苯乙烯纳米粒子的刚性结构严重阻碍了敏化剂和受体分子的自由扩散运动^[14],而核壳结构蛋白胶囊和二氧化硅纳米粒子结构稳定性不足,在水溶液或生理环境中容易水解^[17]。因此实现TTA-UC体系稳定的封装同时消除氧气分子淬灭问题是推动TTA-UC体系在生物应用上的关键所在^[23]。一个相对理想的策略是将TTA-UC体系封装在具有规则形貌、均匀尺寸的微/纳米胶囊中,胶囊壳层可以提供稳定的结构并解决水溶性问题,而胶囊的内核则可以为敏化剂和受体分子提供一个自由迁移扩散、无氧的场所。

在本工作中,我们设计了一种核壳结构纳米胶囊来封装TTA-UC体系。其中交联的聚苯乙烯(PS)作为壳层可以为TTA-UC体系提供一个结构稳定且形貌规则的载体。溶解了抗氧化剂的低熔点正十六烷作为胶囊内核,不仅可以消除氧气分子的淬灭作用,还能满足敏化剂和受体分子的迁移扩散要

求,极大程度地提高了能量传递和上转换发光效率。我们选择的以硅酞菁(SiPc)为敏化剂、红荧烯(rubrene)为受体的TTA-UC体系可以实现680 nm激发,560 nm发射的高效率上转换发光,合成的TTA-UC纳米胶囊(TTA-UCNP)可在活体层次实现小鼠前哨淋巴结高信噪比的成像。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

SiPc参照文献报道的方法合成^[24]。苯乙烯(St, 99%)、偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA, 97%)、正十六烷(HD, AR)、*D*-柠檬烯(*D*-limonene, 95%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 99%)均购于上海麦克林生化科技有限公司。二乙烯基苯(DVB, 80%)、红荧烯(rubrene, 99%)购于Sigma-Aldrich化学试剂公司。聚异丁烯(PIB, 分子量1 350)购于上海西亚化工科技有限公司。

1.2 TTA-UCNP的合成

首先将SiPc和rubrene溶于5 g正十六烷(含质量分数5%的聚异丁烯)和7 g St单体的混合溶液中,并添加100 μL *D*-柠檬烯抗氧化剂和300 μL 交联剂DVB(敏化剂浓度和受体浓度分别为6和700 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),混合均匀后记为分散相备用。将60 mg引发剂AIBA溶于50 mL浓度为1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ CTAB水溶液中,混合均匀后记为连续相。随后将分散相逐滴加入连续相中,使用机械搅拌预乳化2 min后,转移至超声分散仪细乳化10 min。为了防止发热导致温度升高而引发聚合反应,细乳化过程在冰水浴中进行。最后将得到的反应细乳液转移至150 mL装配有球形冷凝管、机械搅拌和氩气保护的烧瓶中,升温至70 $^{\circ}\text{C}$ 引发自由基聚合,反应始终维持在氩气氛围中。反应12 h后将合成的产物离心并分散在去离子水中,重复3次后配制成一定浓度的水溶液避光储存备用,固含量通过水分仪测得。

1.3 材料表征

动态光散射(DLS)用英国Malvern公司Zetasizer ZS-90在25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行,仪器测试所使用的激光为633 nm红光,入射光与探测器之间的角度为90 $^{\circ}$,测试前将TTA-UCNP溶液稀释1 000倍。透射电镜(TEM)测试在日本Hitachi公司的HT7700透射电子显微镜上进行,工作电压为100 kV。扫描电镜(SEM)测试在德国Zeiss公司的Ultra 55场发射扫描电子显微镜上进行,将合成的TTA-UCNP溶液稀释

1 000倍后滴加到硅片上,室温下自然晾干。上转换发光(UCL)光谱是在实验室改装后的Edinburgh公司FLS920荧光光谱仪上测得,激光源为功率大小连续可调的680 nm激光器,检测温度为室温,探测器为半导体制冷的光电倍增管(PMT),并在探测器前方使用630 nm短通滤光片来消除激发光散射光的干扰。

1.4 TTA-UCNP体外成像

将TTA-UCNP溶液稀释成不同浓度(0、0.56、1.13、2.25、4.5、9、18、36 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$),分别加入96孔板中,将孔板置于活体成像仪中进行成像。激发光源为功率连续可调的680 nm激光器,检测器为Andor DU897 EMCCD,使用630 nm短通滤光片消除激发光散射光的干扰,UCL信号收集波段为535~630 nm,图像处理及定量分析是在Bruker成像软件上进行的。

1.5 TTA-UCNP活体成像

Balb/c裸鼠(4~5周龄)购自上海斯莱克实验动物有限责任公司。所有动物饲养于22℃恒温环境中,保持充足的食物和水。成像之前先将小鼠麻醉,在裸鼠右前掌注射20 μL TTA-UCNP($5.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)材料。小鼠活体成像是在课题组搭建的上转换活体

成像仪上进行,激发光源为功率可调680 nm激光器,检测器为Andor DU897 EMCCD,使用630 nm短通滤光片消除激发光散射光的干扰,UCL信号收集波段为535~630 nm,图像处理及定量分析在Bruker成像软件上进行。动物相关的操作均遵循动物实验管理委员会规定的原则。

2 结果与讨论

2.1 TTA-UCNP的合成与表征

TTA-UCNP采用一步细乳液聚合法合成,流程如图1所示。首先将连续相水溶液和溶解有TTA-UC敏化剂和受体以及抗氧化剂的分散相在搅拌作用下混合均匀,并在强力超声作用下分散形成水包油的单体液滴,随后升温引发聚合反应,每个液滴均可以作为一个独立的互不干扰的反应体系。单体液滴中生成的聚苯乙烯(PS)分子链与正十六烷(HD)不相容而逐渐发生相分离,聚苯乙烯相从油相内核中逐渐向油水界面迁移,并最终停留在油水界面继续进行后续的聚合反应,即可形成核壳结构的纳米胶囊。

从图2中TEM照片可以看出TTA-UCNP具有明

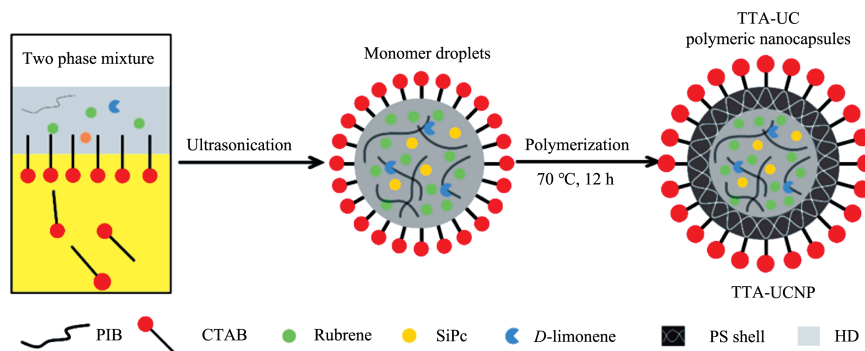
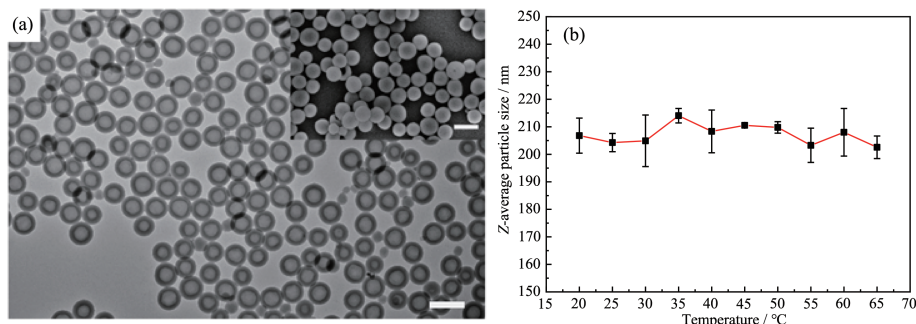


图1 细乳液聚合法合成TTA-UCNP的示意图

Fig.1 Schematic illustration of synthesis of TTA-UCNP by miniemulsion polymerization



Inset: SEM image, scale bar=200 nm

图2 TTA-UCNP的表征结果: (a) TEM照片, 标尺为200 nm; (b) 不同测试温度下水合粒径的变化

Fig.2 Characterization of TTA-UCNP: (a) TEM image, scale bar=200 nm; (b) Hydrodynamic size at different temperatures

显的核壳结构,尺寸分布均匀,插图中SEM照片显示纳米胶囊表面光滑,统计分析得到粒径约为190 nm。从图2b中DLS表征结果可以看出,TTA-UCNP的水合粒径约为210 nm,大于电镜表征结果,表明TTA-UCNP亲水性较好。粒径分布系数为0.056,表明其具有很好的单分散性。TTA-UCNP在不同测试温度下产物的水合粒径均在210 nm左右,证明该方法合成的TTA-UCNP具有优异的胶体稳定性。

2.2 TTA-UC 发光体系的设计与优化

TTA-UCNP的结构如图3a所示,PS壳层包裹着溶解有TTA-UC体系的正十六烷。为了提高TTA-UC体系的工作深度和成像信噪比,我们选用SiPc为敏化剂, rubrene 为受体来构建680 nm激发、560 nm发射的上转换发光体系,具体分子结构如图3b所示。图3c给出了上转换发光过程中敏化剂和受体之间的能量传递过程。首先,敏化剂分子由基态(ground state, GS)跃迁至单线激发态($1S^*$),随后经过快速的系间窜越(ISC)到达三线激发态($3T^*$)。处于三线激发态的敏化剂分子将能量通过三重态-三重态能量转移(TTET)传递给靠近的受体分子,进而使

受体分子跃迁至其三线激发态。2个处于三线激发态的受体分子相互碰撞,发生三线态-三线态湮灭(TTA),产生1个处于单线态的受体分子,随后通过内部转换(internal conversion, IC)跃迁至第一单线激发态,最终回到基态,同时实现上转换发光(UCL)。

由于敏化剂和受体在上转换发光过程中产生的中间体容易与氧气分子发生反应,因此首先对抗氧化剂进行筛选,包括 *D*-limonene^[21]和 PIB^[25]。将抗氧化剂单独或混合加入到配制好的TTA-UC正十六烷溶液中,混合均匀后在不除氧的条件下进行光谱测试,结果如图4a所示。在不添加抗氧化剂的体系中只检测到了非常微弱的UCL信号,说明在不除氧的条件下,正十六烷中氧气分子对上转换发光的淬灭十分严重。值得注意的是,在实验过程中要求抗氧化剂在正十六烷具有较好的溶解性,否则会导致TTA-UC溶液浑浊。因此,我们选择与正十六烷有很好的相容性的PIB和 *D*-柠檬烯进行实验。这时TTA-UC体系表现出了良好的抗氧气淬灭性,且当抗氧化剂总量不变时,2种抗氧化剂混合使用的效果要好于单一组分。PIB的掺杂不仅可以减弱氧气

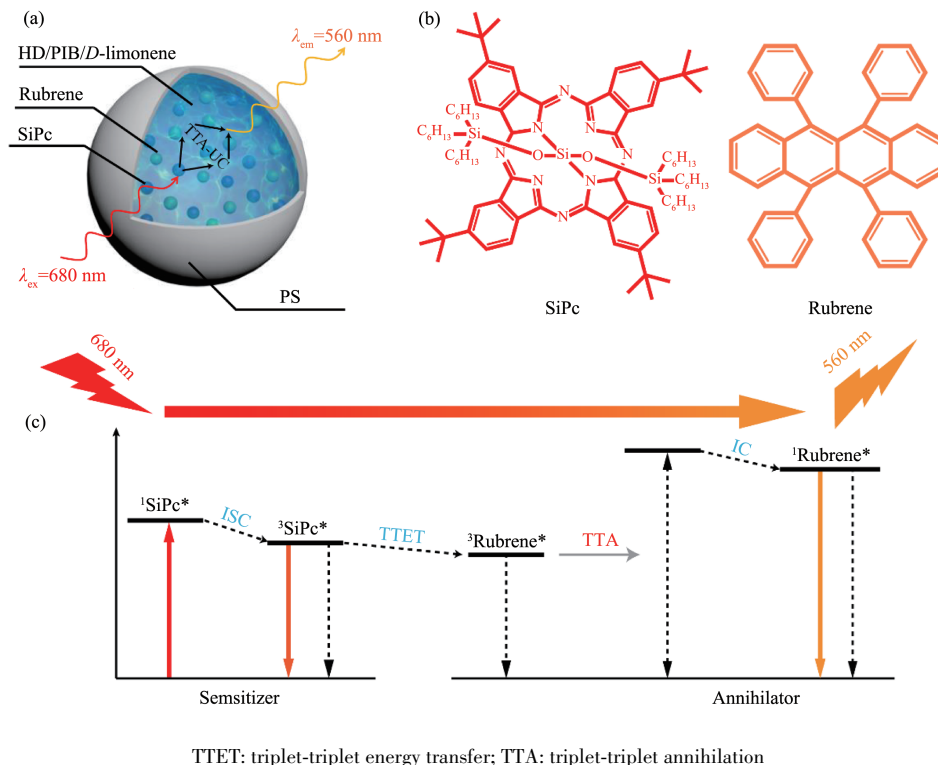


图3 (a) TTA-UCNP的结构示意图; (b) 敏化剂SiPc和受体rubrene的化学结构; (c) TTA-UC能量传递过程示意图
Fig.3 (a) Schematic illustration of TTA-UCNP; (b) Chemical structures of SiPc (sensitizer) and rubrene (annihilator); (c) Schematic illumination of the upconversion mechanism involving multiple energy transfer processes among SiPc and rubrene dyads

对上转换发光过程的影响,还能够提高敏化剂与受体在正十六烷中的溶解性^[26]。而PIB抗氧气淬灭的原因尚不明确,可能与其优良的抗氧气渗透性相关或是由于PIB制备过程中异丁烯和异戊二烯残留的不饱和双键与单线态氧发生反应^[27]。而*D*-柠檬烯能够通过氧化反应消耗上转换发光过程中生成的单线态氧,同时*D*-柠檬烯作为一种天然提取物,具有非常好的生物相容性。因此在后续实验中,我们选用PIB和*D*-柠檬烯作为抗氧化剂来消除氧气分子对TTA-UC体系的淬灭作用。

为了进一步验证我们设计的可行性,在激发光($\lambda_{\text{ex}}=680\text{ nm}$)的连续辐照下,我们对抗氧化剂清除氧气分子过程进行了动力学扫描实验。从图4b可以看出,680 nm激光开启后,UCL信号($\lambda_{\text{em}}=560\text{ nm}$)大

约需要10 s的时间到达峰值,随后在激发光连续辐照下,UCL信号表现出良好的稳定性,结果表明PIB和*D*-柠檬烯组合抗氧化剂可以有效地消除氧气分子对上转换发光过程的淬灭作用。

随后在未除氧情况下对TTA-UCNP水溶液的上转换发光性能进行了表征,结果如图5a所示。可以看出TTA-UC体系在纳米胶囊中与正十六烷溶液最大发射峰位置几乎没有变化,表明聚合过程对敏化剂和受体几乎没有影响。唯一不同的是TTA-UCNP的上转换发光光谱长波长方向拖尾较严重,这是由于纳米胶囊尺寸较大导致的光散射引起的。在生物成像等实际应用中要求发光材料具有良好的发光稳定性,为此我们对TTA-UCNP在连续激发光辐照下进行了动力学扫描,结果如图5b所示。即使在

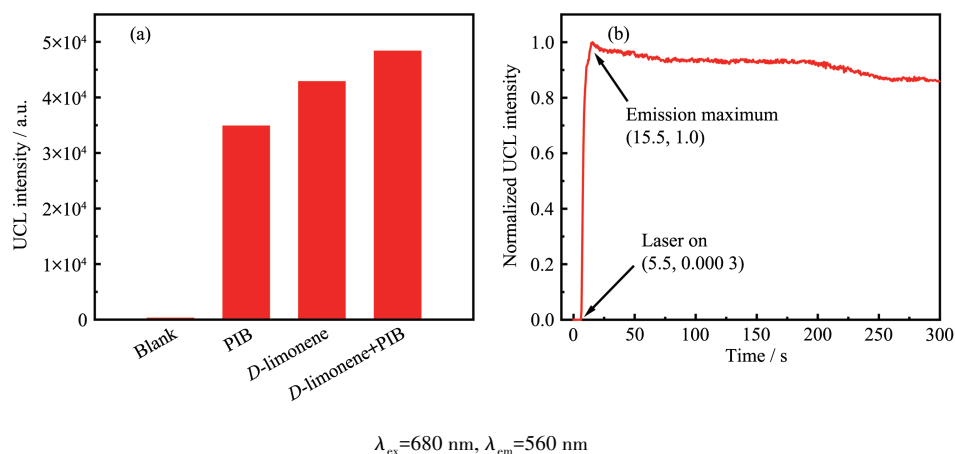


图4 (a) 掺杂不同抗氧化剂的TTA-UC体系UCL信号强度; (b) 连续激发光辐照下*D*-柠檬烯和PIB共掺杂的TTA-UC体系发光随照射时间的变化

Fig.4 (a) TTA-UC emission intensity of SiPc and rubrene with different anti-oxidant; (b) UCL intensity change of TTA-UC containing *D*-limonene and PIB under continuous excitation

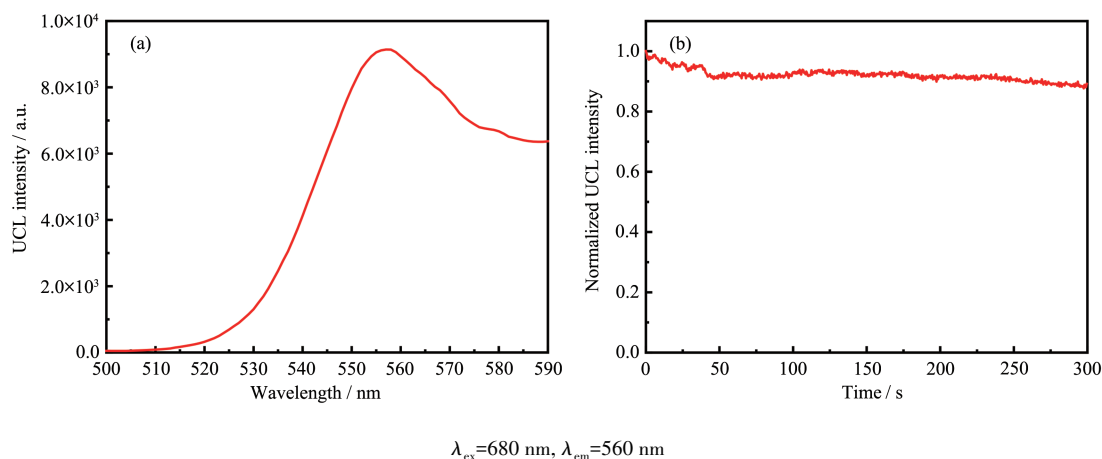


图5 (a) TTA-UCNP水溶液上转换发光光谱; (b) 连续激发光辐照下TTA-UCNP上转换发光稳定性

Fig.5 (a) UCL emission spectrum of TTA-UCNP in water; (b) UCL intensity change of TTA-UCNP under continuous excitation

680 nm激发光连续照射5 min情况下,TTA-UCNP的UCL信号(560 nm)也未出现明显的下降,表明TTA-UCNP体系发光稳定,可进一步应用于生物成像。

2.3 TTA-UCNP体外成像

在96孔板中对TTA-UCNP的体外成像性能进行评估,成像过程中待测溶液没有进行任何除氧操作。从图6a可以发现,TTA-UCNP浓度为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,即可观察到UCL信号,随着浓度逐渐增加,信号值有明显增加。以UCL信号强度对TTA-UCNP浓度作图,如图6b所示,TTA-UCNP的UCL信号与其浓度之间存在良好的相关性。根据实验结果以及考虑到活体成像过程中皮肤、组织等对光信号

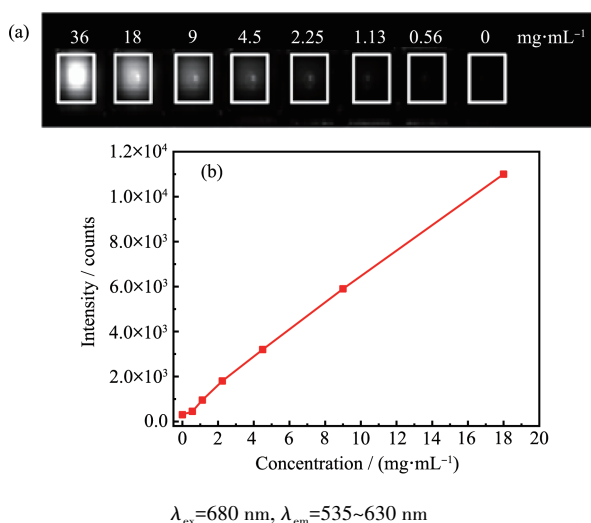


图6 TTA-UCNP体外成像结果:(a)不同浓度TTA-UCNP的孔板照片;(b)孔板中UCL强度与TTA-UCNP浓度关系图

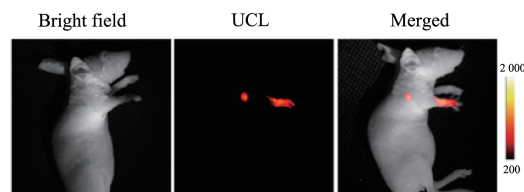
Fig.6 *In vitro* imaging of TTA-UCNP: (a) UCL images of different nanocapsules concentrations; (b) UCL emission intensity of TTA-UCNP as a function of concentrations in water

的阻碍,后续活体成像应用中TTA-UCNP的使用浓度定为 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.4 TTA-UCNP活体成像

淋巴系统与众多疾病相关,它是癌细胞转移的重要通道,因此在临床上要求快速准确地标记淋巴结,这对于提高手术过程中淋巴结摘除准确性和效率尤为重要。因此我们使用TTA-UCNP进行了裸鼠前哨淋巴结(SLN)的成像实验。将 $20 \mu\text{L}$ TTA-UCNP水溶液($5.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)注射到裸鼠右前掌,麻醉后置于组内自行搭建的活体成像仪中进行成像观察,激发光为680 nm,收集波段为535~630 nm。如图7所示,5 min后在小鼠的SLN处即可观察到明显的UCL信号,表明TTA-UCNP能够快速被毛细淋巴管吸收,并被引流至前哨淋巴结。

进一步持续观察了多个时间点(30、60、120、

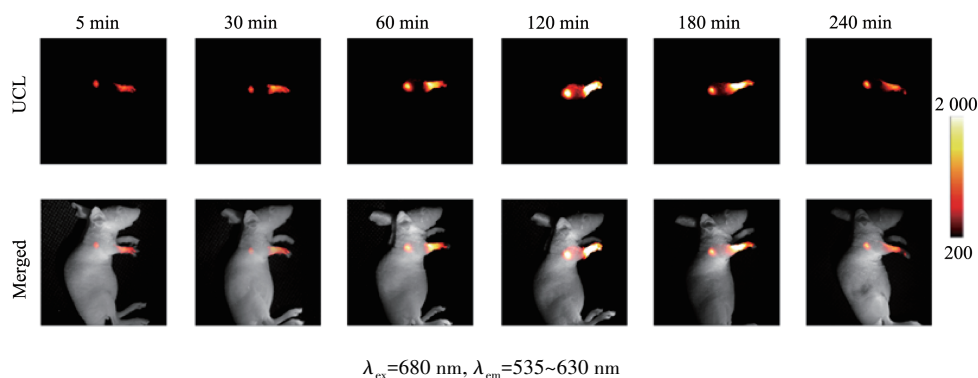


TTA-UCNP were injected in the footpads of forepaw; $\lambda_{\text{ex}}=680 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535\sim630 \text{ nm}$

图7 裸鼠前哨淋巴结UCL成像图

Fig.7 *In vivo* imaging of SLN on a nude mouse

180、240 min)的成像情况,如图8所示。随着时间的延长,SLN处的UCL信号逐渐增强。注射2 h后,UCL信号达到最大值,随后逐渐减弱,注射4 h后依然能观察到清晰的UCL信号,表明TTA-UCNP在SLN中可以滞留较长的时间,适用于SLN的长时间示踪。



$\lambda_{\text{ex}}=680 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=535\sim630 \text{ nm}$

图8 注射TTA-UCNP后不同时间SLN处的UCL成像图

Fig.8 *In vivo* SLN fluorescence imaging of the paw of the nude mouse injected with TTA-UCNP under illumination

3 结 论

本研究将正十六烷引入到TTA-UC体系中,通过一步细乳液聚合法合成具有核壳结构的上转换发光纳米胶囊(TTA-UCNP),并将其用于活体成像。得益于油相内核较高的流动性,敏化剂和受体在油相内核中可以自由迁移,大大提高了三线态能量传递和上转换发光过程的效率。聚苯乙烯分子链不仅可以为TTA-UC体系提供一个稳固的壳层,同时还能在胶囊表面修饰亲水官能团,使得TTA-UCNP具有良好的分散性。引入D-柠檬烯和PIB组合抗氧化剂,可以有效地消除油相内核中残留氧分子对三线态激子的淬灭,提高了上转换发光效率。我们利用680 nm激发的SiPc为敏化剂和560 nm发射的rubrene为受体构建的TTA-UC发光体系,较好地解决了固载化和氧气干扰问题。通过体外孔板实验和活体淋巴结成像验证了一步聚合法合成得到的核壳结构的TTA-UCNP在活体成像领域有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Yun S H, Kwok S J J. *Nat. Biomed. Eng.*, **2017**, **1**(1): UNSP 0008
- [2] Reineck P, Gibson B C. *Adv. Opt. Mater.*, **2017**, **5**(2):1600446
- [3] ZHANG Si-Qi(张思琪), GAO Li-Hua(高丽华), ZHAO Hua(赵华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**, **35**(11):1974-1986
- [4] Auzel F. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**(1):139-174
- [5] Zhou J, Liu Z, Li F Y. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**(3):1323-1349
- [6] Li Z H, Yuan H, Yuan W, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **354**:155-168
- [7] GAO Yuan(高渊), CAO Tian-Ye(曹天野), LI Fu-You(李富友). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(10):2043-2048
- [8] Boyer J C, van Veggel F C J M. *Nanoscale*, **2010**, **2**(8):1417-1419
- [9] Singh-Rachford T N, Castellano F N. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, **254**:2560-2573
- [10] Filatov M A, Balushev S, Landfester K. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, **45**(17):4668-4689
- [11] Balushev S, Katta K, Avlasevich Y, et al. *Mater. Horiz.*, **2016**, **3**:478-486
- [12] Wang Z J, Zhao J Z, Barbon A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**:7831-7842
- [13] Islangulov R R, Lott J, Weder C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:12652-12653
- [14] Monguzzi A, Frigoli M, Larpent C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**:139-143
- [15] Bharmoria P, Hisamitsu S, Nagatomi H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, **140**:10848-10855
- [16] Kouno H, Sasaki Y, Yanai N, et al. *Chem. Eur. J.*, **2019**, **25**:6124-6130
- [17] Liu Q, Yin B R, Yang T S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(13):5029-5037
- [18] Sanders S N, Gangishetty M K, Sfeir M Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, **141**(23):9180-9184
- [19] Wang Q H, Xu M, Feng W, et al. *J. Lumin.*, **2020**, **218**:116837
- [20] Park J, Xu M, Li F Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, **140**(16):5493-5499
- [21] Ma J S, Chen S R, Ye C Q, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, **21**(27):14516-14520
- [22] Filatov M A, Heinrich E, Busko D, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, **17**(9):6501-6510
- [23] Askes S H C, Bonnet S. *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, **2**(12):437-452
- [24] Aggarwal A, Samaroo D, Jovanovic R J, et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2019**, **23**:729-765
- [25] Kang J H, Lee S S, Guerrero J, et al. *Adv. Mater.*, **2017**, **29**:1606830
- [26] Kim J H, Kim J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(42):17478-17481
- [27] Kunal K, Paluch M, Roland C M, et al. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2008**, **46**(13):1390-1399