

# Koloratzaile fotoaktiboen belaunaldi berria

(Next generation of photoactive dyes)

Natalia Casado, Ainhoa Oliden-Sánchez, Edurne Avellanal-Zaballa,  
Rebeca Sola-Llano, Leire Gartzia-Rivero, Jorge Bañuelos\*

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

**LABURPENA:** Gizakiok, maiz, naturan inspiratzen gara garapen teknologikoa bultzatzeko. Bada, fotosintesia horren adibide argia da. Prozesu natural horretan, eguzki-argia kromoforo naturalen bidez xurgatzen da, eta gaur egun antena-sistema natural hori modu eraginkorrean imitatzeo azterlan ugari egiten ari dira, koloratzaile organiko berrien diseinuan oinarrituta. Hala ere, molekula sinpleak direnez, zenbait muga izaten dituzte; adibidez, zailtasunak dituzte espektrro elektromagnetiko osoan argia xurgatzeko, argi-energia garraiatzeko eta erradiazio jarraituaren pean luze irauteko. Hala, hainbat kromoforo osatutako koloratzaileak, multikromoforo deritzenak, irtenbide aproposa dira. Molekula-egitura horietan, kromoforo edo koloratzaile ezberdinak modu kobalentean konbinatzen dira eta energia-trukea sustatzen da. Hortaz, antena naturalak imitatzeo funtsezkoa den prozesua lortzen da eta argiaren xurgapen zabala eta eraginkorra bermatzen da. Hori dela eta, koloratzaileen kimikan, multikromoforoak etorkizuneko sistema fotoaktibotzat hartzen dira antena artifizialak garatzeko eta gailu optiko eta fotovoltaiakoetan aplikatzeko. Argitalpen honetan, beraz, antena eraginkor eta egonkorak garatzeko ezinbestekoak diren irizpide molekularrak eta fotofisikoko zehazten dira. Adibide gisa, errodaminan, perileno gorrian eta BODIPYan oinarritutako koloratzaile multikromoforikoak aurkezten dira, eta horien portaera fotonikoa deskribatzen da laser eta sentsore bezala erabiltzeko.

**HITZ GAKOAK:** antena artifizialak, koloratzaile organikoak, multikromoforoak, energia-trukea.

**ABSTRACT:** Nature is a source of inspiration for humankind and helps in technological advance. As a matter of fact, the reproduction of the photosynthesis, where natural chromophores absorb the incoming sunlight, is a long seeking challenge. To mimic such antenna systems new organic dyes are designed. However, single molecules show intrinsic limitations to absorb the whole electromagnetic spectrum, for light traveling, and to withstand prolonged irradiation regimes. To offset such shortcomings, multichromophoric dyes are an appealing alternative. In these complex molecular structures dissimilar dyes are covalently linked to promote energy transfer between them, which is the key pathway. Thus, multichromophores enable a broadband and efficient absorption. Therefore, multichromophoric dyes emerge as the next generation of applied photoactive systems for artificial antennae in optic and photovoltaic devices. Herein, we detail the main structural and photophysical requirements to develop efficient and stable multichromophores. As a proof of concept, we showcase multichromophoric dyes based on rhodamine, perylene red and BODIPY and describe their photonic performance applied as lasers and sensors.

**KEYWORDS:** artificial antennae, organic dyes, multichromophores, energy transfer.

\* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Jorge Bañuelos. Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU). Sarriena auzoa, z/g (48940-Leioa, Bizkaia). – jorge.banuelos@ehu.eus – https://orcid.org/0000-0002-8444-4383

**Nola aipatu / How to cite:** Casado, Natalia; Oliden-Sánchez, Ainhoa; Avellanal-Zaballa, Edurne; Sola-Llano, Rebeca; Gartzia-Rivero, Leire; Bañuelos, Jorge (2023). «Koloratzaile fotoaktiboen belaunaldi berria». *Ekaia*, 43, 2023, 85-100. (https://doi.org/10.1387/ekaia.23762).

Jasotze-data: 2022, ekainak 27; Onartze-data: 2022, irailak 23.

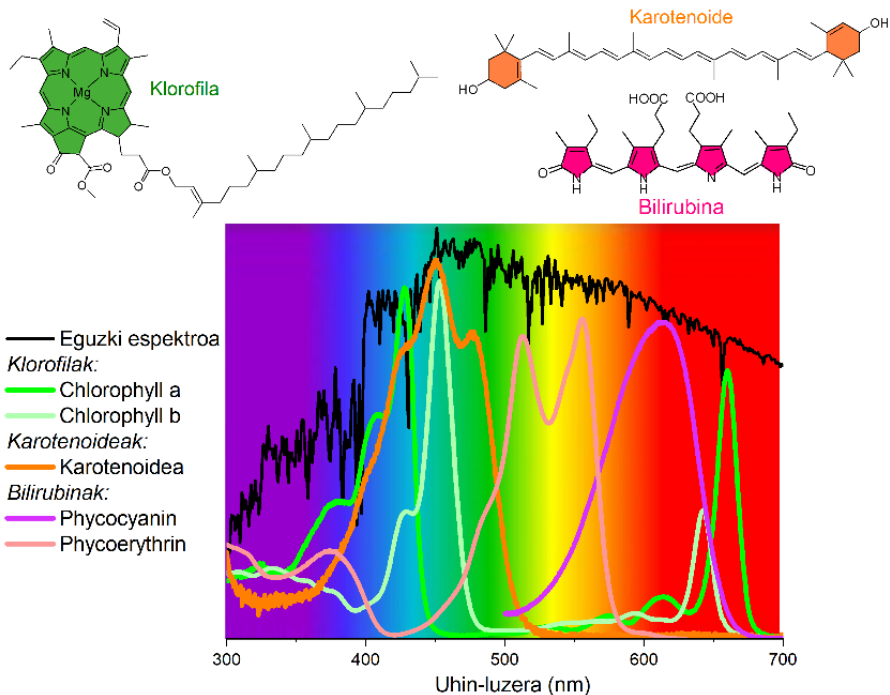
ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

## 1. SARRERA

Naturak eskaintzen dituen koloreez blai dago mundua. Gizakiok koloreak erabiltzen ditugu estetikan, ingurunearekin komunikatzeko, gure sentimenduak azalertzeko, bai eta erabilera praktiko askotarako ere. Landareek kolore-aniztasun izugarria erakusten dute, eta ingurunearekin elkarreaginean aritzeko erabiltzen dituzte (adibidez, intsektuak erakartzeko) edota eguzki-argia xurgatzeko, zeinen ondorioz fotosintesia egin dezaketen [1]. Izan ere, hostoek kolore ezberdinak dituzte, eta kolore horien iturria haien barnean dauden molekula bereziak dira (hala nola klorofilak, bilirubinak, karotenoideak edo xantofilak, 1. irudia). Eguzki-argiaren xurgapenak energia-trukeak ahalbidetzen ditu, argia erreazio-gunera irits dadin; puntu horretan, eguzki-argia energia kimiko bilakatzen da (karbohidrato eran). Antena-sistema natural horietan, lehen aipatutako molekulek eguzki-argiarekiko elkarrekintza pairatzen dute, eta hortaz, gune fotoaktiboa izan behar dute; alegia, kromoforo deritzona (1. irudia). Kromoforoak espektro-eremu jakin batean argia xurgatzen du, eta xurgatzen ez den gainontzeko argia behatzen den kolorearen arrazoia da.



**1. irudia.** Fotosintesian parte hartzen duten hainbat koloratzaile naturalen xurgapen-bandak eguzki espektroaren eremu ikusgai. Banda bakoitzaren oinarriko kromoforo-familien egiturak ere irudikatzen dira.

Betidanik naturan aurki ditzakegun koloreen aniztasunak liluratu gaitu. Izan ere, gizakiok argiak eragindako prozesuetatik inspirazioa jaso dugu koloredun konposatu berriak aurkitzeko, batez ere fotosintesiaren prozesua imitatzeko [2-4]. Izan ere, antzinako zibilizazioetan baliabide naturalak (lurra eta ikatza pigmentu bezala) erabiltzen zituzten koloreztatzeko. Hortik aurrera, hainbestekoa izan zen aurrerakuntza, non gaur egun kimikariak gai diren kromoforo organiko sintetiko berriak diseinatzeko, edo eskuragarri daudenak eraldatzeko nahi den kolorea lortzeko [5]. Koloratzaile horien artean fluoreszentzia-propietatea azaltzen dutenek arreta berezia jaso dute. Izan ere, seinale-mota horren sentikortasun paregabea dela eta (molekula bakarra detektatzeko ahalmena), hainbat arlo teknologikotan aplikatzeko aukera eskaintzen du. Adibidez, koloratzaile organikoak gailu elektronikoetan (diodo igorleak, OLED) eta fotovoltaiakoetan sarritan erabiltzen dira energia eraldatzeko, hau da, elektrizitatea argi bilakatzeko eta alderantziz, hurrenez hurren [6], fotosintesian gertatzen den antzera. Hala ere, koloratzaileen erabilera-esparru arrakastatsua eta ohikoena bioteknologia da. Esate baterako, bibliografian eta etxe komertzialetan aurki daitezkeen koloratzaile organikoetan oinarritutako sentore edo markatzaile fluoreszenteen kopurua, biomolekulak agerian jartzeko edota prozesu biokimikoak jarraitu ahal izateko, izugarria da [7, 8].

Nolanahi ere, koloratzaile organikoen potentzial osoaz baliatzeko, propietate fotofisikoak aplikazio teknologikoen eskakizun berezietara moldatu behar dira. Horretarako, kimikariek gainditu beharreko hainbat erronka dituzte oraindik. Orokorrean, koloratzaile organikoek honako muga hauek izaten dituzte:

- Argia oso modu eraginkorrean xurgatu arren, espektro-leiho oso estuan gertatzen da, eta gainontzeko argia galdu egiten da. Beraz, gune fotoaktiboa mugatua da, eta eguzki-argia, adibidez, ez da haren osotasunean ustiatzen.
- Igorpen- eta xurgapen-bandak nahiko hurbil daude koloratzaile gehienetan, eta, ondorioz, detekzio- eta kitzikapen-uhinen luzerak interferentziak sor ditzakete. Detekzioa sentikorra goa izateko, elkarrengandik urrunago egotea komeni da.
- Molekula-egitura organikoak direnez, ez dute fotoegonkortasun handirik izaten; ondorioz, kitzikapen-erradiazio luze eta ahaltsuaren eraginez, koloratzailea hondatu egiten da.

Arazo horiek guztiak molekula-egitura simple batekin gainditzea oso zaila da. Hala ere, konponbidea naturan aurkitu daiteke. Fotosintesian eguzki-argiaren xurgapena zabala eta eraginkorra da landareetan dauden antena-sistema naturalak direla eta (1. irudia). Sistema konplexu horien eredutik abiatuta, kromoforo ezberdinak kobalentei elkartu daitezke eta egitura multikromoforiko bat sortu [9]. Antena-sistema artifizial horiek al-

ternatiba aproposa dira koloratzaile indibidualen mugak gaintzeko, eta ondorioz sistema fotoaktiboen belaunaldi berri bat diseinatzeko. Multikromoforo horietan energia-trukea (ET) da prozesu gakoa [10, 11]. Prozesu horretan, sistemako energia-emaile nagusia izango den entitate kromoforikoak kitzikapen-argia hartu eta energia-hartzaile bati transferituko dio, azken horren igorpena behatzeko. ETa bide ezberdinen bidez gerta daiteke, baina mekanismo nagusiak espazioan edo loturetan zeharrekoak dira [12]. Lehenengo kasuan, ETa gertatzeko ezinbestekoa da espektro-gainezarpena; alegia, emailearen igorpen-espektroak eta hartzailearen xurgapen-espektroak bat egin behar dute tarte batean. Horrela, behar den dipolo-dipolo akoplamendua (Förster mekanismoa) ahalbidetzen da [13]. Bigarren kasuan, loturetan zeharreko ETan, elektroien trukea sorrarazteko orbitalen gainjartzea beharrezkoa da (Dexter mekanismoa) [14, 15]. Bi kasuetan, emailearen eta hartzailearen arteko distantzia funtsezko faktorea da ETaren eraginkortasunerako. Multikromoforoetan, distantzia hori motza da entitate kromoforikoak lotura kobalenteen bidez lotuta daudelako. Ondorioz, molekulen arteko ETa intramolekularra da eta, gainera, oso eraginkorra (% 100 inguru). Hala ere, kontuan hartu beharreko hainbat faktore daude energia-trukea pairatzen duten multikromoforo horiek antena-portaera egokia izan dezaten:

- Aukeratutako kromoforoen xurgapen espektroek osagarriak izan behar dute multikromoforoaren xurgapen zabala ahalbidetzeko ultramore, ikusgai eta infragorri hurbilean zehar, hau da, eguzki-espektroa kokatzen den eremuetan.
- Emailearen igorpenak eta hartzailearen xurgapenak gainjarrita egon behar dute ETa espazioan zehar gerta dadin.
- Kromoforoen arteko loturak aproposa izan behar du bakoitzaren izaera elektronikoa mantentzeko behin multikromoforoa osatu ostean; hori ere garrantzitsua da ETaren mekanismoaren aldetik. ETa loturetan zehar gertatzeko, emaileak eta hartzaileak zuzenean lotuta egon behar dute, edo konjugatutako bereizle baten bidez.

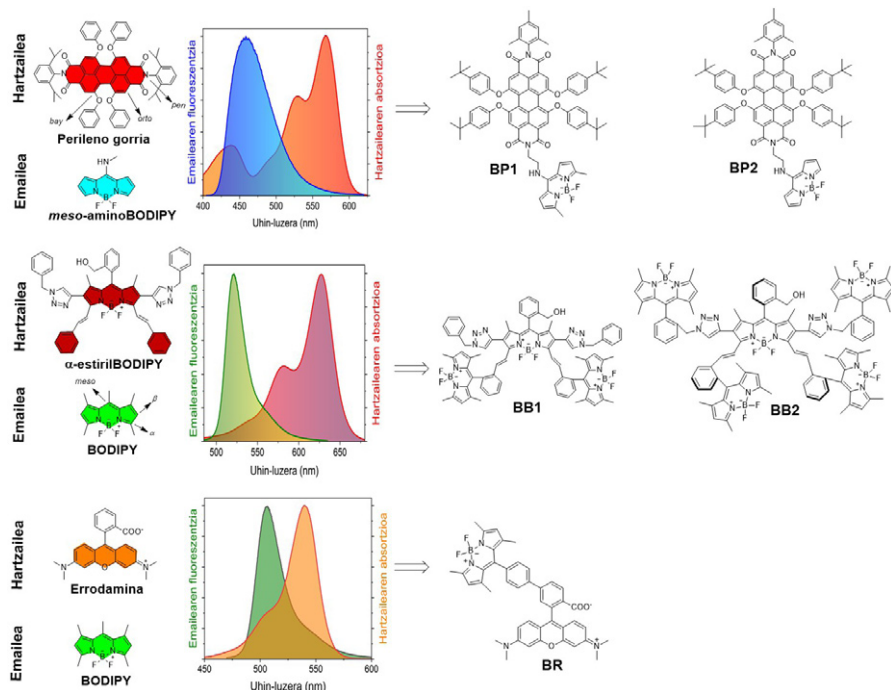
Baldintza horiek guztiak betez gero, multikromoforoaren xurgapen oso zabala eta eraginkorra lor daiteke, eta, energia-trukeari esker, kitzikapen-energia emailetik hartzailera garraia daiteke, ia galerarik gabe, eta hartzailearen igorpena lortu. Hortaz, antena horietan detekzio- eta kitzikapen-eremuak oso urrun daude bata bestetik; hala, murriztu egiten dira interferentziak eta handitu fotoegonkortasuna, kromoforo igorlea ez delako zertan zuzenki kitzikatu behar, emailetik etor baitakioke energia. Antena-sistema artifizialek erabilera anitz aurkeztu ditzakete; hala nola, erdie-roaleak aktibatuzko zelula fotovoltaikoetan, OLEDak garatzeko edota laserretan aplikatzeko [16-18]. Gainera, sistema multikromoforiko horiek moldakortasun handia azaltzen dute, haien diseinu eta sintesirako kromoforo-mota eta lotura-kokapen desberdinak aukeratu ahal direlako.

Hori guztia agerian uzteko, argitalpen honetan etorkizun handiko koloratzaile fotoaktiboen adibide batzuk aurkezten dira. Multikromoforoak eratzeko aukeratu diren koloratzaileak errodamina, perileno gorria eta boro-dipirrometenoa (BODIPY) izan dira. Hiru koloratzaileak egonkorak dira, eta xurgapen- eta igorpen-banda sendoak dituzte eremu ikusgaien (2. irudia). Gainera, BODIPYaren xurgapen- eta igorpen-eremuak borondatez alda daitezke ordezkatzaile desberdinak txertatuz kromoforoaren egitura molekularrean [19]. Orokorrean, BODIPY sinpleek kolore berdea dute ingurumen-argipean, eta horia irradiatzen direnean, baina erraz molda daitezke propietate fotosikikoak bakoitzaren nahierara. Adibidez, amino taldeak *meso* posizioan txertatuz gero, kolorea urdinera biratzen da eta estiriloak a-posizioetan erantsiz gero, aldiz, alde gorrira lerrokatzen dira espektrobandak (2. irudia) [20]. Kolore-modulazio hori, bai eta ETa sortzeko posibleak diren gainjartze-espektralak kontuan hartuta, energia-emaile bezala *meso*-aminoBODIPYa eta jatorrizko BODIPYa (berdea) aukeratu dira. Bikotekide energia-hartzaile bezala, aldiz, perileno gorria, a-estirilBODIPYa eta errodamina, hurrenez hurren. Modu horretan, eremu urdin-laranja-gorria (**BP** izenekoak) eta berde-gorri-infragorri hurbila (**BB** izenekoak) estaltzen duten antenak lortu dira (2. irudia). Antenak alde gorriraino hedatu nahi izan dira, erradiazio-iturri sendo eta egonkorak ikusgaiaren alde gorrion eta batez ere infragorri hurbilean oso interesgarriak direlako bioteknologia eta telekomunikazio arloetan [21-23]. Izan ere, argi mota horrek interferentzia gutxiago eragiten ditu ingurunearekin, eta ondorioz, argiak distantzia luzeagoak bidaia ditzake. Ezaugarri hori onuragarria da bioirudigintza-esparruan; izan ere, zunda fluoreszenteak modu selektiboan kitzikatu eta sentikortasunez detektatzea ahalbidetzen du, bai eta zuntza optikoen garapenera ziurtatu ere. Ildo fotoniko horretatik jarraituz, beraz, igorpen gorria edo infragorri hurbilaren zona barruan igortzen duen multikromoforoaren laser-portaera (**BB2**) aztertuko da.

Aldiz, errodamina eta BODIPYaren artean osaturiko sistema (**BR**, 2. irudia) ez da diseinatu laserretarako. Kasu horretan, ETan oinarritutako sentikortasun handiko polaritate-sentsorea garatzea izan da helburua. Izan ere, errodaminak polaritatearen araberako oreka kimiko berezia erakusten du. Ingurune apolarretan, esaterako, karboxilato laktone eratorria eratu daiteke sistema p-konjugatua apurtuz [24]. Errodaminari BODIPYa erantsiz gero, ETaren prozesuaren probabilitatea ingurune polaritatearen arabera izango da, eta horri erraz eta eraginkortasunez jarraitu ahal izango zaio koloreari erreparatuz (begi-bistaz zein ultramore-lanpararen azpian).

Beraz, lan honen helburua koloratzaile multikromoforiko horien portaera aztertzea izan da antena-sistema artifizial gisa baliagarriak diren egiaztatzeko. Bide batez, kontuan hartu behar diren egitura-faktoreak ere (emaile, hartzaile, lotzaile mota eta luzera, entitate kopurua eta ETaren mekanismoa) aipatuko dira, bai eta ETarekin lehiari dauden prozesu fotofisi-

koak ere (hala nola elektro-trukea, eT). Izan ere, sistemen jokabide foto-nikoa faktore horien mende dago, eta kontuan izan behar dira, adibidez, laserretarako edo sentsoreetarako.



**2. irudia.** Aztertutako koloratzaile multikromoforikoen molekula-egiturak (eskuinean) eta haien osagaiak diren energia-emaile eta -hartzaileak banaka (ezkerrean). Horrez gain, emaillearen igorpen-bandaren eta hartzailearen xurgapen-bandaren arteko gainjartze espektrala adierazten da.

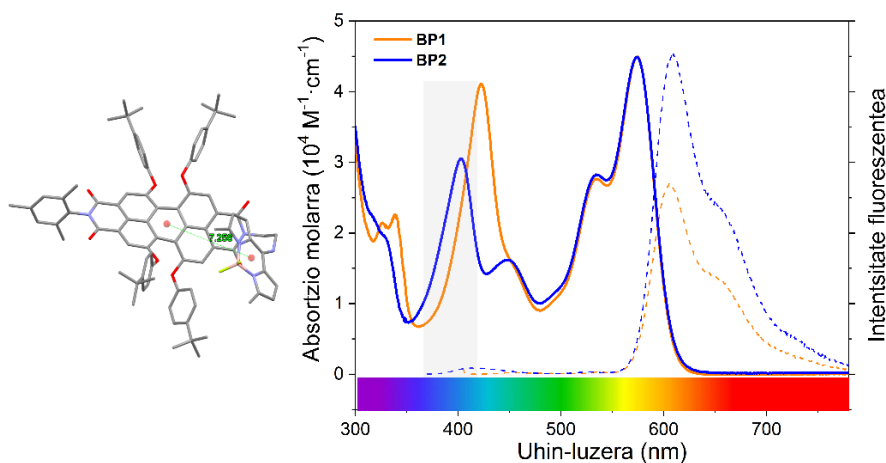
## 2. ANTENA FOTONIKOAK LASERRETARAKO

### 2.1. Antena urdin-laranja-gorria

2. irudian erakusten da aminoBODIPYak eta perileno gorriak bikote aproposa osatzen dutela ETa sustatzeko, beren gainezarpen espektrala dela eta. Hori oinarritzat hartuz, aminoBODIPYak eta perileno gorria elkartu dira azken horren muturreko *peri*-imida ordezkatzailereen posiziotik, kromoforo bakoitzaren nitrogeno atomoen arteko lotzailea etileno taldea izanik [24]. Modu horretan, kromoforoen arteko akoplamendu eszitonikoa edo interakzio erresonantea ezinezkoak dira, eta kromoforo bakoitzaren ezaugarri elektronikoak mantentzen dira haien arteko lotura kobalentea

izan arren. Are gehiago, ETa ez dago baimenduta etileno lotzailean zehar, ez baitu ahalbidetzen beharrezkoa den orbitalen arteko gainjarmena. Beraz, kromoforoen arteko ETa behatuko bada, espazioan gertatu behar du nahitaez. Bi espezie horiekin **BP** izeneko multikromoforo bi sintetizatu dira, eta bion arteko desberdintasun bakarra aminoBODIPY emailearen a-posizioetako metilazioa da.

Bi multikromoforo horiek bi xurgapen-banda nagusi dituzte. Lehenengo, espektro ikusgaiaren eremu urdinean, aminoBODIPYaren ondorioz; hain justu 400 nm-an ageri da metilatu gabeko BODIPYa daukan egituran, **BP2**an, eta BODIPY metilatuaren kasuan, **BP1**ean, aldiz, uhin-luzera altuagoetan ageri da, 425 nm-an, eta oso sendoa da metilazioaren ondorioz. Bigarrena, aldiz, eremu laranja, 575 nm-an perilenoaren presentzia dela eta (3. irudia). Beraz, kromoforoen arteko lotura aproposa da, oinarrizko egitura bakoitzaren xurgapen-bandak mantentzen direlako, eta horren ondorioz xurgapen-eremua asko zabaltzea lortu delako multikromoforoan, banakako entitateen batura lortzen baita.



**3. irudia.** **BP1** eta **BP2**aren xurgapen- eta fluoreszentzia-espektroak (kitzikapena, emailearen eremuan, betegarri grisarekin nabarmenduta) disoluzio diluituetan (etil azetatotan, 2  $\mu\text{M}$ ). Simulazio kuantikoen bidez oinarrizko egoeran kalkulutako kromoforoen arteko distantzia ere (7.2 Å) adierazten da ezkerrean.

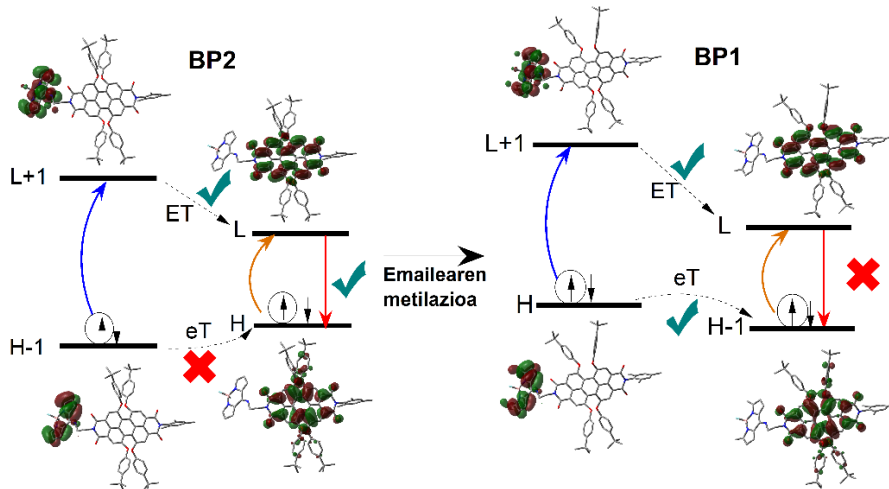
Fluoreszentzia-espektroei dagokienez, banda bakarra hautematen da ikusgaiaren eremu gorrian, berdin kitzikapena aminoBODIPYaren xurgapen-eremuan edo perilenoa zuzenean kitzikatuz gertatzen bada ere (3. irudia). Horrela, energia-emailea den espeziea, aminoBODIPY, kitzikatuz gero, hari dagokion igorpen-banda oso ahula da (420-450 nm inguruan), eta perilenoarena nabarmenki nagusitzen da 610 nm-an. Gertaera horrek argi

eta garbi adierazten du sistema molekularraren barnean ETa eraginkorra dela (% 100 inguru); alegia, ia guztiz desagertzen da aminoBODIPYaren igorpena, eta perilenoarena indartu egiten da, azken hori zeharka kitzikatura ere. Aipatzekoa da ETaren eraginkortasun hori koloratzailearen kontzentrazio oso baxua ( $\mu\text{M}$  eskalan) erabili arren lortzen dela. Izan ere, banakako entitateetan (loturarik gabeko sistemetan) antzeko ET-etekinak lortzeko, emaile eta hartzailearen kontzentrazioak nabarmen handitu behar dira (mM inguru, 1000 aldiz gehiago) edo bi espezieak matrize solido batean konfinatu behar dira (fotosintesian gertatzen den bezala) haien arteko distantzia murrizteko. Beraz, kasu honetan, bi oinarritzko egituren arteko lotura kobalenteak distantzia asko murrizten du ( $7.2 \text{ \AA}$ , 3. irudia) eta, nahiz eta koloratzaileen kontzentrazioa baxua izan, ETaren etekina handitu egiten da.

Nahiz eta bi konposatuek antena-izaera antzekoa izan, fluoreszentsia-ahalmen desberdina dute (3. irudia). **BP2**ak ahalmen fluoreszente indartsua du (% 90 inguruko etekinarekin, perileno gorri askearen parekoa), baina emailearen metilazioak (**BP1**) eraginkortasun hori ia erdira jaisten du (% 50). Horrek adierazten du ETaz gain perilenoaren igorpena murrizten duen prozesu gehigarri bat gertatzen dela. Simulazio mekanokuantikoez erakusten dutenez, kromoforoen LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) orbitalek ETa gertatzea ahalbidetzen dute bi kasuetan (4. irudia). Hain zuzen ere, **BP1** eta **BP2**an LUMO+1 orbitala aminoBODIPY emailean kokatzen da selektiboki, eta aldiz LUMO orbitala perileno hartzailean (4. irudia). Beraz, emailea kitzikatzean ETaren prozesua energetikoki baimenduta dago (LUMO+1  $\rightarrow$  LUMO). HOMOei (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dagokienez, aldiz, euren dentsitate elektronikoaren distribuzioa eta kokapen energetikoa nabarmen aldatzen da aminoBODIPYa metilatzen denean (4. irudia). Metilorik gabe (**BP2**), HOMO perileno hartzailean agertzen da, eta HOMO-1, berriz, aminoBODIPY emailean. Hau da, espero zen orbitalen antolaketa, non aminoBODIPYaren orbital molekularrek ez baitute inolako eraginik perilenoaren orbitaletan eta azken horren emisioa ez baitago oztopatuta, eta fluoreszentsia-seinale ahaltsua erakusten dute (LUMO  $\rightarrow$  HOMO). Metiloak eranstea (**BP1**), ordea, beteta dauden orbitalen antolaketa kontrakoa da. Hau da, orain HOMO aminoBODIPY emailean agertzen da, eta HOMO-1 perileno hartzailean. Beste era batean esanda, a-metilazioak aminoBODIPYaren orbitalen energia igotzen du, eta perilenoen orbitalen energia-mailen artean kokatzen da. Egoera energetiko horretan, eta perilenoa kitzikatu ostean, zuzenki (HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO) edo ETa dela medio, aminoBODIPYak elektroikoki eman diezaioke erdi beteta geratzen den perilenoaren orbitalari (termodinamikoki bideragarria den HOMO  $\rightarrow$  HOMO-1). Kitzikapenak eragindako elektroikoki-transferentzia horrek (eT) fluoreszentsia bidezko desaktibazioa (LUMO  $\rightarrow$  HOMO-1) oztopatzen du, eta igorpen-etekina nabarmenki jaisten du **BP1**ean. Beraz, aminoBODIPYak energia-emaile zein elektroikoki



emaile bezala joka dezake, eta azken ahalmen hori metilo ordezkatzailen bidez kontrola daiteke. Laburbilduz, antena fluoreszenteak garatzeko, energia-emaile gisa jokatuko duen espezieak izaera elektro-emailea ez edukitzea nahiago da, fluoreszentzia desaktibatzen dituzten eT prozesuak ekiditeko.

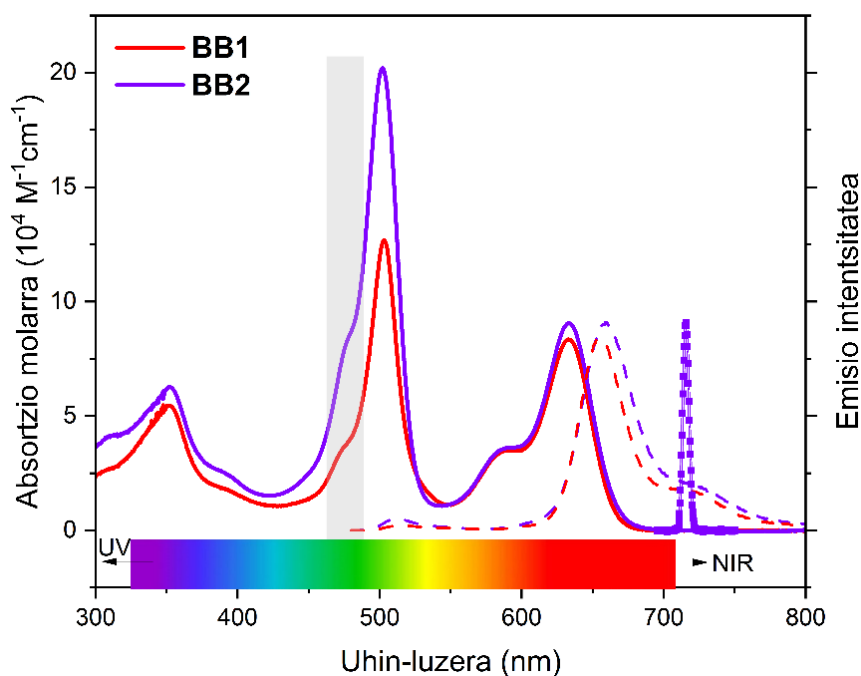


**4. irudia.** Kimika konputazionalaren bidez kalkulaturako trantsizio elektronikoen parte hartzen duten orbital molekularren banaketa energetikoa aminoBODIPY eta perileno gorri osaturiko multikromoforetan. H letrak beteta dagoen energia altueneko orbitala (HOMO) adierazten du, eta L letrak, aldiz, hutsik dagoen energia baxueneko orbitala (LUMO).

## 2.2. Antena berde-gorri-infragorri hurbila

Aurreko antenaren jokabide fotonikoa egokia dela egiaztatu da. Horretan oinarrituz, antena berriak garatzeko asmoz, interesgarria litzateke xurgapena eta igorpena uhin-luzera altuagoetara lerrokatzea. Izan ere, leiho biologikoa eta «telekom» leihoa 650 nm-tik gora hasten dira, hau da, infragorri hurbilean. Hori lortzeko, p-hedatutako egitura duten BODIPYak aukeratu dira energia-hartzaile eta -igorle bezala (2. irudia, **BB** sistemak) [18]. Multikromoforoan jatorrizko BODIPYak aukeratu da energia-emaile bezala, eta horrelako egitura berdinak erantsi zaizkio a-estirilBOIPYari (energia-hartzailea) beheko bi fenilo taldeetan (**BB1** emaile/hartzaile erlazioa = 2/1). Gainera, emailearen kopuruaren eragina aztertzeko, beste sistema bat ere prestatu da emaile-molekula gehiago gehituz a-estirilBOIPYaren muturretako beste bi feniloetan (**BB2**, emaile/hartzaile erlazioa = 4/1).

Sistema berri horiek 5. irudian ikus daitezkeen hiru xurgapen-banda dituzte ultramore-ikusgai eremuan. Alde gorrian (635 nm-an) a-estirilBODIPYari dagokiona, bere sistema p-konjugatua hedatua dela eta. Egituraren parten diren bi BODIPY unitateak, aldiz, 500 nm-an agertzen den banda berdearen arduradunak dira. Banda hori indartsuena da bi kromoforoen eragina gehigarria delako. Esaterako, **BB2**an molekula horien kopurua bikoiztean, bandaren intentsitatea ia bikoiztu egiten da. Ultramorean ageri den azken banda (350 nm) a-estirilBODIPYari egozten zaio berriro ere, eta estirilo eta pirrol kromoforikoen arteko elkarrekintzaren ondorioz agertzen da. Beraz, kasu horretan xurgapena aztertutako aurreko multikromoforoetan (2.1 atala) baino pankromatikoagoa da; hots, argi-espektoaren kolore gehiagorekiko sentikorragoa da eta eremu espektral zabalagoan hedatzen da.



**5. irudia.** **BB1** eta **BB2**aren xurgapen- eta fluoreszentzia-espektoak (normalizatuak, kitzikapena emalearen eremuan, ikusi betegarri grisarekin nabarmendutako eremua) disoluzio diluituetan (dietyl eterrean, 2  $\mu M$ ). Azken multikromoforoaren laser-espektoa ere (zirkuludun lerroa) irudikatu da.

Espero bezala, molekula barneko energia-trukea eraginkorra da. Hau da, eremu berdean kitzikatuta ere, bi BODIPY egituren igorpen-bandak oso ahulak dira (510 nm inguruan) eta ETari esker, estirilBODIPYaren igor-

pena (655 nm-an) nabarmen nagusitzen da eremu gorrian, bai eta infragorri hurbilaren mugan ere. Aipatu behar da kasu horretan ETaren prozesua ez dela soilik espazioan zehar gertatuko eta 2.1 atalean azaldutakoaren antzera gertatzen dela. Horietan, espezie emailea eta hartzailea lotzeko aukeraturako estekatzailea konjugatua denez (kromoforoaren a posizioan), posible da ETaren egitura orokorraren loturretan zehar ere gertatzea. Dena dela, lotura kobalenteen bidez kromoforoak distantzia laburretara daudenez, espazioan zeharreko ETa oso eraginkorra izatea bermatzen da, nahiz eta loturan zeharreko ETaren prozesurik ez gertatu (azken hori oso eraginkorra eta azkarra da beti). Etekin fluoreszentea % 55ekoa da **BB1**erako eta % 70eraino igotzen da **BB2**an emaile kopurua bikoiztean.

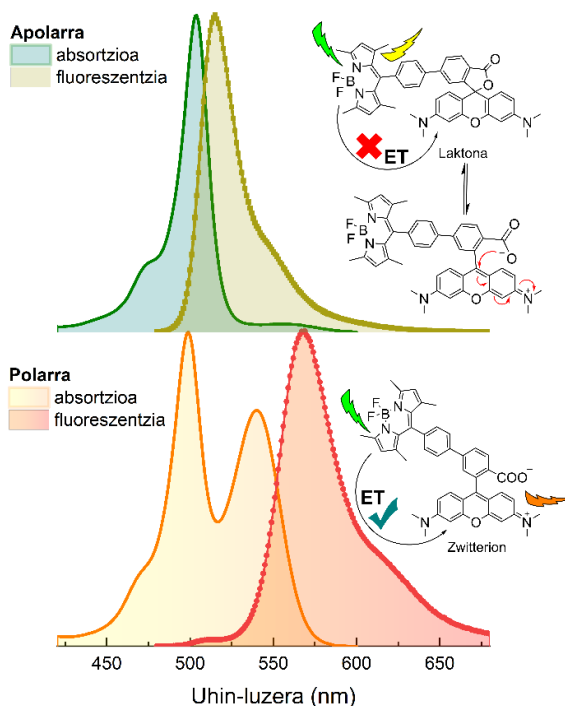
Horrez gain, **BB2**aren laser-ezaugarriak ere aztertu ziren, kontuan harturik Nd:YAG ponpaketa laserraren hirugarren harmonikoaren uhin-luzeraren (355 nm) xurgapen-ahalmen altua eta gorri-infragorri aldean fluoreszentsia-ahalmen handia erakusten duela. Fotofisikatik auresan zitekeen bezala, sistema horrekin laser-seinale oso ahaltsua (% 65eko eraginkortasuna) lortzen da 710 nm-an (5. irudia). Eremu horretan erabili ohi diren laser-koloratzaile komertzialen etekinekin (hala nola oxazina edo zianinak) alderatuz gero, nabarmen gaintitzen ditu eraginkortasun-balioak. Hala ere, hobekuntza azpimarragarriena fotoegonkortasuna aztertzean behatzen da. Izan ere, **BB2**ak ia 1000 GJ/mol jasaten ditu bere laser-seinalearen % 10 soilik galdu baino lehen. Emaiza horren garrantzia agerian jartzeko, aipatzekoa da hartzaile askearen, estirilBODIPYaren, fotoegonkortasunarekiko hobekuntza, 20 aldiz handiagoa baita. Beraz, ETaren prozesuetan oinarritutako laser multikromoforikoak konposatu ezin hobeak dira eremu gorri eta infragorriko laser eraginkor eta egonkorak lortzeko, non muga ohikoenetarikoa bat fotoegonkortasuna izaten den, hain zuzen.

### 3. POLARITATE-SENTSORE FLUORESZENTEA

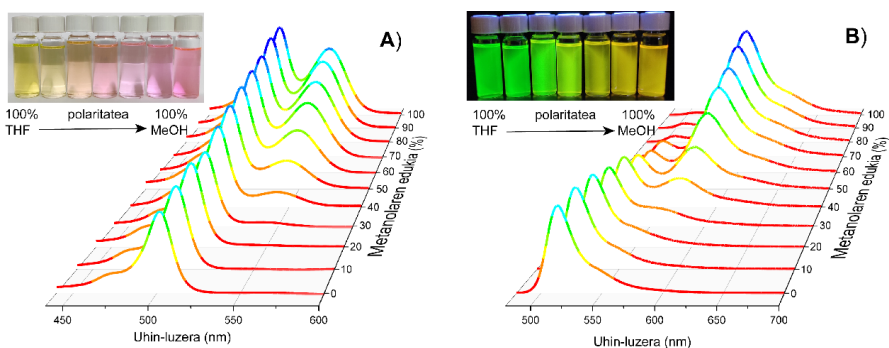
Orain arte aztertutako sistema multikromoforoetan helburua xurgapen-eremua ahalik eta zabalena lortzea izan da, eta igorpena infragorri hurbilaren aldetik ahalik eta gertuen agertzea ET-prozesuak bultzatuta; hau da, antena efektua eraginkorra izatea. Hala ere, ETaren probabilitatearen etekina edo agerpena ingurumeneko propietateen mendekoa bada, polaritate-sentsoreak diseina daitezke, hala nola **BR** sisteman ikus daitekeen egitura (2. irudia) [25]. Izan ere, haren ezaugarri fotofisikoak nabarmen aldatzen dira ingurunearen polaritatearen arabera (6. irudia). Disolbatzaile polarretan (alkoholak esaterako) espero den jarrera behatzen da, orain arte beste sistemetan azaldu denaren antzekoa. Hau da, bi xurgapen banda nagusi lortzen dira ikusgai (BODIPYarena 500 nm-tan eta errodaminarena 540 nm-tan), eta bata zein bestea kitzikatuz hartzailearen igorpen banda bakarra lortzen da, errodaminarena 570 nm-tan, ET intramolekularraren

eraginkortasunari esker. Ingurune apolarretan edo ez hain polarretan, aldiz, errodaminaren espekro-bandak guztiz desagertzen dira (6. irudia), eta soilik BODIPYarenak erregistratzen dira (500 eta 515 nm-tan xurgapen eta fluoreszentzia bandak, hurrenez hurren). Hau da, ingurune apolarretan errodamina ez da egonkorra eta espezie hartzailea desagertzean, ET ere galdu egiten da. Beraz, BODIPYaren fluoreszentzia ez da desaktibatzen ET bidez, eta bere bandak berreskuratzen dira. Fenomeno hori azaltzeko, errodaminaren eratorriak ingurunearen polaritatearen arabera aztertu behar dira (6. irudia). Disolbatzaile polar-protikoetan, karboxilato anioia egonkortzen da eta eratorri zwitterionikoa nagusitzen da. Egoera horretan, errodaminaren xanteno motako nukleo kromoforikoa mantentzen da; ondorioz, banda espektralak mantentzen direnez, ETa bideragarria da. Ingurune apolarra-goetan, aldiz, karboxilato anioia gai da xantenoaren erdiko karbonoari erasotzeko, eta dagokion laktona-zikloa sortzen du. Laktona horretan, errodaminaren sistema p-konjugatua mozten da, eta xantenoaren espekro-banda esanguratsuak galtzen dira. Hau da, laktona sortzean, sisteman aurkitu daitekeen kromoforo bakarra BODIPYa da, eta ondorioz ezin da ETrik gertatu. Fluoreszeinak ere —fluoroforo ezagunenetarikoa eta erabilienetarikoa koloratzaileen kimikan— antzeko oreka erakusten du. Disoluzioaren pHa doitu behar da eraso nukleozalearen bidez sorturiko laktona ekidin eta igorpen distiratsua mantentzeko [26].

Beraz, ETaren probabilitatea ingurunearen polaritatearen arabera modula daiteke, eta hala, aldaketa nabarmenak eragiten ditu disoluzioen kolorean. Horregatik, **BR** bezalako sistemak aproposak dira polaritate-sensore gisa erabiltzeko. Propietate hori agerian jartzeko, polaritate desberdineko nahasteak prestatu ziren, tetrahidrofurano (THF) eta metanol (MeOH) edukia gradualki aldatuz (7. irudia). Disoluzioaren kolorea begi bistaz berde-horixkatik arrosara aldatzen da polaritatea handitzean, hau da, metanolaren edukiarekin. Izan ere, inguruko polaritatea handitzean, BODIPYaren bandaz gain (500 nm-an) errodaminaren banda ere gailentzen da (540 nm-an). **Era berean, igorpenaren kolorea berdetik horira aldatzen da metanolaren edukia handitzean.** Izan ere, BODIPYaren 515 nm-ko banda desagertzen doa eta errodaminaren banda (570 nm-tan) gailentzen da. Esan bezala, ingurune polarretan, errodaminaren eratorri zwitterionikoa egonkortu egiten da, eta horrek energia-hartzaile bikotekide egokia osatzen du BODIPYarekin batera. Ondorioz, ingurunearen polaritatearen jarraipena begi bistaz egin daiteke (kolore-aldaketari esker) edota metodo zehatzagoak erabilita, espektroskopiaren bidez. Xurgapen-espektroskopia erabiliz, 540 nm-an gertatzen den absorbantziaren igoera detekzio-kanal bat bezala erabil daiteke. Fluoreszentzia-teknikaren bidez, aldiz, bi detekzio-kanal daude: igorpen-seinalearen jaitsiera 515 nm-an eta igoera 570 nm-an. Beraz, fluoreszentsiak detekzio- eta jarraipen-bide sentikorragoa eskaintzen du (7. irudia).



**6. irudia.** BRaren (2  $\mu\text{M}$ ) xurgapen- eta fluoreszentzia-espektoak (emailea kitzikatuz) disolbatzaile polarrean (metanola, behean) eta apolarrean (ziklohexanoa, goian). Errodaminaren polaritatearen arabeko eratorriak ere irudikatu dira.



**7. irudia.** BR sistemaren xurgapen (A) eta fluoreszentzia (B) espektoak THF-MeOH nahaste ezberdinetan, ingurunearen polaritatearen arabera ordenatuta (polaritatea handituz doa MeOH-aren edukiarekin). Dagozkion disoluzio adierazgarrienen koloreak ere (inguru-argipean (A) eta ultramore-lanparen azpian (B)) erakusten dira.

#### **4. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNERAKO IKUSPEGIA**

Lan honetan, koloratzaile organikoetan oinarritutako multikromoforoak aurkeztu dira antena naturaletan inspiratutako sistema fotoaktibo aurreratuak garatzeko. Kromoforo desberdinak kobalenteki elkartzean, haien arteko distantziak murrizten dira eta molekula barneko energia-truke eraginkorra sustatzen da. Prozesu hori gakoa da, xurgapen eremu zabalak ahalbidetzen baititu, bai eta argiaren energiaren garraioa eta fotoegonkortasun handiagoa eskuratzea ere; hirurak ezinbestekoak dira gailu optiko eta fotovoltaiakoak lortzeko. Adibide bezala, koloratzaile multikromoforiko baten bideragarritasuna frogatu da ingurune fotoaktibo bezala laserretan erabiltzeko, eta azpimarratzekoa da eremu gorrian eta infragorri hurbilean aurkezten duen jokabide fotonikoa. Aldiz, energia-trukearen probabilitatea modulatu, sentsoreak gara daitezke, non aztergai den propietateari (polaritatea, kasu honetan) jarrai dakioken kolorearen zein xurgapen eta fluoreszentzia bidez.

Hala ere, multikromoforoak diseinatzeko orduan, hainbat faktore kontuan hartu behar dira, eta batez ere energia-emaile eta -hartzaileetan jarri behar da arreta. Haien bandek ikusgaian zehar hedatuta egon behar dute xurgapen zabala lortu ahal izateko. Gainera, energia-trukeak bideragarria izan behar du, eta, azkenik, elektro-trukeen probabilitatea kontrolpean eduki behar da fluoreszentsian eragin ditzakeen efektu kaltegarriak ekiditeko. Beste alde batetik, sistema osatzen duten kromoforo unitateen kopurua handitzea estrategia aproposa izan liteke argiaren xurgapena hobetzeko.

Emaille eta hartzaile bikoteak konbinatzeaz gain, triadak ere erabil daitezke xurgapen pankromatikoa lortzeko eta ondoz ondoko energia-trukea uztartu azken hartzaileira iritsi arte. Adibidez, hemen erabilitako perileno gorriaren eta hiru BODIPY unitateen arteko konbinazioa aproposa izan daiteke urdin-berde-gorri-infragorria den antena lortzeko. Sistema hori oso egokia izan daiteke edozein energia duen eguzki-argia eraginkortasunez xurgatzeko, eta selektiboki eremu infragorriko argia lortzeko, eta, hala, azken horrek eguzki-zeluletako erdieroaleak edo bioteknologiako zunden fotoaktibazio eraginkorra ahalbidetzeko.

#### **ESKER ONAK**

Artikulu hau Eusko Jaurlaritzak emandako dirulaguntzari esker (IT1639-22 proiektua) gauzatu da. Era berean, Maria Jose Ortiz irakasleari (UCM, Madril), J. Cristobal López ikerkuntza-irakasleari (CSIC, Madril) eta Yi Xiao irakasleari (Dalian University, Txina) eskerrak ematen dizkiegu koloratzaile multikromoforoak sintetizatzeagatik.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] MIRKOVIC, T., OSTROUMOV, E.E., ANNA, J.M., VAN GRONDELLE, R., GOVINDJEE, SCHOLLES, G.D. 2017. «Ligth absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms». *Chem. Rev.* **117**, 249-293.
- [2] ALSTRUM-ACEVEDO, J.H., BRENNAMAN, M.K., MEYER, T.J. 2005. «Chemical approaches to artificial photosynthesis. 2». *Inorg. Chem.* **44**, 6802-6827.
- [3] BENNISTON, A.C., HARRIMAN, A. 2008 «Artificial photosynthesis». *MaterialsToday* **11**, 26-34
- [4] ZHANG, J.Z., REISNER, E. 2020. «Advancing photosystem II photoelectrochemistry for semi-artificial photosynthesis». *Nat. Rev. Chem.* **4**, 6-21.
- [5] KULYK, O., ROCARD, L., MAGGINI, L., BONIFAZI, D. 2020. «Synthetic strategies tailoring colours in multichromophoric organic nanostructures». *Chem. Soc. Rev.* **49**, 8400-8424.
- [6] EL-KHOULY, M.E., EL-MOHSNAWY, E., FUKUZUMI, S. 2017. «Solar energy conversion: from natural to artificial photosynthesis». *J. Photochem. Photobiol. C* **31**, 36-83.
- [7] LOVELL, J.F., LIU, T.W.B., CHEN, J., ZHENG, G. 2010. «Activatable photosensitizers for imaging and therapy». *Chem. Rev.* **110**, 2839-2857.
- [8] WU, D., SEDGWICK, A.C., GUNNLAUGSSON, T., AKKAYA, E.U., YOON, J., JAMES, T.D. 2017. «Fluorescent chemosensors: the past, present and futures». *Chem. Soc. Rev.* **46**, 7105-7123.
- [9] FAN, J., HU, M., ZHAN, P., PENG, X. 2013. «Energy transfer cassettes based on organic fluorophores: construction and applications in ratiometric sensing». *Chem. Soc. Rev.* **42**, 29-43.
- [10] ZIESSEL, R., HARRIMAN, A. 2011. «Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels». *Chem. Commun.* **47**, 611-631.
- [11] OH, I., LEE, H., KIM, T.W., KIM, C.W., JUN, S., KIM, C., CHOI, E.H., RHEE, Y.M., KIM, J., JANG, W.D., IHEE, H. 2020. «Enhancement of energy transfer efficiency with structural control of multichromophore lightharvesting assembly». *Adv. Sci.* 2001623.
- [12] SPEISER, S. 1996. «Photophysics and mechanisms of intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecular systems: solution and supersonic jet studies». *Chem. Rev.* **96**, 1953-1976.
- [13] OLAYA-CASTRO, A., SCHOLLES, G.D. 2011. «Energy transfer from Förster-Dexter theory to quantum coherent lightharvesting». *Int. Rev. Phys. Chem.* **30**, 49-77.
- [14] BENNISTON, A.C., HARRIMAN, A. 2008. «Controlling electron exchange in molecular assemblies». *Coord. Chem. Rev.* **252**, 2528-2539.
- [15] CURUTCHET, C., FEIST, F.A., VAN AVERBEKE, B., MENNUCI, B., JACOB, J., MÜLLEN, K., BASCHÉ, T., BELJONNE, D. 2010. «Superexchange-mediated electronic energy transfer in a model dyad». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7378-7385.

- [16] NEPOMNYASHCHII, A.B., BARD, A.J. 2012. «Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of BODIPY dyes». *Acc. Chem. Res.* **45**, 1844-1853.
- [17] BESSETTE, A., HANAN, G.S. 2014. «Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: insights into their applications in organic photovoltaic devices». *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3342-3405.
- [18] AVELLANAL-ZABALLA, E., VENTURA, J., GARTZIA-RIVERO, L., BAÑUELOS, J., GARCIA-MORENO, I., URIEL, C., GÓMEZ, A.M., LÓPEZ, J.C. 2019. «Towards efficient and photostable red-emitting photonic materials based on symmetric all-BODIPY-triads, pentads, and -hexads». *Chem. Eur. J.* **25**, 14959-14971.
- [19] BOENS, N., VERBELEN, B., ORTIZ, M.J., JIAO, L., DEHAEN, W. 2019. «Synthesis of BODIPY dyes through postfunctionalization of the boron dipyrromethene core». *Coord. Chem. Rev.* **399**, 213024.
- [20] BAÑUELOS, J. 2016. «BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever?». *Chem. Rec.* **16**, 335-348.
- [21] ZHU, S., TIAN, R., ANTARIS, A.L., CHEN, X., DAI, H. 2019. «Near-infrared-II molecular dyes for cancer imaging and surgeries». *Adv. Mater.* **31**, 1900321.
- [22] WANG, W., HE, X., DU, M., XIE, C., ZHOU, W., HUANG, W., FAN, Q. 2021. «Organic fluorophores for 1064 nm excited NIR-II fluorescence imaging». *Front. Chem.* **9**, 769655.
- [23] WU, J., SHI, Z., ZHU, L., LI, J., HAN, X., XU, M., HAO, S., FAN, Y., SHAO, T., BAI, H., PENG, B., HU, W., LIU, X., YAO, C., LI, L., HUANG, W. 2022. «The design and bioimaging applications of NIR fluorescent organic dyes with high brightness». *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2102514.
- [24] AVELLANAL-ZABALLA, E., DURÁN-SAMPEDRO, G., PRIETO-CASTAÑEDA, A., AGARRABEITIA, A.R., GARCÍA-MORENO, I., LÓPEZ-ARBELOA, I., BAÑUELOS, J., ORTIZ, M.J. 2017. «Rational molecular design enhancing the photonic performance of red-emitting perylene bisimide dyes». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 13210-13218.
- [25] GARTZIA-RIVERO, L., YU, H., BAÑUELOS, J., LÓPEZ-ARBELOA, I., COSTELA, A., GARCÍA-MORENO, I., XIAO, Y. 2013. «Photophysical and laser properties of cassettes based on a BODIPY and rhodamine pair». *Chem. Asian J.* **8**, 3133-3141.
- [26] SCHAFFER, F.P. 1990. *Dye lasers*. Springer-Verlag, Berlin.