

Aplicacions dels materials polimèrics fotoactius basats en interruptors moleculars fotoinduïts: des de recobriments fotoprotectors fins a sensors

Applications of molecular photoswitch-based light-responsive polymer materials: From photoprotective coatings to sensors

Arnau Marco, Gonzalo Guirado, Rosa María Sebastián i Jordi Hernando
Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Departament de Química

Resum: L'ús combinat d'interruptors moleculars fotoinduïts amb matrius polimèriques permet la preparació de materials fotoactius que tenen un ampli ventall d'aplicacions, des de recobriments fotoprotectors fins a marques contra la falsificació, actuadors fotosensibles o sensors. En aquest article es fa una revisió d'alguns d'aquests sistemes més rellevants, posant un èmfasi especial tant en els aspectes principals que cal considerar a l'hora de dissenyar-los com en les contribucions més importants que ha dut a terme el nostre grup en aquest àmbit.

Paraules clau: Interruptors moleculars fotoinduïts, materials polimèrics fotoactius, recobriments fotoprotectors, actuadors polimèrics, sensors.

Abstract: The combined use of molecular photoswitches and polymer matrices allows the preparation of photoactive materials for a wide variety of applications, which range from photoprotective coatings to anti-counterfeiting labels, photosensitive actuators and sensors. In this article we review some of the main systems of this type, with special emphasis on the principal challenges to be tackled for their design, and on our group's foremost contributions to this field.

Keywords: Molecular photoswitches, photoactive polymer materials, photoprotective coatings, polymer actuators, sensors.

Introducció

Llum té un paper fonamental a les nostres vides, tant com a font d'energia per als éssers vius (per exemple, mitjançant la fotosíntesi) com perquè ens permet interaccionar amb l'entorn a través de la visió. I això és possible gràcies a l'existència de molècules i de materials que responen a la irradiació amb llum, com són els complexos fotosintètics de les plantes i els bacteris, o els cons i bastons de les nostres retines. És per aquest motiu que hi ha un gran interès a desenvolupar sistemes artificials que no només reprodueixin aquest comportament, sinó que a més permetin desenvolupar altres tipus de funcions quan són il·luminats. Alguns d'aquests sistemes ja els trobem a la nostra vida diària, com poden ser les cel·les solars [1], les ulleres fotocromiques [2] o les marques luminescents de seguretat [3].

Materials fotoactius i interruptors moleculars fotoinduïts

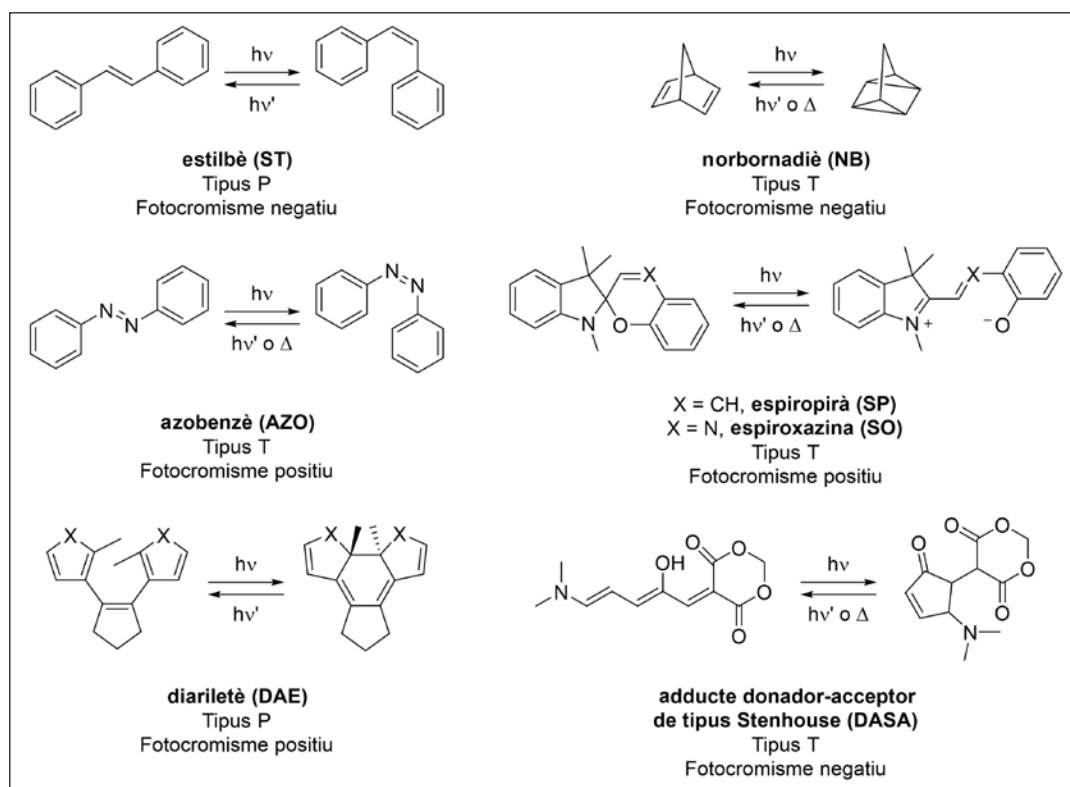
Existeixen diverses classes de compostos i de materials fotoactius, tant pel que fa a la resposta que generen en ser irradiats com a les aplicacions que se'n deriven. Per exemple, aquests sistemes poden originar una resposta òptica fotoinduïda, com ara el canvi de color que pateixen les ulleres fotocromiques quan s'exposen a la radiació solar [2], o l'emissió de llum de les marques de seguretat que es troben en bitllets i en documents oficials [3]. Altres tipus de funcions i d'usos que poden desenvolupar els compostos i els materials fotoactius en ser il·luminats són els següents: *a*) induir o modular una reacció (bio)química, com en el cas dels fotofàrmacs [4], els fotoiniciadors de reaccions de polimerització [5] o els fotocatalitzadors per a la producció d'hidrogen mitjançant la descomposició de l'aigua [6]; *b*) generar calor, com fan les nanoestructures metàl·liques utilitzades en teràpia fototèrmica [7]; *c*) realitzar una acció mecànica, com en el cas d'alguns tipus de màquines moleculars [8], o *d*) produir electricitat, com fan les cel·les solars [1].

Per tal de preparar qualsevol d'aquests sistemes, és necessari introduir-hi elements fotoactius que responguin a la irradiació

ció amb llum, com poden ser fluoròfors moleculars o nanopartícules plasmòniques. Un cas especialment interessant és el dels materials fotofuncionals basats en *interruptors moleculars fotoinduïts* (o fotointerruptors moleculars), els quals són compostos capaços d'interconvertir-se de manera reversible entre dos (o més) estats estables termodinàmicament en ser irradiats [9]. Aquest procés d'interconversió té lloc mitjançant una reacció fotoquímica, és a dir, a través d'un estat electrònic excitat produït mitjançant l'absorció de llum per part de l'interruptor molecular fotoinduït. Generalment, aquesta reacció fotoquímica és una reacció de fotoisomerització i, per tant, els diversos estats del fotointerruptor molecular tenen una relació d'isomeria entre ells (esquema 1). Una de les diferències més importants entre aquests estats és el seu espectre d'absorbància i, per tant, el seu color, per la qual cosa els interruptors moleculars fotoinduïts constitueixen el principal grup de sistemes fotocromics; és a dir, de compostos que canvien el color quan són irradiats [10].

Els fotointerruptors moleculars poden classificar-se a partir de diversos criteris (esquema 1) [9, 10]. Per una banda, segons el tipus de fotoreacció que experimenten, es poden dividir en

tres grups principals: a) els que s'interconverteixen mitjançant reaccions de fotoisomerització *E-Z* a través d'un enllaç doble, com ara els estilbens (ST) [11] o els azobenzens (AZO) [12]; b) els que es fotoisomeritzen a través de reaccions electrocícliques de fotociclació i de fotoobertura d'anells, com els diariletens (DAE) [13] o els norbornadiens (NB) [14], i c) els que es fototransformen mitjançant processos que combinen reaccions d'isomerització *E-Z* i de ciclació/obertura d'anells, com els espiropirans (SP) [15], les espiroxazines (SO) [16] o els adductes donador-acceptor de tipus Stenhouse (DASA) [17]. Per una altra banda, els interruptors moleculars fotoinduïts s'agrupen en dues categories diferents segons l'estabilitat tèrmica que té l'estat fotoinduït que s'ha generat durant el procés de fotoisomerització: a) de tipus P, quan aquest estat és estable i cal irradiar-lo amb una longitud d'ona diferent per retornar a l'isòmer inicial mitjançant un procés de fotoisomerització inversa, com és habitualment el cas dels interruptors ST i DAE, i b) de tipus T, quan l'estat fotoinduït del sistema no és cinèticament estable i es pot transformar de nou en l'isòmer inicial a les fosques tèrmicament, tal com passa amb els interruptors AZO, NB, SP, SO i DASA. Finalment, segons els canvis de color que experimenten en fototransformar-se, els



ESQUEMA 1. Estructures i reaccions de fotoisomerització d'alguns dels principals tipus d'interruptors moleculars fotoinduïts. En cada cas s'indica si es tracta d'interruptors de tipus P o T, i si presenten fotocromisme positiu o negatiu. Elaboració pròpia.

fotointerruptors moleculars (i altres sistemes fotocromics) poden presentar dos tipus de comportament: a) fotocromisme positiu, en què l'estat inicial no té color i el fotoinduït, sí, com és el cas de molts interruptors AZO, DAE, SP i SO, i b) fotocromisme negatiu, en què es passa d'un isòmer acolorit a un que és incolor, tal com es pot aconseguir amb interruptors ST, NB i DASA.

Més enllà del color, els dos (o més) estats d'un interruptor molecular fotoinduït es poden diferenciar en moltes altres propietats fisicoquímiques, com la geometria, el moment dipolar, l'emissió, els potencials redox o les constants d'acidesa [9, 10]. Això és el que els fa especialment interessants per a la preparació de compostos i materials fotosensibles, ja que els canvis en alguna d'aquestes propietats és el que es pot explotar per realitzar diversos tipus d'accions fotoinduïdes que no siguin únicament una variació del color. Aquest avantatge s'ha utilitzat a bastament en solució, com, per exemple, per al desenvolupament de fotofàrmacs [4], de catalitzadors fotomodulables [18] o de sondes fluorescents per a microscòpies de superresolució [19]. L'interès d'aquest article, però, se centra en el desenvolupament de materials sòlids fotofuncionals basats en interruptors moleculars fotoinduïts, per a la qual cosa aquests compostos s'acostumen a introduir en matrius polimèriques [20]. A continuació, es descriuran alguns dels principals tipus d'aquests materials tenint-ne en compte l'aplicació final, com també, els reptes més importants que s'han d'afrontar a l'hora de dissenyar-los i de preparar-los.

Recobriments fotoprotectors basats en interruptors moleculars fotoinduïts

Actualment, el principal ús industrial dels interruptors moleculars fotoinduïts es troba en la fabricació de recobriments fotoprotectors; és a dir, de materials que modulen la seva coloració segons la irradiació solar i que, per tant, permeten regular espontàniament la intensitat de llum del sol que els travessa [10b]. Aquesta propietat s'utilitza fonamentalment per preparar ulleres de sol dinàmiques (o ulleres fotocromiques), les quals s'enfosqueixen o s'aclareixen depenent del grau d'irradiació solar [2]. A més a més, els recobriments fotocromics també poden aplicar-se en la producció de finestres o de teixits intel·ligents [21, 22].

Per tal de desenvolupar recobriments fotoprotectors per a la majoria d'aquestes aplicacions, els interruptors moleculars fotoinduïts han de presentar les característiques següents [3, 21]: a) fotocromisme positiu en ser irradiats, per la qual cosa el seu estat inicial ha de ser incolor i ha d'absorbir únicament al rang ultraviolat (UV) de la llum solar, mentre que l'isòmer fotoinduït ha de ser fortament acolorit; b) comportament de tipus T (una vegada s'aturi l'exposició a la radiació solar, ja s'ha de recuperar de forma espontània l'estat inicial incolor); c) una cinètica ràpida de descoloració a les fosques, de manera que es recuperi l'estat transparent desitjat tan aviat com sigui possible; d) una estabilitat tèrmica i fotoquímica elevades per maximitzar la vida útil del recobriments, i e) bona compatibilitat i dispersabilitat a la matriu polimèrica de què es prepara el recobriments.

Hi ha diversos tipus d'interruptors moleculars fotoinduïts que compleixen aquests requisits quan es troben en solució, com ara els SP [15], les SO [16] i els naftopirans (NP) [23], tots els quals s'interconverteixen entre un estat espirocíclic incolor i un isòmer conjugat pla acolorit. Malauradament, però, el seu rendiment empitjora quan aquests compostos són immobilitzats en matrius sòlides, ja que els moviments moleculars necessaris per a la interconversió entre els dos isòmers del sistema es veuen restringits per l'entorn rígid en què els interruptors moleculars estan confinats. L'impacte d'aquest efecte, denominat *efecte de la matriu*, depèn d'una gran varietat de paràmetres de la matriu sòlida escollida (rigidesa, volum lliure, polaritat) i dona lloc a diverses conseqüències no desitjades: la inhibició del funcionament com a interruptor molecular fotoinduït, el pas de fotocromisme positiu a negatiu o —el que és més habitual en matrius polimèriques— l'alentiment del procés de descoloració a les fosques [24]. De fet, aquest darrer efecte l'experimenten les ulleres fotocromiques que es troben actualment al mercat, ja que els canvis conformacionals necessaris per passar de l'isòmer acolorit a l'incolor dels interruptors SP, SO i NP de què consten estan fortament impeditos [24]. En conseqüència, hi ha molt d'interès per desenvolupar recobriments fotoprotectors polimèrics basats en aquests compostos que tinguin una cinètica de descoloració elevada i similar a la que presenten en solució.

Una manera d'assolir aquest objectiu és preparar nous tipus d'interruptors moleculars amb fotocromisme positiu de tipus P que pràcticament no experimentin cap canvi geomètric en isomeritzar-se, a diferència dels sistemes SP, SO i NP. En conse-

qüència, la cinètica del procés de descoloració no s'hauria de veure modificada de forma significativa en passar de solucions líquides a l'estat sòlid. Segurament, el cas més reeixit d'aquesta estratègia el constitueixen els fotointerruptors de tipus bisimidazole (Blm) desenvolupats per Abe i col·laboradors, els quals s'isomeritzen mitjançant el trencament (o la formació) d'un enllaç simple entre dues unitats d'imidazole unides per un pont rígid (figura 1a) [25]. Això fa que la geometria del sistema variï molt poc durant el procés de fotoconversió i que, per tant, la cinètica de descoloració en solució i dins de pel·lícules de polímer sigui essencialment la mateixa. No obstant això, l'esforç sintètic necessari per preparar els compostos de tipus Blm en dificulta la implementació des del punt de vista comercial.

De fet, en l'àmbit de la fabricació industrial, seria molt preferible poder continuar treballant amb els fotocroms comercials del tipus SP, SO i NP que ja es troben disponibles [26]. Per fer compatible aquesta opció amb una ràpida descoloració de l'estat fotoinduït del recobriments, s'ha explorat l'ús de matrius polimèriques toves de baixa temperatura de transició vítria (T_g), les quals imposen una menor restricció sobre els canvis conformationals produïts durant la isomerització [27]. En aquest cas, però, els recobriments obtinguts tenen propietats mecàniques bastant pobres, que els fan poc interessants per a molts usos. Per evitar aquest inconvenient, Evans i col·laboradors van proposar confinar els fotointerruptors comercials en nanocavitats toves dins de matrius polimèriques dures i, per fer-ho, van funcionalitzar aquests fotointerruptors amb oligòmers de baixa T_g que es poguessin plegar al seu voltant (figura 1b) [28]. Tot i que es va demostrar que aquesta estratègia funcionava per a diversos fotointerruptors d'interès, el fet que n'impliqui la funcionalització és una barrera important per a una aplicació real.

Per superar totes aquestes limitacions, el nostre grup de recerca i el de Ruiz-Molina a l'Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2), pertanyent al Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), vam desenvolupar conjuntament una nova metodologia que permet la preparació de recobriments fotoprotectors amb totes les característiques desitjades: l'ús directe de fotocroms comercials sense necessitat de derivatitzar-los, una ràpida cinètica de descoloració i l'obtenció de materials amb bones propietats mecàniques [29]. Aquesta tecnologia consisteix a confinar solucions líquides dels fotointerruptors en càpsules estanques, les quals després es poden immobilitzar en matrius polimèriques rígides (figura 2a). En conseqüència, això permet obtenir materials foto-

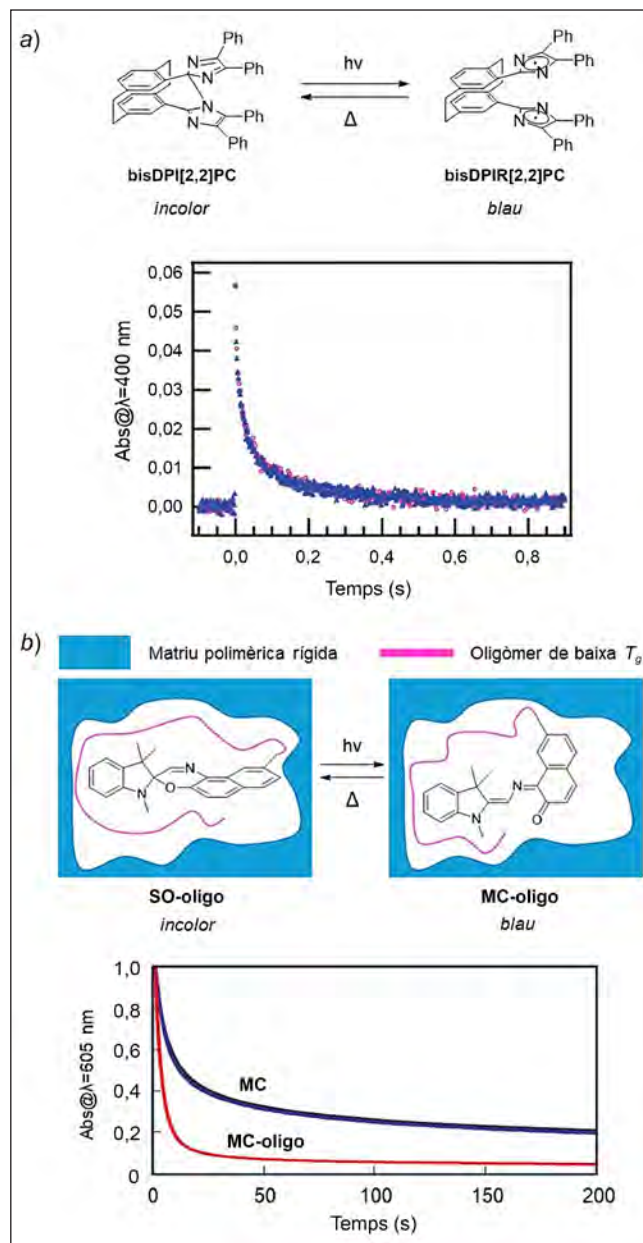


FIGURA 1. a) Fotoisomerització d'un interruptor molecular de tipus Blm, que s'interconverteix entre un estat inicial incolor (bisDPI[2,2]PC) i un estat fotoinduït de color blau diradicalari (bisDPIR[2,2]PC). El gràfic mostra la cinètica de descoloració a 25 °C de l'isòmer bisDPIR[2,2]PC quan aquest compost es troba dispersat en una pel·lícula rígida de poli(metacrilat de metil) (PMMA, $t_{1/2} \sim 20$ ms), que reproduceix el comportament observat en solució. Imatges adaptades de [25a] (copyright © 2009, American Chemical Society). b) Fotoisomerització d'un interruptor molecular de tipus SO funcionalitzat amb una cadena oligomèrica de poli(dimetilsiloxà) de baixa T_g , el qual s'interconverteix entre el seu estat incolor espirànic (SO-oligo) i el seu estat obert merocianina de color blau (MC-oligo). El gràfic mostra la variació en la cinètica de descoloració a 25 °C de l'isòmer merocianina en una pel·lícula rígida polimèrica per a dues mostres diferents: MC-oligo i el mateix compost en absència de la cadena de poli(dimetilsiloxà) (MC). Imatges adaptades de [28a] (copyright © 2005, Springer Nature Limited).

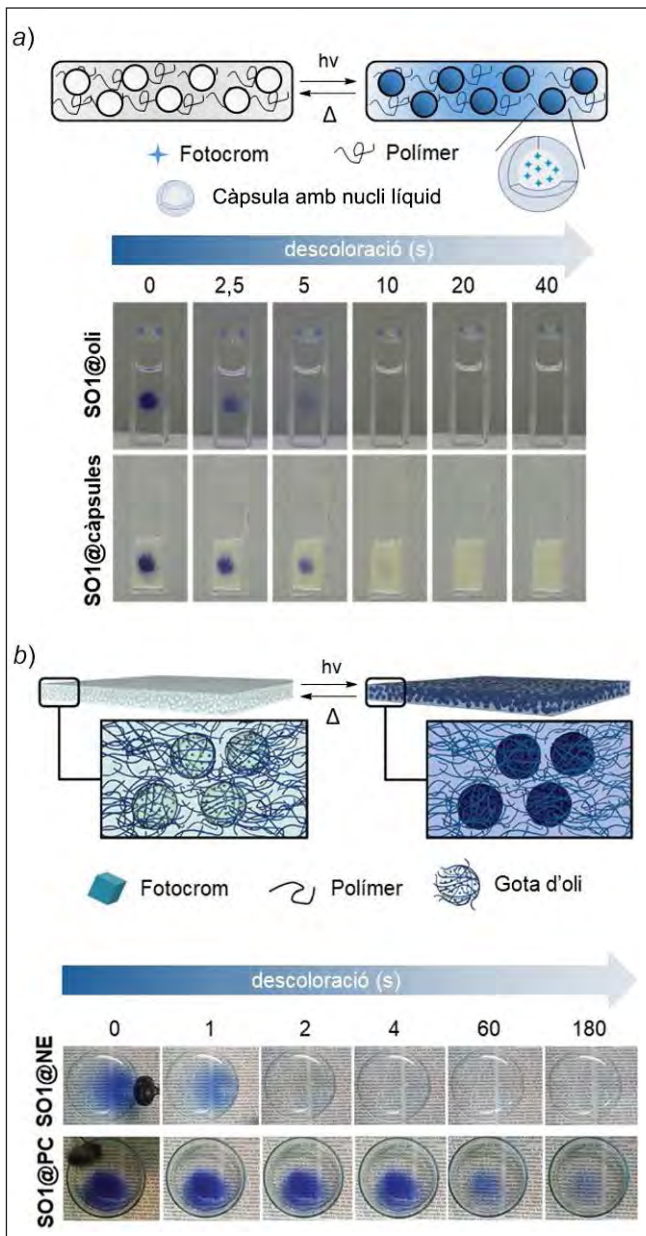


FIGURA 2. a) Estructura de recobriments fotoprotectors que es basen a confinar solucions líquides de fotocroms en càpsules estanques i dispersar les càpsules resultants en matrius polimèriques rígides. La imatge il·lustra la semblança entre la cinètica de descoloració de dues mostres diferents: una solució d'un fotocrom de SO en l'oli Migliol® 812 (SO1@oli), i una pols sòlida formada per càpsules de poliamida que contenen a l'interior volums micromètrics de la mateixa dissolució (SO1@càpsules) Imatges adaptades de [29]. b) Estructura de recobriments fotoprotectors formats per nanogotes de solucions de fotocroms confinades a l'interior de matrius polimèriques rígides. Tal com es mostra en la imatge, això permet que aquests recobriments (SO1@NE) presentin una cinètica de descoloració molt més ràpida que quan els mateixos fotocroms són dispersats directament en matrius polimèriques rígides (SO1@PC). Imatges adaptades de [30a] (copyright © 2020, Royal Society of Chemistry).

cròmics sòlids que tenen el mateix comportament que les corresponents solucions líquides. Posteriorment, aquesta tecnologia va ser optimitzada per Ruiz-Molina i col·laboradors, que van simplificar l'estructura dels recobriments obtinguts en encapsular directament nanogotes de les solucions de fotointerruptors dins de matrius polimèriques rígides (figura 2b) [30]. Aquestes dues tecnologies són explotades actualment per l'empresa Futurechromes, SL per a la preparació de recobriments fotoprotectors [31].

Fotoactuadors polimèrics basats en interruptors moleculars fotoinduits

Un actuador polimèric és un tipus de material amb capacitat de convertir l'energia subministrada externament en una acció mecànica [32]. Per tant, aquest comportament pot ser aplicat a qualsevol ús que requereixi el control extern d'una deformació mecànica, com ara en vàlvules, compressors, catèters o músculs artificials. Tot i que aquests sistemes poden respondre a diferents tipus d'agents (per exemple, químics, elèctrics o magnètics), hi ha un interès especial a fer-los fotosensibles degut als múltiples avantatges que presenta l'ús de la llum com a estímul extern [33]: a) es pot aplicar de manera senzilla i remota, sense necessitat d'entrar en contacte físic amb el material; b) permet una ràpida transmissió de l'energia subministrada a l'actuador, a diferència dels casos en què cal la difusió de l'estímul a través del material; c) és fàcilment modulable pel que fa a les longituds d'ona i les intensitats utilitzades, que poden adaptar-se al sistema químic sobre el qual es vulgui actuar i a l'amplitud de la deformació que es vulgui generar, i d) es pot aplicar de manera controlada tant espacialment com temporalment mitjançant l'ús de lents i de fonts de radiació pulsades. En contrapartida, cal tenir en compte que la llum té una profunditat de penetració reduïda a la major part dels materials, la qual cosa vol dir que sovint només actua sobre les seves capes més superficials [33]. Tot i que això pot ser una limitació per a moltes aplicacions (per exemple, en medicina), a vegades aquest efecte s'aprofita per induir la deformació macroscòpica de l'actuador.

Atès que la majoria dels polímers no absorbeixen la llum de manera intrínseca, cal l'addició de components fotosensibles

per tal de desenvolupar fotoactuadors polimèrics. Generalment, aquest objectiu es pot aconseguir de dues maneres diferents: a) mitjançant l'ús de compostos o de nanoestructures fototèrmics, que converteixen l'energia lumínica absorbida en calor, la qual és finalment la responsable de la deformació mecànica generada en el material, i b) introduint interruptors moleculars fotoinduïts a l'estructura de l'actuador i aprofitant els canvis geomètrics que experimenten en fotoisomeritzar-se per promoure una acció mecànica [33]. En aquest segon cas, que és el d'interès en aquest treball, cal tenir en compte una sèrie de consideracions per tal d'assolir el comportament de fotoactuació desitjat [33]. En primer lloc, a fi de maximitzar la deformació mecànica induïda, cal utilitzar fotointerruptors que experimentin una gran variació conformacional entre els seus estats, com, per exemple, els sistemes que es fotoconverteixen entre les configuracions *E* i *Z* d'un enllaç doble (AZO, ST) o entre una estructura espirànica i una altra de plana (SP, SO, NP). En segon lloc, perquè aquest canvi geomètric afecti suficientment el material, sovint és necessari incorporar els fotointerruptors a les cadenes del polímer. En tercer lloc, és preferible que l'eficiència de fotoisomerització sigui elevada i que el temps de vida de l'estat fotoinduït sigui prou llarg, de manera que una gran quantitat de les molècules de l'interruptor puguin trobar-se simultàniament en aquest estat i així generar una deformació suficientment gran. Finalment, com que la força que pot exercir cadascuna d'aquestes molècules en fotoisomeritzar-se és relativament petita (\sim pN-nN), generalment només és possible induir una deformació macroscòpica al material polimèric que els envolta quan aquest és poc rígid i té un caràcter elastomèric elevat. Per aquest motiu, els dos principals tipus de materials polimèrics utilitzats per a la preparació d'actuadors basats en interruptors moleculars fotoinduïts són els gels [34] i els elastòmers de cristall líquid [35].

Els gels polimèrics són un tipus de material tou format per una xarxa contínua sòlida de polímer que a l'interior conté una quantitat elevada d'una fase líquida dispersa; per exemple, aigua, en el cas dels hidrogels [36]. Aquesta estructura els proporciona una gran flexibilitat i elasticitat, la qual cosa possibilita que puguin ser deformats mitjançant la fotoisomerització d'interruptors moleculars. Un exemple de l'ús d'aquest comportament per a la preparació de fotoactuadors polimèrics són els hidrogels funcionalitzats amb interruptors SP que es mostren a la figura 3, els quals van ser descrits per Stupp i col·laboradors [37].

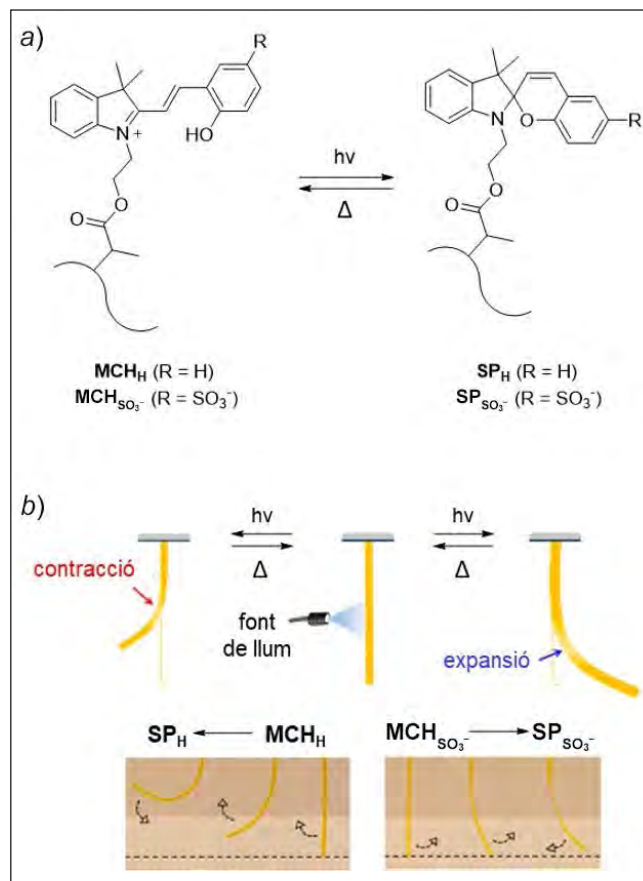


FIGURA 3. a) Fotoconversió entre la forma protonada dels isòmers merocianina MCH_H i $MCH_{SO_3^-}$, i els estats espirànics SP_H i $SP_{SO_3^-}$. b) Moviments de torsió experimentats per peces cilíndriques d'hidrogels funcionalitzats amb els sistemes MCH_H / SP_H i $MCH_{SO_3^-} / SP_{SO_3^-}$, en ser irradiats lateralment a $\lambda_{exc} = 450$ nm. Tal com mostren les fotografies d'aquestes peces, el moviment de torsió es produeix cap a un costat o un altre segons que la fotoisomerització dels interruptors moleculars indueixi una contracció (MCH_H / SP_H) o una expansió local ($MCH_{SO_3^-} / SP_{SO_3^-}$) als hidrogels. Imatges adaptades de [37] (copyright © 2020, American Chemical Society).

En concret, en aquest treball es van unir dos tipus d'espíropirans a la fase polimèrica dels hidrogels (SP_H i $SP_{SO_3^-}$), els quals es diferencien en la presència o no de grups sulfonat. A més, aquests hidrogels es van tractar amb un medi aquós àcid durant la seva preparació, la qual cosa implica que a l'interior de la seva estructura els fotointerruptors es trobaven inicialment en l'estat protonat de la seva forma oberta merocianina (MCH_H i $MCH_{SO_3^-}$) i que podien ser fotoisomeritzats reversiblement cap a l'isòmer SP amb llum visible (figura 3a). Quan aquesta fotoisomerització va ser induïda en il·luminar lateralment peces cilíndriques dels hidrogels (~ 1 mm de diàmetre), es va observar una deformació mecànica que era dependent del tipus d'interruptor utilitzat: els hidrogels que contenien el compost MCH_H / SP_H es doblegaven cap al mateix costat des d'on s'estava irradiant, mentre que els que s'havien funcionalitzat amb

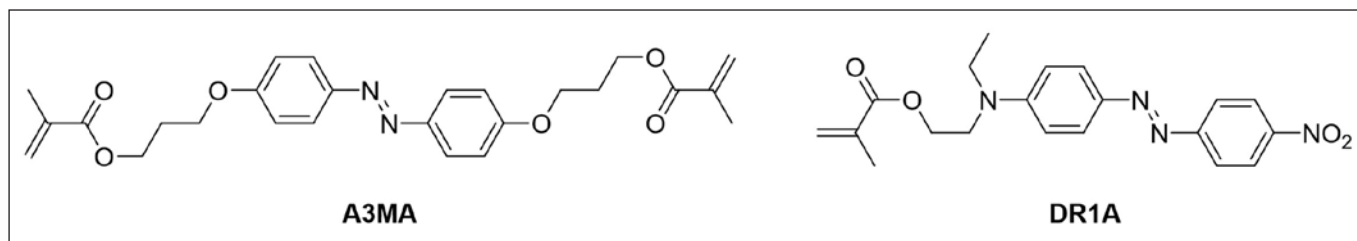


FIGURA 4. Estructura dels interruptors moleculars azobenzènics A3MA i DR1A utilitzats per a la preparació d'un fotoactuador polimèric basat en LCE. Elaboració pròpia.

$MCH_{SO_3^-} / SP_{SO_3^-}$ ho feien cap al cantó contrari (figura 3b). Aquest comportament es va atribuir a la combinació de dos factors diferents: a) la baixa penetració de la llum a l'hidrogel, amb la qual cosa només les molècules de fotointerruptor que eren més a prop de la superfície il·luminada estaven sent fotoisomeritzades d'una manera eficient, i b) la diferent hidrofilitat dels isòmers merocianina i espiropirà, que es pot correlacionar amb el canvi de càrrega elèctrica que es produeix en aquestes molècules en interconvertir-se entre si. Per una banda, l'estat inicial MCH_H és catiònic i, per tant, més hidrofílic que l'isòmer SP_H neutre, el qual té tendència a agregar-se en medi aquós. Aquesta agregació ha de comportar una contracció del volum de la regió de l'hidrogel en què es produeix la fotoisomerització de MCH_H a SP_H , i justifica d'aquesta manera la direcció del moviment de torsió observat. En canvi, la situació contrària s'ha de produir als hidrogels amb $MCH_{SO_3^-} / SP_{SO_3^-}$ ja que l'estat inicial $MCH_{SO_3^-}$ és zwitteriònic i, per tant, menys hidrofílic que l'estat fotoinduint $SP_{SO_3^-}$ aniònic. En conseqüència, la fotoconversió de $MCH_{SO_3^-}$ a $SP_{SO_3^-}$ ha d'anar acompanyada d'una desagregació de les molècules del fotointerruptor i d'una expansió local de l'hidrogel, la qual cosa explica el moviment de torsió observat en sentit oposat [37].

Pel que fa als elastòmers de cristall líquid (LCE, de *liquid crystal elastomers*), aquests materials són cristalls líquids polimèrics que estan parcialment entrecruats; és a dir, combinen les característiques d'organització i mobilitat molecular de les mesofases de cristall líquid amb l'elasticitat dels elastòmers [38]. Això permet que, introduint fotointerruptors moleculars a l'estructura dels mesògens d'aquests materials, els canvis geomètrics produïts en fotoisomeritzar-se provoquin una alteració de l'ordenació a les mesofases i, en conseqüència, una deformació macroscòpica reversible. Un exemple d'aquest comportament és el que van descriure Van Oosten i col·laboradors en incorporar fotointerruptors AB en LCE d'acrilats i metacrilats [39]. En concret, van introduir dos tipus diferents de compostos fotosensibles en aquests materials: a) un azobenzè que es fotoiso-

meritza de configuració *E* a *Z* amb llum UV i que es va incorporar a la cadena principal dels polímers (A3MA), i b) un azobenzè que es fotoisomeritza de configuració *E* a *Z* amb llum visible i que es va introduir a la cadena lateral dels polímers (DR1A) (figura 4). A les fosques, aquests dos compostos azobenzènics es troben en el seu isòmer allargat *E*, i les capes d'LCE es van preparar de manera que tinguessin una geometria inicial plana. En canvi, a mesura que es va induir la fotoisomerització d'A3MA i/o DR1A, es van observar moviments de torsió direccionals similars als dels cilis motors cel·lulars. Tenint en compte que la fotoconversió d'aquests dos interruptors moleculars es pot dur a terme selectivament amb llum UV o visible, això va permetre que l'amplitud de la torsió observada a l'LCE es pogués modular amb la longitud d'ona d'irradiació [39].

Sensors òptics basats en interruptors moleculars fotoinduits

Els sensors òptics que proporcionen un senyal colorimètric com a resposta a un anàlit (bio)químic o a un senyal físic són molt atractius tenint-ne en compte la simplicitat, el baix cost i la facilitat d'ús [40]. De fet, això explica que alguns d'aquests sensors s'utilitzin de manera freqüent a la vida diària, com, per exemple, en el cas del paper de pH o dels testos ràpids d'embaràs o de SARS-CoV-2. Tot i que existeixen molts tipus diferents d'aquests sensors òptics, tots ells presenten una característica comuna: la presència d'un o més cromòfors, com a colorants orgànics o nanopartícules inorgàniques, que són capaços de produir un canvi de color al dispositiu com a resposta directa o indirecta a un estímul extern. Per tant, una de les possibilitats en aquest camp és utilitzar interruptors moleculars fotoinduits com a espècies colorimètriques, les quals s'acostumen a immobilitzar sobre un suport polimèric per al seu ús com a sensors [41].

Degut a les seves propietats fotocromiques, els interruptors moleculars fotoinduïts poden utilitzar-se directament com a sensors de llum; per exemple, per quantificar de forma visual la intensitat de radiació (UV) solar que s'està rebent i que podria tenir efectes perjudicials per a la salut [42]. Aquest és el cas del material desenvolupat per Liu i col·laboradors, que consta de fibres de cel·lulosa dopades amb interruptors moleculars comercials de tipus SP i SO, i que mantenen el seu comportament fotocromic positiu de tipus T (figura 5a) [42b]. A causa de la lleugeresa, resistència, flexibilitat i permeabilitat a l'aire d'aquestes fibres, se'n poden preparar logos i etiquetes que es poden cosir sobre altres teixits, els quals canvien de color instantàniament en funció de la intensitat de llum UV a què són exposats.

Adicionalment, com que la coloració d'alguns fotointerruptors moleculars també pot ser induïda per radiació de major

energia, aquests compostos poden ser utilitzats com a sensors òptics en altres regions de l'espectre electromagnètic. Per exemple, aquest és el cas d'alguns interruptors de tipus DAE, els quals poden passar del seu estat inicial incolor a l'isòmer acolorit per excitació tant amb llum UV com amb radiació γ (figura 5b) [43]. Per tant, això permetria utilitzar-los per preparar sensors dosimètrics de radiació γ , els quals serien aplicables en tractaments mèdics com la radioteràpia. Recentment, Bruns i col·laboradors han validat aquest concepte mitjançant la preparació de nanopartícules de poliestirè dopades amb fotointerruptors DAE (figura 5b) [43b]. Aquestes nanopartícules poden ser injectades a la pell per generar petites marques intradermals que actuen com a sensors colorimètrics de la radiació γ rebuda.

Més enllà de la detecció de diversos tipus de radiació, els interruptors moleculars fotoinduïts també poden ser utilitzats

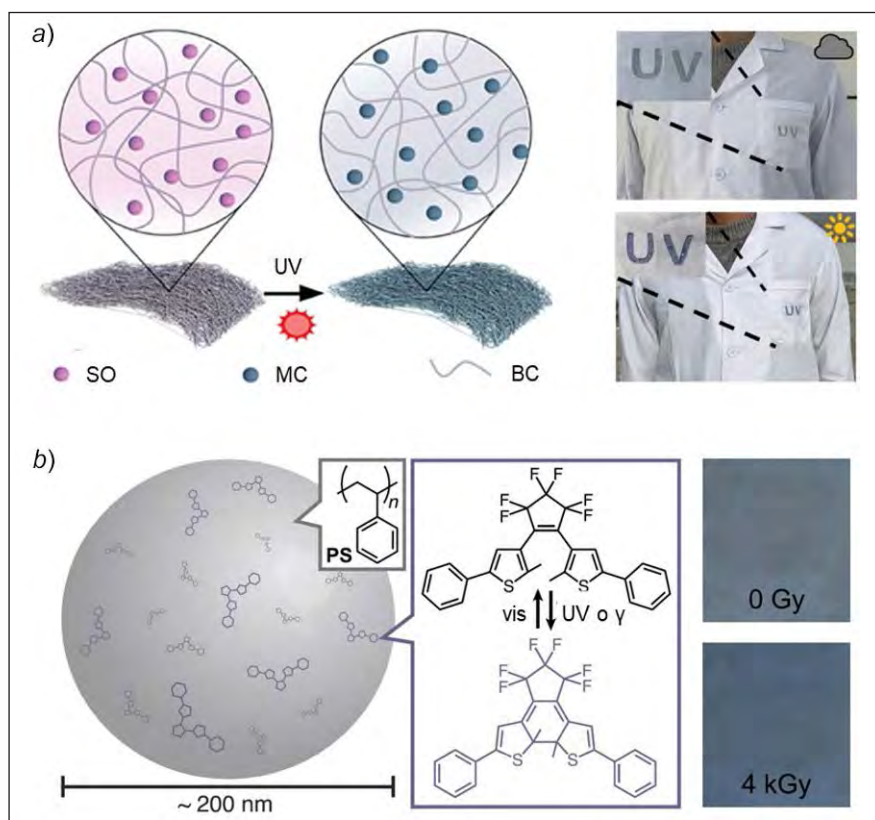


FIGURA 5. a) Fibres de cel·lulosa d'origen bacterià (BC) dopades amb un interruptor molecular de tipus espiroxazina, el qual es pot interconvertir entre la seva forma espirànica incolora (SO) i l'isòmer merocianina acolorit (MC). Quan aquestes fibres es cusen sobre altres teixits, permeten crear etiquetes que mesuren colorimètricament la intensitat de la llum UV rebuda. Imatges adaptades de [42b] (copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH). b) Nanopartícules de poliestirè (PS) dopades amb un fotointerruptor DAE, el qual pot passar de la seva forma oberta inicial incolora a la tancada de color blau mitjançant irradiació amb llum UV o radiació γ . Les fotografies mostren el color de marques intradermals generades en pell de porc amb aquestes nanopartícules en funció de la dosi de radiació γ rebuda (0 i 4 kGy). Imatges adaptades de [43b] (copyright © 2022, American Chemical Society).

per a la preparació de sensors d'altres senyals químics i físics. Això és possible gràcies al fet que molts d'aquests compostos són sensibles a altres estímuls diferents de la llum. Un cas paradigmàtic d'aquesta versatilitat són els interruptors SP. Tal com es mostra a la figura 6a, aquests sistemes tenen un marcat caràcter d'interruptor molecular multiestímul, la qual cosa en permet l'ús per desenvolupar diversos tipus de sensors [15, 41]. Per una banda, la conversió entre el seu estat inicial espirànic incolor i l'isòmer merocianina acolorit no només pot produir-se sota irradiació amb llum UV, sinó que també es pot induir d'altres maneres: a) per escalfament, la qual cosa es pot aprofitar per desenvolupar sensors colorimètrics de temperatura [44]; b) aplicant-hi una força, un comportament que s'està explotant per a la detecció de deformacions mecàniques en materials polimèrics [45], i c) augmentant la polaritat del medi, fet que, sumat al caràcter solvatocròmic de la forma merocianina, en permet l'ús en sensors químics de dissolvents [46]. Per l'altra, els isòmers espiropirà i merocianina dels interruptors SP poden transformar-se de manera reversible (o irreversible) en altres espècies que tenen propietats òptiques

diferents per interacció amb diversos anàlits (bio)químics, cosa que en permet també la detecció colorimètrica [47]. Alguns exemples d'aquests anàlits són els següents: a) els àcids de Brønsted degut a la protonació de l'estat merocianina, fet que pot donar lloc a sensors de pH i acidosa [48]; b) els ions metàl·lics, que poden coordinar-se al grup fenolat de l'isòmer merocianina i generar així un canvi de color mesurable [49], i c) els anions cianur, que es poden addicionar a la forma merocianina i modificar-ne també l'espectre d'absorbància [50]. Finalment, els interruptors SP també són sensibles als estímuls redox, com, per exemple, a través de la dimerització electroinduída del seu estat espirànic [51].

Quan es desenvolupen sensors òptics basats en la resposta dels fotointerruptors moleculars a qualsevol d'aquests estímuls, s'han de considerar una sèrie d'aspectes que poden influir sobre les prestacions finals del dispositiu. En primer lloc, cal tenir en compte que els estats d'alguns dels interruptors moleculars utilitzats poden ser fluorescents, com, per exemple, l'isòmer merocianina de sistemes tipus SP o la forma tan-

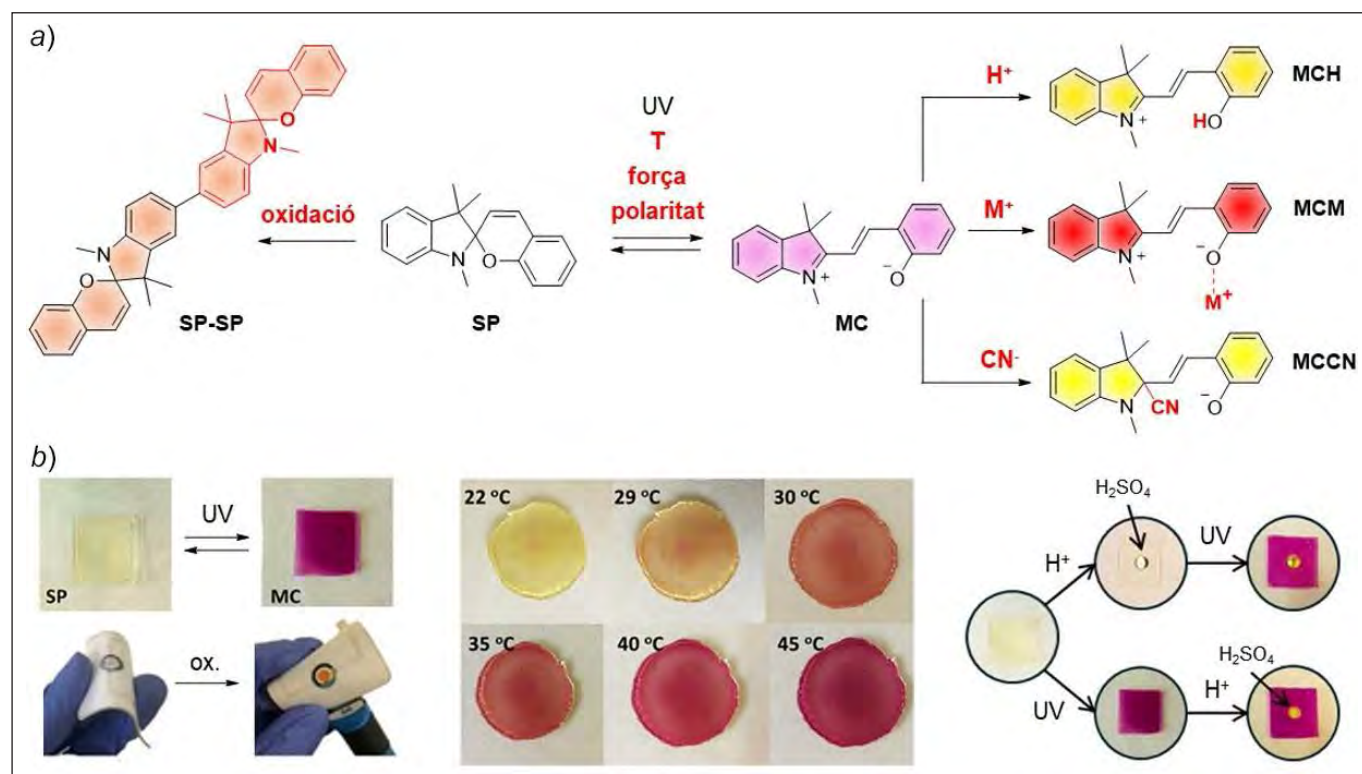


FIGURA 6. a) Comportament d'un interruptor molecular multiestímul dels compostos SP, els quals es poden interconvertir entre diversos estats mitjançant irradiació, canvis de temperatura o polaritat, forces mecàniques, addició d'àcids, ions metàl·lics o anions cianur, i processos redox. Imatge adaptada de [15]. b) Resposta colorimètrica d'ionogels dopats amb un interruptor molecular de tipus SP quan són sotmesos a: irradiació amb llum UV o canvis de temperatura per passar entre els seus isòmers espirànic inicial (SP, incolor) i merocianina (MC, vermell-violeta); oxidació per dimeritzar l'estat inicial espirànic (d'incolores SP) a ataronjat (SP-SP)); addició d'àcid i irradiació amb llum UV per interconvertir-se entre les formes espirànica (SP, incolora), merocianina (MC, vermell-violeta) i merocianina protonada (MCH, groc) [51].

cada de compostos DAE [13, 15]. Això permet que la detecció del senyal analític també es pugui dur a terme mitjançant mesures d'emissió, la qual cosa acostuma a millorar la sensibilitat i la selectivitat de la detecció colorimètrica [52]. En segon lloc, s'ha de garantir que el suport sobre el qual s'immobilitzin les molècules sensores d'interruptor molecular no impedeixi la seva interacció amb el senyal desitjat ni la resposta resultant. És a dir, que aquest suport sigui transparent a la radiació si s'ha d'incloure la fotoisomerització dels interruptors, i que no inhibeixi aquest procés per efectes estèrics; que permeti la difusió dels anàlits cap a les molècules d'interruptor si s'ha de dur a terme una detecció (bio)química, o que sigui prou conductor per permetre la manipulació electroinduída dels interruptors, si això és necessari. Per tal d'assolir tots aquests objectius amb una mateixa matriu sòlida, al nostre grup de recerca hem proposat l'ús d'ionogels polimèrics com a suports [51]. Aquests materials són gels polimèrics que contenen a l'interior una fase dispersa de líquid iònic, la qual cosa els dota de prou conductivitat iònica per desenvolupar-hi reaccions electroquímiques [53]. Aquest aspecte, sumat a la seva flexibilitat, la seva transparència òptica i la possibilitat d'intercanviar substàncies químiques amb l'exterior mitjançant la difusió a través de la fase líquida de l'ionogel, els fa plataformes idònies per preparar sensors colorimètrics multiestímul basats en interruptors moleculars. Per validar aquest concepte, vam dopar alguns d'aquests ionogels amb un compost de tipus SP i vam demostrar que els materials resultants mantienien les seves propietats foto-, termo-, químic- i electrocromiques (figura 6b) [51].

En tercer lloc, cal considerar que l'ús de fotointerruptors moleculars per a la detecció d'anàlits (bio)químics o de senyals físics diferents de la radiació pot comportar un avantatge addicional: el control del procés de detecció amb la llum en promoure fotoquímicament el pas entre l'isòmer sensible i el no sensible a l'estímul que es vol detectar [41]. Aquest mecanisme de control dels sensors es pot aplicar de dues maneres diferents. Per una banda, si l'estat inicial de l'interruptor no és sensible al senyal analític i l'isòmer fotoinduít sí que ho és, es pot utilitzar la irradiació amb llum per activar el sensor en el moment desitjat en què es vulgui dur a terme la mesura. Aquest és el cas del dispositiu de microfluídica desenvolupat per Benito-López i col·laboradors, que permet fer una detecció de dissolvents activable amb llum UV gràcies al comportament solvatocròmic que presenten els interruptors de tipus SP quan es fotoconverteixen en el seu estat merocianina (figu-

ra 7a) [46]. D'aquesta manera es pot augmentar la selectivitat i el temps de vida del sensor. Per l'altra, el caràcter fotocromic dels interruptors moleculars usats en sensors es pot aprofitar per reciclar-los una vegada s'ha produït el procés de detecció. Aquest concepte l'hem explorat al nostre grup per a la preparació de sensors colorimètrics reutilitzables, com ara sensors de glucosa basats en interruptors moleculars DAE dipositats sobre biopolímers [54] o sensors de CO₂ formats per hidrogels dopats amb compostos de tipus SP [55].

A la figura 7b s'il·lustra el funcionament d'aquest darrer tipus de sensor, en què, per aconseguir la detecció colorimètrica, selectiva i reciclable de CO₂, s'aprofiten diverses característiques dels interruptors moleculars SP: a) la seva resposta als gasos àcids en medis aquosos com els hidrogels, ja que això comporta la formació espontània de l'estat protonat de l'isòmer merocianina (MCH), que presenta un color característic; b) la capacitat de modular el pK_a de l'espècie MCH mitjançant la introducció de diversos substituents, de manera que es pugui distingir la seva resposta colorimètrica respecte de gasos de diferent acidesa, com el CO₂ i el HCl, i c) la possibilitat d'incloure de manera fotoquímica la transformació d'MCH en l'estat inicial desprotonat de l'interruptor SP, la qual cosa permet la ràpida regeneració de l'espècie sensora sotmesa a irradiació. Tenint en compte aquests aspectes, al nostre grup vam preparar dos hidrogels diferents dopats amb espiropirans de baix i alt pK_a per al parell àcid-base MCH-MC (HG1 i HG2). Mentre que aquests dos materials van donar respostes colorimètriques davant del HCl, només HG2 va reaccionar selectivament amb el CO₂, fet que es va poder aprofitar per efectuar mesures colorimètriques de la quantitat d'aquest gas absorbit a l'hidrogel. A més a més, en irradiar HG2 amb llum violeta després de la captura de CO₂, es va poder recuperar l'estat inicial de l'hidrogel en pocs minuts per poder-lo utilitzar de nou (figura 7b) [55].

Conclusions

La immobilització d'interruptors moleculars en suports polimèrics obre la porta a l'obtenció de materials fotofuncionals amb múltiples aplicacions. Per exemple: a) els recobriments fotoprotectors, en què el caràcter de fotocromisme positiu de molts d'aquests interruptors permet modular de forma autònoma la transmissió a la llum solar; b) els fotoactuadors polimèrics, que aprofiten el canvi geomètric que experimen-

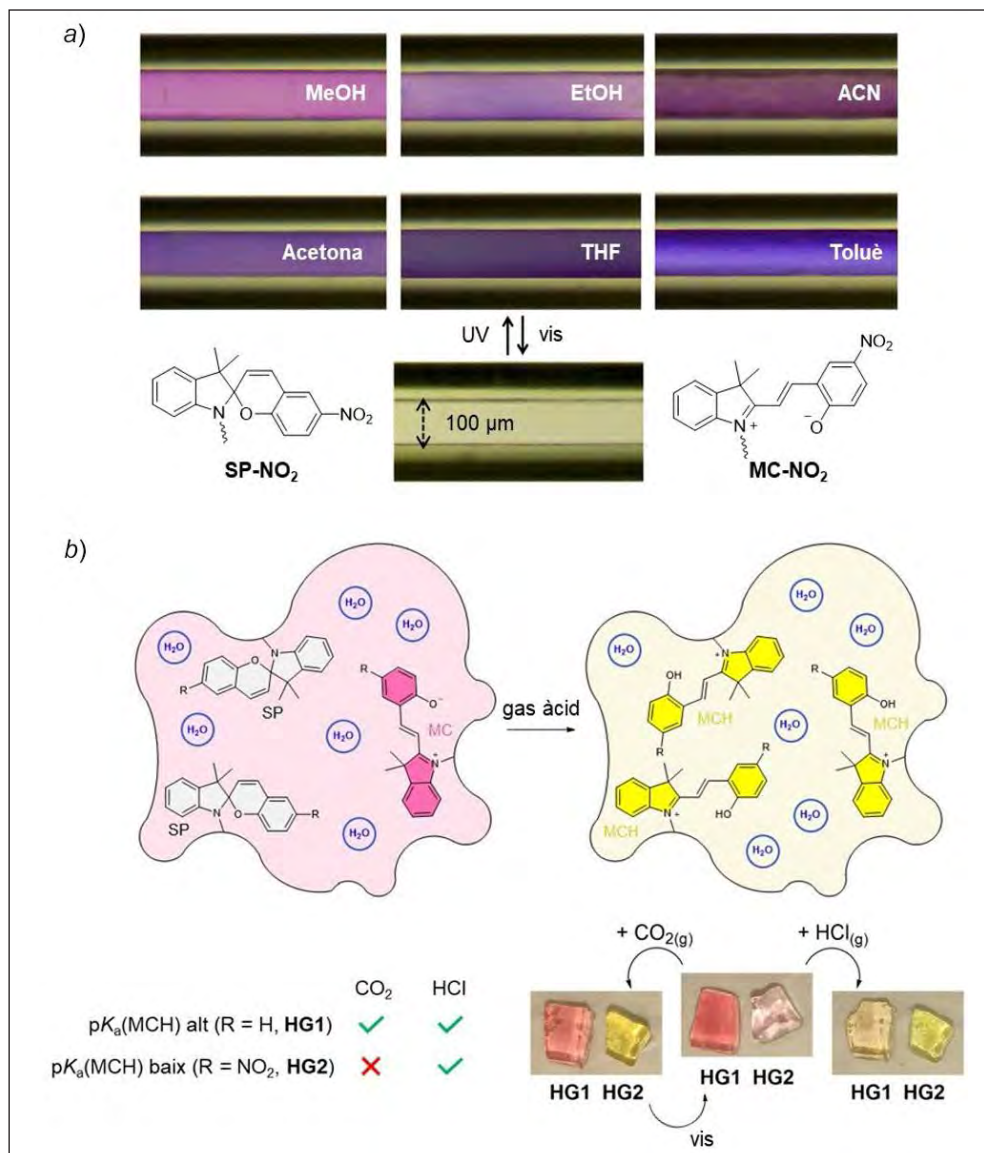


FIGURA 7. a) Sensor colorimètric de dissolvents basat en un dispositiu polimèric de microfluídica funcionalitzat amb el derivat de nitrospirà SP-NO₂. Aquest sensor requereix l'activació prèvia per irradiació amb llum UV, que converteix l'estat espirànic inicial en la forma merocianina MC-NO₂, que té caràcter solvatochròmic. Imatges adaptades de [46] (copyright © 2013, American Chemical Society). b) Hidrogels (HG1 i HG2) funcionalitzats amb interruptors SP amb diferent pK_a per a la forma protonada de l'estat merocianina MCH, dels quals només HG2 respon colorimètricament a l'exposició a un gas de baixa acidesa com el CO₂. Aquesta resposta i la corresponent desorció de CO₂ pot ser revertida ràpidament per fotoisomerització amb llum de l'estat MCH. Imatge adaptada de [55].

ten els interruptors en fotoisomeritzar-se per generar una acció mecànica induïda per irradiació, i c) els sensors òptics, on el comportament multiestímul d'alguns interruptors moleculars es pot combinar amb la seva fotosensibilitat per generar respostes colorimètriques activables i/o regenerables amb llum. Per obtenir bones prestacions per a qualsevol d'aquests sistemes, però, cal fer-ne un disseny racional que consideri tant les propietats intrínseques dels fotointerruptors com l'efecte de la matriu polimèrica on es troben immobilitzats.

Agraïments

La recerca del nostre grup en el camp dels materials polimèrics fotoactius basats en fotointerruptors moleculars està finançada pel Ministeri de Ciència, Innovació i Universitats (projectes TED2021-130797B-I00 i PID2022-1412930B-I00) i per l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (projectes 2021 SGR 00052 i 2021 SGR 00064, i beca predoctoral FI d'Arnau Marco).

Referències i altres fonts

- [1] a) LIN, Y.; LI, Y.; ZHAN, X. «Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics». *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012), p. 4245-4272; b) ZHAO, Y.; ZHU, K. «Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications». *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016), p. 655-689.
- [2] a) OUYANG, L.; HUANG, H.; TIAN, Y.; PENG, W.; SUNB, H.; JIANG, W. «Factors affecting the measurement of photochromic lens performance». *Color. Technol.* [en línia], 132 (2016), p. 238-248; b) <<https://www.transitions.com/en-us/why-transitions/the-technology/photochromic-tech/>> [Consulta: 15 maig 2024].
- [3] a) ABDOLLAHI, A.; ROGHANI-MAMAQANI, H.; RAZAVI, B.; SALAMI-KALAJAHI, M. «Photoluminescent and chromic nanomaterials for anticounterfeiting technologies: Recent advances and future challenges». *ACS Nano*, 14 (2020), p. 14417-14492; b) SUN, Y.; LE, X.; ZHOU, S.; CHEN, T. «Recent progress in smart polymeric gel-based information storage for anti-counterfeiting». *Adv. Mater.*, 34 (2022), p. 2201262.
- [4] a) HÜLL, K.; MORSTEIN, J.; TRAUER, D. «*In vivo* photopharmacology». *Chem. Rev.*, 118 (2018), p. 10710-10747; b) KOUBARI, P.; DEKKER, F. J.; SZYMANSKI, W.; FERINGA, B. L. «Rational design in photopharmacology with molecular photoswitches». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 135 (2023), p. e202300681.
- [5] AYDOGAN, C.; YILMAZ, G.; SHEGIWAL, A.; HADDLETON, D. M.; YAGCI, Y. «Photoinduced controlled/living polymerizations». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61 (2022), p. e202117377.
- [6] TAO, X.; ZHAO, Y.; WANG, S.; LI, C.; LI, R. «Recent advances and perspectives for solar-driven water splitting using particulate photocatalysts». *Chem. Soc. Rev.*, 51 (2022), p. 3561-3608.
- [7] CHEN, J.; NING, C.; ZHOU, Z.; YU, P.; ZHU, Y.; TAN, G.; MAO, C. «Nanomaterials as photothermal therapeutic agents». *Prog. Mater. Sci.*, 99 (2019), p. 1-26.
- [8] LEEUWEN, T. van; LUBBE, A. S.; STACKO, P.; WEZENBERG, S. J.; FERINGA, B. L. «Dynamic control of function by light-driven molecular motors». *Nat. Rev. Chem.*, 1 (2017), p. 0096.
- [9] a) FERINGA, B. L.; BROWNE, W. R. *Molecular switches*. Weinheim: Wiley-VHC, 2011; b) PIANOWSKI, Z. L. *Molecular photoswitches: Chemistry, properties, and applications*. Weinheim: Wiley-VHC, 2022.
- [10] a) BOUAS-LAURENT, H.; DÜRR, H. «Organic photochromism». *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001), p. 639-665. b) CORNS, S. N.; PARTINGTON, S. M.; TOWNS, A. D. «Industrial organic photochromic dyes». *Color. Technol.*, 125 (2009), p. 249-261.
- [11] WALDECK, D. H. «Photoisomerization dynamics of stilbenes». *Chem. Rev.*, 91 (1991), p. 415-436.
- [12] BANDARA, H. M. D.; BURDETTE, S. C. «Photoisomerization in different classes of azobenzene». *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012), p. 1809-1825.
- [13] IRIE, M.; FUKAMINATO, T.; MATSUDA, K.; KOBATAKE, S. «Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators». *Chem. Rev.*, 114 (2014), p. 12174-12277.
- [14] ORREGO-HERNÁNDEZ, J.; DREOS, A.; MOTH-POULSEN, K. «Engineering of norbornadiene/quadracyclane photoswitches for molecular solar thermal energy storage applications». *Acc. Chem. Res.*, 53 (2020), p. 1478-1487.
- [15] KORTEKAAS, L.; BROWNE, W. R. «The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome». *Chem. Soc. Rev.*, 48 (2019), p. 3406-3424.
- [16] LOKSHIN, V. A.; SAMAT, A.; METELITSA, A. V. «Spirooxazines: Synthesis, structure, spectral and photochromic properties». *Russ. Chem. Rev.*, 71 (2002), p. 893-916.
- [17] LERCH, M. M.; SZYMANSKI, W.; FERINGA, B. L. «The (photo)chemistry of Stenhouse photoswitches: Guiding principles and system design». *Chem. Soc. Rev.*, 47 (2018), p. 1910-1937.
- [18] NEILSON, B. M.; BIELAWSKI, C. W. «Illuminating photo-switchable catalysis». *ACS Catal.*, 3 (2013), p. 1874-1885.
- [19] NEVSKYI, O.; SYSOIEV, D.; DREIER, J.; STEIN, S. C.; OPPERMANN, A.; LEMKEN, F.; JANKE, T.; ENDERLEIN, J.; TESTA, I.; HUHN, T.; WÖLL, D. «Fluorescent diarylethene photoswitches—A universal tool for super-resolution microscopy in nanostructured materials». *Small*, 14 (2018), p. 1703333.
- [20] a) RUSSEW, M.-M.; HECHT, S. «Photoswitches: From molecules to materials». *Adv. Mater.*, 22 (2010), p. 3348-3360; b) ZHANG, J.; ZOU, Q.; TIAN, H. «Photochromic materials: More than meets the eye». *Adv. Mater.*, 25 (2013), p. 378-399; c) GOULET-HANSSSENS, A.; EISENREICH, F.; HECHT, S. «Enlightening materials with photoswitches». *Adv. Mater.*, 32 (2020), p. 1905966.
- [21] a) KE, Y.; CHEN, J.; LIN, G.; WANG, S.; YIN, J.; LEE, P. S.; LONG, Y. «Smart windows: Electro-, thermo-, mechano-, photochromics, and beyond». *Adv. Energ. Mater.*, 9 (2019), p. 1902066; b) <<https://www.smartglassworld.net/what-is-photochromic-smart-glass>> [Consulta: 15 maig 2024].
- [22] PERIYASAMY, A. P.; VIKOVA, M.; VIK, M. «A review of photochromism in textiles and its measurement». *Text. Prog.*, 49 (2017), p. 53-136.
- [23] TOWNS, A. «Naphtopyran dyes». *Phys. Sci. Rev.*, 5 (2020), p. 20190085.

- [24] KRONGAUZ, V. A. «Environmental effects on organic photochromic systems». A: DÜRR, H.; BOUAS-LAURENT, H. (ed.). *Photochromism: Molecules and systems*. Amsterdam: Elsevier, 1990, p. 793-821.
- [25] a) KISHIMOTO, Y.; ABE, J. «A fast photochromic molecule that colors only under UV light». *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009), p. 4227-4229; b) KOBAYASHI, Y.; ABE, J. «Photochromism of pentaarylbimidazoles and phenoxyl-imidazolyl radical complexes». A: YOKOYAMA, Y., NAKATANI, K. (ed.). *Photon-working switches*. Tòquio: Springer, 2017, p. 153-167.
- [26] «Photochromics». A: *James Robinson Speciality Ingredients* [en línia]. <<https://products.jrsi.com/shop/photochromics>> [Consulta: 15 maig 2024].
- [27] a) GUSHIKEN, T.; SAITO, M.; UBUKATA, T.; YOKOYAMA, Y. «Fast decoloration of spironaphthooxazine bound to a poly(dimethylsiloxane) network». *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9 (2010), p. 162-171; b) ISHII, N.; ABE, J. «Fast photochromism in polymer matrix with plasticizer and real-time dynamic holographic properties». *Appl. Phys. Lett.*, 102 (2013), p. 163301.
- [28] a) EVANS, R. A.; HANLEY, T. L.; SKIDMORE, M. A.; DAVIS, T. P.; SUCH, G. K.; YEE, L. H.; BALL, G. B.; LEWIS, D. A. «The generic enhancement of photochromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix». *Nat. Mater.*, 4 (2005), p. 249-253; b) ERCOLE, F.; MALIC, N.; HARRISSON, S.; DAVID, T. P.; EVANS, R. A. «Photochromic polymer conjugates: The importance of macromolecular architecture in controlling switching speed within a polymer matrix». *Macromolecules*, 43 (2010), p. 249-261.
- [29] a) VÁZQUEZ-MERA, N.-A.; ROSCINI, C.; HERNANDO, J.; RUIZ-MOLINA, D. «Liquid-filled capsules as fast responsive photochromic materials». *Adv. Opt. Mater.*, 1 (2013), p. 631-636; b) HERNANDO, J.; ROSCINI, C.; VÁZQUEZ-MERA, N.-A.; RUIZ-MOLINA, D. *Coating with photochromic properties, method for producing said coating and use thereof applicable to optical articles and glazed surfaces*. WO2013132123A1, 2013.
- [30] a) TORRES-PIERNA, H.; RUIZ-MOLINA, D.; ROSCINI, C. «Highly transparent photochromic films with a tunable and fast solution-like response». *Mater. Horiz.*, 7, 2020, p. 2749-2759; b) ROSCINI, C.; TORRES-PIERNA, H.; RUIZ-MOLINA, D. *Nanoemulsion Optical Materials*. WO2017105666A1, 2015.
- [31] *Future Chromes* [en línia]. <<https://www.futurechromes.com/>> [Consulta: 15 maig 2024].
- [32] a) MELLING, D.; MARTÍNEZ, J. G.; JAGER, E. W. H. «Conjugated polymer actuators and devices: Progress and opportunities». *Adv. Mater.*, 31 (2019), p. 1808210; b) MARTINS, P.; CORREIA, D. M.; CORREIA, V.; LANCEROS-MENDEZ, S. «Polymer-based actuators: Back to the future». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 (2020), p. 15163-15182.
- [33] a) STOYCHEV, G.; KIRILLOVA, A.; IONOV, L. «Light-responsive shape-changing polymers». *Adv. Opt. Mater.*, 7 (2019), p. 1900067; b) BHATTI, M. R. A.; KERNIN, A.; TAUSIF, M.; ZHANG, H.; PAPAGEORGIU, D.; BILOTTI, E.; PEIJS, T.; BASTIAANSEN, C. W. M. «Light-driven actuation in synthetic polymers: A review from fundamental concepts to applications». *Adv. Opt. Mater.*, 10 (2022), p. 2102186.
- [34] LUO, P.-F.; XIANG, S.-L.; LI, C.; ZHU, M.-Q. «Photomechanical polymer hydrogels based on molecular photoswitches». *J. Polym. Sci.*, 59 (2021), p. 2246-2264.
- [35] QUIN, L.; LIU, X.; YU, Y. «Soft actuators of liquid crystal polymers fueled by light from ultraviolet to near infrared». *Adv. Opt. Mater.*, 9 (2021), p. 2001743.
- [36] a) SANGEETHA, N. M.; MAITRA, U. «Supramolecular gels: Functions and uses». *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005), p. 821-836; b) CHELU, M.; MUSUC, A. M. «Polymer gels: Classification and recent developments in biomedical applications». *Gels*, 9 (2023), p. 161.
- [37] LI, C.; ISCEN, A.; PALMER, L. C.; SCHATZ, G. C.; STUPP, S. I. «Light-driven expansion of spiropyran hydrogels». *J. Am. Chem. Soc.*, 142 (2020), p. 8447-8453.
- [38] a) IKEDA, T.; MAMIYA, J.-I.; YU, Y. «Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers». *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), p. 506-528; b) HERBERT, K. M.; FOWLER, H. E.; MCCracken, J. M.; SCHLAFMANN, K. R.; KOCH, J. A.; WHITE, T. J. «Synthesis and alignment of liquid crystalline elastomers». *Nat. Rev. Mat.*, 7 (2022), p. 23-28.
- [39] OOSTEN, C. L. van; BASTIAANSEN, C. W. M.; BROER, D. J. «Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light». *Nat. Mater.*, 8 (2009), p. 677-682.
- [40] a) PIRIYA, V. S. A.; JOSEPH, P.; DANIEL, S. C. G. K.; LAKSHMANAN, S.; KINOSHITA, T.; MUTHUSAMY, S. «Colorimetric sensors for rapid detection of various analytes». *Mater. Sci. Eng., C* 78 (2017), p. 1231-1245; b) KRISHNAN, S.; SYED, Z. U. Q. «Colorimetric visual sensors for point-of-needs testing». *Sens. Actuators Rep.*, 4 (2022), p. 100078.
- [41] a) QUIN, M.; HUANG, Y.; LI, F.; SONG, Y. «Photochromic sensors: A versatile approach for recognition and discrimination». *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015), p. 9265-9275; b) ABDOLLAHI, A.; RAGHANI-MAMAGANI, H.; RAZAVI, B. «Stimuli-chromism of photoswitches in smart polymers: Recent advances and applications as chemosensors». *Prog. Polym. Sci.*, 98 (2019), p. 101149.
- [42] a) BUTTERFIELD, J. L.; KEYSER, S. P.; DIKSHIT, K. V.; KWON, H.; KOSTER, M. I.; BRUNS, C. J. «Solar freckles: Long-term photochromic tattoos for intradermal ultraviolet radiometry». *ACS Nano*,

- 14 (2020), p. 13619–13628; b) LI, J.; LIU, Y.; GU, Z.; SUN, P.; LIU, K.; XU, D.; GAO, C.; XU, W. «Scalable, green, flexible photochromic bacterial cellulose for multicolor switching, photo-patterning, and daily sunlight UV monitoring». *Small*, 20 (2024), p. 2309514.
- [43] a) IRIE, S.; IRIE, M. «Radiation-induced coloration of photochromic dithienylethene derivatives in polymer matrices». *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73 (2000), p. 2385–2388; b) BUTTERFIELD, J. L.; PENONCELLO, G. P.; DIKSHIT, K. V.; BRUNS, C. J. «Photochromic intradermal smart tattoo based on diarylethene-doped polystyrene nanoparticles for personal γ -ray dosimetry». *ACS Appl. Nano Mater.*, 5 (2022), p. 13840–13844.
- [44] a) SHIRAIISHI, Y.; ITOH, M.; HIRAI, T. «Thermal isomerization of spiropyran to merocyanine in aqueous media and its application to colorimetric temperature indication». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), p. 13737–13745; b) LI, X.; JIN, Y.; LI, Y.; MIAO, H.; WANG, H.; SHI, G. «A spiropyran-based polymer with a stimulus response to water temperature and water content». *Soft Matter*, 19 (2023), p. 7775–7780.
- [45] LI, M.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y.-N.; ZHU, S. «Let spiropyran help polymers feel force!». *Prog. Polym. Sci.*, 79 (2018), p. 26–39.
- [46] FLOREA, L.; McKEON, A.; DIAMOND, D.; BENITO-LOPEZ, F. «Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity». *Langmuir*, 29 (2013), p. 2790–2797.
- [47] ALI, A. A.; KHARBASH, R.; KIM, Y. «Chemo- and biosensing applications of spiropyran and its derivatives – A review». *Anal. Chim. Acta*, 1110 (2020), p. 199–223.
- [48] NAM, Y. S.; YOO, I.; YARIMAGA, O.; PARK, I. S.; PARK, D. H.; SONG, S.; KIM, J. M.; LEE, C. W. «Photochromic spiropyran-embedded PDMS for highly sensitive and tunable optochemical gas sensing». *Chem. Commun.*, 50 (2014), p. 4251–4254.
- [49] HUANG, Y.; LI, F.; YE, C.; QIN, M.; RAN, W.; SONG, Y. «A photochromic sensor microchip for high-performance multiplex metal ions detection». *Sci. Rep.*, 5 (2015), p. 9724.
- [50] SHIRAIISHI, Y.; SUMIYA, S.; HIRAI, T. «Highly sensitive cyanide anion detection with a coumarin-spiropyran conjugate as a fluorescent receptor». *Chem. Commun.*, 47 (2011), p. 4953–4955.
- [51] SANTIAGO, S.; GIMÉNEZ-GÓMEZ, P.; MUÑOZ-BERBEL, X.; HERNANDO, J.; GUIRADO, G. «Solid multiresponsive materials based on nitro-spiropyran-doped ionogels». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (2021), p. 26461–26471.
- [52] MANDAL, M.; BANIK, D.; KARAK, A.; MANNA, S. K.; MAHAPATRA, A. K. «Spiropyran-merocyanine based photochromic fluorescent probes: Design, synthesis, and applications». *ACS Omega*, 7 (2022), p. 36988–37007.
- [53] FAN, X.; LIU, S.; JIA, Z.; KOH, J. J.; YEO, J. C. C.; WANG, C.-C.; SURAT'MAN, N. E.; LOH, X. J.; LE BIDEAU, J.; HE, C.; LI, Z.; LOH, T.-P. «Ionogels: Recent advances in design, material properties and emerging biomedical applications». *Chem. Soc. Rev.*, 52 (2023), p. 2497–2527.
- [54] a) MÁRQUEZ, A.; SANTIAGO, S.; DOMÍNGUEZ, C.; MUÑOZ-BERBEL, X.; GUIRADO, G. «Photoelectro-enzymatic glucose reusable biosensor by using dithienylethene mediators». *Chem. Eur. J.*, 26 (2020), p. 8714–8719; b) MÁRQUEZ, A.; SANTIAGO, S.; SANTOS, M. V. dos; AZNAR-CERVANTES, S. S.; DOMÍNGUEZ, C.; OMENETTO, F. G.; GUIRADO, G.; MUÑOZ-BERBEL, X. «Reusable colorimetric biosensors on sustainable silk-based platforms». *ACS Appl. Bio Mater.*, 7 (2024), p. 853–862.
- [55] MARCO, M.; GUIRADO, G.; SEBASTIÁN, R. M.; HERNANDO, J. «Spiropyran-based chromic hydrogels for CO₂ absorption and detection». *Front. Chem.*, 11 (2023), p. 1176661.



A. Marco



G. Guirado



R. M. Sebastián



J. Hernando

Arnau Marco és graduat en química per la Universitat Autònoma de Barcelona, on també va començar el doctorat l'any 2020. El seu projecte de tesi consisteix en la preparació de materials polimèrics fotoactius basats en interruptors moleculars per a diferents aplicacions, com la captura de CO₂ o el control amb llum de la formació de materials polimèrics tridimensionals.

Gonzalo Guirado és catedràtic d'universitat al Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona dins l'àrea de Química Física. La seva recerca inclou diversos àmbits de la química sostenible, com ara la valorització verda del CO₂, on contribueix a trobar estratègies innovadores per transformar el diòxid de carboni en productes d'alt valor afegit a partir de l'aplicació de mètodes electroquímics i materials basats en líquids iònics.

Rosa María Sebastián és doctora per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), on va realitzar la tesi en la síntesi enantio- i diastereoselectiva de compostos β -dicarbonílics. Posteriorment va realitzar una estada postdoctoral en el camp dels dendrímers al Laboratori de Química de Coordinació (CNRS) a Tolosa (França) (1998-2000). Va tornar a la UAB amb una beca de reincorporació, que va continuar amb un contracte del programa Ramón y Cajal (2001) fins a aconseguir-hi un lloc estable el 2005 com a professora agregada. Des del 2020 és catedràtica d'aquesta mateixa universitat i la seva activitat de recerca se centra en la síntesi de materials polimèrics i dendrímers amb aplicacions com ara adhesius, materials fotoactius o catalitzadors, entre d'altres.

Jordi Hernando és doctor en química per la Universitat de Barcelona, on va realitzar la tesi doctoral en el camp de la cinètica i la dinàmica de reaccions químiques (2000). Després d'una estada postdoctoral a la Universitat de Twente (Països Baixos), es va incorporar al Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona com a investigador Ramón y Cajal (2004). Actualment, és catedràtic laboral d'aquesta universitat i la seva activitat de recerca se centra en la síntesi de molècules i materials fotoactius i la seva caracterització a escales macro- i nanoscòpica.