

Control de la reactivitat amb interruptors moleculars fotoinduïts

Reactivity control with molecular photoswitches

Marc Villabona, Gonzalo Guirado, Jordi Hernando
Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química

Resum: L'ús d'interruptors moleculars fotoinduïts permet modular de forma remota la reactivitat química mitjançant irradiació amb llum. D'aquesta manera, no només és possible arribar a controlar externament quan, on i a quina velocitat es produeix una reacció, sinó també modificar-ne la situació d'equilibri termodinàmic que s'assoleix. En aquest article es fa una revisió de l'estat de la qüestió en aquest camp, tot descrivint les diverses estratègies proposades per al control de la reactivitat amb interruptors moleculars fotoinduïts i les aplicacions que se'n poden derivar. Entre elles es troba la preparació de materials fotoactius per a la captura i l'emmagatzematge reversible de CO₂, una temàtica que actualment estem explorant al nostre grup de recerca i que es discutirà a la darrera part de l'article.

Paraules clau: Interruptors molecular fotoinduïts, modulació de la reactivitat, captura de CO₂.

Abstract: *The use of molecular photoswitches enables remote modulation of chemical reactivity by irradiation with light. This does not only allow the external control of where, when and how fast a reaction takes place, but also the modification of the thermodynamic equilibrium that is reached. This article reviews the state of art in this field, with special focus on the strategies described to achieve reactivity control with molecular photoswitches and the applications which may be derived from them. We are currently exploring the preparation of photoactive materials for reversible CO₂ capture and storage, as is discussed in the final section of this paper.*

Keywords: *Molecular photoswitches, reactivity control, CO₂ capture.*

Introducció

El gran avenç de les metodologies sintètiques produït durant les darreres dècades fa possible avui en dia dur a terme una enorme varietat de transformacions químiques que donen accés a tot tipus de molècules i materials. Malgrat això, assolir un veritable control de la reactivitat química no només requereix poder determinar a voluntat *què es produeix i com s'obté*, sinó també arribar a decidir de forma remota *on i quan té lloc la transformació desitjada*. Aquest control espaciotemporal de les reaccions químiques és fonamental per al desenvolupament de sistemes per a un ampli ventall d'aplicacions en el camp dels polímers [1], la farmacologia [2], la detecció d'anàlits [3], la catàlisi [4] o la computació molecular [5]. Entre els diversos tipus d'estímul que s'han proposat per tal de modular externament el progrés d'una reacció [6], la llum és el que més atenció ha rebut, ja que: *a)* és un estímul no invasiu que es pot aplicar fàcilment de manera remota; *b)* l'ús de lents i de fonts de radiació polsades permet el control espacial amb precisió submicromètrica i

el control temporal fins a l'escala de femtosegons, i *c)* ofereix una gran versatilitat pel que fa a les longituds d'ona i les intensitats aplicades, que poden adaptar-se al sistema químic sobre el qual es vol actuar [7]. De fet, utilitzant aquesta estratègia, no tan sols s'ha aconseguit controlar la localització i la temporalitat de diverses reaccions químiques [7], sinó també modificar equilibris termodinàmics [8] o donar lloc a reaccions que d'altra manera no serien possibles [9].

Interruptors moleculars fotoinduïts

Per tal d'assolir el control de la reactivitat amb llum, cal incorporar al sistema reactiu d'interès una (o més) unitats fotosensibles. Entre les diverses opcions que s'han proposat, en aquest article considerarem un dels casos més habituals i prometedors: l'ús d'interruptors moleculars fotoinduïts com a unitats fotosensibles.

Els interruptors moleculars fotoinduïts són molècules capaces d'interconvertir-se reversiblement entre dos estats diferents termodinàmicament estables sota irradiació amb llum (figura 1a) [10]. L'exemple més comú d'aquests sistemes són els compostos fotocromics, que a través de l'absorció de radiació

Correspondència: Marc Villabona Pedemonte
Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química
Edifici CN. Campus de la UAB, Bellaterra. 08193 Cerdanyola del Vallès
Tel.: +34 935 814 054. Fax: +34 935 812 477
A/e: marc.villabona@uab.cat

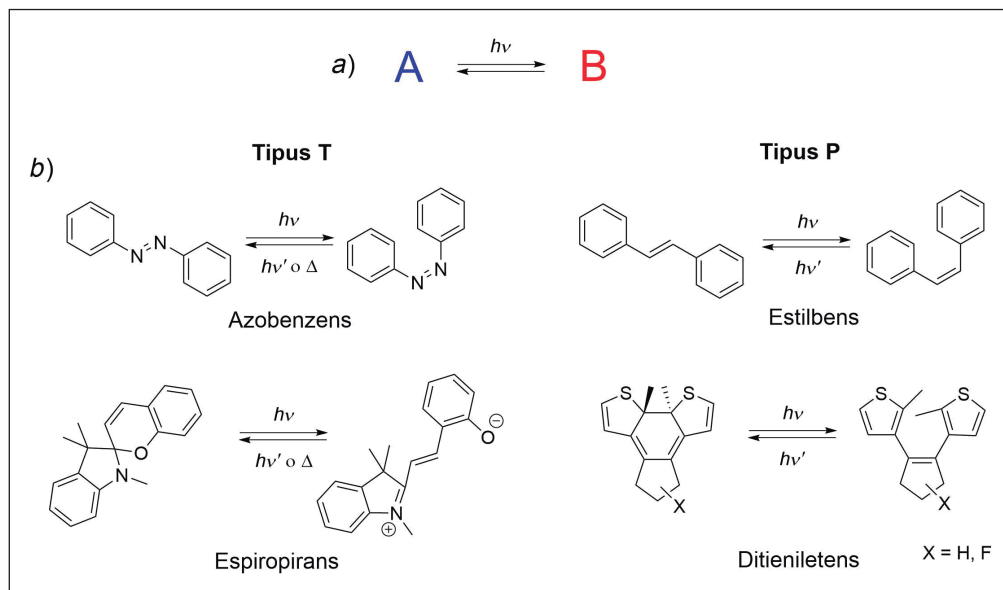


FIGURA 1. a) Esquema general d'un interruptor molecular fotoinduït. b) Estructures d'alguns dels interruptors moleculars fotoinduïts més comuns de tipus T i P [8].

electromagnètica es transformen reversiblement entre dos estats amb espectres d'absorbància diferents i, per tant, colors diferents [10]. En la majoria dels casos, aquesta transformació es dona mitjançant una reacció d'isomerització i, a més de la variació en propietats òptiques, també comporta la modificació d'altres propietats moleculars que es poden explotar per modular la reactivitat química [10].

Els interruptors moleculars fotoinduïts basats en compostos fotocromics es classifiquen en dos grups diferents en funció de l'estabilitat tèrmica dels seus dos estats: a) els de tipus T, per als quals l'estat fotoinduït no és tèrmicament estable i retorna a l'estat inicial espontàniament amb el temps a les fosques, i b) els de tipus P, els dos estats dels quals són estables tèrmicament [10]. Són exemples d'interruptors moleculars fotoinduïts de tipus T els azobenzens [2, 10] i els espiropirans [10, 11] (figura 1b), el canvi entre els dos estats dels quals es pot revertir tant per irradiació com tèrmicament. Són de tipus P els ditieniletens (DTE) [10, 12] i alguns estilbens [10, 13] (figura 1b), que presenten estabilitat tèrmica per a tots dos isòmers i, per tant, només es poden accionar reversiblement mitjançant il·luminació.

A més de l'estabilitat tèrmica, hi ha dues variables addicionals que caracteritzen el comportament fotoquímic dels interruptors moleculars fotoinduïts: a) el rendiment quàntic de foto-reacció (Φ), que defineix la probabilitat que es doni el procés

de transformació fotoinduït després de l'absorció d'un fotó pel sistema, i b) l'absorbància de cada estat a la longitud d'ona d'irradiació [10]. Tots aquests paràmetres determinen l'eficiència de les transformacions fotoinduïdes entre les dues formes de l'interruptor, que sovint és inferior al 100%. És a dir, en lloc d'observar-se una conversió quantitativa entre elles, s'acaba assolint normalment un estat d'equilibri anomenat *estat fotoestacionari* (PSS), en què totes dues formes coexisteixen i s'interconverteixen a la mateixa velocitat [10], la qual cosa acaba limitant l'amplitud de la modulació de la reactivitat química que es pot assolir.

Fotomodulació de la reactivitat amb interruptors moleculars: estratègies

Amb l'objectiu de modular la reactivitat química amb llum, s'aprofiten els canvis tant geomètrics com electrònics que es produeixen durant la fotoconversió dels interruptors moleculars fotoinduïts. En el cas dels efectes estèrics, són d'especial importància els compostos de tipus estilbè i, sobretot, azobenzè, ja que la fotoisomerització *E/Z* entre els seus dos estats produeix canvis molt importants en l'orientació dels substituents dels seus anells aromàtics i en la distància entre ells (figura 2a) [7]. Els sistemes de tipus DTE també presenten

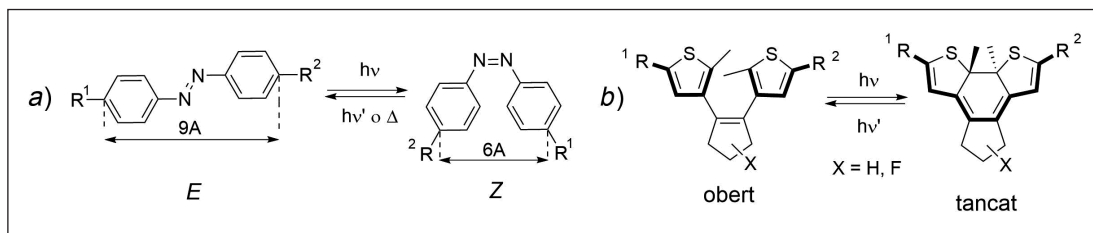


FIGURA 2. a) Canvis geomètrics que tenen lloc en la fotoisomerització entre els estats *E* i *Z* d'azobenzens [7]. b) Canvis electrònics i estèrics produïts en la fotoisomerització entre els estats obert i tancat de DTE [7].

variacions geomètriques significatives en ser irradiats, degut a la reacció de fotociclació conrotatòria que planaritza la molècula i que situa els substituents de l'anell format en configuració relativa *trans*. Tot i així, la seva aplicació a la fotomodulació de reaccions químiques està sobretot fonamentada en els canvis electrònics que experimenten aquests compostos en fotoisomeritzar (figura 2b) [7]. Per una banda, es produeix una modificació de la distribució electrònica als dos anells de tiofè i a l'anell de ciclopentè que els manté units a l'isòmer obert dels DTE. A més, això comporta una variació de la comunicació electrònica entre els substituents situats als extrems oposats de la molècula: en l'estat obert, els dos anells de tiofè i, per tant, els seus substituents R^1 i R^2 estan desacoblat electrònicament; en canvi, la conjugació s'estén per tota la molècula en l'isòmer tancat, la qual cosa permet posar en comunicació electrònica aquests substituents.

En conseqüència, la gran varietat de canvis geomètrics i electrònics que es produeixen en irradiar els interruptors moleculars fotoinduïts ha donat lloc a múltiples estratègies per a assolir el control de la reactivitat química amb llum, les més importants de les quals es descriuen a continuació.

Estratègies basades en efectes electrònics

Tot i que se n'han descrit alguns exemples emprant espiropirans [11], la majoria d'estratègies basades en efectes electrònics fotoinduïts que s'han desenvolupat per a assolir el control òptic de reaccions químiques aprofiten els canvis en la conjugació electrònica que ocorren entre els dos estats dels DTE o d'altres compostos anàlegs de tipus diariletè (DAE).

Per una banda, el canvi de comunicació electrònica que es produeix entre els substituents dels DTE en fotoisomeritzar pot ser utilitzat per a modular la seva electrofília o nucleofília i, per tant, accelerar o desafavorir les reaccions de substitució

i condensació en què es troben implicats. Tal com es mostra en la figura 3a, això es pot aconseguir en introduir: a) l'electròfil (E) o el nucleòfil (Nu) d'interès com a substituent en posició 2 d'un dels anells de tiofè del DTE, i b) grups donadors d'electrons (EDG) i acceptors d'electrons (EWG) en posició 6 del mateix anell de tiofè i en posició 2 de l'altre anell de tiofè. En alterar la comunicació electrònica entre aquests grups quan es passa de l'isòmer obert al tancat del sistema, la densitat electrònica de les unitats de E o Nu varia i, en conseqüència, també ho fa la seva reactivitat [7]. De manera similar, aquesta estratègia també pot utilitzar-se per a modular l'acidesa i la basicitat de Brønsted dels substituents units als anells de tiofè dels DTE.

Un exemple d'aquest tipus de comportament és el sistema que es mostra a la figura 3b, en què es va modular per fotoisomerització la nucleofília d'un grup piridina unit a un interruptor de DTE [14]. En concret, es va disminuir la reactivitat d'aquest grup en l'estat tancat d'1 en posar-lo en comunicació electrònica amb un substituent acceptor d'electrons de 4-piridinil. Aquest efecte es va demostrar en mesurar la velocitat del procés de substitució nucleòfila d'1 amb el bromur de *p*-bromobenzil, per al qual es va observar una reducció de la constant cinètica de fins a tres vegades en passar de l'estat obert al tancat del DTE [14].

Per una altra banda, els canvis produïts en la distribució d'enllaços múltiples conjugats dels anells que formen part de l'estructura de DTE i DAE es poden utilitzar per a promoure o inhibir reaccions de cicloaddició, tal com s'il·lustra a la figura 4a [8]. Així, la fotoisomerització entre els estats obert i tancat d'aquests compostos permet variar el caràcter de diè dels anells que els constitueixen, la qual cosa fa possible controlar de manera selectiva la seva reactivitat enfront de dienòfils en cicloaddicions de tipus Diels-Alder. Aquest comportament es va observar per al sistema mostrat a la figura 4b, en què un dels anells de tiofè dels DTE es va substituir per una

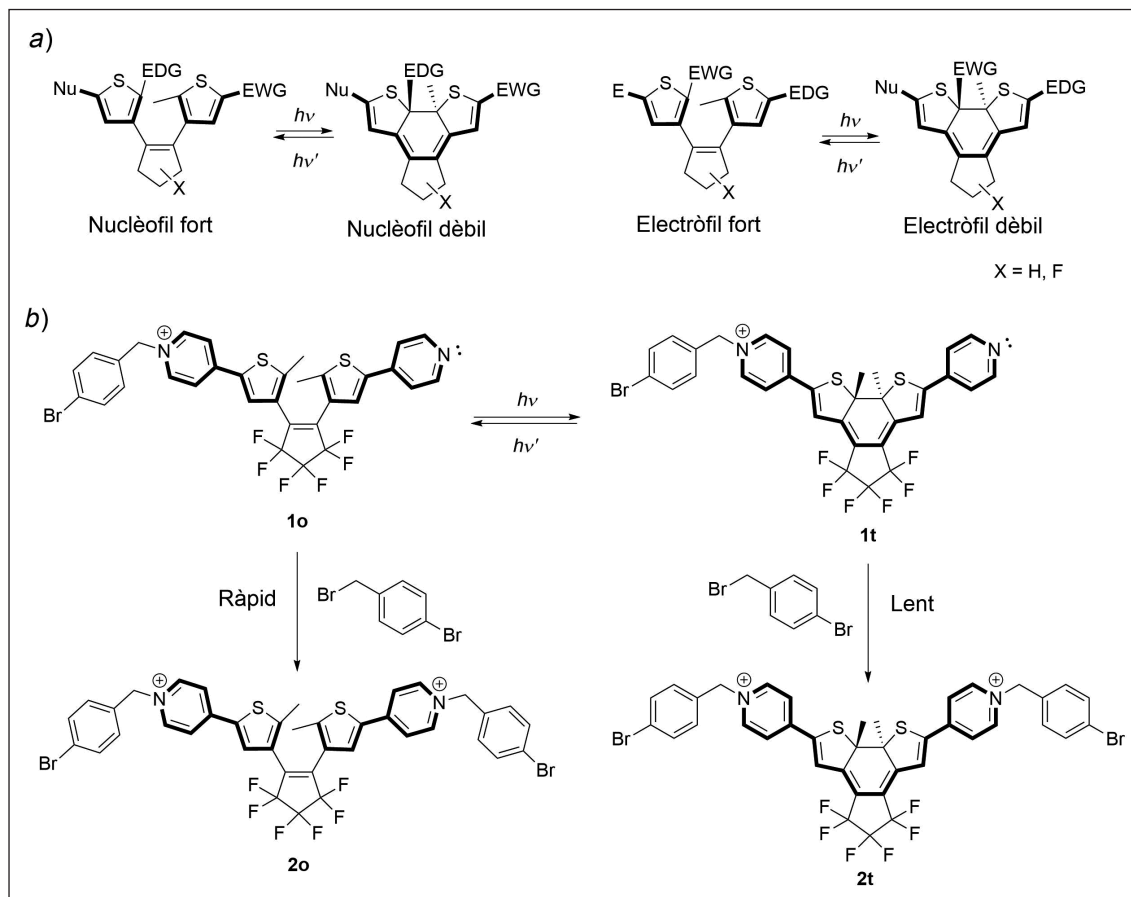


FIGURA 3. a) Estratègia per a modular la reactivitat de nucleòfils i electròfils utilitzant la fotoisomerització d'interruptors moleculars de DTE. b) Variació de la nucleofília d'un grup piridina utilitzant aquesta estratègia [14].

unitat de furà [15]. A l'estat obert de 3, el grup furà preserva el seu caràcter de diè i pot reaccionar amb un bon dienòfil com la maleïmida per a generar el cicloadducte corresponent. En canvi, en modificar el sistema de dobles enllaços conjugats de la unitat de furà quan es passa a l'estat tancat de l'interruptor, la reacció de Diels–Alder amb la maleïmida no pot tenir lloc. De manera anàloga, en fotoisomeritzar l'estat obert del cicloadducte 4 format, l'isòmer tancat corresponent presenta una distribució electrònica diferent que inhibeix la corresponent reacció de retro-Diels–Alder. Això permet un segon efecte de control òptic sobre la reactivitat del grup de furà en l'estat inicial del sistema: l'equilibri termodinàmic assolit en la reacció de Diels–Alder d'aquest grup amb la maleïmida pot desplaçar-se per irradiació, ja que la formació de l'isòmer tancat de 4 evita que tingui lloc la reacció inversa $4o \rightarrow 3o$ i augmenta així la conversió del procés de cicloaddició [15].

Finalment, els efectes electrònics causats en els anells de l'estructura de DTE i DAE en fotoisomeritzar aquests compostos

també es poden utilitzar per a modular altres tipus de reaccions amb llum. Aquest és el cas de l'exemple que es mostra a la figura 5, en què el compost 5o presenta un anell central d'imidazoli. En fotoisomeritzar l'interruptor molecular i modificar-se la distribució electrònica del seu anell central, aquest perd el seu caràcter aromàtic i es transforma en un sistema imidazolini molt més reactiu sobre el qual, per exemple, es pot afegir un nucleòfil feble, com el metanol [16].

Estratègies basades en efectes estèrics

Tal com s'ha comentat, la majoria de les estratègies de foto-modulació de la reactivitat basades en els efectes estèrics causats en irradiar interruptors moleculars fotoinduïts fan ús dels canvis geomètrics produïts en la fotoisomerització *E/Z* d'azobenzens, estilbens o altres sistemes amb dobles enllaços. Tot i així, també s'han descrit alguns exemples amb altres tipus d'interruptors moleculars, com per exemple els DTE [17].

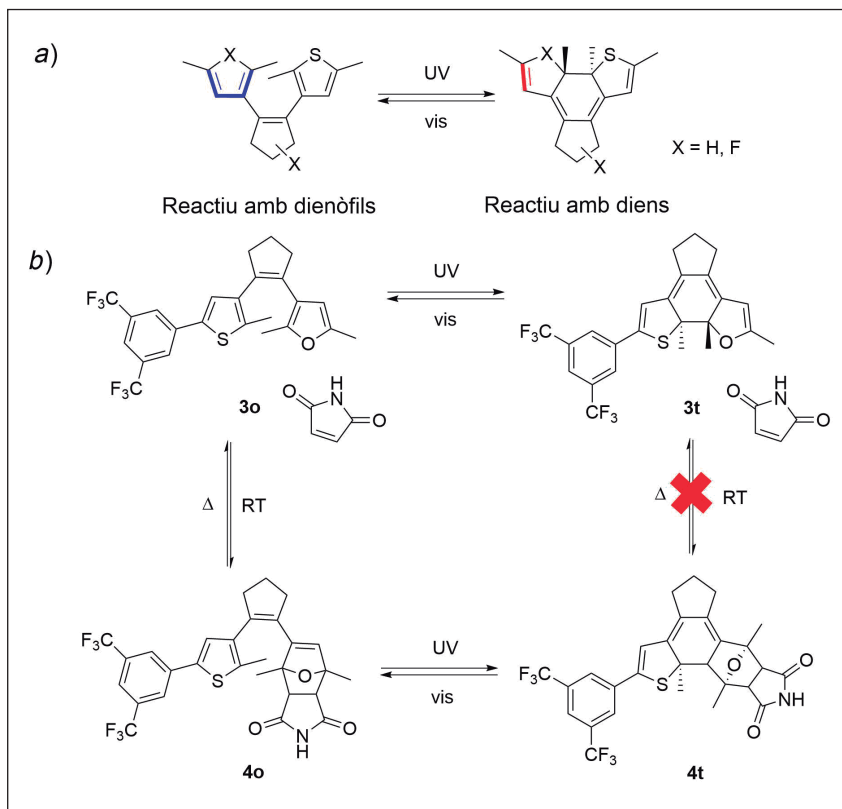


FIGURA 4. a) Fotomodulació de la reacció de Diels-Alder entre els diens i/o dienòfils presents en interruptors de tipus DAE. b) Control òptic de la reacció de Diels-Alder entre el grup furà d'un diariletè i la maléimida [15].

En qualsevol d'aquests casos, el control òptic de la reactivitat per efectes estèrics s'acostuma a aconseguir de dues maneres diferents: a) apropant els llocs reactius situats en diverses parts de l'interruptor per a permetre, accelerar o afavorir la reacció corresponent (figura 6a), i b) bloquejant per mitjà d'impediments estèrics l'accés a un grup reactiu enllaçat a l'interruptor molecular (figura 6b).

Com a exemple de la primera d'aquestes estratègies, Leigh *et al.* van dissenyar un sistema fotoactiu que permet modificar la regioselectivitat d'una reacció de formació de ponts disulfur [18]. Tal com es mostra a la figura 7, aquest sistema consta de: a) un interruptor molecular de tipus estilbè, b) dos grups disulfur en posicions diferents de la seva estructura que poden bescanviar-se entre si en el medi de reacció i donar lloc a l'equilibri entre els isòmers constitucionals 7 i 8. En aquests compostos, un dels ponts disulfur dona lloc a una estructura macrocíclica que uneix un dels grups aril del fotocrom d'estilbè amb dues parts diferents de la molècula: un anell fenílic lateral en el cas de 7 i l'altre grup aril estilbènic a 8. En conseqüència, l'equilibri entre 7 i 8 es pot controlar modulant la

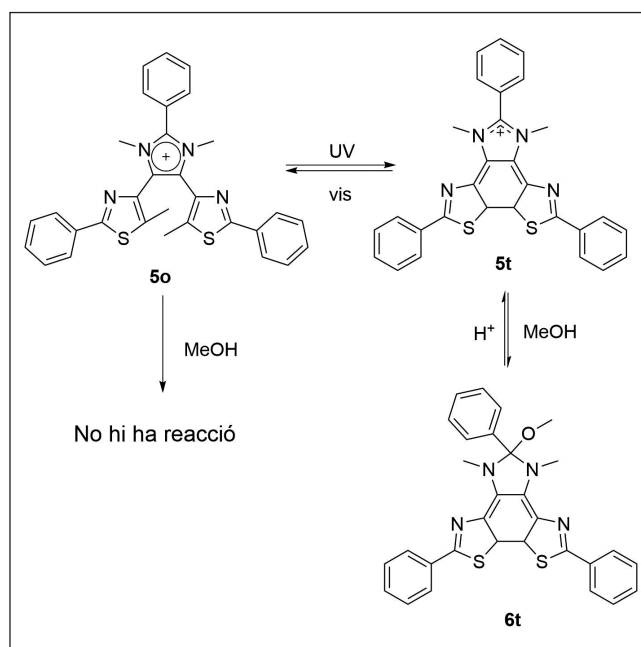


FIGURA 5. Modulació de la reactivitat d'addició nucleòfila sobre un àtom de carboni electròfil a través de la transformació per fotoisomerització del catíon imidazoli a imidazolini [16].

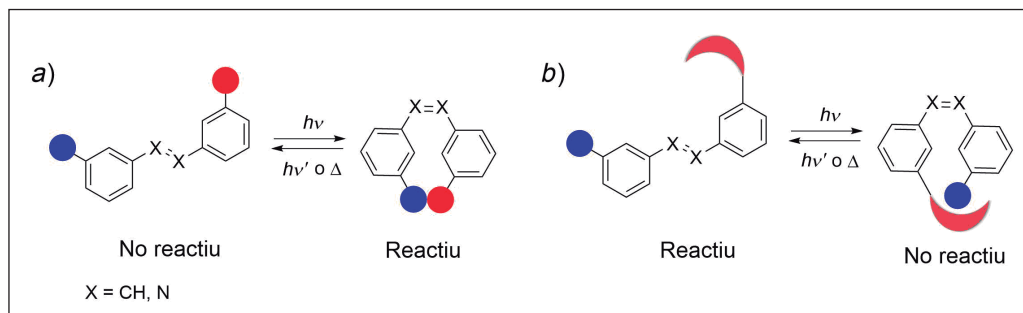


FIGURA 6. Esquema de les estratègies basades en efectes estèrics per a assolir la fotomodulació de la reactivitat química: a) mitjançant l'apropament dels llocs reactius en fotoisomeritzar l'interruptor molecular; b) impedit estèricament l'accés al lloc reactiu en fotoisomeritzar l'interruptor molecular.

distància entre els diversos grups que han de donar lloc al corresponent enllaç disulfur intramolecular. Així, quan la unitat d'estilbè es troba en configuració *E*, la geometria molecular que pren el sistema afavoreix la formació del pont disulfur intramolecular de *E*-7, que es troba en una proporció superior a 95:5 respecte de *E*-8 en l'estat d'equilibri. En canvi, la fotoisomerització *E*→*Z* de l'interruptor estilbènic varia la distància entre els grups reactius i afavoreix la formació del pont disulfur intramolecular de *Z*-8, de manera que es desplaça l'equilibri d'isomeria constitucional entre *Z*-7 i *Z*-8.

Pel que fa referència a la fotomodulació per efectes d'impediment estèric, aquest comportament s'observa en l'exemple de la figura 8 descrit per Hecht *et al.* [19]. Es tracta d'un compost format per dues unitats diferents: a) una unitat d'azobenzè fotoisomeritzable, un dels anells arílics de la qual presenta dos grups de tipus *tert*-butil, i b) una unitat d'*N*-metilpiperidina enllaçada a l'altre anell aromàtic del grup azobenzè. Mentre que a l'isòmer *E* de 9 l'amina està envoltada de grups voluminosos que fan que sigui poc accessible degut a efectes estèrics, aquesta situació varia en formar l'estat *Z* del com-

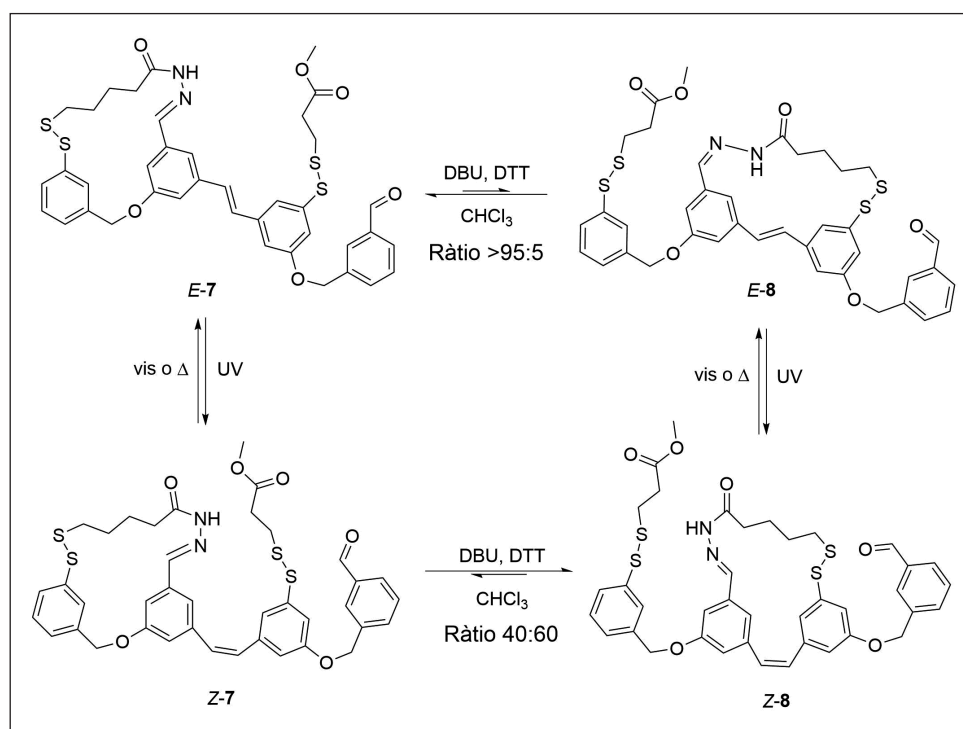


FIGURA 7. Modulació de la regioselectivitat en la formació d'un pont disulfur intramolecular per mitjà de la fotoisomerització *E/Z* d'un fotocrom d'estilbè, que varia la distància entre els grups reactius i afavoreix l'obtenció preferencial dels isòmers *E*-7 i *Z*-8 [18]. La interconversió entre els isòmers constitucionals 7 i 8 s'afavoreix per la presència d'una base (DBU) i un tiol lliure (DTT) al medi.

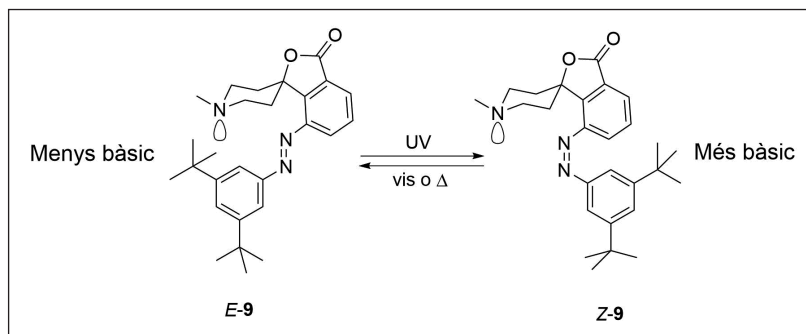


FIGURA 8. Modulació de la basicitat d'un grup *N*-metilpiperidina per mitjà del canvi en impediment estèric causat en fotoisomeritzar entre les configuracions *E* i *Z* d'un fotocrom d'azobenzè [19].

post per fotoisomerització, la qual cosa n'augmenta la reactivitat. En concret, es va observar que la basicitat de l'*N*-metilpiperidina augmentava gairebé un ordre de magnitud en irradiar *E*-9 ($\Delta pK_b = -0,8$).

Fotomodulació de la reactivitat: rol de l'interruptor molecular

En la majoria dels exemples descrits fins al moment, la fotomodulació de la reactivitat s'indueix sobre el reactiu del procés; és a dir, són les molècules de reactiu les que incorporen un fragment d'interruptor molecular fotoinduït en la seva estructura i les que, en funció de quin sigui l'estat en què es troba aquest interruptor, reaccionen amb més o menys eficiència. Aquest és, però, només un dels rols que pot tenir l'interruptor molecular en el procés de fotomodulació. Tal com es mostra a la figura 9, el control òptic d'una reacció química també es pot aconseguir mitjançant altres estratègies: a) induint el pas d'un estat a l'altre de l'interruptor a la molècula

de productes, la qual cosa pot permetre desplaçar l'equilibri termodinàmic assolit a la reacció, i b) introduint l'interruptor molecular al catalitzador de la reacció, de manera que la seva activitat sigui modulada per irradiació amb llum.

De fet, un exemple de control òptic de l'equilibri d'una reacció en fotocommutar les molècules de producte s'ha mostrat a la figura 4 de l'apartat anterior. Un cas similar va ser descrit per Branda *et al.*, que, amb aquest objectiu, van sintetitzar el compost 10 de la figura 10 [20]. Aquest compost no té el comportament fotoquímic típic dels DTE, ja que no presenta un doble enllaç endocíclic que uneixi els seus dos anells de ti-ofè. En canvi, aquest comportament canvia en convertir-se en el producte 11o per reacció de Diels-Alder amb el 2,3-dicianofumarat de dietil, el qual sí que es pot fotoisomeritzar a l'estat tancat 11c corresponent. Donat que l'isòmer tancat no pot patir la reacció de retro-Diels Alder degut al canvi de distribució electrònica que es produeix en el cicloadducte, això permet desplaçar l'equilibri del procés $10 \rightarrow 11o$ de manera irreversible.

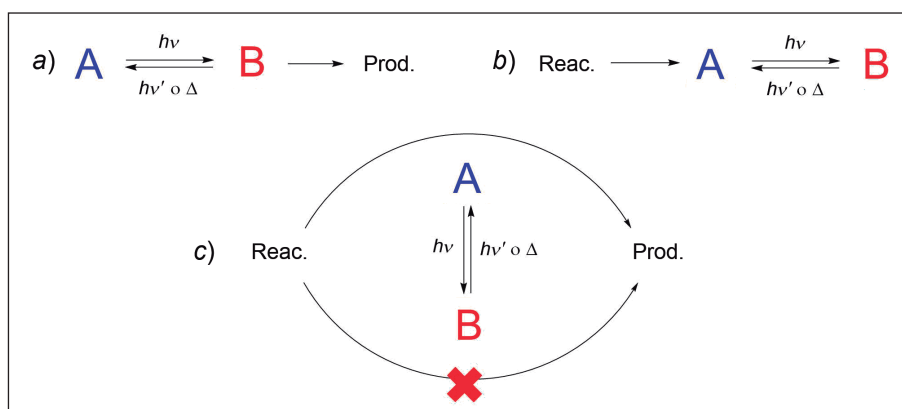


FIGURA 9. Esquema dels possibles rols de l'interruptor molecular fotoinduït a l'hora de permetre el control òptic de reaccions químiques: a) com a reactiu, b) com a producte, i c) com a catalitzador.

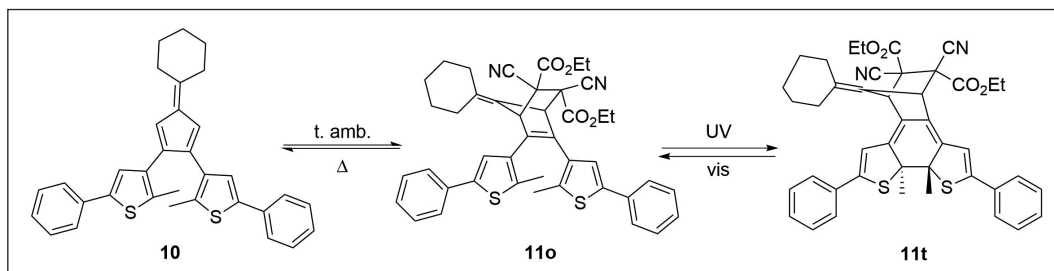


FIGURA 10. Desplaçament de l'equilibri de la reacció de Diels-Alder entre 10 i el 2,3-dicianofumarat de dietil per mitjà de la fotoisomerització del compost 11o format [20].

Catalitzadors fotomodulables

En comparació amb els casos en què l'interruptor molecular fotoinduït es troba incorporat a l'estructura de les molècules de reactius i/o productes, la preparació de catalitzadors fotomodulables per a assolir el control òptic de la reactivitat presenta diversos avantatges. En primer lloc, facilita la generalització del procés de fotomodulació a múltiples substrats diferents, ja que únicament les molècules de catalitzador s'han de modificar per a contenir unitats fotosensibles. Per una altra banda, i en la mesura que s'utilitzen quantitats subestequiomètriques de catalitzador i aquest es pot reciclar, això permet rendibilitzar l'esforç de síntesi necessari per a preparar els corresponents interruptors moleculars fotoinduïts [4].

A l'hora de dissenyar catalitzadors fotomodulables, s'han proposat diverses estratègies, en què els interruptors moleculars desenvolupen rols diferents. En el cas més senzill, l'interruptor molecular mateix presenta activitat catalítica, i aquesta varia en interconvertir-se entre els seus dos estats. Aquest és el cas del derivat de DTE 12 dissenyat per Branda *et al.* per tal d'emular el paper del fosfat de piridoxal (PLP), un cofactor que participa en reaccions de transaminació mitjançant la formació reversible de bases de Schiff amb el seu grup aldehyd (figura 11a) [21]. En el cas de 12, l'electrofilia del grup aldehyd i, per tant, la seva reactivitat amb amines es pot incrementar en passar de l'isòmer obert al tancat, ja que només en aquest darrer estat es troba en comunicació electrònica amb un grup acceptor d'electrons de 4-metilpiridini. Per tal de demostrar l'activitat catalítica fotomodulable d'aquest compost, se'n va avaluar la capacitat per a induir la deuterització i la racemització d'L-alanina en aigua deuterada, que requereix la formació i la posterior dissociació de la corresponent base de Schiff amb l'aldehyd de 12. Com es pot observar a la figura 11b, només el compost 12t va presentar

activitat catalítica en aquesta reacció degut a la major electrofilia del seu grup aldehyd, de manera que l'evolució del procés es va poder modular en irradiar amb llum de longitud d'ona adient [21].

Una altra opció és utilitzar els interruptors moleculars fotoinduïts per a variar la geometria del catalitzador; d'aquesta manera, es modula l'accés del substrat i/o la seva interacció amb el catalitzador. Aquest és el cas del catalitzador 13 descrit per Mandolini *et al.*, un complex dinuclear de bis-èter corona i ions bari capaç de catalitzar de manera eficient la reacció d'etanòlisi d'anilides que presenten un grup carboxilat en posició *para* de l'anell aromàtic (figura 12a) [22]. Aquesta activitat catalítica es veu afavorida per l'aparició d'efectes cooperatius en la interacció supramolecular entre el complex i el substrat, ja que aquest es pot coordinar amb tots dos ions metàl·lics del catalitzador a través dels seus grups amida i carboxilat. Això, però, requereix que aquests ions es trobin en una disposició espacial idònia que sigui complementària a la geometria de la molècula d'anilida, la qual pot ser modulada en fotoisomeritzar la unitat d'azobenzè que uneix entre si els dos grups èter corona. En conseqüència, els efectes cooperatius només es produeixen en l'isòmer Z de 13, per al qual s'afavoreix la interacció catalitzador-anilida i s'accelera la reacció d'etanòlisi del substrat, tal com es mostra a la figura 12b [22].

Finalment, els interruptors moleculars fotoinduïts poden utilitzar-se per a dissociar reversiblement l'estructura del catalitzador; d'aquesta manera, se'n modula l'activitat. Aquest concepte va ser demostrat per Rebek *et al.* per a la reacció de Knoevenagel entre malononitril i pentafluorobenzaldehyd, que està catalitzada de manera molt eficient pel complex supramolecular entre l'ió piperidini i el cavitand 14 (figura 13) [23]. En fotoisomeritzar el grup lateral d'azobenzè que presenta el

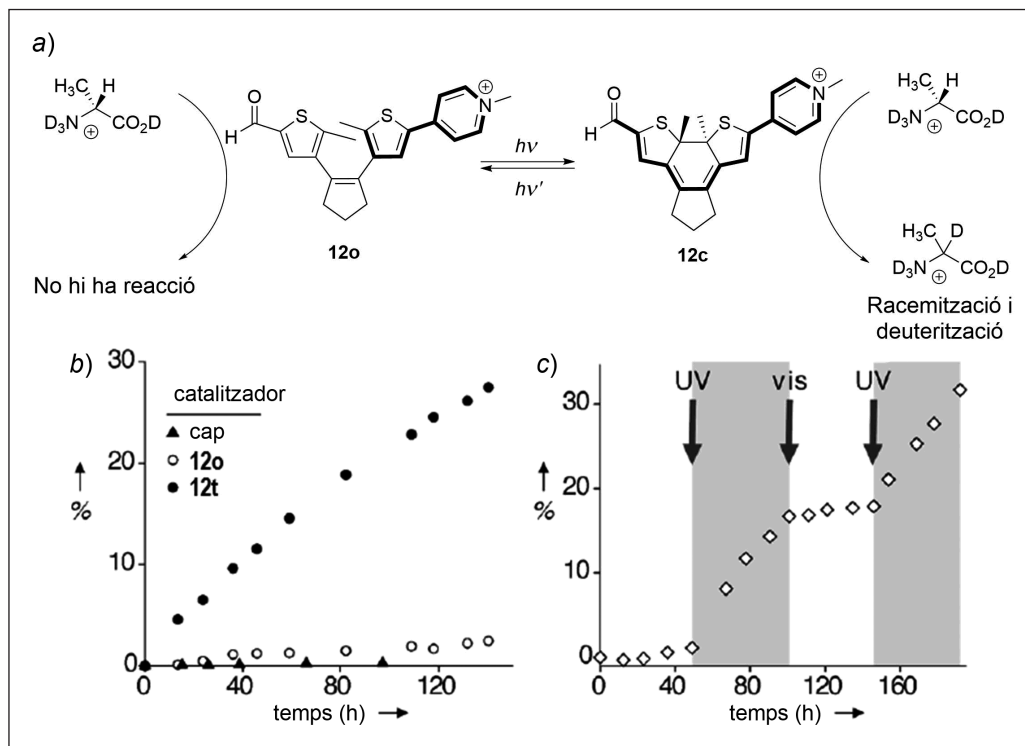


FIGURA 11. a) Fotomodulació de la reactivitat del derivat de DTE 12, l'electrofilia del grup aldehid del qual es pot modular en interconvertir entre els seus isòmers obert i tancat. Aquest comportament es pot utilitzar per a fotomodular la reacció de deuterització i racemització de l'-alanina catalitzada per 12. b) Conversió de la reacció de deuterització i racemització de l'-alanina sense catalitzador i utilitzant com a catalitzador els compostos 12o i 12t. c) Conversió de la reacció de deuterització i racemització de l'-alanina utilitzant 12 com a catalitzador i irradiant amb llum UV i visible per a isomeritzar entre els seus estats obert i tancat. (Adaptat de [21] amb permís. Copyright © 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

cavitand, aquest complex es dissocia i la velocitat de la reacció de condensació disminueix significativament, perquè és catalitzada únicament pels ions piridini lliures en solució [23].

Aplicacions de la fotomodulació de la reactivitat amb interruptors moleculars

El control òptic de la reactivitat química mitjançant l'ús d'interruptors moleculars fotoinduits ha estat utilitzat en múltiples aplicacions, com ara en els exemples de catàlisi esmentats en l'apartat anterior o en altres camps, com la ciència de materials i la biologia.

Per exemple, la fotomodulació de reaccions químiques s'ha proposat com una via per a aconseguir l'autoreparació de materials polimèrics. Aquest és el cas del sistema desenvolupat

per Hecht *et al.* per a assolir la reparació amb llum de polisiloxans funcionalitzats amb grups laterals de tipus amina (figura 14) [24]. Amb aquest objectiu, van incorporar-hi un derivat de DTE que presentava un grup aldehid als seus dos anells de tiofè, de manera que podia actuar com a agent entrecruant de les cadenes polimèriques en formar els corresponents enllaços imina. No obstant, a les condicions en què es va preparar el material, es va afavorir la formació d'un únic enllaç imina, de forma que els fotocroms de DTE es trobaven inicialment en el seu isòmer obert i units a les cadenes polimèriques tan sols a través d'un dels seus grups aldehid (figura 14a). Ara bé, degut al fet que l'electrofilia de l'altre grup aldehid lliure augmentava significativament en passar a l'estat tancat de l'interruptor molecular i entrar en comunicació electrònica amb el grup acceptor d'electrons imina present a l'altre extrem de la molècula, la reactivitat del sistema es podria incrementar sota irradiació i afavorir d'aquesta manera l'entrecruament de les cadenes polimèriques. Aquest comportament es va aplicar a la fotoreparació d'esquerdes. Tal com es mostra a la figura 14b, es va observar que aquest fenomen es produïa a molta més

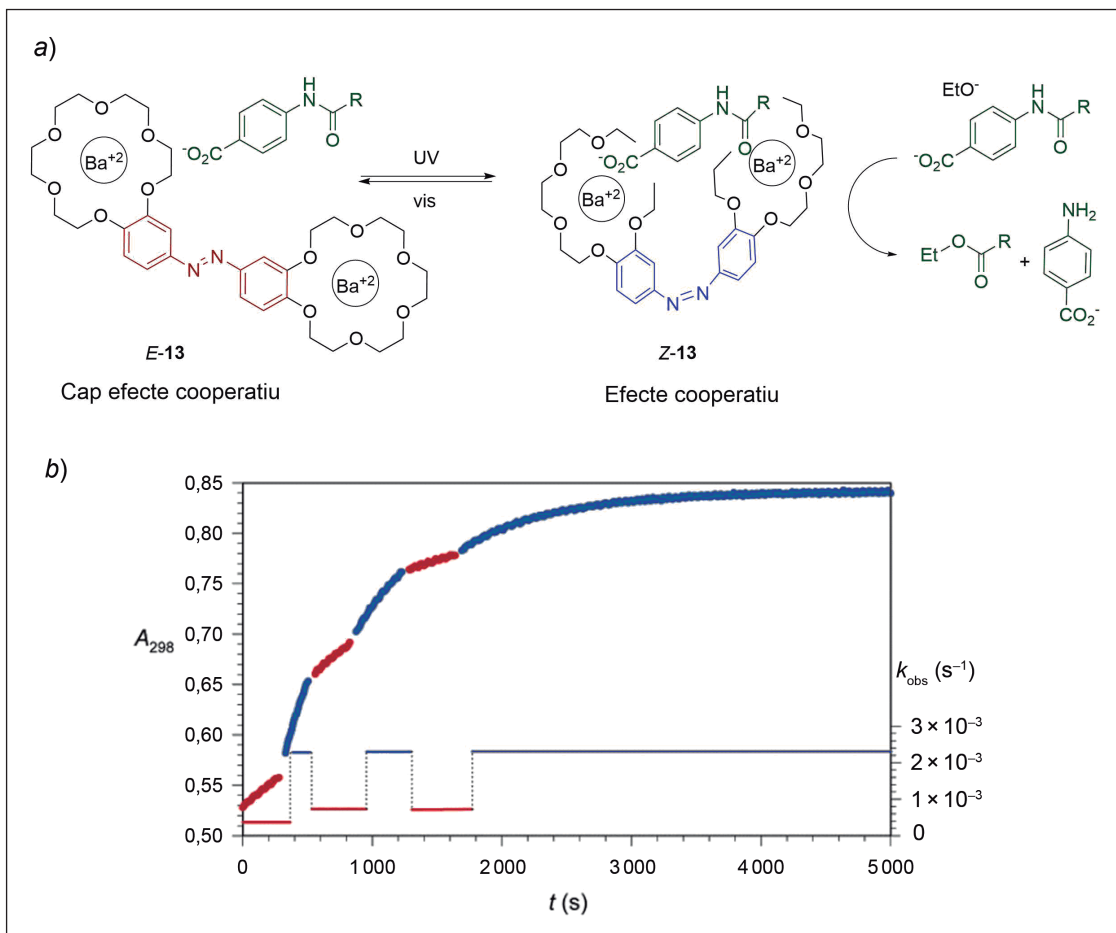


FIGURA 12. a) La fotoisomerització del grup azobenzè de 13 modula la seva interacció supramolecular amb anilides d'*N*-(4-carboxilat)fenil, la qual cosa afavoreix la catalisi de la reacció d'etanòlisi d'aquest tipus de substrats. b) Fotomodulació de la velocitat de reacció d'etanòlisi de la difluoroacetanilida d'*N*-(4-carboxilat)fenil-*N*-metil utilitzant 13 com a catalitzador i llum UV i visible per a fotoisomeritzar entre els estats *E* (línies vermelles) i *Z* (línies blaves) del sistema. Amb traç gruixut es mostra el progrés de la reacció mesurat mitjançant l'absorbància a 298 nm i amb traç més fi es representa la variació de la constant de velocitat aparent de la reacció. (Reproduït de [22] amb permís. Copyright © 2003, American Chemical Society.)

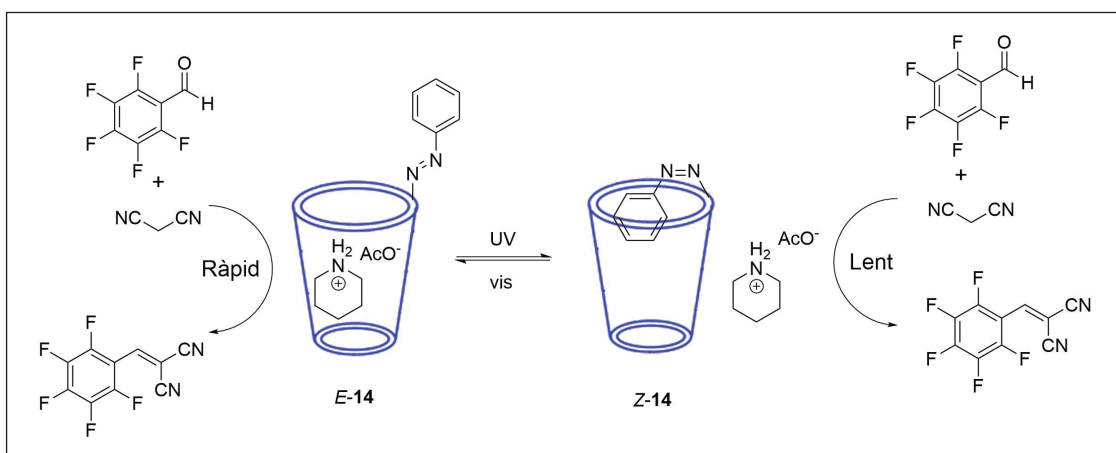


FIGURA 13. Dissociació del complex supramolecular format entre ions piperidini i el cavitand 14 en fotoisomeritzar el seu grup azobenzènic. L'activitat catalítica d'aquest complex per a la reacció de Knoevenagel entre el malononitril i el pentafluorobenzaldehid és molt superior a la dels ions piperidini lliures en solució [23].

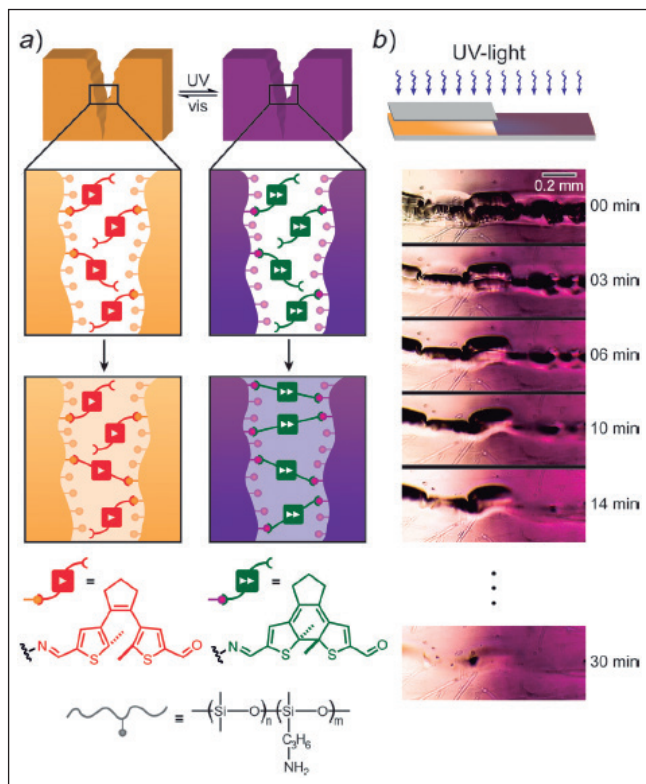


FIGURA 14. a) Representació esquemàtica del procés d'autoreparació de polisiloxans funcionalitzats amb grups laterals amina promogut per l'addició de DTE bis-formilats que poden actuar com a agents entrecruadors per formació dels corresponents enllaços imina. Aquest procés està afavorit per a l'estat tancat de l'interruptor, ja que el canvi de comunicació electrònica induït en fotoisomeritzar augmenta l'electrofilia del grup aldehid lliure. b) Comparació de la velocitat del procés d'autoreparació del material polimèric a les fosques (i. e., per a l'estat obert del DTE, a la dreta) i sota irradiació UV (i. e., per a l'estat tancat del DTE, a l'esquerra) [24]. (Reproduït de [24] amb permís. Copyright © 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

velocitat en aquelles zones del material irradiades amb radiació UV, a les quals es va induir la formació de l'estat tancat del DTE que presentava major tendència cap a la formació d'enllaços imina que entrecruessin les cadenes polimèriques [24].

Finalment, la fotomodulació de la reactivitat química (i de les interaccions supramoleculares) s'està utilitzant àmpliament en el camp de la biologia i de la medicina per aconseguir el control òptic de sistemes biològics amb llum. Aquest és el cas de l'exemple de la figura 15, desenvolupat per Beyermann *et al.*, que van desenvolupar l'aminoàcid fotoisomeritzable 15 per modular reaccions *click* de tipus tiol-è [25]. Aquest aminoàcid presenta un fotocrom d'azobenzè funcionalitzat amb un grup vinil terminal (figura 15a), el qual pot ser incorporat a la seqüència peptídica de proteïnes i reaccionar amb grups tiol de residus de cisteïna veïns.

Aquesta reacció d'addició, però, depèn de la distància entre els grups alquè i tiol, la qual es pot variar interconvertint entre les configuracions *E* i *Z* de l'aminoàcid fotoisomeritzable, tal com es mostra a la figura 15b. En concret, quan 15 es va incorporar a l'estructura de l'hormona urocortina-1, la reacció tiol-è es va poder induir de forma selectiva sota irradiació UV afavorint la formació de l'isòmer *Z* de l'interruptor d'azobenzè, la qual cosa va generar una modificació de l'estructura de la proteïna, que, al seu torn, va modificar-ne l'activitat biològica [25].

Fotomodulació de la captura i l'emmagatzematge de CO₂

Al nostre grup de recerca estem explorant l'aplicació del control òptic de la reactivitat amb interruptors moleculars fotoinduïts al camp de la captura i l'emmagatzematge de diòxid de carboni, una tecnologia de vital importància per a la reducció de les emissions d'aquest gas d'efecte d'hivernacle a nivell industrial [26]. El nostre objectiu és desenvolupar una estratègia més sostenible per al reciclatge del material absorbent de CO₂, que avui en dia es fa tèrmicament escalfant a altes temperatures, la qual cosa implica un cost energètic elevat i en dificulta la implementació [26]. Per a superar aquest inconvenient, s'ha proposat l'ús de materials fotosensibles capaços d'absorbir i alliberar CO₂ sota irradiació amb llum [27].

Per tal d'implementar aquesta estratègia a nivell molecular, actualment estem desenvolupant compostos fotoisomeritzables integrats per: a) un grup terminal de tipus fenolat, amb gran capacitat de quimioadsorció de CO₂ mitjançant una reacció d'addició nucleòfila [28]; b) un grup atractor d'electrons capaç de disminuir la nucleofília del lligand fenolat i, per tant, la seva afinitat pel CO₂, i c) un fotocrom de DTE que faci d'unió entre aquests grups i que només els comuniqui electrònicament en l'estat tancat (figura 16). D'aquesta manera, quan el sistema es trobi en el seu isòmer obert, la reactivitat del grup fenolat seria elevada i hauria d'absorbir CO₂ amb elevada eficiència. En canvi, en generar l'isòmer tancat de l'interruptor, la nucleofília i, en conseqüència, la seva capacitat d'adsorció haurien de disminuir significativament (figura 16) [29].

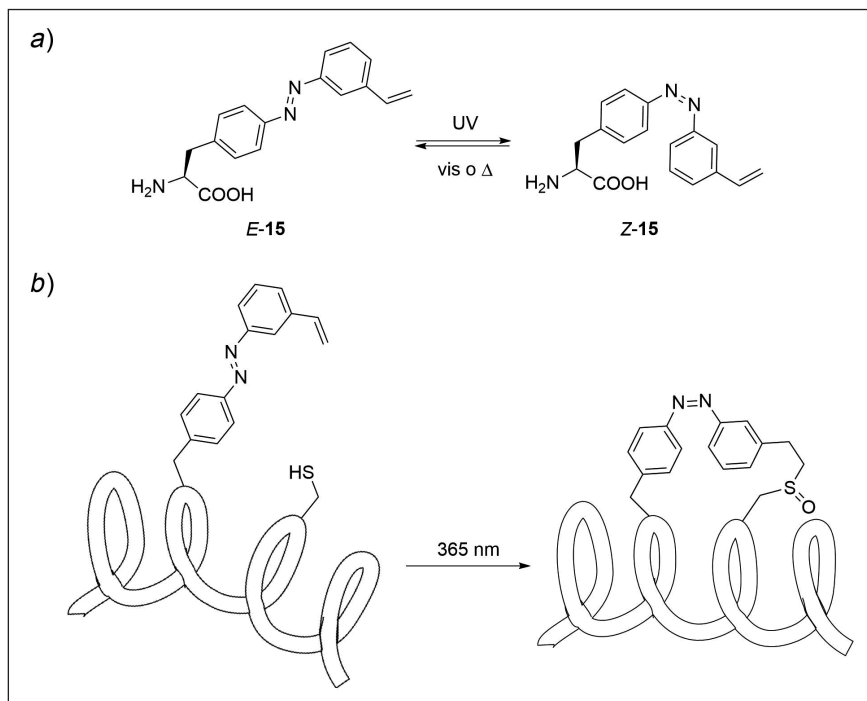


FIGURA 15. a) Estructura de l'aminoàcid fotoisomeritzable 15, que incorpora un interruptor molecular d'azobenzè funcionalitzat amb un grup vinil terminal. b) Representació esquemàtica de la fotomodulació de l'estructura d'una cadena polipeptídica en introduir 15 a prop d'un residu de cisteïna i induir la corresponent reacció d'addició tiol-è en generar l'isòmer Z de l'aminoàcid sota irradiació. En aplicar aquesta estratègia en condicions fisiològiques, es va observar que el producte d'addició tiol-è s'oxidava per a generar el corresponent sulfòxid [25].

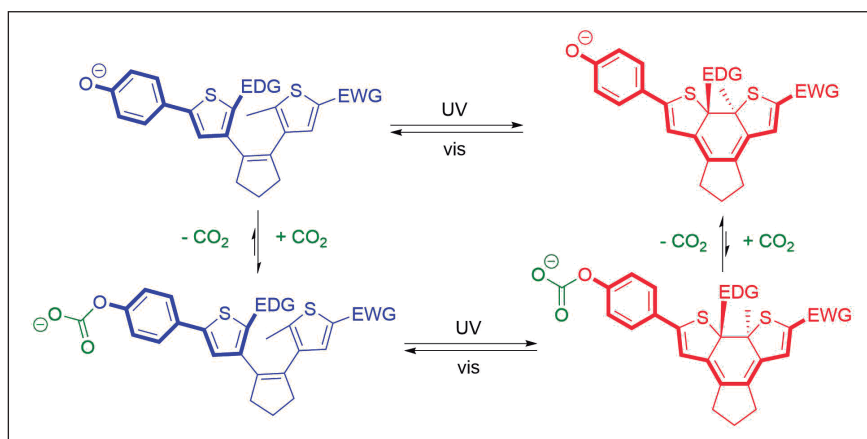


FIGURA 16. Sistema proposat pel nostre grup de recerca per a la captura i l'emmagatzematge reversible de CO_2 per mitjà de la llum.

Conclusions

L'ús dels interruptors moleculars fotoinduïts en el camp de la modulació de la reactivitat amb llum ha obert un ampli ventall de possibilitats tant en la capacitat de controlar quan, on i a quina velocitat es produeixen els processos químics com en la de modificar els equilibris termodinàmics que s'assoleixen en aquests processos. La gran varietat d'interruptors molecu-

lars coneguts ha donat lloc a múltiples i diverses estratègies per a assolir aquests objectius, ja sigui explotant els canvis geomètrics o electrònics que es produeixen en aquests sistemes en ser irradiats. A més a més, aquestes estratègies es poden aplicar tant als reactius i als productes de les reaccions d'interès com als corresponents catalitzadors. Per tots aquests motius, s'estan proposant aplicacions de la fotomodulació de la reactivitat química amb interruptors moleculars en camps

molt diversos, que van de la catàlisi a la ciència de materials i la biologia. Una d'aquestes aplicacions s'està explorant en el nostre grup de recerca i consisteix en el desenvolupament de materials fotosensibles per a la captura i l'emmagatzematge reversible de CO₂.

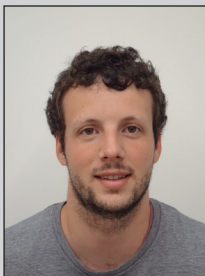
Agraïments

La recerca del nostre grup en el camp de la modulació de la reactivitat amb interruptors moleculars fotoinduïts està finançada pel Ministeri d'Economia i Competitivitat (projecte CTQ2015-65439-R) i pel Ministeri d'Educació, Cultura i Esports (beca predoctoral FPU de Marc Villabona).

Referències

- [1] a) ASADIRAD, A. M.; BOUTAULT, S.; ERNO, Z.; BRANDA, N. R. «Controlling a polymer adhesive using light and a molecular switch». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136 (2014), p. 3024-3027; b) FUHRMANN, A.; GÖSTL, R.; WENDT, R.; KÖTTERITZSCH, J.; HAGER, M. D.; SCHUBERT, U. S.; BRADEMANN-JOCK, K.; THÜNEMANN, A. F.; NÖCHEL, U.; BEHL, M.; HECHT, S. «Conditional repair by locally switching the thermal healing capability of dynamic covalent polymers with light». *Nature Commun.*, vol. 7 (2016), p. 13263.
- [2] a) BEHARRY, A. A.; WOOLLEY, G. A. «Azobenzene photo-switches for biomolecules». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40 (2011), p. 4422-4437; b) SZYMAŃSKI, W.; BEIERLE, J. M.; KISTEMAKER, H. V. A.; VELEMA, W. A.; FERİNGA, B. L. «Reversible photocontrol of biological systems by the incorporation of molecular photoswitches». *Chem. Rev.*, vol. 113 (2013), p. 6114-6178; c) FEHRENTZ, T.; SCHÖNBERGER, M.; TRAUNER, D. «Optochemical genetics». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50 (2011), p. 12156-12182.
- [3] LEMIEUX, V.; BRANDA, N. R. «Reactivity-gated photochromism of 1,2-dithienylethenes for potential use in dosimetry applications». *Org. Lett.*, vol. 7 (2005), p. 2969-2972.
- [4] a) NEILSON, B. M.; BIELAWSKI, H. W. «Illuminating photo-switchable catalysis». *ACS Catal.*, vol. 3 (2013), p. 1874-1885; b) BLANCO, V.; LEIGH, D. A.; MARCOS, V. «Artificial switchable catalysts». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44 (2015), p. 5341-5370; c) IMAHORI, T.; KURIHARA, S. «Stimuli-responsive cooperative catalysts based on dynamic conformational changes toward spatiotemporal control of chemical reactions». *Chem. Lett.*, vol. 43 (2014), p. 1524-1531; d) STOLL, R. S.; HECHT, S. «Artificial light-gated catalyst systems». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49 (2010), p. 5054-5075.
- [5] SILVA, A. D. P.; MCCLENAGHAN, N. D. «Molecular-scale logic gates». *Chem. Eur. J.*, vol. 10 (2004), p. 574-586.
- [6] a) HLA, S. W.; BARTELS, L.; MEYER, G.; REIDER, K. H. «Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: towards single molecule engineering». *Phys. Rev.*, vol. 13 (2000), p. 2777-2780; b) HO, W. «Single-molecule chemistry». *J. Chem. Phys.*, vol. 24 (2002), p. 11033-11060.
- [7] GÖSTL, R.; SENF, A.; HECHT, S. «Remote-controlling chemical reactions by light: towards chemistry with high spatio-temporal resolution». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43 (2014), p. 1982-1996.
- [8] KATHAN, M.; HECHT, S. «Photoswitchable molecules as key ingredients to drive systems away from the global thermodynamic minimum». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46 (2017), p. 5536-5550.
- [9] FODOR, S. A. P.; READ, J. L.; PIRRUNG, M. C.; STRYER, L.; LU, A. T.; SOLAS, D. «Light-directed, spatially addressable parallel chemical synthesis». *Science*, vol. 251 (1991), p. 767-773.
- [10] FERİNGA, B. L.; BROWNE, W. R. *Molecular switches*. Vol. 1. 2a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [11] KLAJN, R. «Spiropyran-based dynamic materials». *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43 (2014), p. 148-184.
- [12] IRIE, M.; FUKAMINATO, T.; MATSUDA, K.; KOBATAKE, S. «Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators». *Chem. Rev.*, vol. 114 (2014), p. 12174-12277.
- [13] WALDECK, D. H. «Photoisomerization dynamics of stilbenes». *Chem. Rev.*, vol. 91 (1991), p. 415-436.
- [14] SAMACHETTY, H. D.; LEMIEUX, V.; BRANDA, N. R. «Modulating chemical reactivity using a photoresponsive molecular switch». *Tetrahedron*, vol. 64 (2008), p. 8292-8300.
- [15] GÖSTL, R.; HECHT, S. «Controlling covalent connection and disconnection with light». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53 (2014), p. 8784-8787.
- [16] NAKASHIMA, T.; GOTO, M.; KAWAI, S.; KAWAI, T. «Photomodulation of ionic interaction and reactivity: reversible photoconversion between imidazolium and imidazolinium». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130 (2008), p. 14570-14575.
- [17] SUD, D.; NORSTEN, T. B.; BRANDA, N. R. «Photoswitching of stereoselectivity in catalysis using a copper dithienylethene complex». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44 (2005), p. 2019-2021.
- [18] BARREL, M. J.; CAMPAÑA, A. G.; DELIUS, M. V.; GEERTSEMA, E. M.; LEIGH, D. A. «Light-driven transport of a molecular walker in either direction along a molecular track». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50 (2011), p. 285-290.

- [19] PETERS, M. V.; STOLL, R. S.; KUHN, A.; HECHT, S. «Photo-switching basicity». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47 (2008), p. 5968-5972.
- [20] LEMIEUX, V.; GAUTHIER, S.; BRANDA, N. R. «Selective and sequential P hotorelease using molecular switches». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45 (2006), p. 6820-6824.
- [21] WILSON, D.; BRANDA, N. R. «Turning "on" and "off" a pyridoxal 5'-phosphate mimic using light». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51 (2012), p. 5431-5434.
- [22] CACCIAPAGLIA, R.; DI STEFANO, S.; MANDOLINIILSON, L. «The bis-barium complex of a butterfly crown ether as a photo-tunable supramolecular catalyst». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125 (2003), p. 2224-2227.
- [23] BERRYMAN, O. B.; SATHER, A. C.; LLEDÓ, A.; REBEK JR., J. «Switchable catalysis with a light-responsive cavitand». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50 (2011), p. 9400-9403.
- [24] KATHAN, M.; KOVAŘÍČEK, P.; JURISSEK, C.; SENF, A.; DALLMANN, A.; THGNEMANN, A. F.; HECHT, S. «Control of imine exchange kinetics with photoswitches to modulate self-healing in polysiloxane networks by light illumination». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55 (2016), p. 13882-13886.
- [25] HOPPMANN, C.; SCHMIEDER, P.; HEINRICH, N.; BEYERMANN, M. «Photoswitchable click amino acids: light control of conformation and bioactivity». *ChemBioChem.*, vol. 12 (2011), p. 2555-2559.
- [26] ROCHELLE, G. T. «Amine scrubbing for CO₂ capture». *Science*, vol. 325 (2009), p. 1652-1654.
- [27] a) PARK, J.; YUAN, D.; PHAM, K. T.; LI, J. R.; YAKOVENKO, A.; ZHOU, H. C. «Reversible alteration of CO₂ adsorption upon photochemical or thermal treatment in a metal-organic framework». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134 (2012), p. 99-102, b) LYNDON, R.; KONSTAS, K.; LADEWIG, B. P.; SOUTHON, P. D.; KEPERT, C. J.; HILL, M. R. «Dynamic photo-switching in metal-organic frameworks as a route to low-energy carbon dioxide capture and release». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52 (2013), p. 3695-3698.
- [28] WANG, C.; LUO, H.; LI, H.; ZHU, X.; YU, B.; DAI, S. «Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO₂ capture by the substituent on the anion». *Chem. Eur. J.*, vol. 18 (2012), p. 2253-2260.
- [29] VILLABONA, M. *New molecular photoswitches for light-controlled CO₂ capture and detection*. Treball de final de màster. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2016.



M. Villabona



G. Guirado



J. Hernando

Marc Villabona és graduat en química (2015) per la Universitat Autònoma de Barcelona, on també va obtenir el títol de Màster en Química Industrial i Introducció a la Recerca Química (2016). En l'actualitat està fent la tesi doctoral en el camp dels interruptors moleculars a la mateixa universitat.

Gonzalo Guirado es va llicenciar en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) el 1996, on va realitzar els estudis de doctorat dins del camp de l'electroquímica molecular. Posteriorment, va realitzar estades postdoctorals a la Universitat de Rochester (Estats Units) i al Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) del Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Tolosa (França), abans de reincorporar-se a la UAB l'any 2005. Actualment, és professor titular de química física a la UAB, on investiga el disseny de nous processos químics i dispositius electrocròmics respectuosos amb el medi ambient a partir de l'ús de tecnologies netes (electroquímica) i dissolvents verds (líquids iònics).

Jordi Hernando és llicenciat 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 professor agregat d'aquesta universitat i la seva activitat de recerca se centra en la síntesi de molècules i materials fotoactius i la seva caracterització a nivell macro- i nanoscòpic.