



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12  
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Laser aplikazioetarako ikusgaiko  
eremu gorrian igorpen eraginkorra  
eta egonkorra duten antena  
molekularrak**

*Edurne Avellanal Zaballa*

39-44 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.06>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



UDALBILTZA



# Laser aplikazioetarako ikusgaiko eremu gorrian igorpen eraginkorra eta egonkorra duten antena molekularrak

Avellanal Zaballa E<sup>a</sup>, Sola Llano, R., Bañuelos Prieto, J.

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU) 644 PK 48080 Bilbo

<sup>a</sup>edurne.avellanal@ehu.es

## Laburpena

Aurkeztu berri den lan honetan, metodo konputazional eta teknika espektroskopikoen bitartez kromoforo anizkoitzeko koloratzaileen egiturazko ezaugarriez gain ezaugarri fotofisiko eta elektronikoak aztertu dira ikusgaiko eremu gorrian sintonizagarriak diren laser aplikazioan erabiltzeko asmoz. Horretarako, perileno gorria, BODIPY eta kumarina kobalenteke lotu dira talde banatzaile aproposa dela medio. Diseinu molekular honek argi bilketa handitu ez ezik, kitzikapen eremuarekiko menpekotasunik gabeko argi gorria lortzea ahalbidetzen du ere, intramolekularra den energia transferentzia prozesu eraginkorren ondorioz.

Hitz gakoak: Laser koloratzaileak, energia transferentzia, antena molekularrak.

## Abstract

*The herein reported work deals about the characterization of the photophysical signatures as well as the structural and electronical properties of multichromophoric dyes by means of spectroscopic techniques and computational methods, towards the development of red-emitting tunable lasers. To this aim, perylene red, BODIPY and coumarine have been linked covalently through suitable spacers. This molecular assembly not only improves light harvesting, but also provides solely red-edge emission regardless of the excitation spectral region owing to consecutive and efficient intramolecular energy transfer processes.*

*Keywords: Dye lasers, energy transfer, molecular antennas*

## 1. Sarrera eta motibazioa

Azken urteotan, ezaugarri fotofisiko hobeak eta optimizatuak dituzten koloratzaile fluoreszente berrien ikerketak gorakada handia jaso du. Izan ere, bioirudirako molekula organiko hauen eskaera altua da (Moerner, 2015). Bereizmen altuko teknika honetan, fluoroforo baten bitartez markatuta dagoen biomolekulen presentzia monitoriza daiteke ingurune biologikoan mikroskopia fluoreszentearen bidez (Weissleder eta Pittet, 2008). Koloratzaile hauek ere baliogarriak dira sintonizagarriak diren laserren garapenerako non ingurune aktiboak (fotoegonkorra eta oso fluoreszentea den kromoforoa) eremu espektral zehatz baten barruan modulatu eta aplikatuta dagoen igorpen suspertua sortzen duen. (Kuehne eta Gather, 2016) Kimika organikoaren inguruan egin diren aurrerapenak ere eragina izan dute koloratzaileen arrakastan; izan ere, nukleo kromoforikoen funtzionalizazio selektibo eta sakona ahalbidetzen duten bide sintetiko berriak abian jarri dira, egitura organiko kopuru zabala lortuz (Moliner et al., 2017). Laser aplikazioarekin lotuz eta biofotonikan eta biomedikuntzan erabiltzearen, uhin-luzera altuetan igorpena duten koloratzaileen garapenean arreta handia dago (lehi biologikoaren barruan batez ere > 650 nm), argi mota hau ehun biologikoetan gehiago barneratzen baita bioirudiaren bidezko detekzioaren selektibitatea eta sentikortasuna hobetuz edo terapia fotodinamikorako erabiltzen diren fotosentikortzaileen aktibazioa bultzatuz (Abrahamse eta Hamblin, 2016).

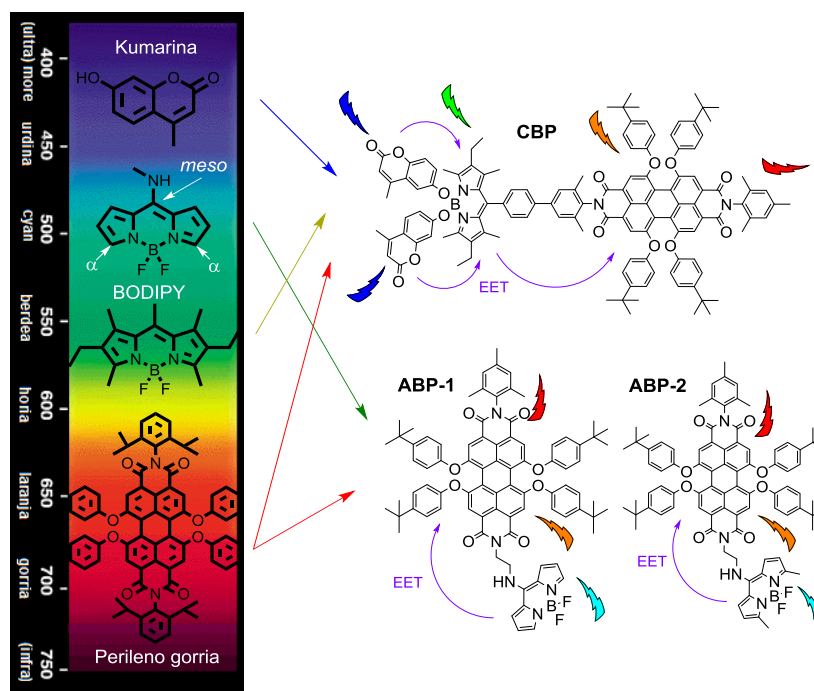
Espektrio elektromagnetiko ikusgaiko eremu gorrian komertzialki eskuragai dauden koloratzaileen artean, perilendiimiden (PDI) familia azzimarratu behar da, perileno gorria (Würthner et al., 2016) izenarekin ezaguna den koloratzailea, hain zuzen ere. Luminoforo hau bere ahalmen fluoreszente eta fotoegonkortasun altuagatik nabarmentzen da. Halere, nahiz eta printzipioz laser sintonizagarrien

ingurune aktiborako egokia izan, ponpaketarako uhin-luzera estandarretan (adibidez 532 nm-tan, Nd:YAG-ko laserrekin) absortzio probabilitate baxua duenez, bere erabilera mugatua da. Honen ondorioz, perileno gorri honen kontzentrazio oso altuak beharrezkoak izango liriateke, disolbatzaile organikoetan disolbagarritasun arazoak sortuz eta fluoreszenteak ez diren prozesuak sortaraziz. Hori dela eta, igorpen ahalmena murrizten da eta seinalearen amplifikazioa oztopatzen da, oro har laser eraginkortasuna murriztuz.

## 2. Ikerketaren helburuak

Aurkeztu berri den lan honetan, UCM-ko Kimika Organiko taldearekin batera (M. J. Ortiz irakaslea), perileno gorriaren argi absortzio ahalmena eta laser prestazioak hobetzeko estrategia bat aztertu da. Honetarako, kromoforo anizkoitzeko koloratzaileak garatu dira, non kumarinak (López-Arbeloa et al., 2001) (absortzio/igorpen bandak ikusgai eremu ultramore/uridinean dituztenak) eta boro-dipirrometenoak (Loudet eta Burgess, 2007) (BODIPY, euren banda espektralek eremu urdina zein berde/horia betetzen dituzte) perileno gorriara kobalenteke lotu diren kate alkiliko linealen edo fenilo bezalako banatzaileen bitartez (1. Irudia). Ezaugarri fotofisiko ezin hobekak izateaz gain intramolekularrak diren kitzikapen energia transferentziak (EET, *Excitation Energy Transfer*) ahalbidetzen dituztelako aukeratu dira antena molekular hauek. Horretarako, energia emailearen fluoreszentzia bandaren eta energia hartzailearen absortzio bandaren arteko gainjartze espektrala ezinbestekoa da energia trukea Förster (FRET, *Förster Resonance Energy Transfer*) mekanismoaren bitartez baimentzeko. Gainera, lotura kobalenteak ezartzen duen emaile-hartzaile distantzia laburrengatik energia trukea oso eraginkorra izango da (Fan et al., 2013). Horrela, tarte espektral zabal batean zehar eta modu eraginkor baten bitartez argia biltzea posible da (gutxi gorabehera 250 nm-tik 600 nm-tara, hots, ultramore-ikusgai eremu osoan), baina beti perilenotik igorpen fluoreszentea (sintonizagarria dena 575-720 nm tartean, hau da, leiho biologiko barnean) eta laser gorria (sintonizagarria 620-640 nm tartean) bakarrik lortuz intramolekularra den FRET prozesuari esker.

### 1. irudia. Koloratzaile komertzialen eta hauei esker garatutako kromoforo anizkoitzeko koloratzaileen molekula-egiturak.



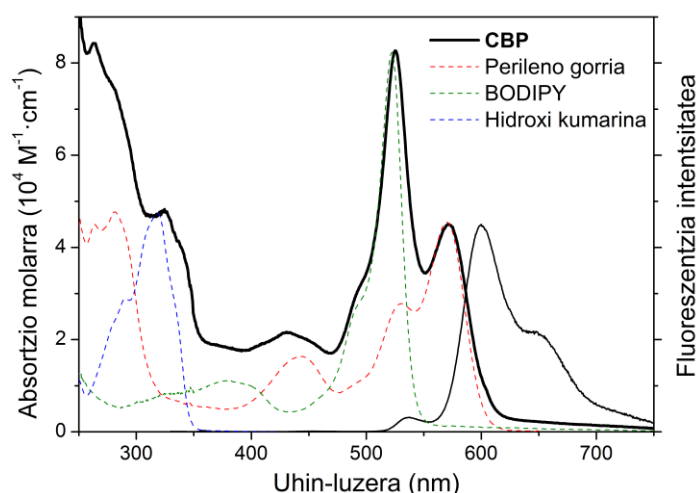
Jarraian sintetizatutako koloratzaile konplexu hauen karakterizazio fotofisikoa (absortzioa eta igorpena bai egoera geldikorrean bai denboran zehar neurtuta pikosegundoko eskalan) simulazio mekanokuantikoaren laguntzarekin (*Dentsitate Funtzionalaren Teoriaren* mailan, DFT) azaltzen da.

Era berean, kobalentekei lotuta dauden koloratzaileen artean gertatzen diren energia trukearen ebaluazioaren bitartez antena molekular hauen funtzionamendua argi biltzaile eta energia eraldatzaile gisa egiaztatzen da.

### 3. Emaizak eta eztabaida

**CBP** konposatuaren (ikusi molekula-egitura 1. Irudian) absorptzio espektroa unitate kromoforiko bakoitzari dagokion hiru banda nagusiz osatuta dago: 325 nm-tan hidroxi kumarinarena, 525 nm-tan eta oso intentsua BODIPY-arena, eta 570 nm-tan perileno gorriarena (2. Irudia). Espektro hau kalkulu teorikoekin bat dator, simulazioak unitate kromoforiko bakoitzean bakarrik aurkitzen diren hiru trantsizio nagusi iragartzen baititu. Ondorioz, diseinu molekularra egokia izan da, unitate kromoforiko bakoitzak bere identitatea mantentzen baitu lotura kobalentearen ostean argia absorbatzeko ahalmena asko handituz (ikusi absorptzio molarrak 1. Taulan) ultramore-ikusgai espektroan zehar. Modu honetan, kitzikapena aurrera eramane daiteke kromoforo bakoitza (aurretik aipatutako hiru eremu espektralak) selektiboki kitzikatuz. Hala eta guztiz ere, absorbatutako erradiazioaren uhin-luzera alde batera utzita, argi eta garbi beti lortzen da perileno gorriaren igorpena 600 nm-tan nagusia izatea. Izan ere, ondoko ondoko energia truke eraginkorrak (~ %100, emailearen ahalmen fluoreszentea asko jaisten delako hartzailean lotuz gero, ia guztiz desagertu arte) gertatzen dira kumarinatik BODIPY-ra eta hemendik perilenora, lotura kobalenteak ezarritako energia emaile eta hartzailearen arteko hurbiltasun espaziala dela eta.

2. irudia. **CBP** absorptzio eta fluoreszentzia (eskuineko ardatza) espektroak disoluzioan ( $2 \cdot 10^{-6}$  M, etil azetatoan). Isolatutako koloratzaileen absorptzio espektroak (marradunak) ere gehitu dira konparazio gisa.



Antena sistemaren igorpen gorri osoaren ahalmen fluoreszentea 0.82-tik zehar dago (1. Taula), perileno gorriaren parekoa. Halere, **CBP** konposatuaren abantailarik nagusienetarikoa argiaren bilketa askoz zabalagoa dela da, ultramore eta ikusgaiko eremu berde-laranja barne, baita kromoforoen arteko FRET energia jauzi jarrai eta eraginkorraren ondorioz igorpen gorria eksklusiboki lortzen dela. Esan beharra dago, laser aplikazioa kontuan hartuta, **CBP** konposatuak 532 nm-tan absorptzio ahaltsua aurkezten duela (ponpaketa estandarren uhin-luzera). Horrela 630 nm inguruan laser seinalearen lorpena errazten eta hobetzen da (laser eraginkortasuna %35-raino igotzen delarik), perileno gorria bakarrik erabiliko bagenu (%20) baino kontzentrazio askoz baxuagoak erabiliz.

Nahiz eta aurreko antena molekularra egokia izan, 350-450 nm-ko tarte urdineko absorptzioa ez da ona. Hori dela eta, argia absorbatzeko eremu espektrala handitzeko asmoz, energia emaile gisa erdiguneko *meso* posizioan amino bat duen BODIPY deribatua erabiltzea erabaki zen, *meso*-aminoBODIPY-a hain zuzen ere, **ABP-1** konposatua lortuz (ikusi 1. Irudia). Esan beharra dago, funtzionalizazio honek banda espektralaren desplazamendu handia eragiten duela energia handiagoetara (100 nm gutxi gorabehera), hemizianina izeneko forma erresonante berria eratzen baita, aminoak

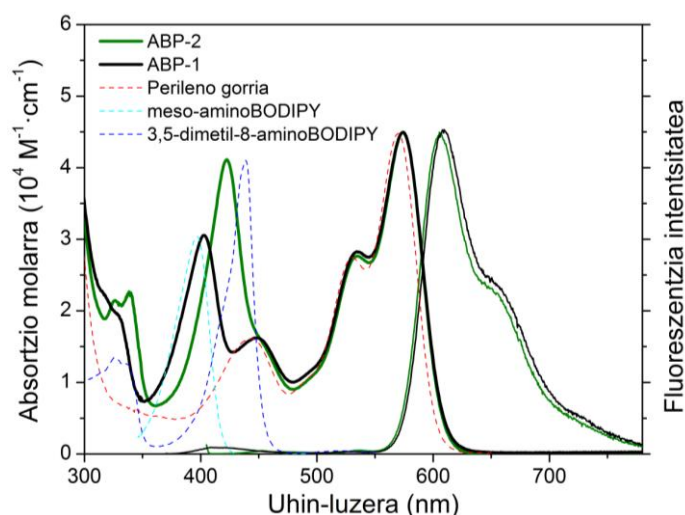
pirrol kromoforiko batekin (indazenoa) duen elkarrekintza erresonantearen ondorioz (Bañuelos et al., 2011). Era berean, posizio  $\alpha$ -pirrolikoetan metiloak dituen konposatu analogoa (**ABP-2**, 1. Irudia) kontuan hartu zen, alkilazio honek lerrotatze batokromikoa (20 nm inguru) eragiten baitu eta ahalmen fluoreszentea handitzen baitu (Esnal et al., 2013).

**1. taula. Perileno gorriaren eta antena bakoitzari dagokion ezaugarri fotofisikoak disoluzio diluituetan ( $2 \cdot 10^{-6}$  M, etil azetatoan): absortzio ( $\lambda_{ab}$ ) eta igorpen ( $\lambda_{fl}$ ) maximoko uhin-luzerak, absortzio molarra ( $\epsilon_{max}$ ) uhin-luzera maximoan, etekin kuantikoa ( $\phi$ ) eta bizitza denbora ( $\tau$ ) fluoreszentea.**

	$\lambda_{ab}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\lambda_{fl}$ (nm)	$\phi$	$\tau$ (ns)
<b>Per-Gorria</b>	568.0	49000	597.5	1.00	6.16
<b>CBP</b>	572.0	44000	600.0	0.82	5.87
	525.0	83000			
	324.5	47000			
<b>ABP-1</b>	574.0	44900	609.0	0.87	6.21
	403.0	30600			
<b>ABP-2</b>	574.0	46100	604.5	0.51	0.52(%65)-2.17(%32)- 6.53(%3)
	422.5	41500			

**ABP-1** eta **ABP-2** antena molekularren absortzio espektroek argi eta garbi perileno gorriari dagozkion trantsizioak aurkezten dituzte eta, honekin batera, 400-450 nm tartean *meso*-aminoBODIPY-ari dagokion banda berriak ikus daitezke (3. Irudia). Ondorioz, absortzio berri hauek eremu urdinean perilenoen absortzioa (UV eta eremu laranja-gorria) osatzen dute, argia biltzeko eremua zabalduz, ia pankromatikoa izanez, hau da, espektro ikusgai ia osoa betetzea lortzen da eraginkortasun handiz (ikusi absortzio molarrak 1. Taulan).

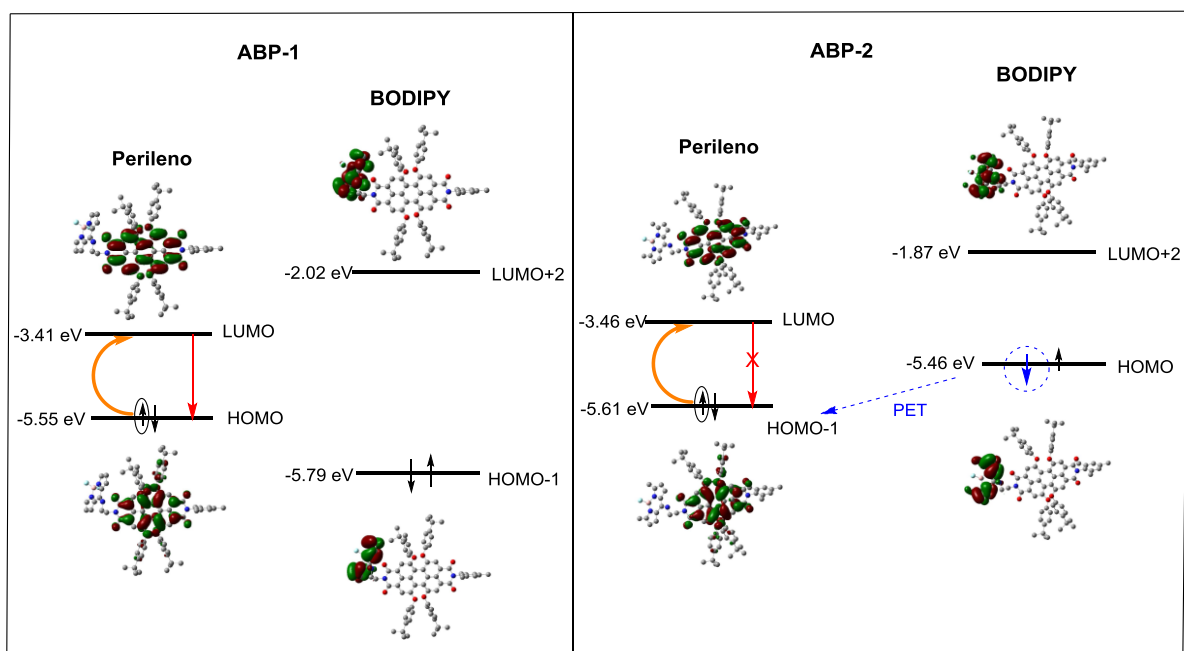
**3. irudia. ABP-1 eta ABP-2 absortzio eta igorpen (eskuineko ardatza) espektroak disoluzioan ( $2 \cdot 10^{-6}$  M, etil azetatoan). Isolatutako koloratzaileen absortzio espektroak (marradunak) ere gehitu dira konparazio gisa.**



Fluoreszentzia espektroan (3. Irudiko eskuineko ardatza), argi eta garbi perileno gorriaren igorpena nagusitzen da, kromoforo hau zuzenean kitzikatuz, edota BODIPY-aren bitartez zeharka kitzikatzen bada ere. Berriro, energia trukea behatzen da eta oso eraginkorra gainera (%98). Izan ere, energia emailearen fluoreszentzia ia guztiz desagertzen da hartzailearekin lotzen denean antena molekularra osatzeko.

Deigarria da energia emailea den BODIPY-aren metilazio sinpleak **ABP-2** konposatuaren fluoreszentiaren etekin kuantikoaren jaitziera eragiten duela **ABP-1** konposatuarekiko konparatuta (0.51 vs 0.87, hurrenez hurren). Gainera, bere fluoreszentzia desaktibazioaren kurba triexponentzial batera doitu behar da erdibizitza balio motzak nagusitzen direlarik (0.52 eta 2.17 vs 6.21 ns hurrenez hurren, 1. Taulan). Emaitza esperimental hauek **ABP-2** konposatuan desaktibazio ez-erradiatzailearen mekanismo gehigarriren bat dagoela aditzera ematen dute. Simulazio teorikoak **ABP-1** konposatuan orbital molekularrek espero zen ordenari jarraitzen diotela adierazten du. Hau da, energia baxuko trantsizioa HOMO-tik LUMO-ra gertatzen da eta horietan bakarrik perilenoak parte hartzen du. Era berean, hurrengo trantsizio baimenduta HOMO-1-etik LUMO+2-rako salto elektronikoari dagokio eta BODIPY-ak bakarrik parte hartzen du (4. Irudia). Hala eta guztiz ere, **ABP-2** konposatuan, BODIPY eta perilenoaren arteko orbital molekularren nahasketa eta berrantolaketa gertatzen da (4. Irudia). Hots, BODIPY-aren metilazioak bere HOMO orbitalaren energia handitzen du perileno gorriari dagokion HOMO-LUMO tartean sartuz. Beste era batean esanda, **ABP-2** konposatuan HOMO orbitala BODIPY-an dago, HOMO-1 perilenoan dagoen bitartean. Orduan, **ABP-2** konposatuan perilenoaren kitzikapen selektiboa egin ondoren, elektroiei batek HOMO-1 orbitaletik LUMO orbitalera salto egiten du, eta HOMO-1 orbitala erdi hutsik geratzen da. Egoera honen aurrean, HOMO orbitaleko elektroiei bat HOMO-1 orbitalera pasatzea termodinamikoki posible da LUMO orbitaleko elektroia bere oinarriko egoerara argia igorri izultzea eragozten duelarik. Prozesu ez-erradiatzaile hau transferentzia elektronikoa fotoinduzitu (PET, *Photoinduced Electronic Transfer*) moduan ezagutzen da eta, kasu honetan, prozesu erreduzitzailea da kitzikatu ostean BODIPY-tik perilenoan gertatzen delako. Orduan, prozesu hau joera multiexponentzialaren eta fluoreszentiaren jaitzieraren erantzulea da (1. Taula).

#### 4. irudia. Trantsizio elektronikoetan parte hartzen duten orbital molekular adierazgarrien eskema **ABP-1** eta **ABP-2** konposatuarentarako.



#### 4. Ondorioak

Lan honetan, antena molekular organikoak bai espektroskopikoki zein konputazionalki karakterizatu dira. Hauek kumarina, BODIPY eta perilenoaren arteko lotura kobalentean oinarritzen dira eta eremu espektral zabal batean argia biltzeko eta, oso eraginkorrak diren energia transferentzia intramolekular prozesu jarraituen bitartez, argi gorria bakarrik igortzeko gai dira.

Egiturazko diseinu honek laserraren ingurune aktiboko ponpaketaren uhin-luzera estandarretan (355 nm eta 532 nm, ND:YAG laserrarekin) perileno gorriak argia absorbatzeko duen ahalmena handitzea ahalbidetzen du. Horregatik, aurkezten den estrategia perileno gorrian oinarritzen diren laser ezaugarriak hobetzeko egokia da; izan ere, orain arte laser eraginkortasun arloan muga garrantzitsuak aurkezten zituzten erabilitako koloratzaile kontzentrazio altuagatik. Horrela, kromoforo anizkoitzeko egitura hauek askoz eraginkorragoa den laser seinalea lortzea ahalbidetzen dute (perileno gorriaren laser eraginkortasuna %20-tik %25-35-era hobetu da **CBP** eta **ABP-1** konposatueterako) egonkortasuna mantenduz (baita ere 100.000 pultsu ostean), baina koloratzailearen kontzentrazioa askoz txikiagoa erabiliz.

## 5. Etorkizuna

Etorkizunean, metodologia hau (energia transferentziaren bidezko koloratzaile laserrak) argia absorbatzeko arazoak dituzten laser koloratzaileen eraginkortasuna hobetzeko ez ezik, fotoegonkortasun baxua aurkezten dutenen fluorofotarako ere erabili nahi da, laserraren ingurune aktiboko bizitza denbora zein bioirudirako zunda fluoreszenteen irradiazio denbora handitzeko asmoz. Izan ere, honako kromoforo anizkoitzeko egitura organikoetan posible da ponpaketa (normalean oso intentsua dena) zeharkako modu batean egitea, hots, koloratzaile igorlea (energia hartzailea dena) energia emaile moduan lan egiten duen koloratzaile oso fotoegonkor baten bitartez ponpatua izatea, energia transferentzia intramolekularra dela eta.

## 6. Erreferentziak

- Abrahamse, H. eta Hamblin, M. R. (2016), "New photosensitizers for photodynamic therapy", *Biochem. J.* 473, 347-364.
- Bañuelos, J.; Martín, V.; Gómez-Durán, A.; Arroyo, I. J. Peña-Cabrera, E.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, E.; Arbeloa, T.; López-Arbeloa I. (2011), "New 8-Amino-BODIPY Derivatives: Surpassing Laser Dyes at Blue-Edge Wavelengths", *Chem. Eur. J.* 17, 7261-7270.
- EsnaI, I.; Valois-Escamilla, I.; Gómez-Durán, A.; Urías-Benavides, A.; Betancourt-Menidola, M. L.; López-Arbeloa, I.; Bañuelos, J.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Peña-Cabrera, E. (2013), "Blue-to-Orange Color-Tunable Laser Emission from Tailored Boron-Dipyrromethene Dyes", *Chem. Phys. Chem.* 14, 4134-4142.
- 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.
- Kuehne, A. J. eta Gather, M. C. (2016), "Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques", *Chem. Rev.* 116, 12823-12864.
- López-Arbeloa, F.; López-Arbeloa, I.; Arbeloa-López, T. (2001), "Photophysical Properties of Laser Dyes: Correlations with the Lasing Characteristics", H. S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic, New York, 7, 5.
- Loudet, A. eta Burgess, K. (2007), "BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties", *Chem. Rev.* 107, 4891-4932.
- Moerner, W. E. (2015), "Single-Molecule Spectroscopy, Imaging, and Photocontrol: Foundations for Super-Resolution Microscopy", *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 8067-8093.
- Moliner, F.; Kielland, N.; Lavilla, R.; Vendrell, M. (2017), "Modern synthetic avenues for the preparation of functional fluorophores", *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, DOI: 10.1002/anie.201609394.
- Weissleder, R. eta Pittet, M. J. (2008), "Imaging in the era of molecular oncology", *Nature*, 452, 580-589.
- Würthner, F.; Saha-Möller, C.R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. (2016), "Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials", *Chem. Rev.* 116, 962-1052.

## 7. Eskerrak/Aipamenak

Lan hau Eusko Jaurlaritzak emandako diru laguntzari (IT912-16 proiektua) eta doktoregai bekari (E. A.) esker gauzatu da. Era berean, M. J. Ortiz irakasleari (UCM, Madrilen) laginen sintesia egitea, I. García-Moreno ikerlariari (CSIC, Madrilen) laser neurketak egitea eta UPV/EHU-ko SGiker zerbitzuari "arina" klaster informatiko erabiltzen uztearren eskertzen diegu.