

Argi polarizatu zirkularra igortzen duten molekula kiral adimendunak

(Smart quiral emitters of circularly polarized light)

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

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

LABURPENA: Modu zirkularrean polarizatuta dagoen argia xurgatzeko eta batez ere igortzeko gai diren molekula zein material kiralen garapena egungo gaia da kimikan eta materialen zientzietan. Izan ere, biomolekula ugari kiralak dira eta haien portaera nabarmen aldatzen da molekularren konfigurazioaren arabera. Hori dela eta, argi polarizatua enantiomeroak bereizteko gai da, eta aldiz argi ez-polarizatuak ez du ahalmen hori. Kimika organikoa- ren inguruan egindako aurrerapenak kromoforo enantiomeriko puruak lortzea ahalbidetzen dute, bai eta haien oinarriko egitura molekularren birmoldaketa ere, dituzten ezaugarri fotonikoak hobetzeko. Segur aski, BINOLa eta helizenoa dira dikroismo zirkularra eta zirkularki polarizatutako luminiszentzia duten molekula kiral organiko ezagunenak. Hala ere, hainbat erronka gainditu behar dira haien portaera optikoa hobetzeko. Adibidez, interesgarria izango litzateke lan egiteko zona espektrala ultramoretik ikusgaiko alde gorriara eramatea eta molekula horien ahalmen fluoreszentea handitzea luminiszentzia polarizatuaren distira suspertzeko. Helburu horiek lortzeko, aproposak izan daitezke BODIPY izeneko koloratzaileak, duten kimika eta egitura aldakorrari esker aldaketak egin daitezkeelako egitura molekularrean eskaera kiroptikoen arabera. Hain zuzen ere, lan honetan BODIPY kromoforoan oinarrituta garatutako bi estrategia aurkezten dira kiralitasun moldagarria lortzeko; helicoBODIPYak eta BINOL-O-BODIPYak. Hurrengo lerroetan eztabaidatu egiten dira diseinu molekularren motibazioa eta sistema optikoki aktibo gisa jarduteko dituen gaitasunak.

HITZ GAKOAK: kiralitasuna, polarizazio zirkularra, fluoreszentzia, koloratzaile organikoak.

ABSTRACT: *The design of molecules and materials able to absorb and mainly emit circularly polarized light is a sought after hot topic in chemistry and materials science. Indeed, many biomolecules are chiral and their performance can be opposite depending on their absolute configuration. In this regard, light endowed with this kind of polarization is able to resolve the involved enantiomers, whereas unpolarized light is not. Advances in organic chemistry have made it possible to access enantiomeric pure chromophores and tailor the modification of their molecular cores to enhance their photonic performance. BINOL and helicene are likely the best known among the organic chiral molecules enabling circular dichroism and circularly polarized luminescence. However, there are still some challenges that should be addressed to boost their optical performance. As a matter of fact, it would be desirable to shift their workable spectral region from the ultraviolet to the red edge of the visible and improve the fluorescence response to enhance the polarized luminescence brightness. In order to achieve these goals, dyes named BODIPY could be suitable candidates thanks to their versatile and rich chemistry which makes it possible to accomplish the required structural modifications. In this paper we introduce two approaches to induce tunable chirality in BODIPYs; helicoBODIPYs and BINOL-O-BODIPYs, and discuss their molecular design motivation as well as their viability as optically active systems.*

KEYWORDS: *chirality, circular polarization, fluorescence, organic dyes.*

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Jorge Bañuelos Prieto. 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: Oliden-Sánchez, Ainhoa; Casado, Natalia; Avellanal-Zaballa, Edurne; Sola-Llano, Rebeca; Gartzia-Rivero, Leire; Bañuelos Prieto, Jorge (2024). «Argi polarizatu zirkularra igortzen duten molekula kiral adimendunak». *Ekaia*, 45, 2024, 191-207. (https://doi.org/10.1387/ekaia.24861).

Jasotze-data: 2023, maiatzak 29; Onartze-data: 2023, uztailak 27.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2024 UPV/EHU



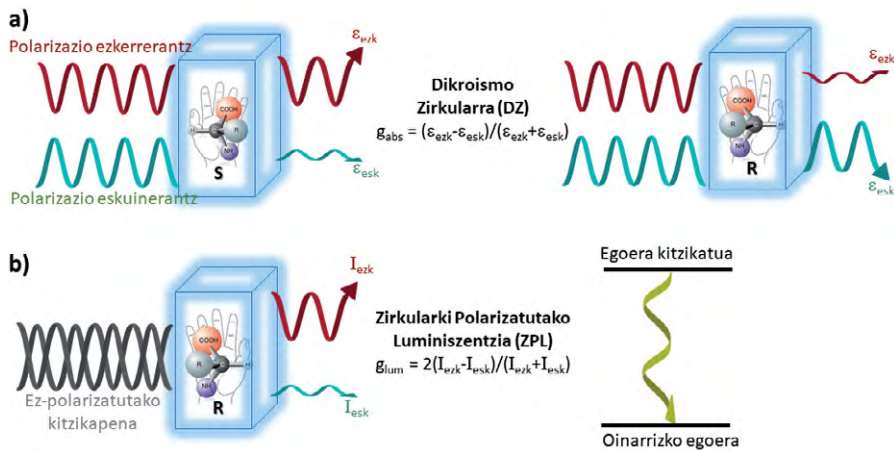
Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-PartekatuBerdin 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Kiraltasuna naturan ageri den fenomeno da eta oso zeregin garrantzitsua du pertsonen bizitzan zein unibertsoan [1-3]. Bizidunen organismoarako ezinbestekoak diren hainbat biomolekula, hala nola proteinak edo azido nukleikoak, kiralak dira, eta ezaugarri horrek hainbat prozesu fisiologikotan hartzen du parte. Are gehiago, sendagaiak bihurtzaileekin (bioezagutze-elementua) dituzten elkarrekintzak enantiomeroaren izaeraren menpe daude, eta kasu batzuetan molekula kiral baten bi enantiomeroek batak bestearen kontrako efektua sor dezakete organismoan. Adibidez, oso ezaguna da talidomida sendagaiaren kasua [4]. Gaur egun, minbizia-aren aurkako terapian ahotik hartzen den sendagaia da, baina 1960. urtean hasi zen erabiltzen haurdunaldian zehar botaka egiteko gogo arintzeko. Urte batzuk geroago, ordea, ohartu ziren horren erabilera feturako oso kaltegarria zela eta jaioberrien malformazioak eragin ahal zituela. Horren arrazoia zen talidomidaren nahaste errazemikoa erabiltzen zela tratamendurako: izan ere, talidomidaren enantiomero bakarrak zuen goragalea murrizteko gaitasuna, eta beste enantiomeroak, aldiz, malformazioak sortzen zituen beste bihurtzaile batekin elkartzean. Hori dela eta, gaur egun sendagai hori guztiz debekatuta dago haurdun dauden emakumeentzat. Bestetik, farmazia-industrian sintesi enantioselektibo eta asimetrikoak garatzeko ahalagin handia egiten da konposatu enantiomeriko puruak lortu ahal izateko [5-7].

Kiralak diren molekuletan, ezin dira gainezari egitura bera eta bere ispilu-irudia, eta enantiomeroak dira beren artean (1. irudia). Bi egitura ezberdin dira eta bi portaera ezberdin dituzte argi polarizatuaren aurrean. Hori dela eta, molekula kiralak aktiboak dira zirkularki polarizatutako argiaren aurrean [8]. Hots, eskuinerantz edo ezkererantz hedatzen diren izpiak bereizteko gai dira. Beraz, enantiomero bakoitzak zirkularki polarizatutako argia eskuinerantz edo ezkererantz xurga dezake nagusiki. Fenomeno horri dikroismo zirkularra (DZ) deritzaio eta haren disimetria-ahalmena kuantifikatzeko g_{abs} terminoa erabiltzen da (1a. irudia) [9]. Horretaz gain, molekula kiral batzuk, zirkularki polarizatutako argia xurgatzeaz gain, argia igortzeko gai dira, eta zirkularki polarizatuta dagoen argia norabide zehatz batean igortzen dute, eskuinerantz edo ezkererantz. Igorpen fenomeno horri zirkularki polarizatutako luminiszentzia (ZPL) deitzen zaio eta g_{lum} termino anisotropikoaren bidez kuantifikatzen da (1b. irudia) [9]. Bi ezaugarri horien artean, ZPL fenomenoak jaso du azkenaldian arreta handia. Definizioz, zirkularki polarizatutako argiak (uhinaren bektore elektriko ezkererantz edo eskuinerantz bihurtuneak eginez hedatzen da) bereizmen handiagoa du linealki polarizatuta dagoenak (bektore elektriko plano finko batean zehar hedatzen da) edo polarizatu gabe dagoenak baino. DZk oinarritzko egoerari buruzko informazioa ematen du; ZPL teknika, aldiz, sentikortasun handikoa da eta egoera kitzikatuari buruzko informa-

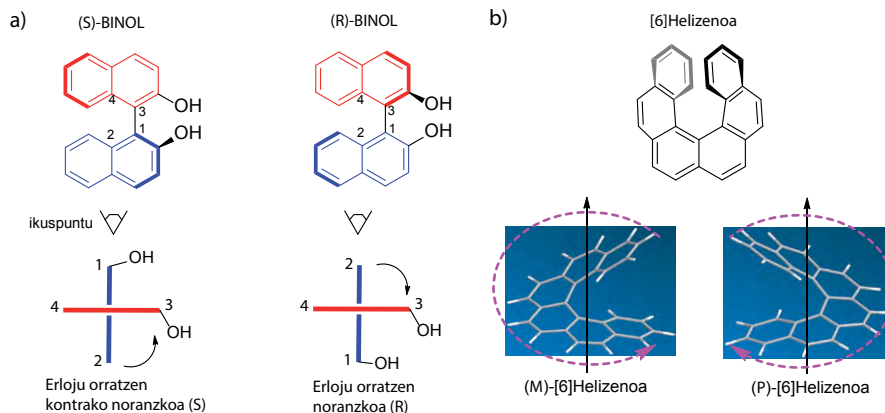
zioa eskuratzeko balio du; esaterako, konfigurazio estereokimikoaren eta hiru dimentsioko egituraren inguruan. Hori dela eta, hainbat gailu fotonikotan arrakastaz erabiltzen ari dira ZPL-aktiboak diren molekula kiralak, batez ere telekomunikazioan informazio gordetzeko eta prozesatzeko, eta bioteknologian sensore moduan jarduteko [10, 11]. Gailu optoelektronikoen artean, adibidez, argi mota hori erabiliz sor daitezke hiru dimentsioko pantailak, diodo argi-igorleak eta laser eraginkorragoak. Gainera, ZPL luminiszentzian oinarritutako sensoreak enantioselektiboak dira, ezinbesteko ezaugarria hainbat prozesu fisiologiko ulertzeko [12, 13]. Are gehiago, ezaugarri horren erabilerak bultzatu du spintronika [14]. Teknologia horretan, elektroien karga erabiltzeaz gain spinena ere bereizten da eta korronte elektrikoak sortzen dira, spinak polarizatuta daudelarik. Beraz, bi seinale bereizten dira (+1/2 eta -1/2) eta kablearen banda zabalera bikoizten da. Horrexegatik, nanozientzietako eta kimikako baliabideak ZPL biziki aplikatzen ari dira eraginkorrak diren molekulak eta materialak garatzeko.



1. irudia. (a) Dikroismo zirkularren (DZ) eta (b) zirkularki polarizatutako luminiszentziaren (ZPL) oinarritzko fenomenoak molekula kiraletan, kuantifikaziorako erabiltzen diren disimetria faktoreen kalkuluarekin batera (ϵ_{abs} eta ϵ_{lum} , absorptzio eta igorpen prozesuetarako, hurrenez hurren). Laburdurak ekuazioetan: ϵ absorptzio molarra da eta argia xurgatzeko ahalmena neurtzen du; I igorritako argi intentsitatea da.

Zenbait estrategia daude ZPL sortzeko. Esaterako, sistema birrefringenteak asko erabiltzen dira materialen eremuan, argiak material anisotropiko horiek zeharkatzean ZPL sortu edota berezko seinalea amplifikatu dezaketelako. Horien artean, polimeroak, kristal likidoak, perovskitak edo MOF (*Metal Organic Framework*) egiturak aurki ditzakegu [15-17]. Bes-

talde, egoera kitzikatuan kiralitatea eta luminiszentzia duten sistemak ere erabiltzen dira. Xede horretarako, lantanido konplexuak erabili ohi dira, g_{lum} balio handiak (10^{-1} - 10^{-2} inguru) izaten dituztelako [18, 19]. Izan ere, konposatu horietan aktiboa den trantsizio elektronikoa elektronikoki debekatuta baina magnetikoki baimenduta dago; eta horixe bera ezinbesteko baldintza da g_{lum} handiak lortzeko; alegia, dipolo magnetiko trantsizio handiak eta dipolo elektriko trantsizio baxuak behar dira [20-24]. Hala ere, azken ezaugarri horrek nabarmen murrizten du igorpen-ahalmena eta, ondorioz, oso apala da lantanido konplexuen fluoreszentzia. Hori dela eta, sistemen igorpen gaitasuna hobeto deskribatzeko, ZPL-distira (B_{ZPL}) parametroa definitzen da; $B_{ZPL} = \epsilon \cdot \phi \cdot |g_{lum}|/2$, non e argia xurgatzeko ahalmena, ϕ argi fluoreszente ez-polarizatu igortzeko eraginkortasuna, eta g_{lum} bihurgune finko batean (eskuinerantz edo ezkererantz) argi polarizatu zirkularra igortzeko ahalmena den [25].



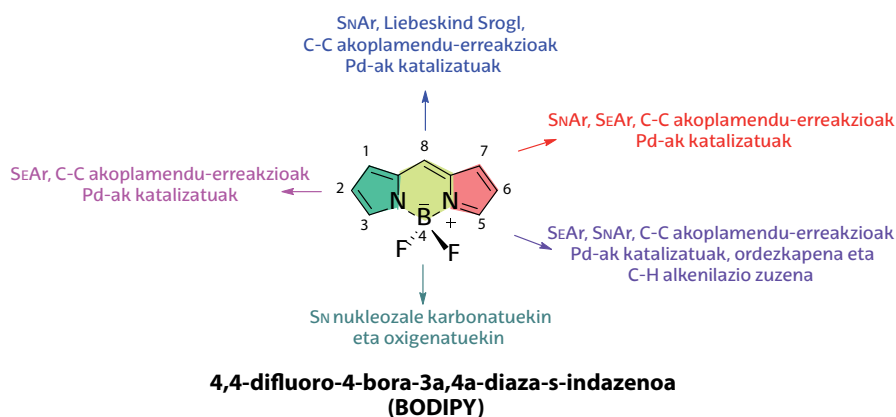
2. irudia. (a) BINOL eta (b) helixenoaren atropoismeroak.

ZPL-distira hobetzeko, aproposak izan daitezke tamaina txikiko molekula organikoak [26-29]. Molekularen tamaina zirkularki polarizata dagoen argiaren helizearen bidea baino txikiagoa bada, argia xurgatzeko eta, ondorioz, fluoreszentzia igortzeko ahalmen handia izan dezake eta ZPL-distira onak eman ditzake, nahiz eta molekula horien g_{lum} baxua goa izan (10^{-3} inguru). Gainera, ez dira toxikoak, merkeak dira eta haien egitura molekularra erraz alda daiteke beharren arabera. Azken ezaugarri hori oso garrantzitsua da, molekularen ezaugarri fotofisikoak zein kiroptikoak erreakzio kimikoen bidez eraldatu baitaitezke. Hala ere, handia da diseinu horren erronka, g_{lum} eta fluoreszentzia-eraginkortasuna (f) handitzeko behar diren baldintzak elkarren kontrakoak direlako; alegia, g_{lum} eta ϕ -ren arteko oreka bat lortu behar da ZPL-distira areagotzeko. Gaur egun, ZPL-

konposatu ohikoenak BINOL (1-1'-binaftilo-2-2'-diol) [30] eta helizeno (konposatu aromatiko poliziklikoak dira *orto* posizioaren bidez kondentsatuta daudenak) [31] molekulen eratorriak dira (2. irudia) [32]. Haien enantiomeroen arteko elkar-bihurtze langa energetiko handia dela eta, kiralak dira ingurugiro tenperaturan, eta atropoisomero deritze, hau da, egitura molekularren zurruntasuna dela-eta oztopatuta dute ardatz-biraketa askea.

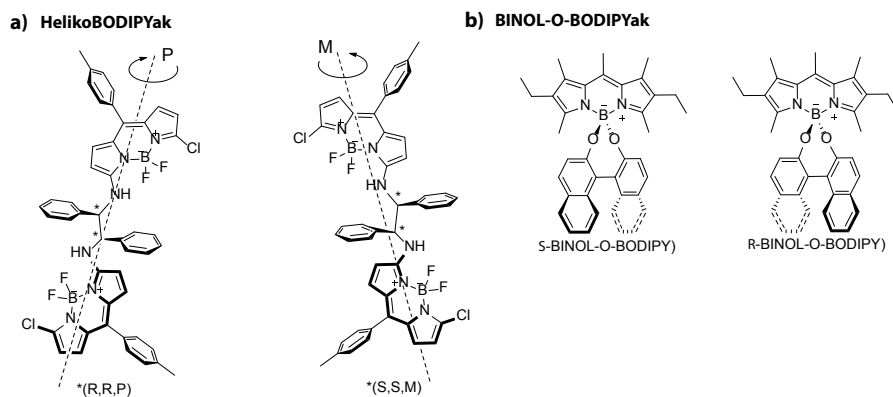
Baina hainbat desabantaila dituzte. Alde batetik, BINOLaren absortzioa eta igorpena ultramorean edo eremu ikusgaiaren zona urdinean kokatzen dira, eta, aplikazio fotonikoetarako, eremu ikusgaiko alde gorrirantz edo infragorri hurbilerantz lerratu nahi dira bandak, erradiazio mota horrek ingurunearekin interferentzia askoz gutxiago sortzen dituelako. Bestetik, helizenoen kasuan, sintesia luzea, konplexua eta garestia da. Beraz, molekula organikoetan ZPL-seinale eraginkorra lortzeko erronka handiena da konposatu bakarrean lortzea aipatutako konposatuen ezaugarri onenak; hots, molekula kiralak garatzeko bide sintetikoak erraza eta merkea izatea eta igorpena eremu ikusgaiko alde gorrirantz desplazatzea, erantzun kiroptikoa eraginkor mantenduta. Hori horrela, areagotu egingo lirakeke g_{lum} eta ZPL-distira.

BOro-DIPYrrometenoan (BODIPY) oinarritutako kromoforoak hautagai egokiak izan daitezke arestian aipatutako erronkak erdiesteko (3. irudia). Koloratzaile organiko horren absortzio eta igorpen-banda espektralak sendoak dira eta ikusgaien kokatzen dira [33]. Gainera, sintesia erraza eta azkarra da, eta hainbat erreakzioren bidez funtzio talde ezberdinak erantsi daitezke kromoforoaren posizio zehatzetan (3. irudia) [34]. Horri esker, beharren arabera egokitutako BODIPY aproposak diseinatu daitezke. Kromoforoa propietate fotoniko berriekin hornitu daiteke; adibidez, banda espektralak alde gorrirantz lerrokatu daitezke oinarritzko egitura molekularrean ordezkapen egokiak eginez.



3. irudia. BODIPY koloratzailearen oinarritzko egitura eta funtzionalizatzeko erreakzio kimiko nagusiak.

Izatez BODIPYa ez da kirala, dipirrometeno kromoforoa laua baita eta molekula-simetria plano a baitu, baina aldaketa molekular aproposak eginda ZPL-seinalea lortu daiteke [35-40]. Ikerkuntza honetarako eta BODIPY kiral berriak lortzeko (4. irudia), BINOL eta helizeno molekula eta deribatuetan (2. irudia) oinarritu gara. Alde batetik, helizenoa abiapuntutzat hartuta eta g_{lum} handitzea helburu, helikoBODIPYak sortu dira [41, 42]. Horiek eraikitzeke, bi BODIPY kromoforo elkartu dira difeniletildiamina-zubiaren bidez; ondorioz, bi karbono kiral gehitu dira egituran (izartxoekin adierazita 4. irudian) eta helize antzeko konformazioa ezarri da (4. irudia). Bestetik, BINOLa aitzindari kirala gisa ezagutzen denez, boro-zubiaren bidez erantsi zaio BODIPY molekulari, haren oinarritzko ezaugarri fotofisikoei ez eragiteko (4. irudia). Horrela, BINOL-O-BODIPYak sintetizatu dira [43, 44], ZPL-igorpenera eremu gorrira eramatea xede. Hurrengo bi ataletan ZPL eraginkorra eta moldagarria lortzeko estrategia bakoitzaren indarguneak eta ahulguneak eztabaidatuko dira. Bukatzeko, etorkizunera begira familia bakoitzean egin daitezkeen hobekuntzak identifikatuko dira.

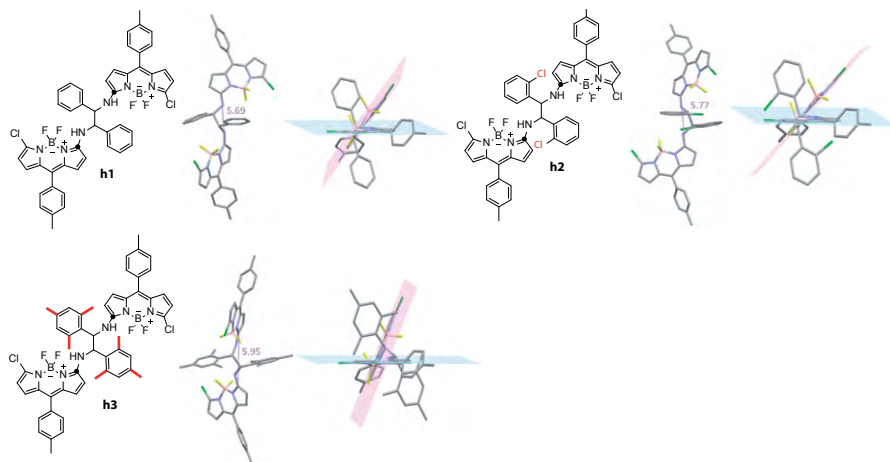


4. irudia. (a) HelikoBODIPYaren eta (b) BINOL-O-BODIPYaren enantiome-roak.

2. HelikoBODIPY

HelikoBODIPYak lortzeko, lehendabizi BODIPYaren 3 eta 5 posizio simetrikoak kloratu behar dira. Ondoren, aitzindari horrek azkar erreazio-natzen du etilendiaminarekin (hain zuzen (*S,S*)-1,2-difeniletildiamina) baldintza leunetan. Ordezkapen nukleofiliko horretan amina bakoitzak kloratuta dagoen kromoforoaren karbono bati erasotzen dio eta kobalentekei lotzen dira bi BODIPYak (5. irudia) [41, 42]. Nahiz eta egitura molekula-rran bi karbono kirala egon, molekular espazioan hartzen duen konforma-

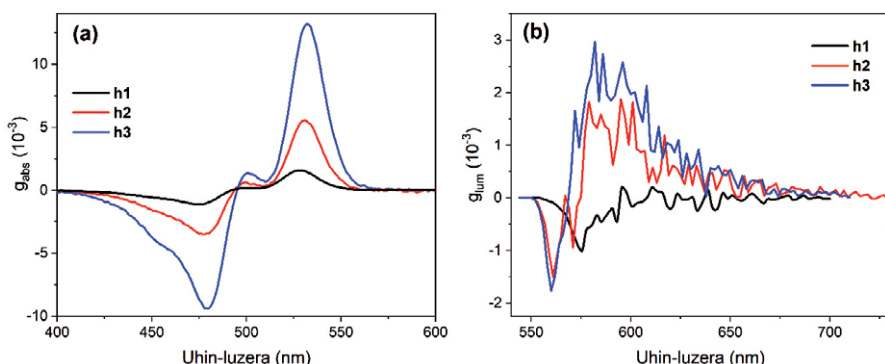
zioak eragiten du aktibitate optikoa. Kalkulu konputazionalak antolaketa geometriko hedatua aurreratu dute, non BODIPYak eta feniloak bata bestetik aldetzen diren eta helize antzeko konformazioa aurkeztu; alegia, antolamendu hori helizenoaren antzekoa da nolabait [41, 42]. Beraz, helizearen antolaketa konformazioak duen garrantzia kontuan hartuz, zubian oztupo esterikoa aldatzea proposatu zen, zintzilik dauden feniloetan hain zuzen ere (5. irudia) [45]. Erreferentzia gisa **h1** hartuz, feniloen *orto* posizio batean kloroak sartu ziren (**h2**) eta gero metiloak fenilo bakoitzaren *orto* eta *para* posizioetan (**h3**). Modu horretan, askatasun konformazionala murrizten da eta molekularen egitura zurrunagoa bihurtzen da. Horrek eragin zuzena dauka helizearen antolaketa; izan ere, oztupo esterikoa handitzean helizea hedatzen da (BODIPYen arteko distantzia handitzen da 5.69 Å-tik, 5.77 Å-ra klorofeniloarekin eta 5.95 Å-ra mesitiloarekin) eta BODIPYen arteko antolaketa perpendikularragoa da (5. irudia).



5. irudia. Aztertutako HelikoBODIPY egitura molekular nagusiak. Halaber, kalkulu konputazionalen bidez S,S-enantiomeroetarako optimizatutako geometriak erakusten dira bi ikuspuntutatik, helizearen konformazioa eta kromoforoen arteko antolaketa (koloredun planoak) aurrerateko. Adierazitako distantzia (Å) puntu bidez markatutako karbonoen artekoa da eta helizearen ibilbidea adierazten du.

h1 konposatuari dagokion DZ-espektra ikusgai kokatzen da (450-550 nm tartean; 6a. irudia) eta bi banda simetriko eta trinko ditu. S,S-enantiomeroak Cotton efektu [46] positiboa erakusten du (uhin-luzera handietatik baxuetara mugitu ahala, disimetria-ahalmena lehendabizi igo eta gero jaitsi egiten baita; 6a. irudia). Hori bat dator erloju-orratzen kontrako noranzkoa duen helize batekin, M-rekin (4a. irudia) hain zuzen ere, simulazio

mekanokuantikoek aurreikusi bezala. R,R-enantiomeroaren DZ-espektroa gutzit alderantzizkoa da, hau da, Cotton efektu negatiboa erakusten du eta erloju-orratzen noranzkoan biratzen duen helizearekin bat dator, hots, P-rekin. Aipatzekoa da seinalearen intentsitatea nabarmen handitzen dela zubiaren ezarritako oztopo esterikoa dela-eta, banden posizioak berdin mantentzen direlarik (6a. irudia). Igoera hori g_{abs} parametroan nabari da. Izan ere, **h1**-erako lortutako balioa $+1.6 \cdot 10^{-3}$ da; **h2** eta **h3**-rako, berriz, $+5.5 \cdot 10^{-3}$ eta $+13.2 \cdot 10^{-3}$ -ra igotzen da, hurrenez hurren. Hau da, zubiaren askatasun konformazionala murriztean helizearen g_{abs} balioa hamar aldiz areagotzen da [45]. Beraz, **h3**-k selektibitate handiarekin xurgatzen du zirkulararki polarizatutako argia noranzko zehatz batean. Emaitei erreparatuz, beraz, oztopo esterikoa handitu ahala helizea hedatu egiten da eta seinalea hobetzen da, hobeto bereizten baita norabide finko batean zirkulararki polarizatutako argia. Izan ere, 5. irudian teorikoki kalkulatuako distantziak eta esperimentalki neurtutako g_{abs} (6a. irudian) balioen arteko korrelazioa oso estua da, BODIPYak zenbat eta urrunago egon, orduan eta g_{abs} balio handiagoa lortzen baita (ikusi **h3**-ren datuak vs gainontzeko helikoBODIPYak 5. eta 6a. irudietan).



6. irudia. HelikoBODIPYen S,S-enantiomeroen dikroismo zirkularreko (a) eta zirkulararki polarizatutako (b) luminiszentziaren espektroak kloroformoan ($2 \mu\text{M}$ eta 1.5 mM -eko kontzentrazioak, hurrenez hurren). Espektroak g_{abs} eta g_{lum} balioen arabera eskalatu dira.

Emaitea esperantzagarriak erdietsita, hurrengo pausua ZPL-espektroak neurtzea izan zen ($550\text{--}650 \text{ nm}$ tartean; 6b. irudia). **h1** konposatuari dago-kionez, ezusteko polarizazio-zeinu aldaketa bat ikusi zen, nahiz eta haren g_{lum} balioa txikia izan ($-1.0 \cdot 10^{-3}$), tamaina txikiko molekuletan espero zen bezala [26–29]. Gainera, espektroa ez da DZ-espektroa bezain simetrikoa. **h2**-n eta **h3**-n, berriz, ZPL-espektroak simetrikoagoak eta trinkoagoak dira, eta oinarrizko seinalearen polarizazio-zeinua ez da aldatzen. Ho-

rren ondorioz, g_{lum} balio handiagoak ($+1.4 \cdot 10^{-3}$ eta $+2.1 \cdot 10^{-3}$, hurrenez hurren) jaso dira. Beraz, lortutako hobekuntza ez da g_{abs} faktoreak jasaten duena bezain deigarria; halere, nahiko nabarmena da, zubiaren feniloa mesitiloz ordezkatzean g_{lum} balioa bikoizten baita. Berriro ere, **h3**-k g_{lum} altuena du (6b. irudia) eta bat dator 5. irudian kalkulaturako distantzia luzee-narekin.

Ondorioz, egitura molekularren askatasun konformazionala doitu zgero, helizenan inspiraturako helikoBODIPYak aproposak izan daitezke eremu ikusgaien g_{lum} balio altuko zirkularki polarizatutako argi igorleak lortzeko. Hala ere, aitortu behar da absortzio molarra (ϵ) zein etekin fluoreszentea (ϕ) jaitsi egiten direla zubian oztopo esteriko handiagoa sortzen delako ($8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ eta 0.14-tik **h1**-en, $4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ eta 0.02-ra **h3**-n, 1. taula), eta horren ondorioz ZPL-distira ere jaisten da ($6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -tik **h1**-en, $1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -ra **h3**-n, 1. taula). **h3** konposatuan optimizatutako geometriari perpendikularragoa da BODIPYen arteko antolaketa (5. irudia) eta horrek karga-transferentzia prozesuak ahalbidetzen ditu egoera kitzikatuan. Nahiz eta prozesu horiek onak izan ZPL-seinalea hobetzeko, kontrako efektua eragiten dute fluoreszentzia fenomenoan. Egiaztatu da, beraz, zaila dela g_{lum} eta fluoreszentzia arteko ezaugarrien oreka lortzea, elkarren kontrako eskakizunak bete behar direlako.

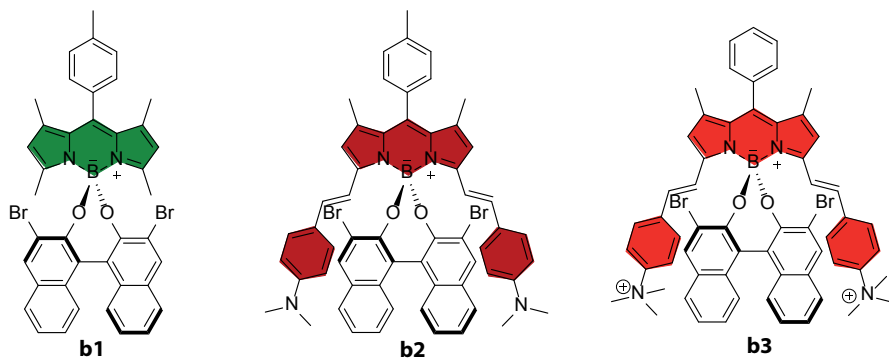
1. taula. HelikoBODIPY *S,S* enantiomeroen ezaugarri fotofisiko (absortzio (λ_{ab}) eta fluoreszentzia (λ_{fl}) uhin-luzera maximoak, absortzio molarra (ϵ_{max}) eta etekin kuantiko fluoreszentea (ϕ) eta kiroptiko (zirkularki polarizatutako argia xurgatzeko (g_{abs}) eta igortzeko (g_{lum}) gaitasuna, non parentesien artean seinalearen uhin-luzera maximoa zehazten den, eta igortzeko distira (B_{ZPL})) nagusiak klo-roformoan.

	$\lambda_{ab} / \epsilon_{max}$ (nm / $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{fl} / ϕ (nm)	g_{abs} (10^{-3})	g_{lum} (10^{-3})	B_{ZPL} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
h1	525 / 8.3	544 / 0.14	+1.6 (528)	-1.0 (575)	6
h2	527 / 5.1	544 / 0.04	+5.5 (531)	+1.4 (580)	2
h3	527 / 4.3	546 / 0.02	+13.2 (533)	+2.1 (582)	1

3. BINOL-*O*-BODIPY

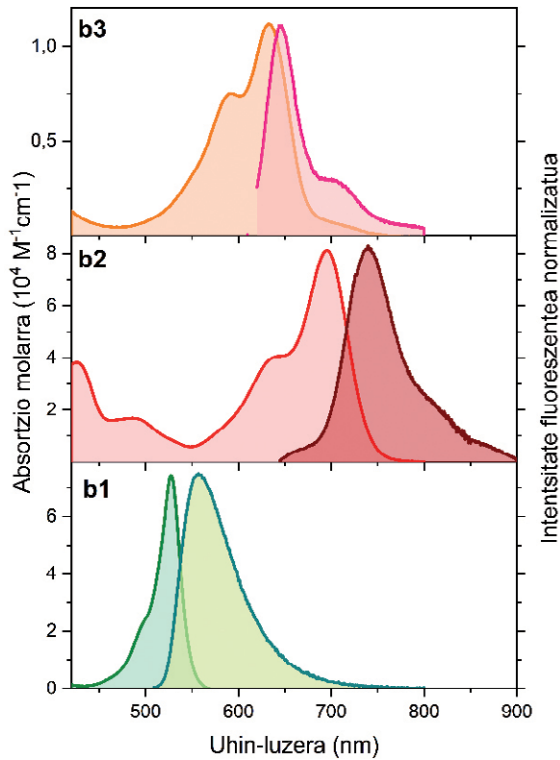
Enantiomerikoki purua den BINOL-*O*-BODIPY-a pausu bakar batean lortu da, azkar eta erreazio-baldintza leunak erabiliz [43, 44]. Molekula hori BODIPYaren boroan erantsi daiteke ordezkapen nukleozale baten bidez; hots, binolaren hidroxiloek boroari erasotzen diote eta fluor atomoak kanporatzen dira. Boro atomoa aukeratu zen lotura gune gisa, atomo horrek ez duelako BODIPYaren sistema kojugatuan parte hartzen [33]. Hori

horrela, ezaugarri espektralak mantentzen dira eta kromoforoaren gainontzeko posizioak libre geratzen dira beharren arabera ordezkapen egokiak egiteko eta absortzio- eta igorpen-bandak ikusgaitik alde gorrira desplazatzeko (3. eta 5. posizioetan 4-dimetilaminoestiriloak erantsiz; 7. irudia) [47]. Hala ere, BINOLa elektroie-maila da eta BODIPYa berez elektroie-hartzailea. Hortaz, biak lotura kobalentearen bidez lotzean, karga-transferentzia prozesuak suspertzen dira egoera kitzikatuan eta, ondorioz, nabarmen murrizten da igorpen fluoreszentea [44]. Hori saihesteko, BODIPYari bromoBINOLa (komertzialki eskuragarria) lotu zitzaion (7. irudia). Halogenoaren izaera elektronegatiboa dela eta, BINOLaren elektroie-maila ahalmena murriztea espero da, eta horrekin batera karga-transferentziaren probabilitatea [44]. Laburbilduz, helburua izan da ikusgai eremuan fluoreszentzia eraginkorragoa eta ZPL-distira handiagoa lortzea.



7. irudia. Aztertutako BINOL-*O*-BODIPY egitura molekularrak. Aitzindari kiral gisa bromoBINOLa erabiltzen da eta BODIPY kromoforoan ordezkatu da (**b1**-en metiloa, **b2**-n 4-dimetilaminoestiriloa eta **b3**-n 4-trimetilamonioestiriloa) banda espektralak alde gorrira eramateko eta uretan disolagarria izateko.

Diseinu molekularra aproposa da; izan ere, kromoforoan aminoestiriloa eranstea banda espektralak izugarri lerrokatzen baitira alde gorriantz (200 nm inguru). Gainera, seinale fluoreszentea bere horretan mantentzen da, nahiz eta infragorri hurbilera iristen den (**b2** vs **b1**, 8. irudia).



8. irudia. BINOL-*O*-BODIPYen absorptzio- eta fluoreszentzia-espektoak (**b1** eta **b2** kloroformoan, eta **b3** uretan) disoluzio diluituetan ($2 \mu\text{M}$ -ko kontzentrazioak).

Hori dela eta, **b2**-ren DZ- eta ZPL-seinaleak ikusgaiko alde gorrian agertzen dira eta, gainera, haien intentsitateak **b1**-enak baino apur bat handiagoak dira (2. taula). Bi konposatu horiek aztertuz, polarizazio-zeinu berbera dute absorptzioan, baina, bitxiki, igorpenean aldatu egiten da **b2**-rena. Hau da, bi BINOL-*O*-BODIPYen R isomeroek espero bezala g_{abs} negatiboa dute; aldiz, **b1**-en g_{lum} zeinua mantentzen da, baina **b2**-n g_{lum} zeinua positibo bilakatzen da (2. taula). Portaera horren arrazoia **b2**-k egoera kitzikatuan karga-transferentzia prozesuak jasaten dituela izan liteke, haren ahalmen fluoreszentea murrizten baita. Beste era batera esanda, desberdinak dira argia xurgatzen duen egoeraren eta igortzen duenaren izaerak, eta horrek polarizazio-zeinua kontrakoa izatea eragiten du. Hala ere, frogatu da BINOLa, BODIPYari erantsiz gero, aproposa dela eremu ikusgai kiralitatea sorrarazteko, bai eta aktibitate optikoa infragorri hurbilera eramateko eta g_{lum} eta ZPL-distira lehiakorrek lortzeko (2. taula).

2. taula. BINOL-*O*-BODIPY *R* enantiomeroen ezaugarri fotofisiko (absortzio (λ_{ab}) eta fluoreszentsia (λ_{fl}) uhin-luzera maximoak, absortzio molarra (ϵ_{max}) eta etekin kuantiko fluoreszentea (ϕ) eta kiroptiko (zirkulari polarizatutako argia xurgatzeko (g_{abs}) eta igortzeko (g_{lum}) gaitasuna, non parentesen artean seinalearen uhin-luzera maximoa zehazten den, eta igortzeko distira (B_{ZPL})) nagusiak. **b1** eta **b2** konposatuen datuak kloroformoan ($CHCl_3$) ematen dira, eta **b3** molekularenak, uretan (H_2O).

	$\lambda_{ab} / \epsilon_{max}$ (nm / $10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{fl} / ϕ (mm)	g_{abs} (10^{-3})	g_{lum} (10^{-3})	B_{ZPL} ($M^{-1}cm^{-1}$)
b1 ($CHCl_3$)	527 / 7.4	547 / 0.69	-0.9 (528)	-0.6 (589)	15
b2 ($CHCl_3$)	701 / 8.1	742 / 0.38	-2.5 (707)	+1.6 (780)	25
b3 (H_2O)	633 / 1.1	644 / 0.07	-3.3 (629)	+1.5 (660)	1

Arestian aipatutako aktibitate optikoa ikusgaiko eremu berdetik (**b1**) gorrira (**b2**) desplazatzea lortu da kloroformoan. Disolbatzaile organikoak garestiak, toxikoak eta kutsatzaileak direnez, komenigarria izango litzateke portaera hori ingurune merkeago, garbiago eta jasangarriago batean lortzea, hala nola uretan. Tamalez, BODIPYak eta, are gehiago, BINOL-*O*-BODIPYak ez dira disolbagarriak ingurune urtsuetan, haien izaera hidrofobikoa dela eta. Desabantaila hori gainditzeko, aminak metilatu ziren amonioak lortzeko eta BINOL-*O*-BODIPY kationikoa sortu zen (**b3**; 7. irudian) [47]. Konposatu hori uretan disolbatzen da, baina soilik kontzentrazio baxuetan (10 mM gehienez), mugatua baita uretan duen disolbagarritasuna. Sortu diren bi karga positiboak ez dira nahikoa molekula osoaren hidrofobizitatea gainditzeko. Gainera, amonio taldea elektroihartzaila da eta aminoak (elektroi-emaile ahalsua) baino desplazamendu batokromiko txikiagoa eragiten du (2. taula). Hala ere, **b3**-ren absortzio- eta igorpen-bandak ikusgaiko eremu gorrian kokatzen dira (8. irudia). Konposatu hori uretan optikoki aktiboa da eta aurreko koloratzaileen antzeko g_{abs} eta g_{lum} lortzen da; ZPL-distira, ordea, askoz baxuagoa da (2. taula). Izan ere, absortzio molarra eta etekin fluoreszentea asko murrizten dira uretan. Segur aski, koloratzailea ez dago erabat eroso ingurune urtsuan, disolbagarritasunak mugatua izaten jarraitzen duelako; hau da, koloratzaile-molekulak beren artean elkartzen dira eta agregatuak sortzen dituzte, eta horrek kaltetu egiten ditu trantsizio elektronikoen propietateak. Ondorioz, ezinbestekoa da estrategia berriak garatzea uretan ZPL-aktiboak diren BODIPYak lortzeko eta horien izaera hidrofilikoa handitzeko.

4. ONDORIOAK ETA ETORKIZUNERAKO IKUSPEGIA

Azken urteotan, indarberritu egin da polarizazio zirkularra sortzeko gai diren sistema kiralen inguruko ikerketa, argi mota horrek eskaintzen duen

bereizmen-ahalmena eta selektibitatea dela eta. BODIPY izeneko kolortzailea plataforma molekular egokia da zirkularki polarizatutako argia igortzen duten tamaina txikiko molekulak eskuratzeko eremu ikusgai zehar. Aktibitate optiko hori eragiteko molekulak arretaz diseinatu behar dira. Lan honetan, bi hurbilketa aurkeztu dira eskuragarri dauden molekula kiraletan oinarrituta. Alde batetik, helizenoaren antolaketa geometrikoa imitatuz, helikoBODIPYak garatu dira non kiraltasuna helize antzeko konformaziotik lortu den; eta bestetik, enantiomeriko purua den BINOLa erantsi diogu BODIPYari, eta BINOL-*O*-BODIPYak eratu dira.

HelikoBODIPYen zubian oztopo esterikoa areagotu ahala helizearen konformazioa hedatu da eta g_{abs} parametroa hamar aldiz handitzea lortu da, eta g_{lum} balioa bikoiztea. Hurrengo erronka ZPL-seinale eraginkor hori infragorri hurbilera eramatea izango litzateke. Hala ere, hori zailagoa da ikuspuntu sintetikitik, okupatuta baitaude desplazamendu batokromikoa sorrarazteko eraginkorrak diren posizio kromoforikoak (3 eta 5), eta, espero ez bazen ere, kloroak ez dira batere erreaktiboak. Ildo horretatik jarraituz, BINOL-*O*-BODIPY a proposagoak dira, ZPL-seinalea lortu daitekeelako 800 nm-raino. Nahiz eta g_{lum} txikiagoa eduki, absortzio eta fluoreszentzia sendoagoak dituzte eta nahiko ona da ZPL-distira. Nolanahi ere, komenigarria izango litzateke talde berriak bilatzea sistema multikromoforiko hori uretan disolbatu ahal izateko.

Hala eta guztiz ere, tamaina txikiko molekulek, lantanidoekin edo material ez-organikoekin alderatuz gero, guztiz lehiakorrak izateko gaintitu behar duten erronkarik handiena beren g_{lum} balioa hobetzea da. Aurretik aipatutako saiakera guztiak egin ondoren, g_{lum} parametroen handitzea mugatua izan da, 10^{-3} ingurukoa. Praktikan aplikatzeko, balio hori gutxienez hamar aldiz handitu beharko litzateke. Segur aski, oso zaila izango da helburu hori molekula sinpleekin lortzea, eta material organiko supramolekularretara jo beharko da zirkularki polarizatutako argi-iturri a proposak lortzeko. Hau da, molekulak diseinatu beharko dira beren arteko mihiztadura bultzatzeko. Horrela, molekula bakoitzaren polarizazio zirkularra gehigarria eta hedagarria izan daiteke, eta material organiko osoaren g_{lum} nabarmen handitzea lor daiteke.

ESKER ONAK

Artikulu hau Eusko Jaurlaritzak emandako diru-laguntzari esker (IT1639-22 proiektua) gauzatu da. Era berean, Santiago de la Moya irakasleari (UCM, Madril) eta Gilles Muller irakasleari (San Jose unibertsitatea, USA) eskerrak ematen dizkiegu kolortzaile kiralak sintetizatzeagatik eta zirkularki polarizatutako espektroak neurtzeagatik.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BONNER, W.A. 1995. «Chirality and life». *Orig. Life Evol. Biosph.* **25**, 175-190.
- [2] COWAN, J.A., FURNSTAHL, R.J. 2022. «Origin of Chirality in the Molecules of Life». *ACS Earth Space Chem.* **6**, 2575-2581.
- [3] AVNIR, D. 2021. «Critical review of chirality indicators of extraterrestrial life». *New Astron. Rev.* **92**, 101596.
- [4] KIM, J.H., SCIALLU, A.R. 2011. «Thalidomide: the tragedy of birth defects and the effective treatment of disease». *Toxicol. Sci.* **122**, 1-6.
- [5] GLADYSZ, J., MICHL, J. 1992. «Enantioselective Synthesis: Introduction». *Chem. Rev.* **92**, 739.
- [6] MAYNARD, J.R.J., GOLDUP, S.M. 2020. «Strategies for the Synthesis of Enantiopure Mechanically Chiral Molecules». *Chem* **6**, 914-1932.
- [6] WANG, Y., WU, Z.-G., SHI, F. 2022. «Advances in catalytic enantioselective synthesis of chiral helicenes and heliceneoids». *Chem Catalysis.* **2**, 3077-3111.
- [7] CABRÉ, A., VERDAGUER, X., RIERA, A. 2022. «Recent Advances in the Enantioselective Synthesis of Chiral Amines via Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation». *Chem. Rev.* **122**, 269-339.
- [8] KUMAR, J., NAKASHIMA, T. 2015. «Circularly polarized luminescence in chiral molecules and supramolecular assemblies». *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3445-3452.
- [9] TANAKA, H., INOUE, Y., MORI, T. 2018 «Circularly polarized luminescence and circular dichroisms in small organic molecules: correlation between excitation and emission dissymmetry factors». *ChemPhotoChem* **2**, 386-402.
- [10] DENG, Y., WANG, M., ZHUANG, Y., LIU, S., HUANG, W., ZHAO, Q. 2021 «Circularly polarized luminescence from organic micro-/nano-structures». *Light Sci. Appl.* **10**, 76.
- [11] HAN, J., GUO, S., LU, H., LIU, S., ZHAO, Q., HUANG, W. 2018. «Recent progress on circularly polarized luminescent materials for organic optoelectronic devices». *Adv. Opt. Mater.* 1800538.
- [12] TROJANOWICZ, M. 2014. «Enantioselective electrochemical sensors and biosensors: A mini-review». *Electrochem. Commun.* **38**, 47-52.
- [13] KIM, R.M., HUH, J.-H., YOO, S., KIM, T.G., KIM, C., KIM, H., HAN, J.H., CHO, N.H., LIM, Y.-C., IM, S.W., IM, E., JEONG, J.R., LEE, M.H., YOON, T.-Y., LEE, H.-Y., PARK, Q.-H. LEE, S., NAM, K.T. 2022. «Enantioselective sensing by collective circular dichroism». *Nature* **612**, 470-476.
- [14] HIROHATA, A., YAMADA, K., NAKATAMI, Y., PREJBEANU, I.-L., DIÉNY, B., PIRRO, P., HILLEBRANDS, B. 2020. «Review of spintronics: Principles and device applications». *J. Magn. Magn. Mater.* **509**, 166711
- [15] WANG, Y., XU, J., WANG, Y., CHEN, H. 2013. «Emerging chirality in nanoscience». *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2930-2962.

- [16] ZHANG, Y., YU, S., HAN, B., ZHOU, Y., ZHANG, X., GAO, X., TANG, Z. 2022. «Circularly polarized luminescence in chiral materials». *Matter* **5**, 837-875.
- [17] ZHONG, H., ZHAO, B., DENG, J. 2023. «Polymer-Based Circularly polarized luminescent materials». *Adv. Opt. Mater.* **11**, 2202787.
- [18] MACKENZIE, L.E., PAL, R. 2021. «Circularly polarized lanthanide luminescence for advanced security inks». *Nat. Rev. Chem.* **5**, 109-124.
- [19] ZHONG, Y., WU, Z., ZHANG, Y., DONG, B., BAI, X. 2022. «Circularly polarized luminescence of lanthanide complexes: From isolated individuals, discrete oligomers, to hierarchical assemblies». *InfoMat* **5**, e12392.
- [20] NAGATA, Y., MORI, T. 2020. «Irreverent nature of dissymmetry factor and quantum yield in circularly polarized luminescence of small organic molecules». *Front. Chem.* **8**, 448.
- [21] LIN, W.-B., HE, D.-Q., LU, H.-Y., HU, Z.-Q., CHEN, C.-F. 2020. «Sign inversions of circularly polarized luminescence for helical compounds by chemically fine-tuning operations». *Chem. Commun.* **56**, 1863-1866.
- [22] GREENFIELD, J., WADE, J., BRANDT, J.R., SHI, X., PENFOLD, T.J., FUCHTHER, M.J. 2021. «Pathways to increase the dissymmetry in the interaction of chiral light and chiral molecules». *Chem. Sci.* **12**, 8589-8602.
- [23] CHEN, J.F., GAO, Q.-X., LIU, L., CHEN, P., WEI, T.-B. 2023. «A pillar[5] arene-based planar chiral charge-transfer dye with enhanced circularly polarized luminescence and multiple responsive chiroptical changes». *Chem. Sci.* **14**, 987-993.
- [24] CHEN, X.-Y., LI, J.-K., ZHAO, W.-L., DU, C.-Z., LI, M., CHEN, C.-F., WANG, X.-Y. 2023. «Amplification of dissymmetry factors by dihedral angle engineering in donor-acceptor type circularly polarized luminescence materials». *J. Mater. Chem. C* **11**, 893-897.
- [25] ARRICO, F., DI BARI, L., ZINNA, F. 2021. «Quantifying the overall efficiency of circularly polarized emitters». *Chem. Eur. J.* **27**, 2920-2934.
- [26] CHEN, N., YAN, B. 2018. «Recent theoretical and experimental progress in circularly polarized luminescence of small organic molecules». *Molecules*, **23**, 3376.
- [27] SÁNCHEZ-CARNERERO, E.M., AGARRABEITIA, A.R., MORENO, F., MAROTO, B.L., MULLER, G., ORTIZ, M.J., DE LA MOYA, S. 2015. «Circularly polarized luminescence from simple organic molecules». *Chem. Eur. J.* **21**, 13488-13500.
- [28] MA, J.-L., PENG, Q., ZHAO, C.-H. 2019. «Circularly polarized luminescence switching in small organic molecules». *Chem. Eur. J.* **25**, 15441-15454.
- [29] CHEN, Y. 2022. «Circularly polarized luminescence based on small organic fluorophores». *Mater. Today Chem.* **23**, 100651.
- [30] BRUNEL, J.M. 2005. «BINOL: a versatile chiral reagent». *Chem. Rev.* **105**, 857-897.
- [31] SHEN, Y., CHEN, C.-F. 2012. «Helicenes: synthesis and applications». *Chem. Rev.* **112**, 1463-1535.

- [32] WAN, S.-P., LU, H.-Y., LI, M., CHEN, C.-F. 2022. «Advances in circularly polarized luminescence materials based on axially chiral compounds». *J. Photochem. Photobiol. C* **50**, 100500.
- [33] AVELLANAL-ZABALLA, E., GARTZIA-RIVERO, L., ARBELOA, T., BAÑUELOS, J. 2022. «Fundamental photophysical concepts and key structural factors for the design of BODIPY-based tunable lasers». *Int. Rev. Phys. Chem.* **41**, 177-203.
- [34] 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.
- [35] LU, H., MACK, J., NYOKONG, T., KOBAYASHI, N., SHEN, Z. 2016. «Optically active BODIPYs». *Coord. Chem. Rev.* **318**, 1-15.
- [36] KOLEMEN, S., CAKMAK, Y., KOSTERELI, Z., AKKAYA, E.U. 2014. «Atropisomeric dyes: axial chirality in orthogonal BODIPY oligomers». *Org. Lett.* **16**, 660-663.
- [37] WU, Y., WANG, S., LI, Z., LU, H. 2016. «Chiral binaphthyl-linked BODIPY analogues: synthesis and spectroscopic properties». *J. Mater. Chem. C* **4**, 4668-4674.
- [38] MAEDA, C., NAGAHATA, K., SHIRAKAWA, T., EMA, T. 2020. «Azahelicene-fused BODIPY analogues showing circularly polarized luminescence». *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 7813-7817.
- [39] XU, Y., NI, Z., XIAO, Y., CHEN, Z., WANG, S., GAI, L., ZHENG, Y.-X., SHEN, Z., LU, H., GUO, Z. 2023. «Helical b-isoidigo-Based Chromophores with B-O-B Bridge: Facile Synthesis and Tunable Near-Infrared Circularly Polarized Luminescence». *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202218023.
- [40] SAKAI, H., SUZUKI, Y., TSURUI, M., KITAGAWA, Y., NAKASHIMA, Y., KAWAI, T., KONDO, Y., MATSUBA, G., HASEGAWA, Y., HASOBE, T. 2023. «Controlled molecular assemblies of chiral boron dipyrromethene derivatives for circularly polarized luminescence in the red and near-infrared regions». *J. Mater. Chem. C* **11**, 2889-2896.
- [41] SÁNCHEZ-CARNERERO, E.M., MORENO, F., MAROTO, B.L., AGARRABEITIA, A.R., BAÑUELOS, J., ARBELOA, T., LÓPEZ-ARBELOA, I., ORTIZ, M.J., DE LA MOYA, S. 2013. «Unprecedented induced axial chirality in a molecular BODIPY dye: strongly bisignated electronic circular dichroism in the visible region». *Chem. Commun.* **49**, 11641-11643.
- [42] RAY, C., SÁNCHEZ-CARNERERO, E.M., MORENO, F., MAROTO, B.L., AGARRABEITIA, A.R., ORTIZ, M.J., LÓPEZ-ARBELOA, I., BAÑUELOS, J., COHOVI, K.D., LUNKLEY, J.L., MULLER, G., DE LA MOYA, S. 2016. «Bis(haloBODIPYs) with labile helicity: valuable simple organic molecules that enable circularly polarized luminescence». *Chem. Eur. J.* **22**, 8805-8808.
- [43] SÁNCHEZ-CARNERERO, E.M., MORENO, F., MAROTO, B.L., AGARRABEITIA, A.R., ORTIZ, M.J., VO, B.G., MULLER, G., DE LA MOYA, S. 2014. «Circularly polarized luminescence by visible-light absorption in a chiral O-BODIPY

- dye: unprecedented design of CPL organic molecules from achiral chromophores». *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3346-3349.
- [44] JIMÉNEZ, J., MORENO, F., MAROTO, B.L., CABREROS, T.A., HUY, A.S., MULLER, G., BAÑUELOS, J., DE LA MOYA, S. 2019. «Modulating ICT emission: a new strategy to manipulate the CPL sign in chiral emitters». *Chem. Commun.* **55**, 1631-1634.
- [45] RAY, C., DÍAZ-NORAMBUENA, C., JOHNSON, M., MORENO, F., MAROTO, B.L., BAÑUELOS, J., MULLER, G., DE LA MOYA, S. 2023. «Tuning CPL by helical pitch modulation in helically flexible small organic multichromophores». *J. Mater. Chem. C* **11**, 456-461.
- [46] KARNIK, A.V., HASAN, M. 2021. *Stereochemistry. A three-dimensional insight*. Chapter 4, 95-127. Elsevier. Netherlands.
- [47] JIMÉNEZ, J., DIAZ-NORAMBUENA, C., SERRANO, S., MA, S.C., MORENO, F., MAROTO, B.L., BAÑUELOS, J., MULLER, G., DE LA MOYA, S. 2021. «BINOLated aminostyryl BODIPYs: a workable organic molecular platform for NIR circularly polarized luminescence». *Chem. Commun.* **57**, 5750-5753.