

Preparação e Caracterização de Merocianinas Derivadas de Espiropirano Ativadas por Foto/Ionocromismo

Preparation and Characterization of Photo/Ionochromism-Activated Spiropyran-Derived Merocyanines

Preparación y Caracterización de Merocianinas Derivadas de Espiropirano Activadas por Foto/Ionocromismo

Recebido: 30/03/2022 | Revisado: 06/04/2022 | Aceito: 09/04/2022 | Publicado: 13/04/2022

Renata Flávia Ferraz do Nascimento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8342-624X>
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil
E-mail: renataffn@gmail.com

Cícero Inácio da Silva Filho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2486-229X>
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil
E-mail: silva.cicero.filho@gmail.com

Arturo Gamonal Ruiz-Crespo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5961-3264>
Imdea Nanoscience Institute, Espanha
E-mail: aragamo@gmail.com

Severino Alves Junior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8092-4224>
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil
E-mail: juniorbstr@gmail.com

Resumo

Os espiropiranos são um tipo de molécula orgânica, conhecidos pelas propriedades fotocromicas que lhes conferem a capacidade de serem utilizados em diversas áreas de aplicação. A ação da luz ultravioleta induz uma reação de abertura do anel da estrutura do espiropirano, rompendo uma ligação específica carbono-oxigênio, que dá origem à forma aberta chamada de merocianina, o que torna sua reatividade facilmente detectável. O objetivo desta pesquisa foi realizar a síntese, caracterização e estudo da isomerização de espiropiranos hidroxifuncional a partir de formação de novos complexos metálicos. Neste trabalho, uma molécula do tipo espiropirano foi sintetizada a partir da reação de condensação dos precursores metilenoilina e derivado de hidroxibenzaldeído. As estruturas foram confirmadas através de técnicas espectrométricas de UV-Vis, Infravermelho e RMN de ^1H . O produto quando exposto à luz UV, foi capaz de rearranjar e sofrer ruptura na ligação C-O, produzindo a forma aberta de merocianina. Além disso, a complexação de íons metálicos Ca^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} com espiropirano em solução mostrou alterações espectrais interessantes em soluções mais concentradas, formando a estrutura merocianina. Esses resultados mostram-se interessantes do ponto de vista em aplicações de quimiossensores para íons metálicos.

Palavras-chave: Fotocromismo; Luz ultravioleta; Complexos metálicos.

Abstract

Spiropyran is a type of organic molecule, known for their unique photochromic properties that allow them to be used in several application areas. The irradiation with ultraviolet light induces a ring-opening reaction of the spiropyran structure, breaking a specific carbon-oxygen bond, which gives rise to the open form called merocyanine, making its reactivity easily detectable. The objective of this research was to carry out the synthesis, characterization and study of the isomerization of hydroxy-functional spiropyran from the formation of new metal complexes. In this work, a spiropyran-like molecule was synthesized from the condensation reaction of methyleneimine precursors and hydroxybenzaldehyde derivative. The structures were characterized by UV-Vis, Infrared and ^1H NMR spectrometric techniques. The product, when exposed to UV light, was able to rearrange and break the C-O bond, producing the open form of merocyanine. Furthermore, the complexation of metal ions Ca^{2+} , Fe^{2+} and Ni^{2+} with spiropyran in solution revealed interesting spectral changes, which are concentration dependent, forming the merocyanine structure. These results are interesting from the point of view of chemosensor applications for metal ions.

Keywords: Photochromism; UV light; Metal complexes.

Resumen

Los espiropiranos son un tipo de molécula orgánica, conocidas por sus propiedades fotocromáticas que les confieren la capacidad de ser utilizadas en diversas aplicaciones. La acción de la luz ultravioleta induce una reacción de apertura de anillo de la estructura del espiropirano, rompiendo un enlace específico carbono-oxígeno, que da lugar a la forma abierta denominada merocianina, lo que hace que su reactividad sea fácilmente detectable. El objetivo de esta investigación fue realizar la síntesis, caracterización y estudio de la isomerización de espiropiranos hidroxifuncionales a partir de la formación de nuevos complejos metálicos. En este trabajo, se sintetizó una molécula similar al espiropirano a partir de la reacción de condensación de los precursores de la metilenoilina y el derivado del hidroxibenzaldehído. Las estructuras se confirmaron mediante técnicas espectrométricas UV-Vis, Infrarrojo y RMN ^1H . El producto, cuando se expuso a la luz ultravioleta, pudo reorganizarse y romper el enlace C-O, produciendo la forma abierta de merocianina. Además, la complejación de iones metálicos Ca^{2+} , Fe^{2+} y Ni^{2+} con espiropirano en solución mostró cambios espectrales interesantes en soluciones más concentradas, formando la estructura de merocianina. Estos resultados son interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones de quimiosensores para iones metálicos.

Palabras clave: Fotocromismo; Luz ultravioleta; Complejos metálicos.

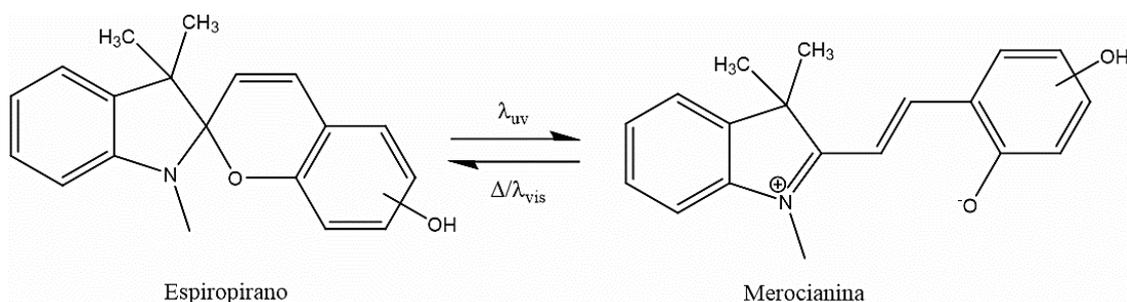
1. Introdução

O constante avanço tecnológico está intimamente relacionado com a pesquisa de materiais cujas propriedades específicas permitam aplicações inovadoras e/ou aprimoramento de tecnologias já existentes (Costa et al., 2021). Neste contexto, grandes esforços estão sendo empregados em pesquisa sobre moléculas funcionais que reagem quando submetidas a estímulos físico-químicos tais como, pH, luz, temperatura, a presença de íons específicos, mudanças redox e entre outros (Klajn, 2014; Nakatani et al., 2016).

A família de moléculas funcionais conhecida como espiropiranos têm emergido e tomado à frente na lista de compostos com propriedades estímulo-responsivas (Kortekaas & Browne, 2021). Essas moléculas têm sido intensamente estudadas principalmente por apresentar fotocromismo e são utilizadas para várias aplicações como entrega controlada de medicamentos (Fagan, Bartkowski & Giordani, 2021), óptica não linear (Zhao et al., 2019), luminescência (Galimov et al., 2019) e sensores (Trevino et al., 2021; Wang et al., 2019), além de outras aplicações.

As moléculas de espiropiranos destacam-se pois apresentam isômeros que são físicos e quimicamente distintos (Aakerøy et al., 2010). No fotocromismo, a ação da luz ultravioleta induz uma reação de abertura do anel da estrutura do espiropirano, rompendo uma ligação central carbono-oxigênio na molécula, ocorrendo assim mudança nas propriedades estruturais e eletrônicas da molécula dando origem à forma aberta merocianina, (Klajn, 2014, Xia, Xie e Zou, 2017), como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Estrutura dos isômeros Espiropirano e Merocianina.



Fonte: adaptado Nordin et al. (2013).

Os espiropiranos na sua forma fechada absorvem na região ultravioleta do espectro eletromagnético, (200-400 nm), e o espectro de absorbância é considerado composto dos espectros das porções individuais, ou seja, duas absorções. Já o isômero merocianina permite a conjugação entre os dois sistemas π da molécula, resultando em uma banda de absorbância na região visível do espectro, (410-650 nm) (Buback et al., 2011; Wang & Li, 2018). Além disso, a forma aberta apresenta um momento dipolar notável em comparação com o isômero na sua forma fechada e também ocupa mais volume (Kortekaas & Browne, 2021; Klajn, 2014).

A conversão entre a forma fechada e a forma aberta não é exclusivamente um processo responsivo à luz. Os espiropiranos também exibem acidocromismo (Feringa et al., 2022), termocromismo (Iqbal et al., 2022), mecanocromismo (He et al., 2021), solvatocromismo (Liu et al., 2022) e, além disso, a merocianina também pode ser estabilizada por complexação com cátions metálicos (Minkin, 2004; Kortekaas & Browne, 2021).

A coordenação com metal é um dos aspectos mais interessantes de espiropiranos, pois o oxigênio carregado negativamente do isômero merocianina pode se ligar a cátions metálicos e este processo reversível pode ser controlado opticamente (Nordin et al., 2013; Wojtyk, Buncel & Kazmaier, 1998). Além disso, a estabilidade do complexo pode ser significativamente aumentada usando um segundo ligante de merocianina para complexação, o que abre muitas possibilidades de aplicação para materiais inteligentes responsivos a estímulos (Heng et al., 2019; Baldrighi et al., 2016).

Nesse trabalho, relatamos a preparação de uma molécula derivada de espiropirano, bem como a formação de novos complexos com íons metálicos de diferentes áreas da tabela periódica, ou seja, do bloco s (Ca) e bloco d (Fe, Ni), a fim de investigar a estabilidade do isômero merocianina na formação de complexos Merocianina-Metal (MC-M²⁺).

2. Metodologia

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram obtidos de grau analítico sem purificação adicional. A metodologia foi feita como descrita por Nordin et al. (2013), que consiste na reação de condensação dos precursores em proporção molar 1:1, porém as reações foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio. Os reagentes utilizados 1,3,3-Trimeti-2-metilindol foi adquirido pela *TCI América* e o 2,3-Dihidroxibenzaldeído foi adquirido pela *Sigma Aldrich*. Os solventes acetato de etila, etanol, diclorometano metanol, hexano e os sais de cloretos são da marca *Dinâmica*.

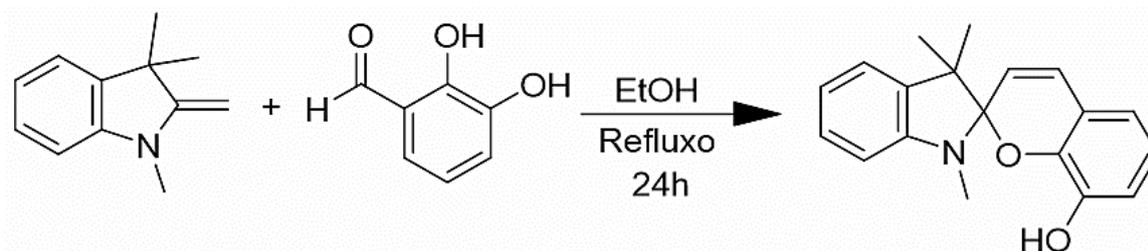
2.1 Procedimento experimental

2.1.1 Síntese da molécula espiropirano (Sp)- 1',3',3'- Trimetil-espiro-[cromeno-2,2'-indol]-6,7,8-triol

Inicialmente 213 μ L (2 mmol) de 1,3,3-Trimeti-2-metilindol, foram adicionados em um balão de duas bocas com 300 mg (2 mmol) de 2,3-Dihidroxibenzaldeído, em 15 mL de etanol. Esta solução foi colocada em refluxo ($\sim 85^\circ\text{C}$) sob atmosfera de nitrogênio. A partir de 2h de síntese, foram retiradas pequenas alíquotas para realizar Cromatografia de Camada Delgada com a finalidade de monitorar o progresso da reação.

Após 24 horas da reação, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto foi completamente dissolvido em 10 mL de hexano / acetato de etila (5: 1) a 53°C . A mistura foi resfriada até à temperatura ambiente, precipitando um sólido vermelho. O sólido foi recristalizado duas vezes a partir de 20 mL de metanol a 53°C . Em seguida, o espiropirano foi seco em estufa a vácuo a 70°C durante 12h. O rendimento da reação foi de 65%, obtendo 220 mg de produto. A Figura 2 mostra o esquema da reação da molécula **Sp**.

Figura 2 - Esquema da reação na síntese da molécula espiropirano (**Sp**).



Fonte: Autores (2022).

2.2 Estudo de fotocromismo

Para analisar o fotocromismo da molécula sintetizada foi feita uma solução de concentração 10^{-4} M, utilizando 30 mg de **Sp** dissolvido em 10 mL de diclorometano e irradiado com lâmpada Tubular UV 30W (255 nm) da marca *Philips* durante 20 minutos. Em seguida, os espectros de UV-Vis foram registrados.

2.3 Formação de complexos MC-M²⁺

Na formação de complexos merocianina com íons metálicos, soluções de cloreto de Cálcio, Ferro e Níquel foram preparadas em cinco diferentes concentrações 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M e 10^{-5} M e dissolvidos em 50 mL etanol e armazenados à temperatura ambiente. A solução de concentração 10^{-4} M de **Sp** foi preparada em etanol em um balão volumétrico de 50 mL. Para formação dos complexos, em um recipiente de vidro, foram misturados 300 μ L de cloretos metálicos em 6 mL de solução de **Sp** e aguardado 20 minutos. Logo após, o espectro de absorção foi realizado para cada íon metálico.

2.4 Caracterizações

Os compostos foram caracterizados espectroscopia de ressonância magnética de próton ^1H -RMN, de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e de Infravermelho (IV). Os espectros das moléculas espiropiranos foram registrados no aparelho *Varian Unity Plus*, em frequência de 300 Hz para ^1H em clorofórmio deuterado. Os espectros de RMN foram referenciados pelos sinais do próton residual do solvente. As constantes de acoplamento (J) foram dadas em Hertz (Hz), os padrões de desdobramento foram designados como s (simpleto), d (duplete), t (triplete) ou dd (duplo duplete). Os espectros de absorção na região do infravermelho dos espiropiranos foram obtidos através do método FT-IR com acessório de UATR (Acessório Universal de Amostragem com o braço de pressão). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da *Perkin Elmer* modelo Spectrum 400, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução espectral de 5 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE. Os espectros de UV-Vis foram coletados pelo aparelho da marca *Shimadzu* modelo UV-2600, na região entre 300 a 800 nm. Os dados da absorbância em função dos comprimentos de onda foram obtidos por meio do *software* UvProbe. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais do Departamento de Física da UFPE.

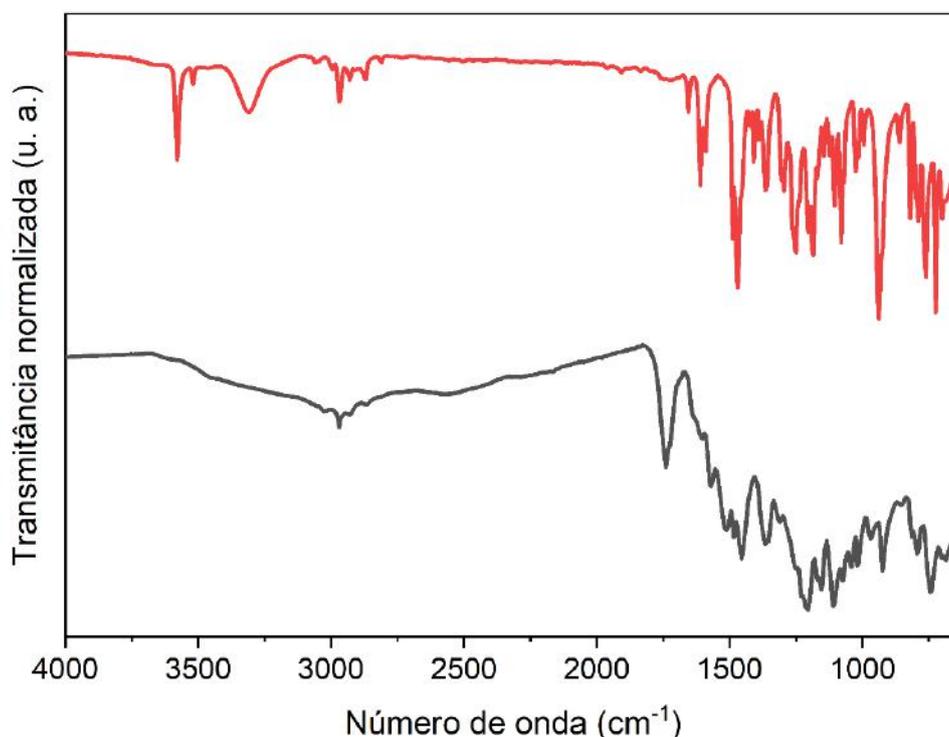
3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização espectroscópica

A espectroscopia de infravermelho foi empregada para confirmar a estrutura do espiropirano na forma fechada e aberta da molécula. O espectro de IV de 4000 a 600 cm^{-1} é apresentado Figura 3. No espectro referente a forma fechada **Sp**, cor vermelha, encontra-se uma banda em 3310 cm^{-1} associada ao estiramento O-H (Nikolaeva et al., 2009), comprovando a existência da hidroxila na molécula **Sp**.

As bandas 2960 e 2870 cm^{-1} correspondem à vibração de alongamento assimétrico e simétrico respectivamente da ligação C-H. A vibração de estiramento simétrico e assimétrico C-O-C é encontrado em 1240 cm^{-1} e 1075 cm^{-1} , respectivamente, enquanto as vibrações referentes às ligações N-C_{espiro}-O aparece em 950 cm^{-1} caracterizando os compostos benzopiranos (Zou et al., 2004; Florea et al., 2013). As bandas de estiramento referente as ligações C=C aromático encontra-se em 1450, 1500, 1580 e 1610 cm^{-1} . Por outro lado, no espectro da MC de cor preto, as vibrações C-O espiro não foram visíveis e uma forte banda exibida em 1740 cm^{-1} associada à ligação C=O que só aparece no estado merocianina foi observada (Macuil et al., 2008). Dessa forma, a partir dos espectros de infravermelho já é possível observar uma diferença significativa no estado aberto e fechado.

Figura 3 - Espectro de infravermelho Sp (vermelho) e MC (preto).

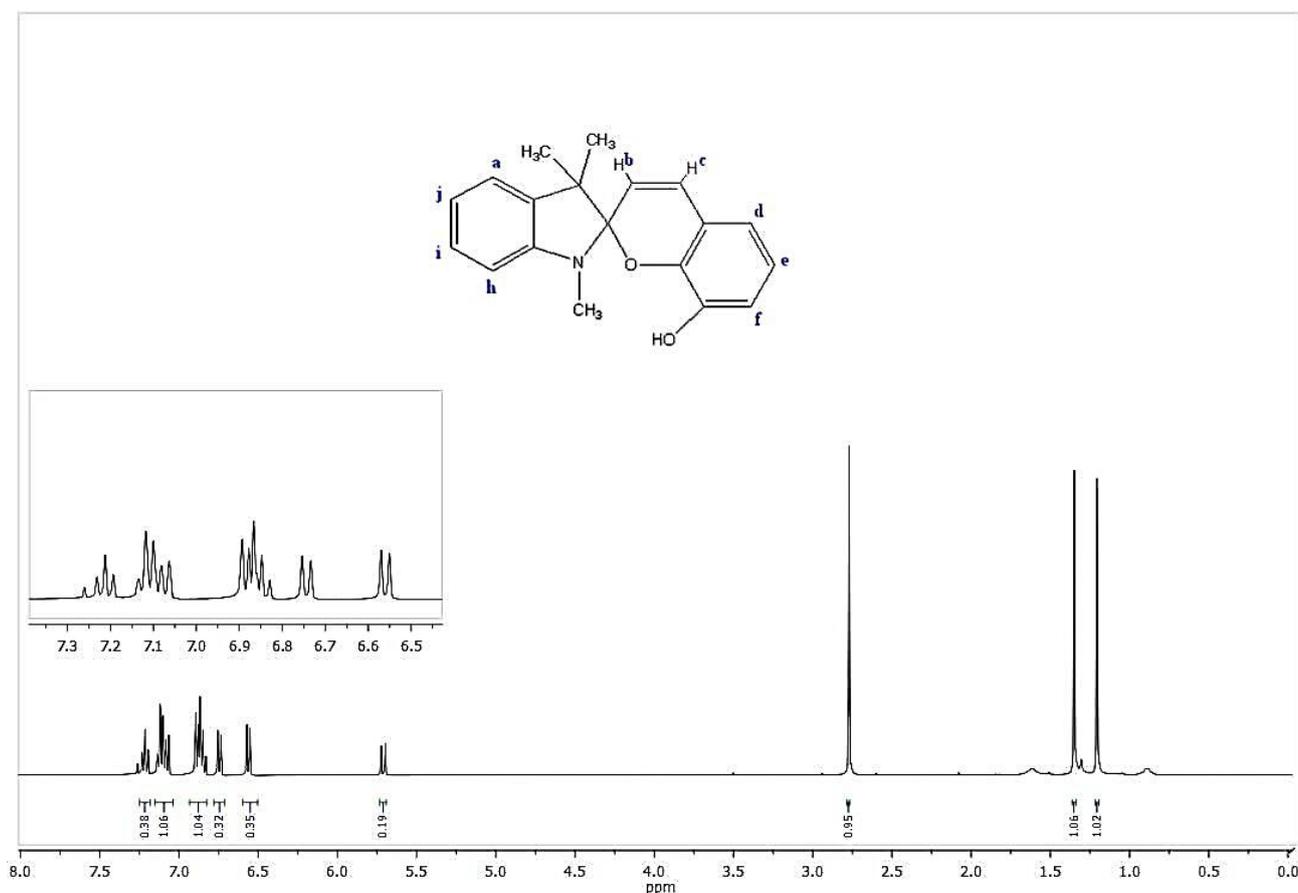


Fonte: Autores (2022).

A Figura 4 apresenta o espectro de RMN de ^1H , uma análise do espectro revela um tripleto em 7,21 ppm (H^e), duplete em 6,74 ppm (H^d) e 6,56 ppm (H^f) que se referem aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel aromático da molécula. Os multipletos entre 7,15-7 ppm e 6,87 – 6,81 ppm dos hidrogênios H^a , H^i , H^b , H^g também são sinais de hidrogênio ligados aos carbonos aromáticos (Preigh et al., 1996). Os prótons presentes ligados à C=C aparecem em 6,9 e 5,77 ppm para H^b e H^c ,

respectivamente, com grandes constantes de acoplamento $J = 10,2$ Hz indica a configuração *cis* da molécula (Natali et al., 2010). Este valor da constante de acoplamento é um indicativo de que a conformação da molécula do espiropirano encontra-se na forma fechada. Em outra região do espectro, encontram-se os sinais que revelam a presença de hidrogênios pertencentes às metilas da estrutura, sendo 3 hidrogênios em 2,76 ppm, na região que sugere que esteja ligada ao carbono ligado ao nitrogênio. E os 6 hidrogênios, referente os sinais dos dois grupos metílicos geminais em 1,31 ppm e 1,19 ppm (Nordin et al., 2013). Esse resultado já corrobora com o espectro de infravermelho, mostrando a molécula de espiropirano foi sintetizada.

Figura 4 – Espectro de RMN de ^1H da molécula **Sp** em CDCl_3 .

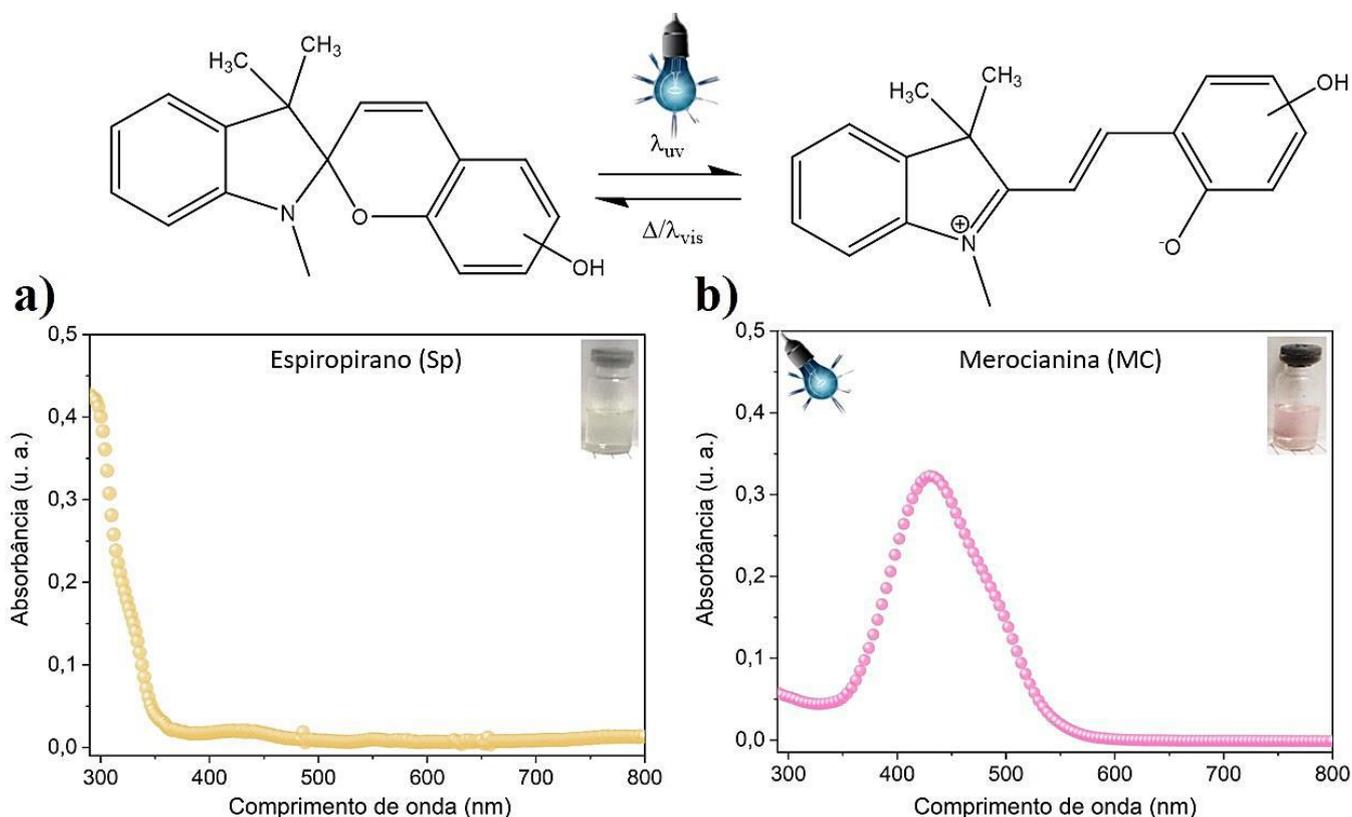


Fonte: Autores (2022).

3.2 Estudo de fotocromismo

Os resultados da irradiação com luz UV na solução 10^{-4} M da molécula **Sp** é mostrado nas Figuras 5a e 5b. Como discutido anteriormente, o espiropirano na sua forma aberta e fechada apresenta absorção característica no espectro de UV-Vis. Pode-se observar no espectro da Figura 5a que a molécula sem irradiação da luz UV há absorção na região característica da sua forma fechada com $\lambda = 328\text{nm}$ (Klajn, 2014). Por outro lado, a exposição à radiação manifesta uma banda proeminente no espectro de absorção em $\lambda = 433\text{nm}$, indicando que a molécula está na sua forma aberta, Figura 5b (Buback et al., 2011; Wang & Li, 2018) indicando, portanto, que a molécula sintetizada sofreu o fotocromismo.

Figura 5 - a) Espectro de absorção **Sp** sem irradiação, forma fechada e b) Espectro de absorção da molécula após a irradiação na sua forma aberta (MC).



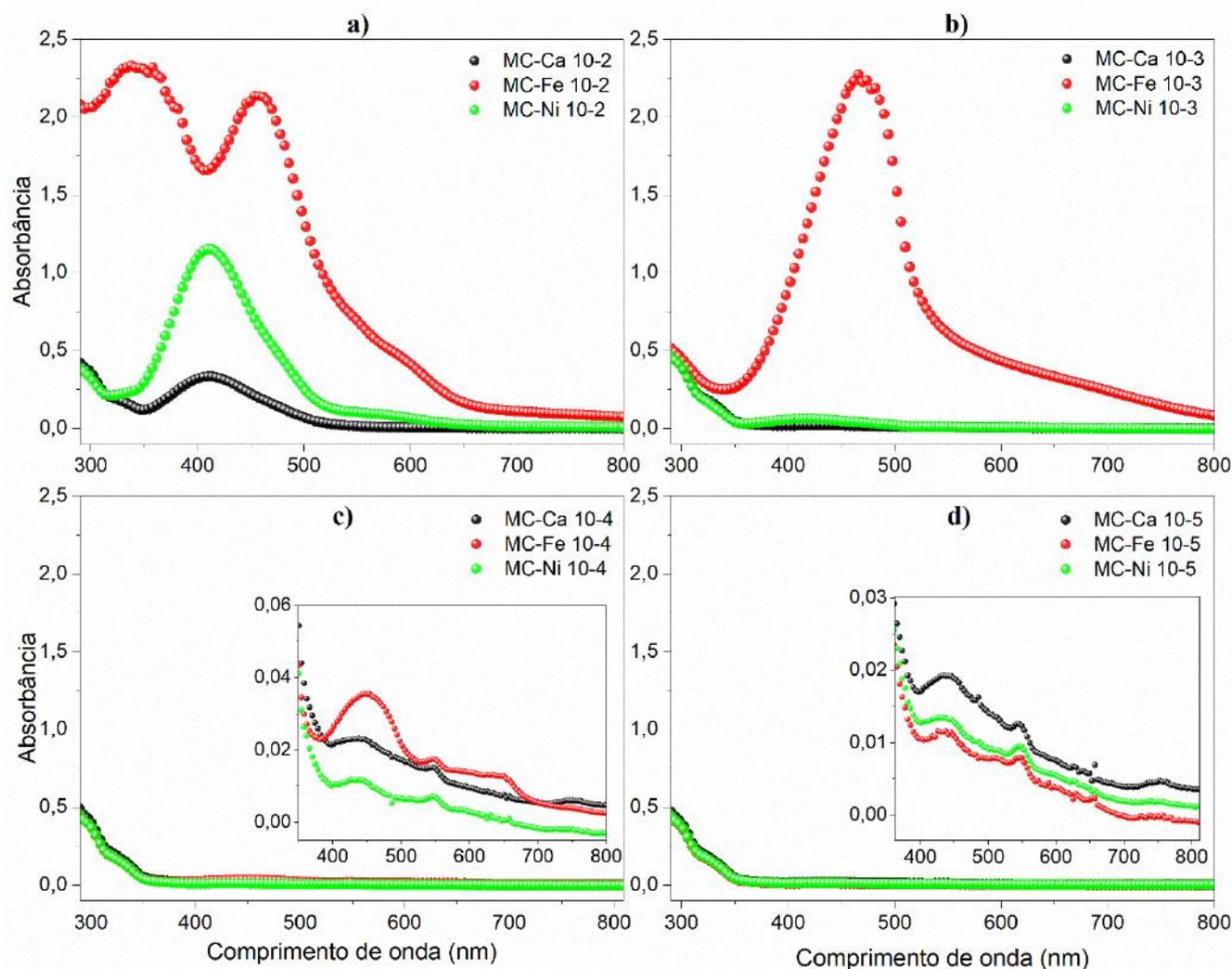
Fonte: Autores (2022).

3.3 Estudo de ionocromismo

Após o estudo de reação da abertura de anel da molécula espiropirano induzida por luz, foram realizados os testes com a adição de cátions bivalentes a solução contendo espiropirano a fim de verificar se a molécula sintetizada também estabilizava a forma merocianina com íons. Os espectros de absorção são mostrados na Figura 6, e como observa-se, há deslocamentos das bandas de absorção para região do visível e essas novas bandas de absorção são devidos à formação de complexos merocianina-metal ($MC-M^{2+}$) (Nordin et al., 2013).

Nota-se variações na intensidade de absorção entre os diferentes íons, pois a posição da absorção máxima depende da natureza dos íons metálicos (Nikolaeva et al., 2009), por exemplo, notou-se que em algumas amostras não foram observadas absorções relevantes na região visível do espectro, como no caso dos complexos de ferro ($MC-Fe$) nas concentrações mais baixas 10^{-4} e 10^{-5} M (Figuras 6c e 6d) e nas concentrações 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} M (Figuras 6b, 6c, 6d respectivamente) das amostras formadas por cálcio e níquel, o que pode ser justificado pelo pouco tempo de reação de complexação (Nikolaeva et al., 2009; Natali et al., 2010). É verificado que apenas em concentrações mais altas, concentrações de 10^{-2} e 10^{-3} M, como mostrado nas Figuras 6a e 6b, houve alterações nos espectros indicando a formação do complexo $MC-M^{2+}$.

Figura 6 - Espectros de absorção dos complexos metálicos MC-Ca (esferas pretas), MC-Fe (esferas vermelhas) e MC-Ni (esferas verdes) em diferentes concentrações (10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M e 10^{-5} M).



Fonte: Autores (2022).

As absorções máximas nos complexos de cálcio (MC-Ca) e níquel (MC-Ni) ambas foram de $\lambda = 412$ nm, o que sugere a mesma energia cinética em ambos os compostos (Nordin et al., 2013). Dentre os íons testados, o íon de ferro foi o que se destacou na complexação com a merocianina, ocasionando um efeito batocrômico na absorção em relação à absorção de merocianina livre. A Tabela 1 apresenta de forma resumida as absorções máximas de cada complexo.

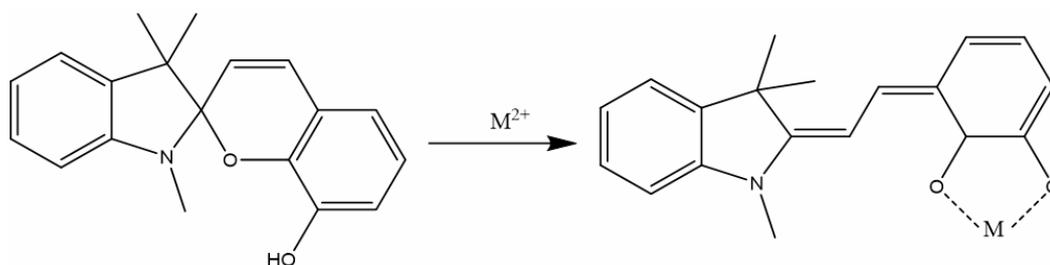
Tabela 1–Absorções máximas de complexos MC-M²⁺.

Concentração Amostras	MC-Ca	MC-Fe	MC-Ni
	(λ máx)	(λ máx)	(λ máx)
10 ⁻² M	412 nm	460 nm	412 nm
10 ⁻³ M	-	469 nm	-
10 ⁻⁴ M	-	-	-
10 ⁻⁵ M	-	-	-

Fonte: Autores (2022).

De acordo com esses resultados, pode-se inferir que a adição de sais metálicos leva à formação de complexos com isômeros de merocianina com deslocamento da banda de absorção máxima para a região visível do espectro, o que significa que o uso de íons metálicos favorece na reação de conversão Sp → MC. Esta interação vinculativa está de acordo com os trabalhos anteriores (Natali et al., 2010), corroborando com que as novas bandas de absorção observadas na região do visível na presença de cátions metálicos, são devido à formação de complexos espiropirano-metal com dois sítios de ligações diferentes, um grupo hidroxila e um ânion fenolato pode estar envolvido (Nordin et al., 2013), conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema da reação de conversão induzida por metal da complexação de Sp para MC.



Fonte: Adaptada Nordin et al. (2013)

4. Conclusão

A molécula do tipo espiropirano hidroxil-funcional foi sintetizada de acordo com a metodologia proposta e foi comprovado pelas análises de RMN de ¹H e FTIR e UV-Vis. A molécula foi capaz de sofrer clivagem da ligação espiro carbono-oxigênio através de fotocromismo, formando a estrutura aberta merocianina, sendo evidenciado por UV-vis. A interação entre Sp e os íons divalentes Ca²⁺, Fe²⁺ e Ni²⁺ também mostrou alterações espectrais, porém apenas em soluções mais concentradas, formando assim a estrutura merocianina. Dessa forma, a presença de estímulos como os íons metálicos também pode atuar como um fator importante na clivagem da ligação heterolítica e abertura do anel da molécula de espiropirano. Portanto, este comportamento pode ter aplicações interessantes, como por exemplo, na detecção de íons. Visando

a continuidade deste trabalho, será realizado o estudo da viabilidade de aplicação analítica como quimiossensor: tanto funcionalizando o material em membrana polimérica para atuar como plataforma sensorial, como também em solução para atuar como sonda na detecção desses íons em amostras reais.

Referências

- Aakeröy, C. B., Hurley, E. P., Desper, J., Natali, M., Douglawi, A., & Giordani, S. (2010). The balance between closed and open forms of spiropyran in the solid state. *CrystEngComm*, 12(4), 1027-1033.
- Baldrighi, M., Locatelli, G., Desper, J., Aakeröy, C. B., & Giordani, S. (2016). Probing metal ion complexation of ligands with multiple metal binding sites: The case of spiropyran. *Chemistry—A European Journal*, 22(39), 13976-13984.
- Buback, J., Nuernerger, P., Kullmann, M., Langhojer, F., Schmidt, R., Würthner, F., & Brixner, T. (2011). Ring-closure and isomerization capabilities of spiropyran-derived merocyanine isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(16), 3924-3935.
- Costa, R. C. P. da., Nascimento, R. A. B. do., Melo, D. M. de A., Albuquerque, D. S., Medeiros, R. L. B. de A., Melo, M. A. de F., & Adánez, J. (2021). Development of CuO-based oxygen carriers supported on diatomite and kaolin for chemical looping combustion. *Research, Society and Development*, 10(4), e15110412831.
- Fagan, A., Bartkowski, M., & Giordani, S. (2021). Spiropyran-Based Drug Delivery Systems. *Frontiers in Chemistry*, 612.
- Feringa, R., Siebe, H. S., Klement, W. N., Steen, J. D., & Browne, W. R. (2022). Single wavelength colour tuning of spiropyran and dithienylethene based photochromic coatings. *Materials Advances*, 3(1), 282-289.
- Florea, L., McKeon, A., Diamond, D., & Benito-Lopez, F. (2013). Spiropyran polymeric microcapillary coatings for photodetection of solvent polarity. *Langmuir*, 29(8), 2790-2797.
- Galimov, D. I., Tuktarov, A. R., Sabirov, D. S., Khuzin, A. A., & Dzhemilev, U. M. (2019). Reversible luminescence switching of a photochromic fullerene [60]-containing spiropyran. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375, 64-70.
- He, J., Yang, Y., Li, Y., He, Z., Chen, Y., Wang, Z., ... & Jiang, G. (2021). Multiple anti-counterfeiting guarantees from simple spiropyran derivatives with solid photochromism and mechanochromism. *Cell Reports Physical Science*, 2(11), 100643.
- Heng, S., Zhang, X., Pei, J., Adwal, A., Reineck, P., Gibson, B. C., ... & Abell, A. D. (2019). Spiropyran-Based Nanocarrier: A New Zn²⁺-Responsive Delivery System with Real-Time Intracellular Sensing Capabilities. *Chemistry—A European Journal*, 25(3), 854-862.
- Iqbal, A., Iqbal, G., Umar, M. N., ur Rashid, H., & Khan, S. W. (2022). Synthesis of novel silica encapsulated spiropyran-based thermochromic materials. *Royal Society open science*, 9(3), 211385.
- Klajn, R. (2014). Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.*, 43(1), 148-184.
- Kortekaas, L., & Browne, W. R. (2021). Correction: The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chem. Soc. Rev*, 50, 2211.
- Liu, G., Li, Y., Cui, C., Wang, M., Gao, H., Gao, J., & Wang, J. (2022). Solvatochromic spiropyran—a facile method for visualized, sensitive and selective response of lead (Pb²⁺) ions in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 424, 113658.
- Macuil, R. D., Lopez, M. R., Martinez, M. B. & Pernas, V. C. (2008). ATR- FTIR Spectroscopy and their Applications in the Ring- Opening Reaction of Spiropyran Polymers. AIP Conference Proceedings, 992: 1237 – 1241
- Minkin, V. I. (2004). Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds. *Chemical reviews*, 104(5), 2751-2776.
- Nakatani, K., Piard, J., Yu, P., & Métivier, R. (2016). *Introduction: Organic Photochromic Molecules. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*, 1-45.
- Natali, M., Aakeröy, C., Desper, J., & Giordani, S. (2010). The role of metal ions and counterions in the switching behavior of a carboxylic acid functionalized spiropyran. *Dalton Transactions*, 39(35), 8269-8277.
- Nikolaeva, O. G., Tsukanov, A. V., Shepelenko, E. N., Lukyanov, B. S., Metelitsa, A. V., Kostyrina, O. Y., ... & Minkin, V. I. (2009). Synthesis of novel iono- and photochromic spiropyran derivatives from 6, 7-dihydroxy-8-formyl-4-methyl-2H-chromene-2-one. *International Journal of Photoenergy*, 2009.
- Nordin, R., Lazim, A. M., Rohadi, A., & Hasbullah, S. A. (2013). Preparation and activation of spiropyran-merocyanine system. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 17(3), 422-429.
- Preigh, M. J., Stauffer, M. T., Lin, F. T., & Weber, S. G. (1996). Anodic oxidation mechanism of a spiropyran. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(20), 3991-3996.
- Trevino, K. M., Tautges, B. K., Kapre, R., Franco Jr, F. C., Or, V. W., Balmond, E. I., ... & Louie, A. Y. (2021). Highly Sensitive and Selective Spiropyran-Based Sensor for Copper (II) Quantification. *ACS omega*, 6(16), 10776-10789.
- Wang, L., & Li, Q. (2018). Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld. *Chemical Society Reviews*, 47(3), 1044-1097.

Wang, Y., Xu, Z., Dai, X., Li, H., Yu, S., & Meng, W. (2019). A New Spiropyran-Based Sensor for Colorimetric and Fluorescent Detection of Divalent Cu^{2+} and Hg^{2+} Ions and Trivalent Ce^{3+} , Cr^{3+} and Al^{3+} Ions. *Journal of Fluorescence*.

Wojtyk, J. C., & Kazmaier, P. (1998). Effects of metal ion complexation on the spiropyran–merocyanine interconversion: development of a thermally stable photo-switch. *Chemical Communications*, (16), 1703-1704.

Xia, H., Xie, K., & Zou, G. (2017). Advances in spiropyran/spirooxazines and applications based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) with fluorescent materials. *Molecules*, 22(12), 2236.

Zhao, P., Wang, D., Gao, H., Zhang, J., Xing, Y., Yang, Z., ... & He, W. (2019). Third-order nonlinear optical properties of the “clicked” closed-ring spiropyran. *Dyes and Pigments*, 162, 451-458.

Zou, W. X., Huang, H. M., Gao, Y., Matsuura, T., & Meng, J. B. (2004). Structures of two spiropyran in the open and closed form. *Structural Chemistry*, 15(4), 317-321.