INVESTIGACIÓN QUÍMICA

Vesículas artificiales como sistemas fotocatalíticos bioinspirados para la producción de combustibles solares

Artificial Vesicles as Bioinspired Photocatalytic Systems for Solar Fuel Production

Laura Velasco-Garcia^{1,2}, Edelman J. Espinoza-Suárez², Akhmet Bekaliyev², Carla Casadevall^{2,1*}

PALABRAS CLAVE:

Fotosíntesis artificial Sistemas compartimentados bioinspirados Fotocatálisis Liposomas **Polimerosomas** Combustibles solares

RESUMEN:

La fotosíntesis artificial tiene como objetivo imitar la fotosíntesis natural al almacenar energía solar en los enlaces químicos de combustibles y productos químicos, utilizando bloques de construcción simples y fácilmente disponibles como el agua y el dióxido de carbono. El desarrollo de sistemas fotocatalíticos eficientes y robustos para la fotosíntesis artificial requiere una comprensión exhaustiva de los mecanismos catalíticos subyacentes y de los factores que rigen la actividad y selectividad catalítica. Esta revisión enfatiza el creciente interés en el uso de vesículas artificiales bioinspiradas para compartimentar las transformaciones relacionadas con la fotosíntesis artificial. Aquí, resumimos los diferentes andamios utilizados para desarrollar vesículas artificiales bioinspiradas y exploramos ejemplos recientes en los que esos sistemas se han utilizado para estudiar procesos fotocatalíticos.

KEYWORDS:

Artificial photosynthesis Compartmentalized bioinspired systems Photocatalysis Liposomes Polymersomes Solar fuels

ABSTRACT:

Artificial photosynthesis aims to mimic natural photosynthesis by storing solar energy into the chemical bonds of fuels and chemicals, using readily available and simple building blocks such as water and carbon dioxide. The development of efficient and robust photocatalytic systems for artificial photosynthesis requires a comprehensive understanding of underlying catalytic mechanisms and the factors that govern the catalytic activity and selectivity. This review emphasizes the increasing interest in using bioinspired artificial vesicles to compartmentalize artificial photosynthesis' related transformations. Here, we summarize the different scaffolds used to develop bioinspired artificial vesicles and explore recent examples where those systems have been used to study photocatalytic processes.

Introducción

La fotosíntesis es un proceso vital para mantener la vida en la Tierra. Los organismos fotosintéticos, como las algas, plantas y cianobacterias, son capaces de convertir y almacenar energía solar en los enlaces químicos de moléculas orgánicas complejas, tales como glucosa. Durante la fotosíntesis, los organismos fotosintéticos transforman materias primas abundantes, como agua y dióxido de carbono en glucosa, usando la luz solar como fuerza motriz. Durante este proceso intervienen varios complejos proteicos que trabajan de forma sincronizada para realizar los siguientes procesos: i) captación de luz solar, ii) separación y transferencia de carga, iii) oxidación del agua (OA) a oxígeno molecular (O2), iv) transferencia de electrones y protones, v) generación de equivalentes de reducción y moléculas energéticas como la nicotinamida adenina dinucleótido fosfato

(NADPH) o el adenosín trifosfato (ATP), y vi) reducción de CO_2 (RCO₂) a glucosa (ciclo de Calvin).

Por otro lado, en la fotosíntesis natural se pueden agrupar las diferentes reacciones y procesos según su dependencia de la luz. En las reacciones dependientes de la luz de la fotosíntesis oxigénica, la absorción de fotones en la membrana del tilacoide por el fotosistema II (PSII, de las siglas en inglés) impulsa la oxidación del agua (OA) a ${\rm O_2}$ (ecuación 1, potencial versus electrodo estándar de hidrógeno (SHE)), lo que proporciona electrones y protones para la generación del equivalente de reducción biológico NADPH junto con las moléculas transportadoras de energía ATP. Estas últimas se utilizan posteriormente en las reacciones oscuras del ciclo de Calvin para fijar el CO_a como carbohidratos (glucosa, ecuación 2), o para reducir protones (ecuación 3) en la producción fotobiológica de H₂, redirigiendo el NADPH reducido hacia las enzimas hidrogenasas en

CÓMO CITAR: L. Velasco-Garcia, E. J. Espinoza-Suárez, A. Bekaliyev. C. Casadevall. An. Quím. RSEQ 2024, 120, 134-144, DOI:10.62534/rseq.aq.1993

¹Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)

²Department of Physical and Inorganic Chemistry, University Rovira i Virgili (URV)

R S E 🔘 © 2024 Real Sociedad Española de Química

algunas algas unicelulares y cianobacterias bajo condiciones especiales.[1]

Semireacción de OA a pH 7 E°' (V) vs SHE: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ 0.81 (ec. 1) Semireacción de RCO₂ a pH 7 E° (V) vs SHE: $6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O - 0.43$ (ec. 2) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ - 0.41 (ec. 3)

La fotosíntesis natural tiene lugar en las membranas tilacoidales dentro de los cloroplastos, donde se alojan los diferentes cromóforos, centros de reacción y mediadores implicados en la fotosíntesis. La membrana del tilacoide consiste en el ensamblaje supramolecular de lípidos y aditivos en una membrana flexible y fluida bidimensional que alberga una serie de unidades proteicas que organizan las reacciones de la luz y las separan de las reacciones oscuras. Así pues, la membrana tilacoidal es esencial para permitir una localización y orientación específica de todos los complejos proteicos que intervienen en la fotosíntesis natural. Además, esta membrana lipídica permite la separación de la reacción de oxidación del agua (OA) y las de generación de NADPH y ATP de las de reducción de CO₂ (RCO₂), es decir las reacciones dependientes de la luz de las reacciones oscuras, lo que disminuye las energías de reorganización entre los estados oxidados y reducidos.[2] El PSI y la ATPasa no caben en el espacio entre las membranas apiladas y, por lo tanto, se encuentran principalmente en las lamelas estromales. El PSII se encuentra en las lamelas del grana y, por lo tanto, se separa espacialmente del PSI y la ATPasa, evitando el desbordamiento incontrolado de excitones del PSII al PSI. Esta heterogeneidad de la membrana del tilacoide maximiza la densidad de empaque de los complejos fotosintéticos y desempeña un papel importante en la optimización de la captación de luz y la transferencia de energía bajo condiciones de luz cambiantes.

Durante la fotosíntesis natural, la absorción de energía solar ocurre principalmente a través de las clorofilas y otros pigmentos en los complejos de captación de luz (LHCs, de las siglas en inglés), que actúan como antenas para la recolección de luz (Figura 1, izquierda). Las clorofilas pasan energía a través de una serie de cromóforos a los centros de reacción de los Fotosistemas II (PSII) y I (PSI), donde los pigmentos centrales de clorofila P680 y P700, respectivamente, inducen la separación de carga y la posterior transferencia unidireccional de electrones a través de una cadena de transporte electrónico a través de distintos mediadores redox de la membrana del tilacoide. Los electrones se transfieren primero desde el P680 fotoexcitado en el PSII a las plastoquinonas (PQs) incrustadas en la membrana del tilacoide, luego al complejo Citocromo bóf (Cytbóf), donde la plastocianina recoge los electrones para reducir el P700+ en el PSI. El último es una especie oxidada generada por la fotoexcitación del PSI y la transferencia de electrones a la ferredoxina (Fd, una proteína hierro-azufre) y la ferredoxina NAD(P)+ reductasa (FNR) en el estroma de los cloroplastos. En última instancia, el P680 se regenera en el PSII por los electrones liberados de la oxidación del agua en el lumen. El flujo unidireccional de electrones y protones a través de la membrana genera un gradiente de protones que impulsa la conversión de ADP a ATP por la ATP sintasa (ATPasa, Figura 1, izquierda). Entonces, la membrana tilacoidal tiene un papel clave en la fotosíntesis. Además, la importancia de las membranas naturales trasciende la fotosíntesis, ya que las bicapas lipídicas son primordiales en muchos procesos biológicos. El alto nivel de compartimentalización en

las células permite que simultáneamente ocurran reacciones bioquímicas opuestas en los diferentes espacios limitados por membranas de la célula. Así pues, el estudio de la compartimentalización biológica es muy importante en el contexto de las reacciones de fotosíntesis y para la conversión de energía solar.[3]

Asimismo, la fotosíntesis artificial (FA) es una tecnología que pretende imitar la fotosíntesis natural para producir combustibles renovables y sustancias químicas de alto valor utilizando luz solar, agua y CO₂, pero superando su eficiencia y la variedad de productos derivados del CO₂ que se pueden obtener.^[4] En este contexto el estudio de la compartimentalización a través de la membrana, y de la localización y orientación de los distintos complejos proteicos que intervienen en la fotosíntesis natural es crucial para la mímesis artificial de este proceso. No obstante, en el desarrollo de sistemas fotocatalíticos artificiales raramente se tiene en cuenta, debido a la dificultad que representa desarrollar estos sistemas. [3d, 4a, 5] Además, para desarrollar sistemas fotosintéticos artificiales cabe resolver los siguientes retos: i) recombinación de cargas, ii) uso eficiente de los electrones de la oxidación del agua para la reducción del CO₂ a compuestos orgánicos y iii) ir más allá de los productos más simples de la reducción de carbono. Así pues, tener en cuenta la separación espacial de las reacciones y la creación de microambientes podría ayudar a solventar estas limitaciones. [3c, 3d, 4ac, 6] El desarrollo de sistemas de FA que imiten la organización estructural y la orquestación de catalizadores y fotocatalizadores en espacios confinados separados por membranas puede ser un paso fundamental en la optimización de estos sistemas. Sin embargo, lograr esto es complejo y requiere una selección cuidadosa de los materiales que componen las membranas, los catalizadores y fotosensibilizadores, los métodos de inmovilización, además de la sincronización de ciclos (foto)catalíticos y control de transferencias energéticas y de cargas a través de membrana. [3c, 3d]

Imitar la fotosíntesis natural mediante el diseño sintético es una estrategia atractiva para el desarrollo de metodologías sostenibles para producir combustibles solares. Así pues, hay algunos ejemplos en los que se han usado sistemas basados en vesículas artificiales para estudiar distintos procesos relacionados con la fotosíntesis artificial, como la oxidación del agua a oxígeno con la liberación concomitante de protones y electrones, y la reducción del CO₂ a combustibles basados en carbono (o la reducción del agua a H₂) respectivamente; además se ha investigado la captación de luz con varios fotosensibilizadores y la separación de cargas a través de membranas artificiales (Figura 1, derecha). Debido a su parecido a las membranas naturales, los liposomas se han usado con mayor frecuencia para imitar las membranas tilacoidales y separar reactividad.

Este artículo de revisión proporciona una visión general de los desarrollos recientes de vesículas artificiales inspiradas en la naturaleza para estudiar distintos procesos fotocatalíticos compartimentalizados. Entonces, aquí se ofrece una descripción general de las diferentes plataformas moleculares utilizadas para la generación de vesículas que imitan la membrana tilacoidal en el contexto de la FA, principalmente lípidos, fosfolípidos, polímeros y proteínas. Además, se discuten ejemplos recientes donde procesos críticos para la FA, incluyendo absorción de luz, transferencia de carga y generación de combustible (oxidación de agua, reducción de agua, reducción de CO₂) han sido investigados. Comparando los distintos sistemas para construir vesículas que imitan la membrana tilacoide para desarrollar sistemas fotocatalíticos para la producción de combustible y productos químicos. Estos sistemas ofrecen perspectivas valiosas para mejorar la actividad fotocatalítica y la eficiencia mediante el confinamiento de los componentes de reacción dentro de una membrana. De los estudios reportados podemos aprender

Figura 1. a) Representación esquemática de un cloroplasto y el acercamiento de la membrana tilacoide con los centros de reacción más importantes de la fotosíntesis natural, b) llustración simplificada de un sistema vesicular sintético y sus componentes para producir combustibles y productos químicos solares.

algunos de los factores que necesitan ser considerados para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos bioinspirados para FA compartimentalizada. Aunque las vesículas artificiales pueden no ser utilizadas para la producción de combustible a gran escala, sirven como plataformas para explorar el acoplamiento de reacciones de oxidación y reducción dentro de un solo sistema, mientras proporcionan soluciones innovadoras para abordar la recombinación de cargas y la reactividad cruzada de sistemas fotocatalíticos en solución, un desafío primario en la AP fotocatalítica. Cabe mencionar que en este trabajo nos centramos únicamente en sistemas vesiculares de membrana bicapa. El desarrollo de sistemas confinados inspirados biológicamente basados en "metal organic frameworks" (MOFs),[7] "covalent organic frameworks" (COFs),[8] materiales porosos,[9] y otros ensamblajes supramoleculares^[5a, 9b, 10] ha sido revisado en otros lugares y queda fuera del alcance de esta revisión.

Sistemas más comunes para desarrollar vesículas artificiales para compartimentalizar reactividad

En los últimos años ha aumentado el interés en usar vesículas artificiales para imitar y entender mejor la compartimentalización natural en las células. Por ejemplo, la formación de gradientes electroquímicos inducidos por luz a través de membranas bicapa es una estrategia natural crucial para aprovechar la energía solar y poder mantener las funciones celulares. Estos sistemas son prometedores especialmente en el campo de biología sintética para la construcción de células artificiales para estudiar los elementos de un sistema vivo o incluso el origen de la vida, [3a, 3b, 3e, 11] además de tener aplicaciones en el campo de biosensores[11d, 12] y en farmacia y química medicinal.[3a, 3g, 11d, 13] Hay ejemplos en que vesículas artificiales han sido estudiadas para encapsular diferentes catalizadores sintéticos y biológicos y separar su reactividad, con el potencial de crear sistemas catalíticos complejos con reactividad sincronizada en el campo de síntesis química pero también en el de la energía sostenible.[3] De hecho, estos sistemas pueden ser utilizados como un modelo simplificado para estudiar los procesos en membranas e interfases como el transporte de electrones y el uso de gradientes de protones como fuentes de energía, así como el transporte de vectores energéticos, electrones y moléculas pequeñas a través de membrana, todos procesos relevantes para la fotosíntesis artificial. [3c, 3d, 3j, 3k, 4a, 11c, 11g, 11j, 14]

Los lípidos han sido, por su similitud a su contraparte natural, las moléculas más utilizadas para la creación de vesículas artificiales bioinspiradas. [11c, 15] No obstante, otras plataformas moleculares han despertado interés en los últimos años como plataformas para sintetizar vesículas para transformaciones químicas compartimentalizadas, algunas basadas en polímeros

o bien en proteínas para la formación de las membranas. [11c] Cabe destacar que la plataforma elegida afectará directamente las propiedades y características de la membrana, como su permeabilidad, flexibilidad y versatilidad química, entre otras propiedades, por lo que la selección de una plataforma u otra es muy importante [3d, 4b, 11m, 16] A continuación se describen plataformas moleculares comunes con sus características principales, ventajas y desventajas:

Liposomas. Se forman por el autoensamblaje de lípidos anfifilicos en solución acuosa, organizados en una bicapa lipídica con las cabezas polares orientadas hacia la cavidad y el exterior acuoso de la vesícula (Figura 2a). Ya que se trata de moléculas anfifílicas, estos lípidos poseen también propiedades tensoactivas por lo que a concentraciones bajas se concentran en interfases disminuyendo la tensión superficial y solo agregándose en bicapas después de superar una cierta concentración, denominada concentración micelar crítica (CMC). Debido a su semejanza con las membranas naturales y su biocompatibilidad estas han sido las vesículas más comúnmente usadas en el desarrollo y estudio de microcompartimentos biomiméticos.[3c, 3d, 11l, 11m, 17] Sin embargo, poseen algunas características como baja estabilidad estructural, adaptabilidad limitada, intercambio de lípidos entre vesículas en solución y alta difusión y permeabilidad a través de la membrana, que limita su aplicabilidad como plataformas para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos para la fotosíntesis artificial.[18]

Polimerosomas. Estos son formados por el autoensamblaje de copolímeros anfifílicos de bloque (Figura 2b). Sus características estructurales y funcionales son similares a las membranas naturales y a los liposomas, pero poseen ventajas frente a los liposomas como superior estabilidad mecánica, mayor versatilidad química, membrana más robusta y que permite modular su permeabilidad y biocompatibilidad.[3ce, 4a, 11c, 11l, 13c, 19] Es por estas aventajadas propiedades que recientemente los polimerosomas han sido utilizados en aplicaciones biomédicas, encapsulación y administración de fármacos, biosensores, química biológica y catálisis [11m, 13c, 18, 20] Además, estos han ganado interés en el campo de las transformaciones de energía y catálisis química en el marco de la fotosíntesis artificial, pero los ejemplos reportados hasta ahora son muy escasos [3c, 4a, 18]

PICsomas. Son vesículas de complejos poliiónicos (Polilonic Complex en inglés) autoensambladas a partir de elementos de polielectrolitos con cargas contrarias (Figura 2c). [11m, 21] Estos polielectrolitos son polímeros con grupos iónicos o ionizables en su estructura. Las vesículas están formadas por una bicapa donde la atracción electrostática dirige el acomodo de los elementos que la componen. [11m] Esto resulta en una membrana semipermeable que permite el transporte controlado a través de



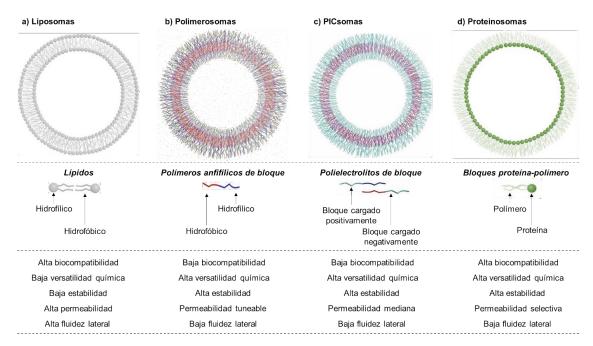


Figura 2. Comparación de los principales andamios para construir vesículas artificiales, representación esquemática de a) liposomas, b) polimerosomas, c) PICsomas y d) proteinosomas, junto con un esquema simplificado de sus respectivos bloques de construcción, un ejemplo de grupos funcionales comunes utilizados para construir las vesículas, y sus principales propiedades, ventajas y desventajas.

la bicapa. Las propiedades de la vesícula dependen de las características de los polielectrolitos utilizados en su construcción, tales como su carga, tamaño molecular y polidispersidad. Los PICsomas han sido utilizados en varias aplicaciones como en suministro controlado de medicamentos y nanoreactores, debido a sus propiedades únicas y la adaptabilidad de su estructura y funcionalidad.[19d, 19m, 21-22]

Proteinosomas. Son vesículas construidas por una monocapa de proteínas conjugadas o bien de elementos proteína-polímero con cavidades interiores hidrofílicas (Figura 2d). Su composición permite obtener una membrana químicamente versátil, con permeabilidad selectiva y alta eficiencia de encapsulamiento.[11m, 23] Estas propiedades han hecho aumentar su uso en el campo de la química biológica para la construcción de protocélulas basadas en Proteinosomas en el campo del origen de la vida y química biológica.[11m, 21]

Recientemente, el interés en mimetizar la compleja sincronización observada en la naturaleza ha desembocado en el uso de vesículas artificiales para estudiar procesos compartimentalizados de transferencia y conversión de energía. Aun así, en el campo de FA en la mayoría de los casos los ejemplos reportados solo llevan a cabo una de las transformaciones, como la captura de luz, la transferencia de protones a través de membranas, o una de las medias reacciones, es decir, oxidación o reducción del agua, o reducción de CO2, pero haciendo uso de reactivos sacrificiales. El acoplamiento de ambas medias reacciones para producir sistemas fotocatalíticos que utilicen la oxidación del agua y la reducción de CO₂ ha sido un reto importante escasamente resuelto. [3c, 3d, 4a, 24]

Sistemas para estudiar la transferencia de electrones, protones y energía a través de la membrana

Durante los últimos años, se han reportado distintos sistemas basados en vesículas artificiales aplicados al estudio de transferencia de electrones, protones y energía a través de sus membranas (Figura 3a).[14, 25] Estos sistemas se consideran modelos fundamentales para la investigación de separación y transfe-

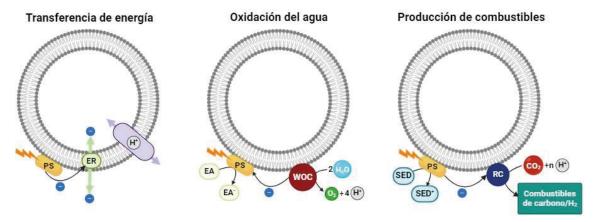


Figura 3. Representación simplificada de la aplicación de sistemas basados en vesículas artificiales para el estudio de procesos relacionados con la fotosíntesis artificial.



rencia de carga a través de membranas, siendo esta una parte crucial en la fotosíntesis artificial. Entre todos los sistemas vesiculares analizados, los liposomas destacan como los más usados para la transferencia de carga y energía. Este hecho se atribuye a los ejemplos pioneros reportados entre las décadas de los 70 y los 90 por los grupos de J. M. Lehn, [25a] M. Calvin, [26] F. Toda, [27] N. Toshihiko, [28] J. H. Fendler, [29] A. L. Moore y T. A. Moore. [25b, 25c] Dichos estudios demostraron la capacidad de las vesículas artificiales para almacenar energía lumínica y convertirla en energía química, demostrando que la transferencia de electrones a través de una membrana artificial era posible y que incluso podía acoplarse a la generación de gradientes de protones. Específicamente, el primer estudio que evidenció la transferencia de electrones inducida por la luz a través de la membrana en un liposoma se publicó en 1977 por el grupo de Lehn. En su investigación, utilizaron 2-metilo-1,4-naftoquinona como transportador de electrones a través de las membranas, [25a] empleando ditionito de sodio o ácido ascórbico como agentes reductores y ferricianuro de potasio como agente oxidante, con ambas fases (reductora y oxidante) separadas por la membrana del liposoma. Con este sistema observaron la reducción del ferricianuro a ferrocianuro a 420 nm confirmando el transporte de electrones a través de la membrana mediante los portadores de electrones, siendo la velocidad de transporte más alta en el sistema formado por el ditionito de sodio como agente reductor y 2-metilo- 1,4-naftoquinona como transportador. Un año más tarde, Calvin y su grupo lograron llevar a cabo una reacción de oxidación-reducción fotosensible a través de dos compartimentos independientes separados por las membranas de un liposoma, permitiendo así que los electrones y protones se transfirieran a través de la membrana. Concretamente, lograron la reducción fotosensible de viológeno de metilo en el exterior del liposoma, gracias a la transferencia de electrones derivados de la extinción oxidativa del fotosensibilizador rutenio(II) tris-(2,2'-bipiridina) mediante ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), realizada en el interior del liposoma. [26b]

Otro estudio destacado fue realizado por el grupo de Moore a finales de los 90, en el cuál lograron generar un gradiente de pH entre el interior y exterior de un liposoma, acoplado a la transferencia de electrones a través de la membrana. En particular, diseñaron un centro reactivo basado en una tríada (CPQ) formada por un donador de electrones (caroteno, C), un aceptor de electrones (naftoquinona, Q) y un fotosensibilizador (porfirina, P), junto con una quinona (Q), ambos incorporadas en el interior de la bicapa lipídica del liposoma. Al excitarse, CPQ produce un potencial de reducción en la superficie exterior del liposoma y, simultáneamente, un potencial de oxidación cerca de la superficie interior, generando así un potencial redox. Esta diferencia de potencial induce a la quinona a oscilar entre sus estados oxidado y reducido, lo que se traduce en el transporte de protones a través de la membrana, con la generación concomitante de un gradiente de pH, alcanzando un rendimiento cuántico de 0,004. [25b] Un año después, el mismo grupo demostró que podía aprovechar el gradiente de protones producidos por su triada CPQ para generar ATP, incorporando previamente una F₀F₁-ATP sintasa en la membrana del liposoma, logrando esta vez un rendimiento cuántico del 7%.[25c] Tras estos estudios pioneros, F. Mavelli et al. informaron sobre la reconstitución de un centro de reacción fotosintético de R. sphaeroides dentro de una vesícula unilamellar gigante para la creación de un gradiente de protones impulsado por la luz a través de la reducción y protonación de quinona, induciendo gradientes de pH y potencial electroquímico.[25a, 30] Estos estudios iniciales demostraron el potencial de las vesículas artificiales para

almacenar energía luminosa en la generación de gradientes de protones (energía química).

Más recientemente, los grupos de M. Ohba,[31] A. Ikeda,[32] S. Bonnet, [33] J. N. Butt, E. Reisner y L. J. C. Jeuken demostraron la transferencia de energía eficiente a través de membranas lipídicas de liposomas y proteoliposomas (liposomas que incorporan una proteína integrada en su membrana), que han continuado siendo los tipos de vesículas artificiales más usados para estudiar la transferencia de electrones, [14a, 14e, 34] protones,^[30] o energía a través de membranas artificiales.^[31-33], 33d] Entre todos los ejemplos, S. Bonnet y su grupo desarrollaron un sistema bioinspirado en el fotosistema I (PSI) basado en un cromóforo de oligofluoreno autoensamblado en un liposoma. Este cromóforo puede absorber la luz, transmitiendo la energía fotolumínica a la eosina Y, un colorante comúnmente empleado para la transferencia de electrones en estudios fotocatalíticos de reducción de protones y CO₂. Después de esta transferencia de energía, se produce una transferencia de electrones del dador de electrones EDTA a la eosina Y previamente excitada (extinción reductiva), recreando sintéticamente la función de PSI (Figura 4a). [33a] Un ejemplo más reciente de transferencia de electrones fotoinducida en un liposoma fue publicado por los grupos de J. N. Butt, E. Reisner y L. J. C. Jeuken, quienes diseñaron un sistema biohíbrido compuesto por fotosensibilizadores basados en nanomateriales grafíticos de carbono dopados con nitrógeno "graphitic nitrogen-doped carbon dots" y un proteoliposoma formado por la integración de una proteína de transferencia de electrones transmembrana icosa-hemo (MtrCAB)[34-35] aislada de Shewanella oneidensis MR-1 en una membrana de liposoma. En este sistema biohíbrido los centros de Fe(III) de los grupos hemo se reducen a Fe(II) en presencia de EDTA como dador de electrones y bajo radiación de luz visible, debido a la extinción reductiva de los "carbon dots" por parte del EDTA, y la posterior transferencia de los electrones de los "carbon dots" reducidos a los grupos hemo de la proteína transmembrana. Para demostrar el transporte de electrones a través de la membrana hacia el compartimento interno de los liposomas, se encapsuló el cromóforo rojo reactivo 120 ("reactive red" RR120),[14e] o una enzima reductora del N₂O (N₂OR).^[14a] En el primer caso, la fotoreducción del MtrCAB permitió el transporte de electrones hacia el espacio interno con el concomitante "bleaching" de la banda característica del RR120 a 539 nm.[14e] De igual manera, la fotoreducción de MtrCAB en proteoliposomas que contienen la enzima N₂OR permitió la reducción del gas de efecto invernadero N_2 O a N_2 por la enzima encapsulada tras el transferencia de electrones. $I^{[14a]}$

Por otro lado, al enfocarnos en los sistemas basados en polimerosomas, podemos observar que estos empezaron a ganar atención a partir de 2000. [4a, 19f, 25f, 36] En el año 2000, W. Meier y su grupo prepararon un polimerosoma a partir de un polímero anfifilico de bloque, en el cual incorporaron una proteína de transmembrana, la porina bacteriana OmpF, para controlar la permeabilidad del polimerosoma. Con este sistema híbrido, los investigadores fueron capaces de demostrar la transferencia de protones e incluso la difusión de pequeñas moléculas como iones, nutrientes o antibióticos a través de la membrana. [37] En la misma línea, el grupo de U. Schwaneberg reportaron un polimerosoma capaz de transportar protones gracias a la incorporación de la misma porina OmpF.[38] En otro ejemplo, los grupos de Y. Zheng y Y. Zhou demostraron que los polimerosomas basados en polímeros hiper-ramificados pueden usarse como compartimentos para la captación de luz. Mostraron una eficiencia del 80 % en la transferencia de energía entre el dador 4-cloro-7-nitro-2,1,3-benzodiazol (NBD-Cl), encapsulado en el compartimento interno de la vesícula, y el aceptor rodamina B

(RB), anclado en la superficie de las vesículas funcionalizadas con - ciclodextrina.^[36] En otro ejemplo, Thordarsen *et al.* diseñaron un sistema fotosintético-respiratorio híbrido capaz de convertir energía lumínica en energía química almacenada en un polimerosoma mediante la transferencia de electrones y protones a través de la membrana. Este sistema híbrido se basa en un polimerosoma basado en un copolímero de bloque de poliestireno-ácido poliacrílico, una terpiridina de rutenio(II) y un citocromo c oxidasa. Específicamente, el complejo de rutenio actúa como fotosensibilizador, mientras que el citocromo c es una proteína utilizada como transportador de electrones. Este es el primer ejemplo en el cual se crea un gradiente de protones gracias a la reconstitución de una cadena transportadora de electrones en un polimerosoma. [39] Otros ejemplos incluyen la transferencia de electrones impulsada por la luz a través de membranas poliméricas en proteíno-polimerosomas, donde se han reconstituido centros de reacción fotosintéticos naturales en la membrana.[13d, 19f, 40]

Finalmente, las vesículas poliméricas también han sido exploradas para estudiar la síntesis de ATP en compartimentos artificiales. En 2005, el grupo de C. D. Montemagno fue pionero al reportar la síntesis fotoinducida de ATP en un polimerosoma. Específicamente, Montemagno y su equipo prepararon un polimerosoma basado en el polímero anfifílico de bloque [poli(2-etilo-2-oxazolino)-b-poli(dimetilosiloxano)-b-poli(2-etilo-2-oxazolino)] (PEtOz-PDMS-PEtOz), con un espesor de 4 nm.[41] En este polimerosoma, reconstruyeron simultáneamente la bacteriorodopsina y la ATP sintasa, ya que la bacteriorodopsina actúa como una bomba de protones cuando se ilumina. Por ende, al ser iluminada, genera un gradiente de protones que produce la energía suficiente para la síntesis de ATP a partir de ADP y fosfato inorgánico en la ATP sintasa.^[41] Siguiendo una estrategia similar, el grupo de T. Vidakovic´-Koch reportó la regeneración de ATP impulsada por la luz en vesículas poliméricas híbridas hechas de poli(dimetilsiloxano)-poli(óxido de etileno) (PDMSg-PEO) y copolímeros de bloque de polibutadieno-poli(óxido de etileno) (PBd-PEO) (Figura 3d). Los autores reconstituyeron la bacteriorodopsina (BR) y la ATP sintasa F_oF₁ en cuatro tipos de vesículas diferentes: i) liposomas de fosfatidilcolina (PC), ii) vesículas poliméricas híbridas de lípido PC/PDMS-g- PEO, iii) vesículas híbridas de lípido PC/PBd-PEO, y iv) polímero

híbrido PDMS-g-PEO/PBd-PEO; demostrando la producción de ATP impulsada por la luz en todos los casos. Cabe destacar que, a pesar de que se produjo una mayor cantidad de ATP en los liposomas de PC (100 %) y las vesículas híbridas lípido/polímero (98 y 92 %, respectivamente) en comparación con las de PDMS-g-PEO/PBd-PEO (54 %), las vesículas de PDMS-g-PEO/ PBd-PEO mostraron una mayor estabilidad con una actividad prolongada en el tiempo (80 % de actividad restante después de 42 días), gracias a la mayor estabilidad mecánica proporcionada por la membrana polimérica. [25f] Este trabajo destaca el efecto de la naturaleza de la membrana en la estabilidad del sistema y duración de su actividad. Mientras que en este estudio las vesículas que contienen lípidos son más activas para la producción de ATP, son menos estables. La sustitución del liposoma por un polimerosoma en este caso mejora la estabilidad del sistema en general.

Sistemas fotocatalíticos compartimentalizados para la oxidación del aava

El interés en replicar la compartimentalización y separación de reacciones, características de la fotosíntesis natural, nos ha llevado a explorar el uso de vesículas artificiales para transformaciones relacionadas con la fotosíntesis artificial. Como resultado, diversos sistemas basados en vesículas han sido investigados para llevar a cabo la oxidación del agua (OA, Figura 3b). [3c, 3d, 25g, 42] En 2014, el grupo de L. Sun y B. König reportaron el primer estudio de un sistema fotocatalítico basado en un liposoma para la oxidación del agua. Los autores modificaron el fotosensibilizador (PS, de las siglas en inglés) de rutenio(II) tris(bipiridina) [Ru(bpy) $_3$] $^{2+}$, y los catalizadores de OA (WOCs, de las siglas en inglés) [Ru(bda)(pic) $_2$] (bda = 2,2'bipiridina-6,6'- dicarboxilato, pic = 4-metilpiridina)) y [RuL(pic)₃] (H₂L = ácido 2,6-piridindicarboxílico) con cadenas alquílicas hidrofóbicas para ensamblarlos en la membrana de un liposoma para formar un sistema para la oxidación del agua fotocatalítica, usando persulfato de sodio como aceptor de electrones (Figura 4b). Este sistema demostró OA eficiente (hasta 394 TON O₂) bajo irradiación con luz visible (455 nm) incluso a bajas concentraciones de catalizador (500 nM), lo que no es posible en condiciones homogéneas. Esto se racionalizó por el aumento en la concentración local del catalizador y fotosensibilizador, así como la menor distancia promedio para la transferencia de electrones entre ellos.^[42a] Siguiendo una estrategia similar, el grupo de S. Bonnet reportó un estudio mecanístico de liposomas para la OA fotocatalítica formados por [Ru(bpy)₂]²⁺ junto con [Ru(bda)(pic)] modificados con cadenas alguílicas hidrofóbicas. Mediante estudios cinéticos, los autores mostraron una mayor eficiencia en la reducción del Ru-PS oxidado (después del 'oxidative quenching") por transferencia de electrones desde el Ru-WOC, que es el paso determinante de la velocidad de reacción (RDS) en condiciones homogéneas, y observaron que, por el contrario, en los liposomas la extinción oxidativa ("oxidative quenching") del Ru-PS excitado por el aceptor de electrones de sacrificio es el RDS, lo que aumentó la estabilidad general del sistema.^[42b] Otro ejemplo similar fue reportado por el grupo de S. Murata en 2016 con liposomas donde sólo el catalizador de OA estaba autoensamblado en la membrana, mientras que el fotosensibilizador y el aceptor de electrones estaban en solución homogénea en el exterior de la membrana. Específicamente, prepararon diversos complejos de rutenio como catalizadores para la oxidación del agua, mientras que emplearon el complejo de rutenio [Ru(bpy)₃]²⁺ y persulfato de sodio como fotosensibilizador y aceptor de electrones, respectivamente. Con este sistema, lograron una producción de oxígeno con un TOF de 39,1 h⁻¹, superando los resultados alcanzados con el mismo sistema en condiciones homogéneas. Este resultado se atribuyó a una posible mayor concentración de especies reactivas del catalizador en el estado estacionario cuando el este se encontraba anclado en las membranas del liposoma.[42c]

Sistemas fotocatalíticos compartimentalizados para la reducción del agua o de CO.

El potencial de las vesículas artificiales en el desarrollo de sistemas compartimentalizados fotocatalíticos para transformaciones reductivas también ha suscitado atención (Figura 3c). Recientemente, se han reportado sistemas basados en membranas para la producción fotocatalítica de hidrógeno (PFH), [43] reducción de CO₂ (RCO₂), [24, 44] y transformaciones orgánicas. [14a, 25]]

Respecto a la producción de hidrógeno, el grupo de B. König reportó un trabajo pionero en el que se desarrollaron membranas autoensambladas funcionalizadas para PFH al embeber [Ru(bpy)₃]²⁺ como fotosensibilizador, junto a [Co(dmgH)₂(py)Cl] (dmgH = dimetilglioximato) como catalizador para la producción de H₂ modificados con cadenas hidrofóbicas en membranas fosfolipídicas (Figura 4c). [43c] Como se ha observado en otros sistemas vesiculares, el autoensamblaje permite la proximidad entre el PS y el catalizador, lo que resulta en





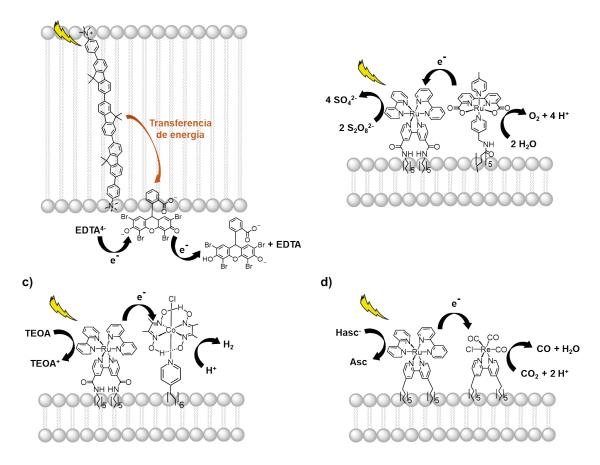


Figura 4. Ejemplos de sistemas fotocatalíticos compartimentalizados seleccionados para a) transferencia de energía y electrones (Reproducido de Ref.[33a]), b) oxidación del agua fotocatalítica (Reproducido de Ref.[42a]), c) producción fotocatalítica de hidrógeno (Reproducido de Ref.[43c]), y d) reducción fotocatalítica de CO₂ (Reproducido de Ref. [44a]).

TON más elevados en disoluciones acuosas, de hasta 165 en condiciones óptimas. La actividad catalítica mejorada sugiere que la reorganización dinámica dentro de la membrana promueve la PFH.[43c] Con una estrategia similar Sun, König et al reportaron el uso de un catalizador para PFH hidrofílico biomimético de una subunidad de la [FeFe]-hidrogenasa ensamblado en la membrana de un liposoma, con el mismo PS. Del mismo modo que en el caso anterior, la disposición de los complejos (fotosensibilizador y catalizador de reducción) en la membrana favorece la proximidad entre los mismos, lo que resulta en un incremento del TON de 6 a 12 veces mayor comparando con el mismo sistema libre en disolución. [43b] En otro ejemplo Bonnet et al. utilizaron un complejo alquilado de cobalto(II) polipiridilo en liposomas con [Ru(bpy)₃]²⁺ como PS para la producción fotocatalítica de hidrógeno. Estudios mecanísticos de este sistema determinaron que la actividad estaba limitada por la descomposición del PS.^[43a]

Por otra parte, para la reducción de $\rm CO_2$ el primer ejemplo fue el reportado por el grupo de S. Murata, donde se utilizó $\rm [Ru(dtb)(bpy)_2]^{2^+}$ como PS y $\rm [Re(dtb)(CO)_3Cl]$ (dtb = 4,4'-ditridecil-2,2'-bipiridil) (dtb = 4,4'-ditridecyl-2,2'-bipyridyl) como catalizador de reducción incorporados en liposomas para la fotoreducción de $\rm CO_2$ a CO (TON 190) en medio acuoso utilizando ácido ascórbico como dador de electrones (Figura 4d). El uso de liposomas permite que el catalizador de renio, que es insoluble en agua, pueda utilizarse en medio acuoso. [44c] En un estudio posterior, Bonnet et al demostraron que la longitud de las cadenas hidrofóbicas en los complejos de Ru y Re inmovilizado en la membrana tiene un efecto en la actividad fotocatalí-

tica. Este estudio demostró que el uso de cadenas más cortas se traducía en mayor movilidad de las moléculas en la membrana lipídica, lo que promueve el transporte más rápido de electrones entre los complejos de Ru y Re. [44b]

Con una estrategia similar, los grupos de Bonnet, Hammarström y Reisner reportaron el uso de liposomas con [Ru(bpy)₃]²⁺ como PS y una porfirina de Co: 5,10,15,20-(tetra-N-hexadecil-4- piridinio)-porfirin cobalto(II), CoPc) modificados con cadenas alquílicas para la fotoreducción de CO₂ y usando ácido ascórbico como dador de electrones. En comparación con el mismo sistema en solución, este sistema mostró una actividad fotocatalítica 5 veces mayor (TON 1456) y una selectividad 7veces mayor (77 %) para la reducción de CO₂ a CO. El estudio de los mecanismos moleculares demostró que esta mejora en la actividad catalítica y la selectividad se debía a que el tiempo de vida del estado de separación de cargas del PS se duplica gracias a la inmovilización en el liposoma, lo que incrementa en 9 veces la rapidez de la transferencia de electrones al CoPc en el liposoma. $^{[24]}$ Más recientemente Takizawa et~al reportaron el uso de liposomas que contenían un fotosensibilizador catiónico y otro aniónico de iridio ([lr,+] y [lr,2], respectivamente) anclados a la membrana junto a un complejo de [Re(dtb)(CO)₃Cl] embebido la membrana para la fotoreducción de CO₂ a CO. La clave de este sistema es la transferencia energética del estado de triplete del $[\operatorname{Ir}_2]$ al $[\operatorname{Ir}_1^{+}]$ debido a la interacción Coulombica entre ellos para generar el estado triplete excitado del [lr,+], que reduce el complejo [Re(dtb)(CO)3CI] para generar la especia catalíticamente activa. [45] Finalmente, otros sistemas compartimentalizados más complejos incluyendo enzimas y rutas metabóli-

cas enteras en vesículas artificiales para la conversión del CO₂ han sido reportados.^[44c, 46]

Sistemas biomiméticos basados en vesículas para la fotosíntesis artificial completa

Combinar en una misma vesícula artificial reacciones de reducción y oxidación, con sus respectivos centros catalíticos, representa uno de los mayores desafíos para lograr desarrollar sistemas fotocatalíticos para la fotosíntesis artificial completa (de OA a RCO₂). Por este motivo, según nuestro conocimiento, sólo existe un ejemplo en el que se utiliza un liposoma para la separación fotocatalítica de agua a O₂ y H₂ ("water splitting" en inglés), utilizando los electrones derivados de la oxidación del agua para producir H₂, publicado en 2021. Específicamente, W. Lin y C. Wang et al. reportaron la integración de nano-láminas de MOFs para la producción de hidrógeno y MOFs para la oxidación del agua en liposomas para separar ambas reacciones, al mismo tiempo que lograr su sincronización y sinergia para la producción fotocatalítica de O₂ y H₂ ("water splitting"). El MOF para la reacción de evolución de hidrógeno estaba construido por motivos de porfirina de Zn (como fotosensibilizador) y porfirina de Pt (como catalizador de reducción), ambas funcionalizadas con grupos hidrofóbicos para facilitar su incorporación en la bicapa lipídica. Por otro lado, el MOF para la oxidación del agua consistía en un fotosensibilizador de [Ru(bpy)3]²⁺ y un complejo de bipiridina de Ir como catalizador de oxidación del agua, ambos ubicados en el interior hidrofílico de la membrana del liposoma. Con este sistema obtuvieron un rendimiento cuántico del 1,5 ± 1,0 % para "water splitting", con esta alta incertidumbre debida al rápido movimiento de los electrones entre los centros reactivos de ambos procesos.^[47]

Sin embargo, según nuestro conocimiento, no existe ningún ejemplo de sistema basado en vesículas artificiales que logre separar la oxidación del agua de la reducción de CO₂, y más específicamente, ningún sistema reportado para la completa compartimentalización de la oxidación del agua con la reducción del agua o de CO₂ basado en polimerosomas. [3c, 4a, 18, 19j, 25g]

La importancia y ubicuidad de las membranas en las transformaciones biológicas, y la necesidad de comprender mejor su función en diferentes procesos bioquímicos, han promovido el desarrollo de vesículas artificiales para realizar transformaciones químicas. En los últimos años, las vesículas artificiales han atraído una atención especial para desarrollar sistemas fotocatalíticos para la fotosíntesis artificial, con el objetivo de imitar la disposición estructural y el confinamiento de pigmentos y centros de reacción en la membrana tilacoidal en los cloroplastos. Sin embargo, a partir de los estudios previamente reportados resumidos en esta revisión, inferimos que desarrollar tales sistemas fotocatalíticos para la fotosíntesis artificial compartimentalizada es un reto debido a los diferentes aspectos que necesitan ser considerados: i) elección del material y composición de la membrana y sus propiedades, ii) selección cuidadosa de catalizadores, fotosensibilizadores y mediadores, iii) separación de los centros de reacción en cada lado de la membrana, iv) separación de carga eficiente, v) asegurar una transferencia de electrones unidireccional, vi) selectividad de los productos de reacción durante la catálisis, vii) concentración de catalizadores, fotosensibilizadores y mediadores dentro de la membrana, entre otros. Un control estricto y un diseño racional de estos parámetros es crucial para la estabilidad general y el rendimiento de los sistemas fotocatalíticos.

Por ejemplo, una característica común de los estudios previamente reportados es que la inmovilización de catalizadores y fotosensibilizadores en membranas biomiméticas aumenta su estabilidad, y la proximidad entre los componentes de reacción, lo que puede llevar a un aumento en las velocidades de transferencia de electrones entre ellos. Dada la complejidad en el desarrollo de estos sistemas, no sorprende que, a pesar de los avances en los estudios de transferencia de energía, protones y electrones, así como el progreso en la oxidación fotocatalítica del agua, la reducción de CO₂, o la evolución fotocatalítica de hidrógeno, un sistema basado en vesículas que abarque el proceso completo de oxidación del agua a reducción de CO, no se haya logrado. Por lo tanto, el desarrollo y estudio de estos sistemas son necesarios para establecer las bases para su avance en el campo de la producción compartimentalizada de combustibles y productos químicos solares. Estos sistemas permiten estudiar el acoplamiento de dos semi-reacciones redox en un solo sistema y ofrecen una plataforma para desarrollar soluciones que mitiguen la recombinación de carga y las reacciones inversas, un desafío clave en el desarrollo de sistemas fotocatalíticos para fotosíntesis artificial. Además, estos sistemas ofrecen la ventaja de actuar como modelos simplificados para estudiar procesos endémicos a las membranas, como la transferencia de protones y electrones a través de la membrana, que a menudo son menos accesibles en sistemas biológicos naturales. O bien como modelo para investigar la dinámica de separación de carga en interfaces, con implicaciones en otras áreas, como el estudio de la dinámica de carga en materiales semiconductores.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España por el contrato "Ramón y Cajal" ref: RYC2021-030935-I (C.C.), por el Proyecto de Generación de Conocimiento PID2022-142975OA-100 (C.C.), y la Acreditación de Excelencia Severo (CEX2019-000925-S, MIC/AEI). Al programa H2020 COFUND Martí Franquès por una beca de doctorado 2023PMF-PIPF-43 (E.E.), y al programa de master erasmus mundus SuCat por una beca de master 619844 - EMJMD (A.B.). También agradecemos a la Fundación ICIQ y al Programa CERCA por una beca de doctorado 2023-09 EP (L.V.).

Bibliografía

- [1] a) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, Chem. Rev. 2014, 114, 4081-4148; b) X. Fang, S. Kalathil, E. Reisner, Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 4926-4952.
- [2] a) W. Lubitz, D. A. Pantazis, N. Cox, FEBS Lett 2023, 597, 6-29; b) N. Cox, D. A. Pantazis, W. Lubitz, Annu Rev Biochem 2020, 89, 795-820; c) N. Nelson, A. Ben-Shem, Nat. Rev. Mol. Cell Biol 2004, 5, 971-982; d) G. G. B. Tcherkez, G. D. Farguhar, T. J. Andrews, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006, 103, 7246-7251; e) T. J. Erb, J. Zarzycki, Curr. Opin. Biotechnol. 2018, 49, 100-107; f)R. E. Blankenship, Molecular mechanisms of photosynthesis, John Wiley & Sons, 2021.
- a) T. M. S. Chang, Artif Cells Nanomed Biotechnol 2019, 47, 997-1013; b) K. Y. Lee, S.-J. Park, K. A. Lee, S.-H. Kim, H. Kim, Y. Meroz, L. Mahadevan, K.-H. Jung, T. K. Ahn, K. K. Parker, K. Shin, Nat. Biotechnol. 2018, 36, 530-535; c) N. Sinambela, J. Bösking, A. Abbas, Pannwitz, ChemBioChem 2021, 22, 3140-3147; d) A. Pannwitz, D.M. Klein, S. Rodríguez-Jiménez, C. Casadevall, H. Song, E. Reisner, L. Hammarström, S. Bonnet,

RSEO © 2024

- Chem. Soc. Rev. 2021, 50, 4833-4855; e) A. Lopez, M. Fiore, Life 2019, 9, 49; f) M. Li, D. C. Green, J. L. R. Anderson, B. P. Binks, S. Mann, Chem. Sci. 2011, 2, 1739-1745; g) M.B. C. de Matos, B. S. Miranda, Y. Rizky Nuari, G. Storm, G. Leneweit, R. M. Schiffelers, R. J. Kok, J Drug Target 2019, 27, 681-689; h) R. Wick, M. I. Angelova, P. Walde, P. L. Luisi, Chem Biol 1996, 3, 105-111; i) K. Shin, Emerg. Top. Life. Sci. 2019, 3, 573-578; j) P. Walde, S. Ichikawa, Biomol Eng 2001, 18, 143-177; k) M. Yoshimoto, Methods Mol Biol 2017, 1504, 9-18.
- [4] a) L. Velasco-Garcia, C. Casadevall, Communications Chemistry 2023, 6, 263; b)B. Zhang, L. Sun, Chem. Soc. Rev. 2019, 48, 2216-2264; c)J.-N. Beller, M. Beller, Faraday Discuss. 2019, 215, 9-14; d) D. Gust, T. A. Moore, Science 1989, 244, 35-41; e)P. P. Infelta, M. Graetzel, J. H. Fendler, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 1479-1483; f)N. S. Lewis, Nature Nanotechnology 2016, 11, 1010-1019; g)A. C. Carla Casadevall, Zoel Codolà, Ferran Acuña-Parés y Julio Lloret-Fillol An. Quim. 2016, 112, 133-141.
- [5] a]T. Keijer, T. Bouwens, J. Hessels, Joost N. H. Reek, Chem. Sci. 2021, 12, 50-70; b) M. Hansen, S. Troppmann, B. König, Chem. Eur. J. 2016, 22, 58-72.
- [6] H. S. Shafaat, J. Y. Yang, Nat. Catal. 2021, 4, 928-933.
- a) B. Chen, W. Chen, M. Wang, C. Peng, Adv. Mater. Interfaces 2023, 10, 2201971; b) S. R. V. Parambil, S. Karmakar, F. A. Rahimi, T. K. Maji, ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 27821-27831.
- [8] a) G. Meng, L. Zhen, S. Sun, J. Hai, Z. Zhang, D. Sun, Q. Liu, B. Wang, Journal of Materials Chemistry A 2021, 9, 24365-24373; b) W.-K. Han, Y. Liu, X. Yan, Y. Jiang, J. Zhang, Z.-G. Gu, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202208791; c) G. C. Dubed Bandomo, S. S. Mondal, F. Franco, A. Bucci, V. Martin-Diaconescu, M. A. Ortuño, P. H. van Langevelde, A. Shafir, N. López, J. Lloret-Fillol, ACS Cat. 2021, 11, 7210-7222; d) L. Gutiérrez, V. Martin-Diaconescu, C. Casadevall, F. Oropeza, V. A. de la Peña O'Shea, J. Meng, M. A. Ortuño, J. Lloret-Fillol, ACS Cat. 2023, 13, 3044-3054; e) X.-X. Yang, Y.-R. Du, X.-Q. Li, G.-Y. Duan, Y.-M. Chen, B.-H. Xu, ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 31533-31542; f) R. Wang, Y. Yuan, K.-T. Bang, Y. Kim, ACS Mater. Au 2023, 3, 28-36; g) L. Ran, Z. Li, B. Ran, J. Cao, Y. Zhao, T. Shao, Y. Song, M. K. H. Leung, L. Sun, J. Hou, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 17097-17109; h) J. Wang, W. Zhu, F. Meng, G. Bai, Q. Zhang, X. Lan, ACS Cat. 2023, 13, 4316-4329.
- [9] a) M. Á. Navarro, D. Cosano, A. Bhunia, L. Simonelli, V. Martin-Diaconescu, F. J. Romero-Salguero, D. Esquivel, Sustain. Energy Fuels 2022, 6, 398-407; b) C. Casadevall, Water 2022, 14, 371.
- [10] a) T. Schlossarek, V. Stepanenko, F. Beuerle, F. Würthner, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202211445; b) R. Ham, C. J. Nielsen, S. Pullen, J. N. H. Reek, Chem. Rev. 2023, 123, 5225-5261; c) M. Bonchio, T. Gobbato, G. A. Volpato, A. Sartorel, Chem. Sci. 2023; d) T. Gobbato, F. Rigodanza, E. Benazzi, P. Costa, M. Garrido, A. Sartorel, M. Prato, M. Bonchio, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 14021-14025; e) R. B. Park, J. Biggins, Science 1964, 144, 1009-1011.
- [11] a) H. Jia, P. Schwille, Curr. Opin. Biotechnol. 2019, 60, 179-187; b) S. Jeong, H. T. Nguyen, C. H. Kim, M. N. Ly, K. Shin, Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1907182; c) G. Wang, K. Castiglione, Catalysts 2019, 9, 12; d) T. M. Chang, Artif Cells Blood Substit Immobil Biotechnol 2007, 35, 545-554; e) S. S. Mansy, J. W. Szostak, Cold Spring Harb Symp Quant Biol 2009, 74, 47-54; f) Y. Mulla, A. Aufderhorst-Roberts, G. H. Koenderink, Phys Biol 2018, 15, 041001; g) A. Salehi-Reyhani, O. Ces, Y. Elani, Exp Biol Med (Maywood) 2017, 242, 1309-1317; h) Nature 2010, 465, 422-424; i) Y. Elani, R. V. Law, O. Ces, Nat. Comm. 2014, 5, 5305; j) P. Walde, Bioessays 2010, 32, 296-303; k) X. Huang, M. Li, D. C. Green, D. S. Williams, A. J. Patil, S.

- Mann, Nat. Comm. 2013, 4, 2239; I) E. Rideau, R. Dimova, P. Schwille, F. R. Wurm, K. Landfester, Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 8572-8610; m) D. Gaur, N. C. Dubey, B. P. Tripathi, Adv. Colloid Interface Sci. 2022, 299, 102566.
- [12] T. Osaki, S. Takeuchi, Anal. Chem. 2017, 89, 216-231.
- [13] a) Y. Namiki, T. Fuchigami, N. Tada, R. Kawamura, S. Matsunuma, Y. Kitamoto, M. Nakagawa, Acc. Chem. Res. 2011, 44, 1080-1093; b) J. Li, X. Wang, T. Zhang, C. Wang, Z. Huang, X. Luo, Y. Deng, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences 2015, 10, 81-98; c) C. G. Palivan, R. Goers, A. Najer, X. Zhang, A. Car, W. Meier, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 377-411; d) J. M. Domingues, C. S. Miranda, N. C. Homem, H. P. Felgueiras, J. C. Antunes, Biomedicines 2023, 11, 1862.
- [14] a) S. E. H. Piper, C. Casadevall, E. Reisner, T. A. Clarke, L. J. C. Jeuken, J. Gates, J. N. Butt, Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202210572; b) N. Sinambela, R. Jacobi, D. Hernández-Castillo, E. Hofmeister, N. Hagmeyer, B. Dietzek-Ivanšić, L. González, A. Pannwitz, Mol. Syst. Des. Eng. 2023, 8, 842-852; c) R. Jacobi, D. Hernández-Castillo, N. Sinambela, J. Bösking, A. Pannwitz, L. González, J. Phys. Chem. A 2022, 126, 8070-8081; d) R. E. P. Nau, J. Bösking, A. Pannwitz, ChemPhotoChem 2022, 6, e202200158; e) A. Stikane, E. T. Hwang, Emma V. Ainsworth, S. E. H. Piper, K. Critchley, J. N. Butt, E. Reisner, L. J. C. Jeuken, Faraday Discuss. 2019, 215, 26-38.
- [15] T. He, Z. Zhao, R. Liu, X. Liu, B. Ni, Y. Wei, Y. Wu, W. Yuan, H. Peng, Z. Jiang, Y. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 6057-6066.
- [16] a) T. Wegner, R. Laskar, F. Glorius, Curr. Opin. Chem. Biol. 2022, 71, 102209; b) T. Trantidou, M. Friddin, Y. Elani, N. J. Brooks, R. V. Law, J. M. Seddon, O. Ces, ACS Nano 2017, 11, 6549-6565.
- [17] M. Alavi, N. Karimi, M. Safaei, Adv Pharm Bull 2017, 7, 3-9.
- [18] J. Gaitzsch, X. Huang, B. Voit, Chem. Rev. 2016, 116, 1053-1093.
- [19] a) L. Klermund, S. T. Poschenrieder, K. Castiglione, ACS Cat. 2017, 7, 3900-3904; b) C. LoPresti, H. Lomas, M. Massignani, T. Smart, G. Battaglia, J. Mater. Chem. 2009, 19, 3576-3590; c) B. M. Discher, Y. Y. Won, D. S. Ege, J. C. Lee, F. S. Bates, D. E. Discher, D. A. Hammer, Science 1999, 284, 1143-1146; d) S. Hu, J. Yan, G. Yang, C. Ma, J. Yin, Macromol. Rapid Commun. 2022, 43, 2100791; e) K. Y. Lee, S.-J. Park, K. A. Lee, S.-H. Kim, H. Kim, Y. Meroz, L. Mahadevan, K.-H. Jung, T. K. Ahn, K. K. Parker, Nat. Biotechnol. 2018, 36, 530-535; f) Y. Zhu, S. Cao, M. Huo, J. C. M. van Hest, H. Che, Chem. Sci. 2023, 14, 7411-7437; g) J.-F. Le Meins, O. Sandre, S. Lecommandoux, Eur. Phys. J. E 2011, 34, 1-17; h) M. Garni, S. Thamboo, C. A. Schoenenberger, C. G. Palivan, Biochim Biophys Acta Biomembr 2017, 1859, 619-638; i) H. Gumz, T. H. Lai, B. Voit, D. Appelhans, Polym. Chem. 2017, 8, 2904-2908; j) L. Klermund, K. Castiglione, Bioproc. Biosyst. Eng. 2018, 41, 1233-1246; k) V. Pata, N. Dan, Biophys. J. 2003, 85, 2111-2118; I) T. S. Schwarzer, L. Klermund, G. Wang, K. Castiglione, Nanotechnology 2018, 29, 44LT01; m) X. Wang, C. Yao, G. Zhang, S. Liu, Nat. Comm. 2020, 11, 1524; n) S. Yorulmaz Avsar, M. Kyropoulou, S. Di Leone, C. Schoenenberger, W. P. Meier, C. G. Palivan, Front Chem 2018, 6, 645.
- [20] a) F. Ghorbanizamani, H. Moulahoum, F. Zihnioglu, S. Timur, Biomaterials Science 2020, 8, 3237-3247; b) E. Lorenceau, A. S. Utada, D. R. Link, G. Cristobal, M. Joanicot, D. A. Weitz, Langmuir 2005, 21, 9183-9186; c) S. Emir Diltemiz, M. Tavafoghi, N. R. de Barros, M. Kanada, J. Heinämäki, C. Contag, S. K. Seidlits, N. Ashammakhi, Mater. Chem. Front. 2021, 5, 6672-6692; d) J. Su, H. Chen, Z. Xu, S. Wang, X. Liu, L. Wang, X. Huang, ACS Applied Materials & Interfaces 2020, 12, 41079-41087; e) S. Egli, M. G. Nussbaumer, V. Balasubramanian, M. Chami, N. Bruns, C. Palivan, W. Meier, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 4476-4483.

- [21] L. Heuberger, M. Korpidou, O. M. Eggenberger, M. Kyropoulou, C. G. Palivan, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 5718.
- [22] a) A. Kishimura, Polym. J. 2013, 45, 892-897; b) A. Goto, Y. Anraku, S. Fukushima, A. Kishimura, Polymers 2023, 15, 1368; c) S. Fujita, Y. Motoda, T. Kigawa, K. Tsuchiya, K. Numata, Biomacromolecules 2021, 22, 1080-1090; d) M. Hori, H. Cabral, K. Toh, A. Kishimura, K. Kataoka, Biomacromolecules 2018, 19, 4113-4121; e) U. Kwolek, K. Nakai, A. Pluta, M. Zatorska, D. Wnuk, S. Lasota, J. Bednar, M. Michalik, S. I. Yusa, M. Kepczynski, Colloids Surf B Biointerfaces 2017, 158, 658-666.
- [23] a) Y. Li, L. Liu, H. Zhao, Journal of Colloid and Interface Science 2022, 608, 2593-2601; b) R. Catania, J. Machin, M. Rappolt, S. P. Muench, P. A. Beales, L. J. C. Jeuken, Macromolecules 2022, 55. 3415-3422.
- [24] S. Rodríguez-Jiménez, H. Song, E. Lam, D. Wright, A. Pannwitz, S. A. Bonke, J. J. Baumberg, S. Bonnet, L. Hammarström, E. Reisner, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 9399-9412.
- [25] a) J. J. Grimaldi, S. Boileau, J.-M. Lehn, Nature 1977, 265, 229-230; b) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, Nature 1997, 385, 239-241; c) G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, Nature 1998, 392, 479-482; d) B. Limburg, E. Bouwman, S. Bonnet, Chem. Commun. 2015, 51, 17128-17131; e) S. Bhosale, A. L. Sisson, P. Talukdar, A. Fürstenberg, N. Banerji, E. Vauthey, G. Bollot, J. Mareda, C. Röger, F. Würthner, N. Sakai, S. Matile, Science 2006, 313, 84-86; f) C. Kleineberg, C. Wölfer, A. Abbasnia, D. Pischel, C. Bednarz, I. Ivanov, T. Heitkamp, M. Börsch, K. Sundmacher, T. Vidaković-Koch, ChemBioChem 2020, 21, 2149-2160; g) A. Kobayashi, S.-y. Takizawa, M. Hirahara, Coord. Chem. Rev. 2022, 467, 214624; h) N. Sharma, D. A. Jose, N. Jain, S. Parmar, A. Srivastav, J. Chawla, A. R. Naziruddin, C. R. Mariappan, Langmuir 2022, 38, 13602-13612; i) M. Wang, C. Wölfer, L. Otrin, I. Ivanov, T. Vidaković-Koch, K. Sundmacher, Langmuir 2018, 34, 5435-5443; j) N. Zhang, S. Trépout, H. Chen, M.-H. Li, J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 288-299.
- [26] a) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, Proceedings of the National Academy of Sciences 1979, 76, 3590; b) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, Nature 1978, 274, 507-508; c) M. Calvin, Acc. Chem. Res. 1978, 11, 369-374; d) M. Calvin, J. Membr. Sci. 1987, 33, 137-149.
- [27] Y. Sudo, F. Toda, Nature 1979, 279, 807-809.
- [28] M. Taku, I. Kengo, T. Keisuke, H. Kunitoshi, N. Toshihiko, Chem. Lett. 1980, 9, 1009-1012.
- [29] K. Kurihara, J. H. Fendler, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6152-6153.
- [30] E. Altamura, F. Milano, R. R. Tangorra, M. Trotta, O. H. Omar, P. Stano, F. Mavelli, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2017, 114, 3837-3842
- [31] T. Hatae, T. Koshiyama, M. Ohba, Chem. Lett. 2017, 46, 756-759.
- [32] D. Antoku, S. Satake, T. Mae, K. Sugikawa, H. Funabashi, A. Kuroda, Ikeda, Chem. Eur. J. 2018, 24, 7335-7339.
- [33] a) A. Pannwitz, H. Saaring, N. Beztsinna, X. Li, M. A. Siegler, S.

- Bonnet, Chem. Eur. J. 2021, 27, 3013-3018; b) S. H. Askes, A. Bahreman, S. Bonnet, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1029-1033; c) S. H. C. Askes, M. S. Meijer, T. Bouwens, I. Landman, S. Bonnet, Mol. 2016, 21, 1460; d) S. H. C. Askes, M. Kloz, G. Bruylants, J. T. M. Kennis, S. Bonnet, Phys. Chem. Chem. Phys. **2015**, 17, 27380-27390.
- [34] S. E. H. Piper, M. J. Edwards, J. H. van Wonderen, C. Casadevall, A. Martel, L. J. C. Jeuken, E. Reisner, T. A. Clarke, J. N. Butt, Front. Microbiol. 2021, 12.
- [35] H. Zhang, C. Casadevall, J. H. van Wonderen, L. Su, J. N. Butt, E. Reisner, L. J. C. Jeuken, Adv. Funct. Mater. 2023, 33, 2302204.
- [36] H. Li, Y. Liu, T. Huang, M. Qi, Y. Ni, J. Wang, Y. Zheng, Y. Zhou, D. Yan, Macromol. Rapid Commun. 2017, 38, 1600818.
- [37] a) C. Nardin, S. Thoeni, J. Widmer, M. Winterhalter, W. Meier, Chem. Commun. 2000, 1433-1434; b) W. Meier, C. Nardin, M. Winterhalter, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 4599-4602.
- [38] R. Rodríguez-García, M. Mell, I. López-Montero, J. Netzel, T. Hellweg, F. Monroy, Soft Matter 2011, 7, 1532-1542.
- [39] D. Hvasanov, J. R. Peterson, P. Thordarson, Chem. Sci. 2013, 4, 3833-3838.
- [40] L. Kuang, T. L. Olson, S. Lin, M. Flores, Y. Jiang, W. Zheng, J. C. Williams, J. P. Allen, H. Liang, J. Phys. Chem. Let. 2014, 5, 787-791.
- [41] H.-J. Choi, C. D. Montemagno, Nano Lett. 2005, 5, 2538-2542.
- [42] a) M. Hansen, F. Li, L. Sun, B. König, Chem. Sci. 2014, 5, 2683-2687; b) B. Limburg, J. Wermink, S. S. van Nielen, R. Kortlever, M. T. M. Koper, E. Bouwman, S. Bonnet, ACS Cat. 2016, 6, 5968-5977; c) Y. Sato, S.-y. Takizawa, S. Murata, J. Photoch. Photobio. A. 2016, 321, 151-160; d) H. Song, A. Amati, A. Pannwitz, S. Bonnet, L. Hammarström, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 19353-19364.
- [43] a) D. M. Klein, L. Passerini, M. Huber, S. Bonnet, ChemCatChem **2022**, 14, e202200484; b) S. Troppmann, E. Brandes, H. Motschmann, F. Li, M. Wang, L. Sun, B. König, Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 2016, 554-560; c) S. Troppmann, B. König, Chem. Eur. J. 2014, 20, 14570-14574; dJY. Higashida, S.-y. Takizawa, M. Yoshida, M. Kato, A. Kobayashi, ACS Appl. Mater. Interfaces **2023**, 15, 27277-27284.
- [44] a) N. Ikuta, S.-y. Takizawa, S. Murata, Photochemical & Photobiological Sciences 2014, 13, 691-702; b) D. M. Klein, S. Rodríguez-Jiménez, M. E. Hoefnagel, A. Pannwitz, A. Prabhakaran, M. A. Siegler, T. E. Keyes, E. Reisner, A. M. Brouwer, S. Bonnet, Chem. Eur. J. 2021, 27, 17203-17212; c) T. E. Miller, T. Beneyton, T. Schwander, C. Diehl, M. Girault, R. McLean, T. Chotel, P. Claus, N. S. Cortina, J.-C. Baret, T. J. Erb, Science 2020, 368, 649-654.
- [45] S.-y. Takizawa, T. Okuyama, S. Yamazaki, K.-i. Sato, H. Masai, T. Iwai, S. Murata, J. Terao, J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 15049-
- [46] a) T. Schwander, L. Schada von Borzyskowski, S. Burgener, N. S. Cortina, T. J. Erb, Science 2016, 354, 900-904; b) B. Yang, S. Li, W. Mu, Z. Wang, X. Han, Small 2023, 19, 2201305.
- [47] H. Hu, Z. Wang, L. Cao, L. Zeng, C. Zhang, W. Lin, C. Wang,





Laura Velasco-Garcia

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) / Department of Physical and Inorganic Chemistry, University Rovira i Virgili (URV).

C-e: lvelasco@iciq.es ORCID: 0000-0002-3908-4032

Laura Velasco comenzó su carrera académica en la Universidad Autònoma de Barcelona (UAB), donde completó una doble titulación en Física y Química (2022). Posteriormente, realizó un Máster en Síntesis, Catálisis y Diseño Molecular en la URV en colaboración con el ICIQ (2023), y el TFM centrado en el desarrollo de nuevos complejos para la reducción fotocatalítica de ${\rm CO_2}$ en el grupo de la Dra. Carla Casadevall. Actualmente, es estudiante de doctorado en el mismo grupo en el ICIQ y la URV trabajando en el desarrollo de microreactores poliméricos para la producción de combustibles solares, bajo la dirección de la Dra. Casadevall y codirección del Prof. Emilio Palomares.



Edelman J. Espinoza-Suárez

Department of Physical and Inorganic Chemistry, University Rovira i Virgili (URV), C/Marcel.lí Domingo, 1, 43007, Tarragona (Spain).

C-e: edelmanjose.espinoza@urv.cat ORCID: 0009-0001-5141-7426

Edelman J. Espinoza Suárez se graduó con honores del grado en Química en la Universidad de Costa Rica. Realizó sus estudios de master en el programa Erasmus Mundus Joint Master Degree in Sustainable Catalysis, en la Universidad de Poitiers (Francia) y la Universidad de Aveiro (Portugal), junto con una estancia de investigación en fotocatálisis de metales no nobles en el Leibniz Institute for Catalysis en Rostock (Alemania). Comprometido con el avance de tecnologías químicas sostenibles, actualmente cursa sus estudios de doctorado orientados hacia el desarrollo de sistemas fotocatalíticos compartimentalizados en la Universitat Rovira i Virgili bajo supervisión de la Dra. Carla Casadevall



Akhmet Bekaliyev

Department of Physical and Inorganic Chemistry, University Rovira i Virgili (URV).

C-e: akhmet.bekaliyev@estudiants.urv.cat ORCID: 0009-0005-7616-3142

Akhmet Bekaliyev comenzó su trayectoria académica en la Universidad Nazarbayev en Astaná, Kazajistán, donde obtuvo una licenciatura en Ingeniería Química y de Materiales en 2022. Luego, avanzó en sus estudios a través del prestigioso programa de Erasmus Mundus Joint Master en Catálisis Sostenible de la Universidad de Poitiers (Francia) y la Universidad Rovira i Virgili (España), donde ha realizado el segundo año del máster y el TFM en el grupo de la Dra. Carla Casadevall trabajando en el desarrollo de nuevos complejos porfirina para la reducción fotocatalítica de CO₂. En octubre de 2024 Akhmet continuará como estudiante de doctorado en el mismo grupo trabajando en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogeneizados para fotosíntesis artificial.



Carla Casadevall

Department of Physical and Inorganic Chemistry, University Rovira i Virgili (URV), / Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ).

C-e: ccasadevall@iciq.es ORCID: 0000-0002-3090-4938

Carla Casadevall comenzó su carrera académica en la Universidad de Girona, donde completó su Grado en Química (2013) y Máster en Catálisis Avanzada y Modelización Molecular (2014). Luego se trasladó al ICIQ para realizar un doctorado (2019) en sistemas homogéneos para fotosíntesis artificial y fotocatálisis. Posteriormente, se unió a la Universidad de Cambridge (UK) como investigadora postdoctoral BBSRC y más tarde como Marie Skłodowska-Curie Individual Fellow, trabajando en sistemas biohíbridos para fotosíntesis artificial. En octubre de 2022, regresó a España y comenzó su carrera independiente con una "La Caixa Junior Leader Incoming Fellowship" en el ICIQ y la URV, donde actualmente es investigadora Ramón y Cajal y líder de grupo, trabajando en el desarrollo de microreactores poliméricos para producir combustibles y productos químicos.