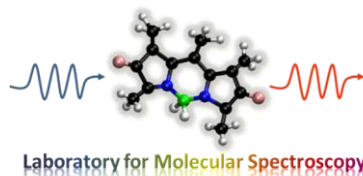


BODIPY koloratzaile berrien karakterizazio fotofisikoa eta egitura-simulazioa, aplikazio fotonikoetarako

DOKTORETZA-TESIA

Ixone Esnal Martinez

Zuzendariak: Jorge Bañuelos Prieto eta Iñigo López Arbeloa



Leioa, 2015

LABURPENA

Memoria honetan, BODIPY izenaz ezagunak diren kromoforoen egitura molekularrak propietate fotofisikoen gainean duen eragina aztertzen da. Horrela, propietate espektroskopikoak eta koloratzaileen jokabidea elkarren artean erlazionatzen dira, gehienbat laser sintonizagarrien ingurune-aktibo modura, eta baita zunda molekularretan ere, beraien ingurunearen propietate fisikokimikoak monitorizatzeko. Horretarako, BODIPY fluoroforo berrien propietate fotofisikoak eta elektrokimikoak erregistratu dira, alde batetik, ultramore-ikuskorreko absortzioaren eta fluoreszentziaren (egoera geldikorrean zein denborarekin korrelazioan) teknika espektroskopikoak erabiliz, eta bestetik, boltametria ziklikoa, hurrenez hurren. Ikerketa esperimental hori osatzeko, egituren simulazio mekanokuantikoa egin da metodo konputazional aurreratuak erabiliz (*ab initio* eta dentsitate funtzionalaren teoria).

BODIPYaren ordezkapen patroia kontuan hartuz, propietate espektroskopikoak modulatu eta optimizatu daitezke. Horrela, koloratzailearen fluoreszentziaren erantzuna zehazten da, kromoforoaren gaineko funtzionalizazio posizioa zein den kontuan hartuta bai eta ordezkatzailearen elektroien izaera emailea/hartzailea zein den. Doktoretza-tesi honetan lortutako ezagutza dela medio, propietate espezifikodun fluoroforo berrien egituraren aldaketa ezin hobeak proposatzeko oinarriak finkatzen dira.

Horrela, BODIPYaren oinarritzko egitura molekularren aldakuntza zuzenak, zera eragiten du, ikuskorraren eremu berde/horian ahalmen fluoreszentea optimizatzea (boro zubiaren funtzionalizazioa), eta banda espektralak desplazatzea, bai eremu urdinera (heteroatomoak *meso* posizioan), bai NIR edo gorri eremura (π sistema deslokalizatuaren hedapena). Ondorioz, koloratzaile komertzialekin konparatuz gero, ikuskorraren eremu espektral osoa betetzen duten BODIPY koloratzaile berriak garatu dira, ezaugarri fotofisiko eta laser hobeagoekin.

Funtzionalizazio selektiboak prozesu fotofisiko berrien aktibazioa eragin dezake. Aminazioaren edo nitrazioaren bidezko karga-transferentziako prozesuen indukzioaren ondorioz, fluoreszentziaren polaritate zunda modura izan daitezke erabilgarriak fluoroforo horiek. Bestalde, sistema multikromoforikoetan (BODIPY eta kumarina egituren arteko lotura kobalentean oinarrituta) gertatzen diren energia-transferentziako prozesuek argiaren absortzioa hobetzeaz gain, BODIPYaren emisio distiratsua lortzea ahalbidetzen du, kitzikapena ikuskorrean zein ultramorean posiblea izanik.

Tesi honetan egindako ikerketaren ondorioz, koloratzaileen propietate fotofisikoen ezagueraren garrantzia egiaztatzen da; horrela, laser jokabidea ebaluatu eta azaldu daiteke, baita zunda edo sentsore-fluoreszenteen aplikazio posibleak frogatu ere.

RESUMEN

La presente memoria se centra en el análisis de la influencia de la estructura molecular en las propiedades fotofísicas de los cromóforos conocidos como BODIPYs. Se pretende, de esta forma, relacionar las propiedades espectroscópicas con el comportamiento de los colorantes como medios activos de láseres sintonizables principalmente, y también como sondas moleculares para monitorizar las propiedades fisicoquímicas del medio que les rodea. Para ello se han registrado las propiedades fotofísicas y electroquímicas de un amplio abanico de nuevos fluoróforos BODIPY mediante técnicas espectroscópicas de absorción UV/Vis y fluorescencia (tanto en estado estacionario como resuelta en el tiempo) y la voltametría cíclica, respectivamente. Dicho estudio experimental se ha completado con la simulación mecanocuántica de las estructuras mediante métodos computacionales avanzados (*ab initio* y teoría del funcional de densidad).

El patrón de sustitución del BODIPY ha permitido modular y optimizar sus propiedades espectroscópicas. De hecho, tanto la posición cromofórica en la que se incorpore el sustituyente como su carácter dador/aceptor de electrones determina la respuesta fluorescente del colorante. El conocimiento acumulado como resultado de esta tesis doctoral posibilita sentar las bases de las modificaciones estructurales óptimas para el diseño de nuevos fluoróforos a la carta con propiedades específicas.

Así, la modificación controlada de la estructura molecular básica del BODIPY ha permitido no sólo optimizar la eficiencia fluorescente en la región verde/amarilla del visible (funcionalización del puente de boro), sino también extenderla de forma modulable hacia el extremo azul (heteroátomos en *meso*) o alternativamente a la región roja/NIR (extensión del sistema π deslocalizado). Como resultado se han desarrollado nuevos colorantes láser BODIPY cubriendo toda la región espectral visible y con prestaciones fotofísicas y láser mejoradas respecto a los colorantes comerciales existentes.

Además, la funcionalización selectiva ha facilitado también promover la activación de nuevos procesos fotofísicos. La inducción de procesos de transferencia de carga por medio de la aminación o la nitración, permite emplear esos fluoróforos como sondas fluorescentes de polaridad. Por otra parte, los procesos de transferencia de energía que tienen lugar en sistemas multicromofóricos basados en estructuras de BODIPYs y cumarinas unidas covalentemente, posibilita mejorar la absorción de luz y obtener la brillante emisión del BODIPY tanto bajo excitación visible como ultravioleta.

El estudio realizado a lo largo de esta tesis demuestra la importancia del conocimiento de las propiedades fotofísicas de los colorantes para evaluar y explicar su comportamiento láser y testar sus posibles aplicaciones como sondas o sensores fluorescentes.

ABSTRACT

The herein presented thesis deals with the impact of the molecular structure on the photophysical properties of the chromophores known as BODIPYs. The final goal is to correlate them with the behavior of these fluorophores mainly as active media of tunable dye lasers, and also as molecular sensors to monitor the physicochemical properties of the surrounding environment. To this aim, the photophysical and electrochemical signatures of a wide library of novel BODIPY dyes have been recorded by means of spectroscopic techniques (such as, UV/Vis absorption and fluorescence, both steady-state and time-resolved) and cyclic voltammetry, respectively. Such experimental study has been complemented by the quantum mechanical simulation of the molecular structures using advanced computational methods (*ab initio* and density functional theory).

The imposed substitution pattern on the BODIPY core allows the fine modulation and optimization of its spectroscopic characteristics. Thus, the chromophoric position in which the substituent is anchored, as well as its electronic donor/acceptor ability, rules the fluorescence response of the dye. In this regard, the accumulated background as result of this thesis provides the most recommended structural guidelines to design tailor-made luminophores with specific properties.

Therefore, the controlled modification of the BODIPY core has promoted not only the optimization of the fluorescence signal in the green/yellow region of the visible (by the functionalization at the boron bridge), but also the tunable shift of the spectral bands towards the blue-edge (heteroatoms at *meso* position) as well as to the red/NIR-edge (extension of the delocalized π -system). As result, new BODIPY laser dyes have been developed spanning the whole visible spectral region and with improved photophysical and laser performance with regard to the commercially available laser dyes.

Such selective functionalization leads also to the activation of new photophysical pathways. The induction of charge transfer (i.e., by amino or nitro groups) enables the use of these fluorophores as polarity fluorescent sensors. Alternatively, multichromophoric assemblies (BODIPYs and coumarin covalently linked) undergoing energy transfer processes provide a most efficient light harvesting and lead to the bright emission from the BODIPY under visible or ultraviolet excitation.

The results derived from this thesis highlight the key role of the knowledge of the photophysical properties of the dyes to explain their laser behavior and evaluate their viability as fluorescent sensor or probes.

AURKIBIDEA

SARRERA	1
Helburuak.....	9
Memoriaren egitura.....	10
Bibliografia.....	11
METODO ETA TEKNIKA ESPERIMENTALAK	13
I. Koloratzaileak eta laginen prestaketa.....	13
II. Teknika esperimentalak.....	14
Argi ultramore-ikuskorreko absortzio-espektroskopia	15
Fluoreszentzia-espektroskopia	15
Denborarekin korrelazioa duen fotoi-kontagailu kuantikoa	17
Elektrokimika.....	19
III. Metodo konputazionalak.....	21
Bibliografia.....	24
1. Kapitulua: PIRROMETENOEN EGITURA ETA FOTOFISIKA	25
1.1. BODIPYen egitura.....	26
1.2. BODIPYen fotofisika orokorra.....	29
Bibliografia.....	34
2. Kapitulua: BODIPYak IKUSKORREKO EREMU BERDE-HORIAN	35
2.1. <i>F</i> -BODIPY komertzialak.....	36
2.2. <i>E</i> - eta <i>C</i> -BODIPYak.....	40
2.3. <i>O</i> -BODIPYak.....	44
Bibliografia.....	48
3. Kapitulua: BODIPYak ESPEKTRO IKUSKORREKO EREMU GORRIAN	49
3.1. Konformazio murriztua duten BODIPYak.....	52
3.2. Inguruko deslokalizazioaren hedapenaren bidezko BODIPYak	55
Bibliografia.....	61

4. Kapituluak: BODIPYak ESPEKTRO IKUSKORREKO EREMU URDINEAN...63

4.1.	8-Amino BODIPYak.....	65
4.1.1.	Amina primarioa, BODIPYaren <i>meso</i> posizioan ordezkatzuz.....	65
4.1.2.	Amina sekundarioak, BODIPYaren <i>meso</i> posizioan ordezkatzuz.....	68
4.1.3.	Amina tertziarioak, BODIPYaren <i>meso</i> posizioan ordezkatzuz.....	74
4.2.	8-Alkoxi eta 8-Ariloxi BODIPYak.....	77
4.2.1.	8-Alkoxi BODIPYak.....	78
4.2.2.	8-Ariloxi BODIPYak.....	80
4.3.	8-Sulfo BODIPYak.....	82
4.4.	8-heteroBODIPYen metilazioa α posizioetan.....	84
	Bibliografia.....	89

5.Kapituluak: INGURUNeko POLARITATEAREKIKO SENTSIBLEAK DIREN**BODIPYak.....91**

5.1.	Karga transferentziak BODIPYetan.....	94
5.1.1.	α edo β posizioen ordezkapen zuzena.....	94
5.1.1.1.	Funtzionalizazioa aminoarekin.....	95
5.1.1.2.	Funtzionalizazioa nitroarekin.....	97
5.1.2.	Metilenoak banaturiko <i>meso</i> posizioaren ordezkapena.....	99
5.2.	Polaritatearen zunda kolorimetrikoa.....	104
	Bibliografia.....	109

6.Kapituluak: BODIPY-KUMARINA MULTIKROMOFOROAK.....111

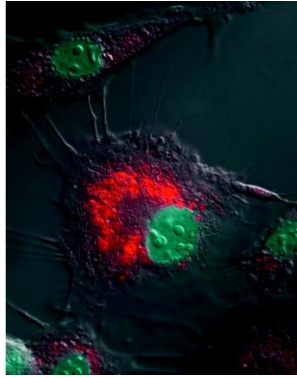
6.1.	BODIPY-kumarina diada.....	115
6.2.	BODIPY-kumarina hibridoak.....	117
6.2.1.	Hibrido mono-ordezkatuak.....	118
6.2.2.	Hibrido di-ordezkatuak.....	121
	Bibliografia.....	125

ONDORIO OROKORRAK.....127**ETORKIZUNeko IKUSPEGIAK.....129****ERANSKINAK.....133**

SARRERA

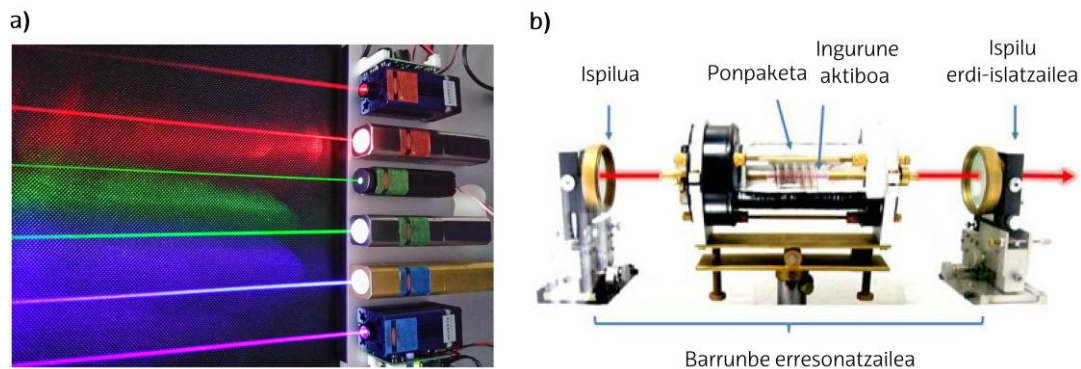
Koloratzaileak π sistema hedatuko molekula organikoak dira eta ikuskorraren eremuan erradiazio elektromagnetikoaren absortzio eraginkorra ahalbidetzen dute. Koloratzaileen kromatizitatearen ondorioz, historian zehar, estetika arloan edo ehungintzan erabili izan dira, pigmentu bezala batez ere. Kromoforo horietariko asko, berezko fluoreszentzia altuan bereizten dira. Arlo teknologikoetan zein komertzialetan, bestelako erabilerak sustatu izan dira: alde batetik, sintesi organikoan eta bereizmen handiko teknika espektroskopikoetan izandako aurrerapausoak direla medio, eta bestetik, fluoroforo horietariko batzuk propietate fotofisiko bereziak aurkezten dituztelako. Aplikazioen artean, ondokoak aipatu daitezke^[1]: elektronika (datuak biltegitzeko), medikuntza (helburu terapeutikoetarako), argazkigintza edo inprimagailuak.

Luminoforo organikoek izandako garrantzia kontuan hartuz, propietate fotofisiko hobeak dituzten koloratzaile-fluoreszente berrien garapena sustatu da, bai molekulen egitura aldatuz, bai eta koloratzaile familia berriak diseinatuz ere. Esaterako, fluoreszentiaren irudiekin erlazionatutako tekniken aurrerapen teknologikoak direla-eta (1. Irudia), fluoreszentiaren markatzaile modura asko erabiltzen dira koloratzaileak. Horrela, modu merkean eta zuzenean, intereseko prozesu biokimiko edo biofisikoen monitorizazioa *in situ* egin liteke^[2-3], baita zelulen edo ehunen morfologiaren determinazioa ere^[4]. Gaur egun, egitura molekularren katalogo komertziala zabala da, horiek maila molekularren detekziorako zunda-fluoreszente espezifiko modura erabilgarriak izanik^[5-7].



1. Irudia. Behi-zelulak, LysoTracker[®] Red DND-99-arekin (BODIPY deribatua) eta Hoechst 33342-arekin markatuak. Irudia DIC mikroskopia erabiltuta egin da (Differential Interference Contrast).

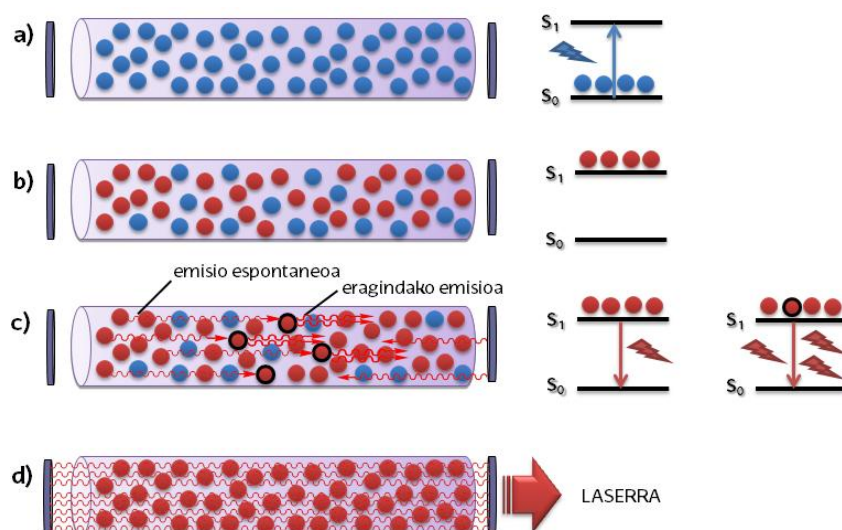
Era berean, azkenengo urteetan, koloratzaileak laser sintonizagarrien arloan erabili ohi dira. Gaur egun, LASER erradiazioa (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*-en akronimoa) hainbat arlotan erabiltzeko ezinbesteko tresna da (zientzian, ingeniartzan, industrian edo medikuntzan, besteak beste), baita bereizmen altuko teknika espektroskopiko aurreratuen garapenean ere. Laser-emisioaren oinarria, argi-izpi estua norabide batean mugatzean datza (2.a. Irudia); gainera, laserraren energia hedatze-distantzia luzeetan mantentzen da. Laser-erradiazioa emisio koherentea (espaziala zein denborazkoa) eta monokromatikoa da, eta izugarritzko potentziak lortzeko gaitasuna aurkezten du.



2. Irudia. a) Egoera solidoko laser batzuen emisioa. b) Laser tipikoen oinarrizko eskema.

Orokorrean, laser-emisioa sortzeko gailua ondoko hauek osatuta dago: kitzikapen-iturria edo kanpo-pompoketa, ingurune-aktiboa eta barrunbe erresonatzailea (2.b. Irudia). Ingurune-aktiboa osatzen duten espezieen kitzikapenean datza emisioaren lorpena, horretarako pompoketa-iturria erabiliz. Pompoketa handiaren ondorioz, populazio-alderantzketan eragiten da, hau da, egoera kitzikatuan elektroien bat duen atomo, molekula edo ioien populazioa

handiagoa da (3. Irudia) oinarritzko egoeran daudenak baino. Elektroi hori, oinarritzko egoerara itzuli daiteke fotoi bat emitituz gero (emisio espontaneo), eta era berean, fotoi horrek, beste egoera kitzikatutik bigarren fotoiaren emisioa eragin dezake (eragindako emisio). Igorritako fotoiak fasean daude (koherentzia) eta uhin-luzera berdina emititzen dute.

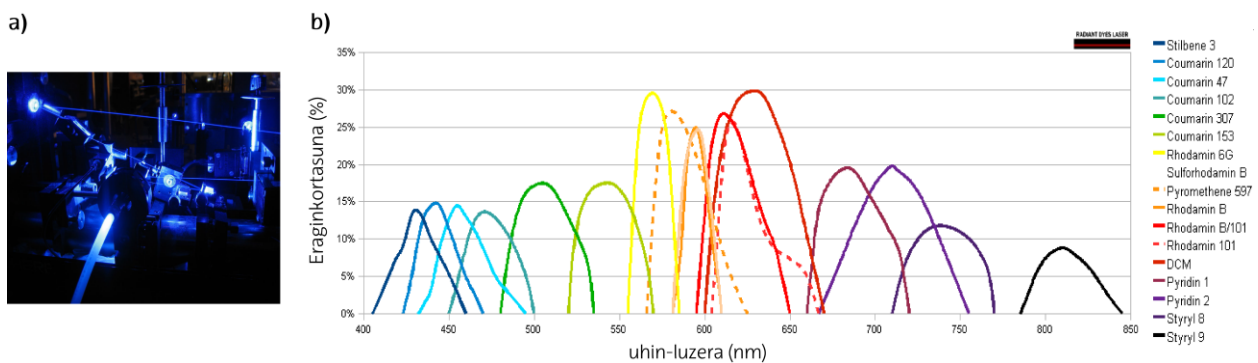


3. Irudia. Ingurune-aktiboan gertatzen den laser prozesuaren eskema: **a)** molekulak oinarritzko egoeran; **b)** populazio-alderantzketaren eraketa; **c)** emisio espontaneoaren eta eragindako emisioaren eraketa; **d)** emisioaren amplifikazioa eta laser-emisioaren eraketa.

Beste aldetik, bi ispilu paraleloen artean kokatzen den barrunbe erresonantean ingurune-aktiboa ezartzen da, ispilu bietariko bat erdi-islatazaila izanik (2.b. Irudia). Antolamendu horrekin, igorritako fotoiak amplifikatu egiten dira, erradiazio-izpia ispiluen artean islatzen delako, eta ondorioz, ingurune-aktiboa behin eta berriro zeharkatzen duelako (berrelikadura). Ingurune-aktiboan populazio-alderantzketaren eraketa gertatzen denez, igorritako fotoiaren eragindako emisioa handiagotu egiten da. Erradiazioaren amplifikazioak, barrunbe erresonantearen argiaren galerak gaitutakoan, barrunbearen ispilu erdi-islatazailatik laser-izpia aterako da: monokromatikoa, koherentea eta amplifikatua.

Erabilitako ingurune-aktiboaren izaeraren arabera, laserrak ondokoetan klasifikatzen dira^[8]: gas fasean (Ar, He-Ne edo CO₂ laserrak), likido fasean (laser koloratzaileak edo Quantum Dots) edo solido egoeran (adibidez, Nd:VAG laserra). Aipaturiko laserrak konparatuz gero, laser koloratzaileen (4.a. Irudia) abantaila nagusienetarikoa, emisio-banda zabalean datza (4.b. Irudia). Ezaugarri horri esker, laser-emisioaren uhin-luzeraren sintonizagarritasuna zabala da eta pulsu ultra laburrak (femtosegunduak) sortu daitezke^[8-9]. 1966. urtean, disoluzioko lehen laser-koloratzaile organikoa garatu zen, alde batetik, Sorokin eta Lankard-ek^[10] garatuta, eta bestetik,

Schäfer, Schmidt eta Volze-k^[11]; horretarako, ftalozianinaren koloratzaile organikoa eta zianinaren hainbat koloratzaile erabili zituzten, hurrenez hurren. Egoera likidoko laser horien ingurune-aktiboan degradazio prozesuak saihesteko, koloratzailearen disoluzio kontzentratua etengabe jariatzen da. Hala ere, gailu horrek disoluzioen bolumen handiak behar ditu, bai eta toxikoak eta sukoiak izaten ohi diren disolbatzaileak ere^[8]. Ingurune-aktibo likido askok laser prestazio bikainak erakusten dituzte, ondorengoei dagokienez: (1) emisioko uhin-luzeraren modulazioari; (2) laser eraginkortasunari (lortutako energia, ponpatzean erabilitako energiari dagokionez); edo (3) fotoegonkortasunari (laser ponpaketak eragindako degradazioaren aurrean aurkeztutako erresistentzia). Hori horrela izanda ere, disolbatzaile horien erabilera deuseztatu behar da, batez ere, bere erabilera eta merkaturatzea hedatzeari dagokionez. Ondorioz, egoera solidoko laser koloratzaileen garapenerako jarduera ikertzailea garrantzitsua da (esaterako, koloratzailea matrize polimerikoetan^[12] zein sol-gel materialetan^[13-14] sartuz), gailua miniaturizatu eta trinkotu egiten delako, eta era berean, seguruagoa delako eta ez hain kutsatzailea^[15].



4. Irudia. a) Estilbenozko laser koloratzailea. b) Hainbat koloratzaile laserren emisio-espektruak.^[16]

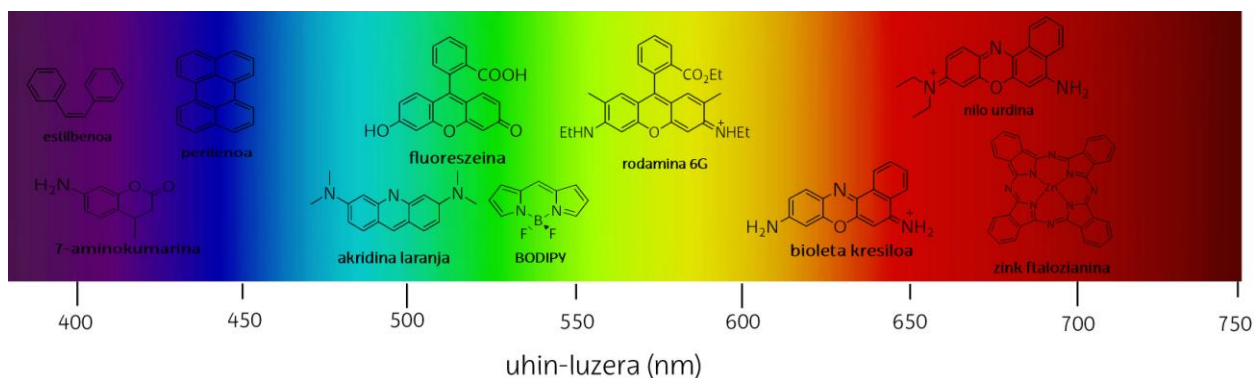
Fotofisikaren ikuspuntutik, molekula organikoak, laser koloratzailetzat hartzeko, baldintza batzuk bete behar ditu:

- Absortzio- eta emisio-banda sendoak izatea; horrela, ponpaketak eragindako populazio-alderantzketan errazten da, bai eta eragindako emisioaren probabilitatea handiagotu eta barrunbe erresonatzailearen irabaziak handiagotu ere.
- Desaktibazio ez-erradiatzailearen probabilitatea baxua izatea, barrunbe erresonatzailearen galerak murrizteko. Bereziki, eta ahal den neurrian, intersistema gurutzapena saihestu behar da, triplete egoerek erdibizitza-denbora

luzeak dituztelako eta triplete-triplete absortzioa laser-emisioaren bandarekin gainezartzen delako^[17].

- Agregatzeko joera baxua izatea, agregatuek monomeroen erradiazio-emisioa desaktibatzen baitute^[18].
- Stokes desplazamendua atua mantentzea komenigarria da, hau da, absortzio-eta fluoreszentzia-banden arteko solapamendua baxua izatea. Horrela, berabsortzio/berremisio prozesuen probabilitatea murrizten da, laser-emisioa lortzeko behar diren dentsitate optiko altuko inguruneetan gertatzen den lez^[19].
- Egonkortasun kimikoa, termoegonkortasuna eta fotoegonkortasuna altuak izatea onuragarria da, ingurune-aktiboa iraunkorra izan dadin, bai eta denbora-operatiboa luzea izateko ere.

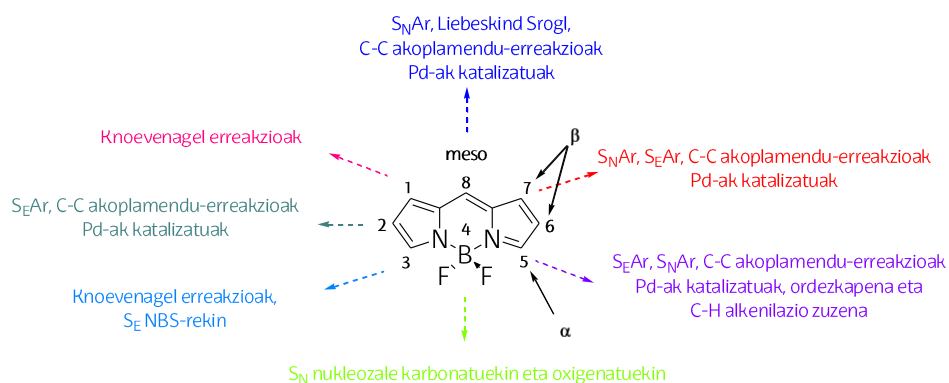
Gaur egun, hainbat molekula organiko daude laser-koloratzaile sintonizagarrien ingurune-aktibo modura jokatu dezaketenak, ultramore-ikuskorraren eremu guztian emitituz. Koloratzaile-laser komertzialen familia desberdinen artean^[20-22], ondorengoak azpimarratu behar dira (5. Irudia): kumarinak ikuskorraren eremu urdinean, xantenoaren deribatuak (rodaminak edo fluoreszeina) eremu berde-horian, eta oxazinak (Nilo urdina edo bioleta kresiloa) eremu gorrian.



5. Irudia. Hainbat koloratzaile-laserren egiturak.

Prestazio fotofisikodun eta laserdun kromoforo berrien etengabeko bilaketaren ondorioz, boro-dipirrometeno izeneko (BODIPY edo 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, 5. Irudia) koloratzaileen familia berria lortu zen. Boro-dipirrometeno horiek 60-ko hamarkadan sintetizatu ziren arren^[23], zientzia-elkartean ez zuten ospea lortu 90-ko hamarkadara arte, koloratzaile-laserren arloan^[24-25]. Izatez, gaur egun, laser sintonizagarrien ingurune-aktibo erabilienetarikoa dira seguru asko, eta beraien portaera laser hobezinatik^[26-27] erreferentzia sistematzat hartu dira. BODIPYen fotofisikak, koloratzaile-laserrek bete beharreko baldintzak betetzen ditu. Horrela, bere kromoforo sendoa disolbagarria da disolbatzaile organiko gehienetan eta absortzio-bandak intentsuak dira ($100\ 000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ inguruko absortzio molarra). BODIPYen π sistema kuasi-aromatikoa, zianina ziklikoen edo polimetinoen antzekoa denez^[28-29], ikuskorreko eremu berde-horian emisioa lortzen da, bai fluoreszentea (%100 inguruko fluoreszentiaren etekin kuantikoak)^[4,30], bai laserra (%50 baino eraginkortasun handiagoak). Gainera, fluoroforo horrek ponpaketa luzeak eta intentsuak jasaten ditu^[31-32]. Hori guztia posiblea da, triplete egoeraren poblazio nulugatik^[33-35] eta agregatzeko joera baxuagatik^[36].

BODIPYen abantaila nagusienetarikoa, nukleo kromoforikoaren aldakortasun kimikoan datza. Horrela, boro diaza-indazenoaren egitura deribatizatu daiteke erabat hainbat bide sintetikori jarraituta eta, selektiboki, BODIPY nukleoaren edozein posiziotan^[30,37-40] (6. Irudia). Izan ere, egile batzuek "El Dorado" esaten diete BODIPYei^[41] kimika organiko sintetikorako. Erreaktibitate kimiko horrek, zera baimentzen du, kromoforoan mota askotako hainbat talde funtzional txertatzea. Hori horrela, aplikazio arloak hedatzen dira, zeren koloratzailearen propietate espektroskopikoak modulatzeko baitira (esaterako, banda espektralak borondatez desplazatzea) baita prozesu fotofisiko berriak indutzea ere (transferentzia elektronikoa edo energiarena)^[42-43]. Beste era batera esanda, BODIPYek kameleoi izaera erakusten dute; izan ere, zentzuzko diseinu molekularren ostean, eskakizun desberdinetara egokitzen dira.

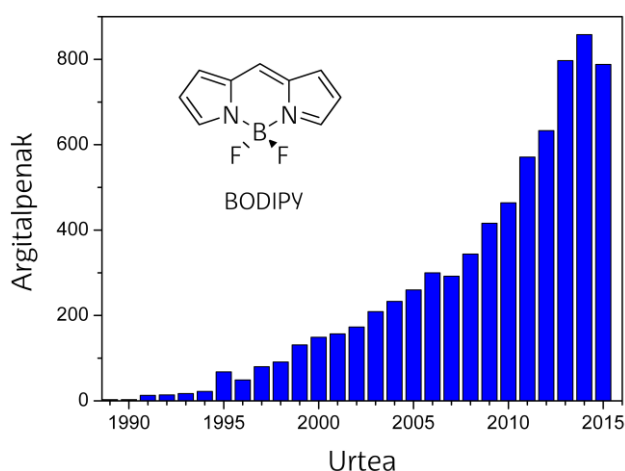


6. Irudia. BODIPY nukleoaren erreaktibitatea.

BODIPYen argitalpenen kopurua esponentzialki hazi da azken urteetan (7. Irudia), zeren fluoroforo horien erabilera arrakastatsua baita fotonikaren, biofotonikaren edo biomedikuntzaren arlo desberdinetan. Beraz, BODIPYak arlo zientifiko askotan dira erabilgarriak, ondokoak nabarmenduz:

- Laser sintonizagarrietan ingurune-aktibo modura^[44-45]
- Argi-biltzaile bezala^[46-47], kitzikapen energiaren transferentziaren (EET) prozesuak indusituz^[48]
- Markatzaile biomolekular modura^[49-51], kromoforoa talde desberdinekin funtzionalizatzeko posibilitatearen ondorioz, kromoforoaren eta biomolekulen arteko lotura kobalenteak ahalbidetzen direlako^[52-54]
- Zunda^[55] edo "etengailu" fluoreszenteak bezala: karga-trasferentziako prozesuak (CT) edo fotoindusitutako transferentzia elektronikoaren prozesuak (PET) indusitzea, polaritatea, azidotasuna edo ioiak detektatzeko^[56-57]
- Gailu elektroluminiszentetan^[58-59]
- Eguzki-zeluletan, argiaren kaptadore edo elektroien injektoreak bezala^[60-62]
- Minbizi-tratamenduaren terapia fotodinamikoan, oxigeno singletearen sortzaile modura^[63-64]

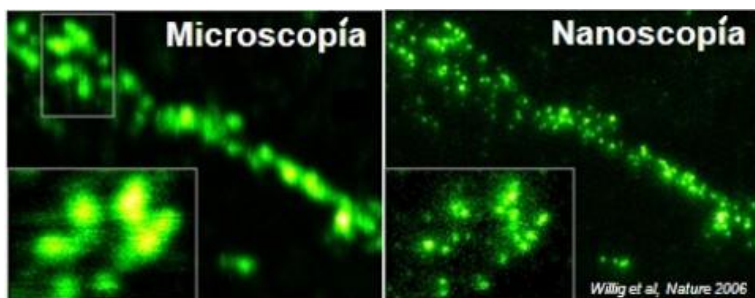
Beste era batera esanda, baldin eta diseinu molekularra aproposa bada, BODIPYen erabilera aukera egokiena dela ondorioztatzen da, fluoroforoen beharra duten edozein aplikazio zientifikoetan erabiltzeko.



7. Irudia. BODIPYekin erlazioatutako argitalpenak (Iturria: SciFinder; Bilatze-aldia: 2015-eko urrira arte).

Doktoretza-tesi hau, BODIPY egitura organiko berrien karakterizazio fotofisikoan eta simulazio mekanokuantikoan datza; horrela, deribatu horien laser portaera optimizatzea espero da, bai eta aplikazioaren tarte espektrala hedatzea ere. Zenbait kasutan, egitura aldatzeak prozesu fotofisiko berrien agerpena eragiten du, horrela koloratzailea sentsiblea izango da inguratzen duen ingurunearen baldintzekiko; ondorioz, fluoroforo horiek sentsore molekular modura erabili daitezke.

Tesi honetan aztertutako koloratzaileetariko batzuk, bioirudirako zunda molekularren kandidatuak izan litezke, bereziki leho biologikoan ($\lambda > 650$ nm) emisio intentsua eta distiratsua dutenak. Horrela, bere eraginkortasun fluoreszente altuagatik, detekzio prozesuan, sentsibilitatea hobetu egiten da fluoreszentiaren mikroskopia konfokalaren bidez; bere fotoegonkortasun altuak, bestetik, irradiazio luzeak ahalbidetzen ditu. Teknika mikroskopikoen bereizmenean egin diren aurrerapen berriak, 2014-ko Kimikaren Nobel Sarian bermatzen dira, E. Betzig^[65], W. E. Moerner^[66] eta S. W. Hell-ek^[67] lortuak. Nanoskopian lortutako garapenaren ondorioz, detekzioa maila molekularrean egitea posiblea da^[68] (8. Irudia). Hori horrela, propietate optimizatudun egitura molekular berrien bilaketa bultzatu da, intereseko prozesu biokimiko eta biologikoen monitorizazioa emisio fluoreszenteaz gauzatzeko.



8. Irudia. Irudi baten bereizmenaren konparazioa^[69]: ezkerrean, mikroskopia konfokala eta eskumaldean, STED mikroskopia (Stimulated Emission Depletion)

Helburuak

Tesi hau lortzeko egindako lana, zerean datza, BODIPY berrien karakterizazio fotofisikoan eta elektrokimikoan, bai eta simulazio mekanokuantikoan ere; horrela, aplikazioak laser-koloratzaileetan, sentzore molekularretan eta zunda fluoreszenteetan izan litezke. Horregatik, ondoren planteatutako helburuak lortzeko, egitura molekularra era kontrolatuan aldatu da.

- Banda-espektralen posizioa modulatzeko, eremu berde-horitik (BODIPYen emisioaren eremu tipikoa), bai ikuskorraren eremu urdinera, bai gorrira. Modu honetan, eremu ikuskor osoan fluoreszentsia eta egonkortasun altuko koloratzaile-laserrak lortu nahi dira.
- BODIPYen propietate fotofisikoak optimizatzea. Horretarako, nukleo kromoforikoaren posizio espezifikoetan txertaturiko hainbat ordezkatzaileraren efektu esterikoa eta elektronikoa zehatz-mehatz aztertuko da. Horrela, funtzionalizazio patroien informazioa bildu nahi da, propietate espezifikodun egituren diseinua ahalbidetzeko.
- Ezaugarri fotofisiko eta laserrak korrelazioan jartzea. Fotofisika ezagutzea eta ulertzea funtsezkoa da, bai laser portaera azaltzeko, bai hobatutako egitura berrien diseinu molekularra orientatzeko, laser aplikaziora begira.
- Karga-transferentziako prozesuak karakterizatzea eta horien probabilitatea determinatzea, ondokoak kontuan hartuta: (1) ordekatzailearen izaera emalea/hartzailea, (2) txertatzearen posizio kromoforikoa, eta (3) inguruneko ezaugarri fisikokimikoak. Horrela, polaritate-sentsore modura jokatu dezaketen fluoroforoak garatu nahi dira; propietate hori erraz-erraz monitorizatzeko, zera determinatu daiteke: alde batetik, igorritako kolorearen aldaketa (sentsore kolorimetrikoak), eta bestetik, fluoreszentiaren eraginkortasuna (on/off "etengailuak").
- BODIPYek Stokes desplazamendu txikiak ditu ezaugarri; beraz, kitzikapen-eremua emisio-eremutik urruntzea nahi da, BODIPYak sistema multikromoforikoetan inkorporatuz, sistema horiek energiaren transferentzia prozesuak eragin ditzaten. Prozesu horren mekanismoa determinatzeko, diadaren kromoforoen arteko akoplamendu elektronikoaren probabilitatea ezagutu behar da, jakina.

Memoriaren egitura

Doktoretza-tesi hau, argitalpen zientifikoaren laburpen moduan egin da; beraz, memoriaren irakurketa eta ulermena antolatzeko, ikerkuntza lanaren emaitzak atal desberdinetan laburtzen dira. Sarrera orokor honen ondoren, erabilitako metodo eta teknika esperimentalak zehazten dira, eta jarraian, emaitzen eztabaida 6 kapitulu orokorretan banatzen da. Kapitulu bakoitzak ondoko hauek ditu: sarrera espezifikoa, helburuak, argitaratutako artikuluen emaitzarik adierazgarrienak eta kapituluaren ondorio espezifikoak.

- 1. Kapituluak; BODIPY kromoforo sinpleenaren xehetasun orokorrak adierazten dira, baita egiturarenak eta karakterizazio fotofisikoarenak ere.
- 2. Kapituluak; eremu espektral berde-horiko BODIPY komertzialen propietate fotofisikoak aztertzen dira, eta laserraren prestazioak hobetzeko, egituraren boroan aldaketak egiten dira.
- 3. Kapituluak; eremu espektral gorrian koloratzaile laserrak lortzeko, hedatutako π deslokalizazioa duten BODIPYen propietate espektroskopikoak aztertzen dira.
- 4. Kapituluak; *meso* posizioan txertatutako heteroatomoek BODIPYen distribuzio elektronikoan eragindako aldaketak karakterizatzen dira, emisioa eremu espektral urdinerara desplazatuz.
- 5. Kapituluak; ingurune polaritatearen sentsoreen arloan aplikatu daitezkeen BODIPY fluoroforo berriak diseinatzeko, karga-transferentziako prozesuen aktibazioa kontsideratzen da, ordezkatzailerik mota zein den kontuan hartuta, bai eta kromoforoaren funtzionalizazio posizioa zein den ere.
- 6. Kapituluak; BODIPYen laser ezaugarriak hobetzeko, BODIPY-kumarina egitura hibridoetan oinarrituriko multikromoforoen serie berria aztertzen da, energia-transferentziako prozesuak indusitzen.

Azkenik, ondorio orokorrak aurkezten dira eta "Etorkizuneko ikuspegiak" izeneko atalean doktoretza-tesian zehar aztertutako beste BODIPYak azaltzen dira; eta argitaratutako artikuluek erantsi ere bai.

Bibliografía

- [1] Mustroph, H.; Ernst, S.; Senns, B.; Towns, A. D.; *Color. Technol.*, **2015**, *131*, 9. Mustroph, H.; Ernst, S.; Senns, B.; Towns, A. D.; *Color. Technol.*, **2015**, *131*, 9.
- [2] Weissleder, R.; Pittet, M. J.; *Nature*, **2008**, *452*, 580.
- [3] Wennmalm, S.; Simon, S. M.; *Annu. Rev. Biochem.*, **2007**, *76*, 419.
- [4] Ni, Y.; Wu, J.; *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 3774.
- [5] Johnson, I.; Spence, M.; Eds.; *The Molecular Probes Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labelling Technologies*, 11th ed.; Life Technologies: Eugene, OR, **2010**.
- [6] Haugland, R. P.; *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, 6th ed.; Molecular Probes: Eugene, OR, **1996**.
- [7] <https://probes.invitrogen.com>
- [8] Schäfer, F. P.; *Dye Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1990**.
- [9] Duarte, F. J.; Hillman, L. W.; Eds.; *Dye Laser Principles*, (Ed.: Duarte, F. J.), Academic Press, New York, **1990**.
- [10] Sorokin, P. P.; Lankard, J. R.; *IBM J. Res. Dev.*, **1966**, *10*, 162.
- [11] Schäfer, F. P.; Schmidt, W.; Volze, J.; *Appl. Phys. Lett.*, **1966**, *9*, 306.
- [12] Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4745.
- [13] Reisfeld, R.; *Opt. Mater.*, **2001**, *16*, 1.
- [14] García, O.; Garrido, L.; Sastre, R.; Costela, A.; García-Moreno, I.; *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 2017.
- [15] Chénais, S.; Forget, S.; *Polym. Int.*, **2012**, *61*, 390.
- [16] <http://www.radiant-dyes.com/index.php/products/laser-dyes/list-of-laser-dyes>
- [17] Pavlopoulos, T. G.; *Prog. Quantum Elec.*, **2002**, *26*, 193.
- [18] López Arbeloa, F.; Ruiz Ojeda, P.; López Arbeloa, I.; *J. Photochem. Photobiol.*, **1988**, *45*, 313.
- [19] Demas, J. N.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 991.
- [20] Maeda, M.; *Laser Dyes*; Academic Press, Tokio, **1984**.
- [21] Shankarling, G. S.; Jarag, K. J.; *Resonance*, **2010**, 804.
- [22] Lavis, L. D.; Raines, R. T.; *ACS Chem. Biol.*, **2008**, *3*, 142.
- [23] Treibs, A.; Kreuzer, F.-H.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, *718*, 208.
- [24] Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M.-L.; Wolford, L. T.; Boyer, J. H.; Politzer, I. R.; Pavlopoulos, T. G.; *Heteroatom Chemistry*, **1990**, *1*, 389.
- [25] Boyer, J. H.; Haag, A. M.; Sathyamoorthi, G.; Soong, M.-L.; Thangaraj, K.; Pavlopoulos, T. G.; *Heteroatom Chemistry*, **1993**, *4*, 39.
- [26] Costela, A.; García-Moreno, I.; *Ciencia y Sociedad: Aplicaciones recientes de la luz en medicina, medioambiente y nuevos materiales*, (Eds.: Armesto, D, Sastre, R.), Editorial Complutense, **2010**, Cap.4, p. 81.
- [27] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, (Ed.: Nalwa, H. S.), Academic Press, **2001**, Vol. 7, Cap. 5, p. 209.
- [28] Fabian, J.; Hartmann, H.; *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [29] Zollinger, H.; *Color Chemistry*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Switzerland, **2003**.
- [30] Loudet, A.; Burgess, K.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891.
- [31] Mackey, M. S.; Sisk, W. D.; *Dyes and Pigments*, **2001**, *51*, 79.
- [32] Ahmad, M.; King, T. A.; Ko, D.-Y.; Cha, B. H.; Lee, J.; *Opt. Comm.*, **2002**, *203*, 327.
- [33] Pavlopoulos, T. G.; *Appl. Opt.*, **1997**, *36*, 4969.
- [34] Lam, S. Y.; Damzen, M. J.; *Opt. Comm.*, **2003**, *218*, 365.
- [35] Gorman, A. A.; Hamnlett, I.; King, T. A.; Rahn, M. D.; *J. Photochem. Photobiol.*, **2000**, *130*, 127.
- [36] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *J. Photochem. Photobiol., A.*, **1999**, *121*, 177.
- [37] Bessette, A.; Hanan, G. S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3342.
- [38] Boens, N.; Verbelen, B.; Dehaen, W.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 6577.
- [39] Benstead, M.; Mehl, G. H.; Boyle, R. W.; *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 3573.
- [40] Ulrich, G.; Ziesel, R.; Harriman, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1184.

- [41] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 496.
- [42] Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1130.
- [43] Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y.; Shen, Z.; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4778.
- [44] Gartzia-Rivero, L.; Yu, H.; Bañuelos, J.; López-Arbeloa, I.; Costela, A.; García-Moreno, I.; Xiao, Y.; *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 3133.
- [45] Zhang, D.; Martín, V.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Xiao, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 13026.
- [46] Awuah, S. G.; You, Y.; *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 11169.
- [47] Turan, I. S.; Cakmak, F. P.; Yildirim, D. C.; Cetin-Atalay, R.; Akkaya, E. U.; *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 16088.
- [48] Kostereli, Z.; Ozdemir, T.; Buyukcakil, O.; Akkaya, E. U.; *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 3636.
- [49] Sameiro, M.; Goncalves, T.; *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 190.
- [50] Rezende, L. C. D.; Emery, F. S.; *Orbital Elec. J. Chem.*, **2013**, *5*, 62.
- [51] Fan, G.; Yang, L.; Chen, Z.; *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2014**, *8*, 405.
- [52] Umezawa, K.; Citterio, D.; Suzuki, K.; *Anal. Sci.*, **2014**, *30*, 327.
- [53] Yuan, L.; Lin, W.; Zheng, K.; He, L.; Huang, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 622.
- [54] Qian, X.; Xiao, Y.; Xu, Y.; Guo, X.; Qian, J.; Zhu, W.; *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6418.
- [55] Ueno, T.; Urano, Y.; Kojima, H.; Nagano, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10640.
- [56] Son, H.; Lee, H. Y.; Lim, J. M.; Kang, D.; Han, W. S.; Lee, S. S.; Jung, J. H.; *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11549.
- [57] Song, H.; Rajendiran, S.; Kim, N.; Jeong, S. K.; Koo, E.; Park, G.; Thangadurai, T. D.; Yoon, S.; *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 4913.
- [58] Rong, Y.; Wu, C.; Yu, J.; Zhang, X.; Ye, F.; Zeigler, M.; Gallina, M. E.; Wu, I. C.; Zhang, Y.; Chan, Y.-H.; Sun, W.; Uvdal, K.; Chiu, D. T.; *ACS Nano*, **2013**, *7*, 376.
- [59] Liu, C.-L.; Chen, Y.; Shelar, D. P.; Li, C.; Cheng, G.; Fu, W.-F.; *J. Mater. Chem. C.*, **2014**, *2*, 5471.
- [60] Kolemen, S.; Cakmak, Y.; Erten-Ela, S.; Altay, Y.; Brendel, J.; Thelakkat, M.; Akkaya, E. U.; *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3812.
- [61] Mao, M.; Zhang, X.-L.; Fang, X.-Q.; Wu, G.-H.; Ding, Y.; Liu, X.-L.; Dai, S.-Y.; Song, Q.-H.; *Organic Electronics*, **2014**, *15*, 2079.
- [62] Singh, S. P.; Gayathri, T.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 4689.
- [63] Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 77.
- [64] Awuah, S. G.; You, Y.; *RSC Adv.*, **2012**, 211169.
- [65] Betzig, E.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8034.
- [66] Moerner, W. E.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8067.
- [67] Hell, S. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8054.
- [68] Kowada, T.; Maeda, H.; Kikuchi, K.; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 4953.
- [69] Willig, K. I.; Rizzoli, S. O.; Westphal, V.; Jahn, R.; Hell, S. W.; *Nature*, **2006**, *440*, 935.

METODO ETA TEKNIKA ESPERIMENTALAK

Atal honetan, memorian zehar erabilitako BODIPY koloratzaile laginen prestaketa zehazten da, hala nola karakterizazio fotofisiko eta elektrokimikoak egiteko tekniken xehetasunak ere. Jarraian, koloratzaileen geometria, karga, orbital molekular eta trantsizio elektronikoen simulazio teorikoan erabilitako metodo mekanokuantikoak adierazten dira.

Doktoretza-tesian burututako lanaren ondorioz lortutako argitalpenetan adierazten den moduan, zera aipatu behar da, sintesi organiko eta laser karakterizazioan espezializatuak diren taldeekin elkarlanean egindako ikerkuntza lanaren emaitza izan dela.

I. KOLORATZAILEAK ETA LAGINEN PRESTAKETA

BODIPY komertzialak Exciton bidez lortu ziren (laser gradua) eta doktoretza-tesian zehar erabilitako gainerako koloratzaileak, sintesi organikoan espezializatuak diren ikerkuntza-taldeek eman zizkiguten: Mexikotik, Guanajuato Unibertsitateko Prof. Eduardo Peñak eta Madriletik, Universidad Complutenseko Prof. M^a Jose Ortiz eta Santiago de la Moya doktoreak osatzen dituzten taldeak, hain zuzen ere. Memorian zehar, ikertutako BODIPYen egiturak zehazten dira eta prozesu sintetiko bakoitzaren xehetasunak azaltzen dituzten erreferentziak eransten dira.

Barne-filtro edo berabsortzio/beremisio eta agregazio fenomenoak ekiditeko^[1-3], propietate fotofisikoen neurketak disoluzio diluituetan ($2 \cdot 10^{-6}$ M inguruan) burutu ziren. Azetonatan prestatutako hasierako disoluzio kontzentratu batetik (10^{-3} M) abiatuz, eta azetona disolbatzailearen kantitate egokia huts-sistemaren bidez lurrundu ondoren, dagokion koloratzailearen kontzentrazioa prestatu zen, kasu bakoitzean aukeratutako disolbatzailea erabiliz. Gradu espektroskopikodun disolbatzaileak (Merck, Fluka edo Aldrich) inolako purifikaziorik egin gabe erabili ziren.

Neurketa elektrokimikoak burutzeko, azetonitriilotan prestatutako gehiegizko (0.1M) tetrabutil amonio hexafluorofosfatozko (TBAPF₆, elektrokimikoki inerte) disoluzioan disolbatutako lagin disoluzio kontzentratuak (0.5-1mM) prestatu ziren. Gehiegizko elektrolito horrek, batetik, disolbatzaile polarraren presentzian inguruko indar ionikoa areagotu eta, bestetik, korrontearen fluxua ahalbidetzen duen konstante dielektriko altua izatea ziurtatzen du. Horretaz gain, elektrodorantz gertatzen den espezieen garraioa soilik difusio bidez izatea egiaztatzen du eta, era berean, elektrodoen artean gerta daitekeen ioi elektrokimiko aktiboen migrazioa ekiditen du (ikusita atal elektrokimikoa). Disoluzioak argon bidez purgatu ziren eta neurketak atmosfera inertepean burutu.

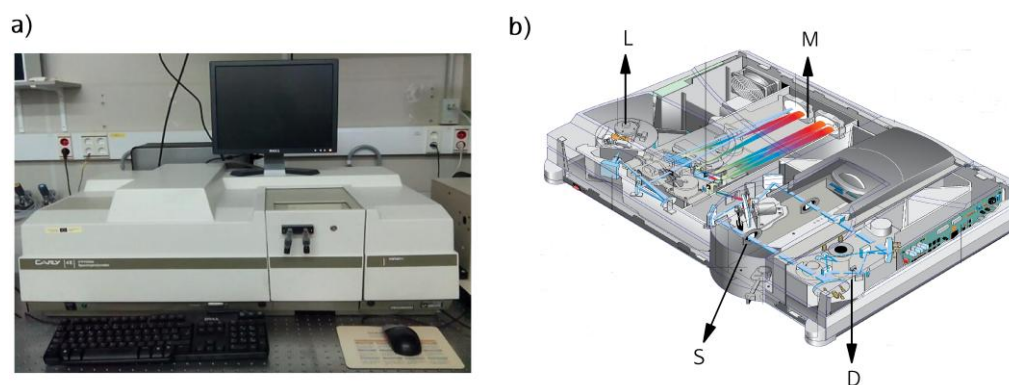
II. TEKNIKA ESPERIMENTALAK

Teknika espektroskopiko eta elektrokimikoetan oinarrituz, koloratzaileen karakterizazioa ingurune desberdinetan aztertu zen. Lehenengo teknikari dagokion disoluzio diluituen ($2 \mu\text{M}$) espektroak biltzeko, ultramore-ikuskorreko absortzio eta emisio-fluoreszenteko (egoera geldikorrean zein denborarekin korrelazioan) espektrofotometroak erabili ziren. 1 zm-ko bide-optikodun kuartzozko kubetak erabili ziren eta laginak 20°C -tan termostatizatuak izan ziren. Lagina argonarekin 10 minutuz borborrean egon ondoren, disolbatzaileetan disolbaturiko oxigenoak ez zuela inolako eraginik egiaztatu zen. Bigarren teknikan, karakterizazio elektrokimikoa egiteko voltametria ziklikoa erabili zen, horretarako atmosfera inerte eta 3 elektrodoz osaturiko sistema erabili izan zelarik.

Prof. Inmaculada García Moreno, Prof. Angel Costela eta Luis Cerdán doktoreak osatzen duten "Rocasolano" Kimika-Fisika Institutuko (CSIC, Madril) ikerketa taldeak laser propietateen karakterizazioa burutu zuen.

Argi ultramore-ikuskorreko absortzio-espektroskopia

Izpi erasotzaileak lagina zeharkatu ondoren igorritako argi intentsitatearen galera neurtuz, erradiazioaren absortzioa lortzen da. Izpi-bikoitzeko Varian (Cary 4E modelo) ultramore-ikuskorreko espektrofotometroa erabiliz, absortzio-espektroak absorbantzia eran bildu ziren. Espektrofotometroa hiru ataletan banatzen da (9. Irudia): 1) 350 nm-tan automatikoki trukagarriak diren halogeno-lanpara (ikuskor eremua) eta deuterio-lanpara (ultramore eremua); 2) 1200 lerro/mm eta $\pm 0,5$ nm-ko bereizmena duen difrakzio-sarea duen monokromadore bikoitza; eta 3) Hamamatsu R928 fotobiderkatzaile detektagailua. Neurketak egiterako orduan, 0,5 nm-ko bereizmen espektrala eta 0,1 s-ko denbora-integrazioa erabili ziren. Horren arabera, 300 nm/min-ko ekorketa abiadura lortu zen. Absortzio-espektroa egin aurretik, dagokion disolbatzailearen base-lerroa egin zen.

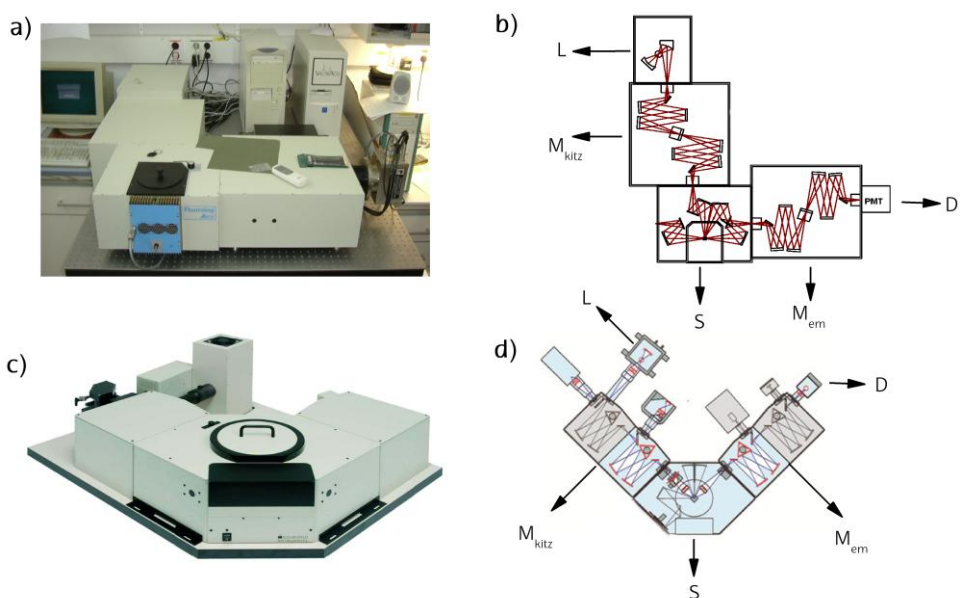


9. Irudia. a) Izpi bikoitzeko UV/Vis Varian Cary 4E espektrofotometroa. b) Absortzio-espektrofotometroaren sistema optikoa; L: kitzikapen iturria, M: monokromadore bikoitza, S: laginaren konpartimentua, D: detektagailua (PM Hamamatsu R928).

Fluoreszentzia-espektroskopia

Lagina kitzikatu ostean eta angelu zuzenean igorritako intentsitatea neurtuz, fluoreszentzia lortzen da. Fluorolog 3-22 modeloko SPEX fluorimetroan edo FLSP920 modeloko Edinburgh Instruments espektrofluorimetroan, fluoreszentzia eta kitzikapen-espektroak lortu ziren. Ikuskorraren energia gutxieneko eremuan (gorrian) emisioa mugatzen duten koloratzaileak neurtzeko, bigarren espektrofluorimetroa erabili zen, bertako detektagailua sentikorragoa baita eremu espektral horretan. Fluorimetro biak honako ataletaz osatzen dira (10. Irudia): 1) Xe lanpara (450 W); 2) monokromadore bikoitza uhin-luzeraren bereizmena hobetzeko, bai kitzikapen eran bai emisio eran; eta 3) Hamamatsu R928-P fotobiderkatzaile detektagailu bat: bereziki sentisiblerik da uhin-luzera altuekiko eta, gainera, Peltier bat darama, elektronikoki hozten dena, fondoko zarata murriztuz eta seinale/zarata erlazioa hobetuz.

Emisio-espektroak 300 nm/min-ko ekorketa abiadura eta $\pm 0,5$ nm-ko bereizmena erabiliz lortu ziren. Instrumentuak uhin-luzera bakoitzarekiko duen sentsibilitatearen arabera, fluoreszentszia-espektroak zuzendu ziren. Temperatura baxuetan (77K arte) egindako neurketak, nitrogeno likidoz hoztutako kriostatoa (Oxford) erabiliz egin ziren eta temperatura kanpo-kontrolatzaile elektronikoz bidez egiaztatzen zen.



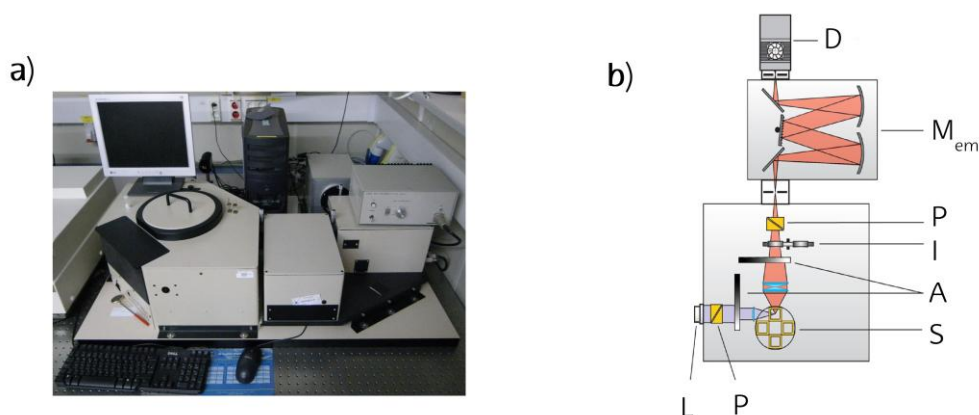
10. Irudia. a) SPEX Fluorolog 3-22 espektrofluorimetroa. b) SPEX espektrofluorimetroaren sistema optikoa; L: kitzikapen iturria, M_{kitz} : kitzikapen-monokromadore bikoitza, S: laginaren konpartimentua, M_{em} : emisio-monokromadore bikoitza, D: detektagailua (PM Hamamatsu R928-P). c) Edinburgh Instruments FLSP920 espektrofluorimetroa. d) Edinburgh Instruments espektrofluorimetroaren sistema optikoa.

Zuzendutako fluoreszentszia-espektroetatik abiatuz (emisio monokromadorearen transmitantzia kontuan hartuz, baita fotobiderkatzaileak uhin-luzera bakoitzarekiko duen sentsibilitatea ere) eta erreferentzia gisa koloratzaile komertzial egokia erabilia (ikusitako memoriaren amaieran erantsitako artikuluaren atal esperimentalak), fluoreszentsziaren etekin kuantikoak (ϕ) lortu ziren. Erreferentzia eta laginaren fluoreszentszia-espektroak neurtzeko baldintza berberak erabili ziren. ϕ zehazteko, kontuan izan dira: 1 ekuazioan^[1] adierazitako emisio-espektroaren azalera (A_{fl}), laginaren zein erreferentziaren (r goi-indizea) kitzikapen uhin-luzeran absorbatutako argi intentsitatea (I_{ab}) eta disolbatzailearen errefrakzio-indizea (n).

$$\phi = \phi^r \frac{n^2 I_{ab}^r(\lambda_{kitz}) A_{fl}}{(n^r)^2 I_{ab}(\lambda_{kitz}) A_{fl}^r} \quad (1)$$

Denborarekin korrelazioa duen fotoi-kontagailu kuantikoa

Kitzikapen egoeraren erdibizitza-denbora (τ) determinatzeko, kitzikapenaren ondorioz denboran zehar galdutako emisio intentsitatea neurtzen da. Edinburgh Instruments FL920 modeloko denborarekin korrelazioa duen fotoi-kontagailu kuantikoa erabiliz (TC-SPC, *Time-Correlated Single Photon Counting*), 30 ps-ko denbora bereizmena duten fluoreszentzia desaktibazio kurbak lortu ziren (11. Irudia). Laginaren kitzikapena laser diodo pultsatuen bidez egin zen (PicoQuant; LDH370, LDH 410, LDH440, LDH470 y LDH530 modeloak, zeinetan zenbakiak laser bakoitzaren uhin-luzera adierazten duen) eta bai energia baita pultsuen frekuentzia ere kanpo-kontrolatzailearekin egiaztatu ziren (PicoQuant, PDL800-B modelo). Kasu guztietan, 20 MHz-tako frekuentzia pultsua erabili zen eta laser bakoitzerako aurretiaz optimizatutako potentzia finkoak erabili ziren. Pultsuen zabalera (FWHM, *Full width at half maximum*) 120 ps-koa izan zen. Emisioaren monitorizazioa, fluoreszentzia-espektroetan ikusitako maximo guztietan burutu zen. Horretarako, monokromadore bikotza eta Peltier gailuaren bidez (Hamamatsu, C4878 modelo) hoztutako *microchannel plate* (Hamamatsu, MCP-HFAC modelo) fotobiderkatzaile detektagailua erabili ziren.



11. Irudia. a) Edinburgh Instruments FLS920 denborarekin korrelazioa duen fotoi-kontagailu kuantikoa (TC-SPC). b) TC-SPC teknikaren eskema; L: diodo laserra, P: polarizatzaileak, S: laginaren konpartimentua, A: seinalearen indargabetzaileak, I: iragazkiak, M_{em} : emisio-monokromadore bikotza, D: detektagailua (Hamamatsu MCP-HFAC).

Fotoi-kontagailuaren bidez erdibizitza-denbora determinatzen da. Horretarako, laserraren pultsuak (*start* seinalea) lagina kitzikatzen duenetik, igorritako lehenengo fotoia detektagailura heldu arte (*stop* seinalea) igarotako denbora neurtzen da. Denbora-neurketa hori lortzeko, *start* seinaletik (fotodiodo baten bidez) detektagailuak *stop* seinalea bidali arte sortutako tentsioa neurtzen da, horretarako denbora/anplitude bihurgailua (CTA) erabilita.

Jarraian, tentsioaren anplitudea kontu bat moduan biltzen da fotoi-kanal bakoitzean. Kanal bakoitza tentsio-anplitude bati dagokionez, denboraren arabera fotoiak (edo kontuak) bildu daitezke detektagailu multikanala erabiliz. Prozesu hori errepikatuz, kontuen histograma lortzen da; histograma hori, detektatu diren fotoiekiko proportzionala eta kanalaren arabera da (sortutako tentsioarekiko proportzionala, hau da, *start* eta *stop* seinaleen artean igarotako denborarekiko)^[4-5]. Desaktibazio kurba lortzeko eta jadanik neurtutako kontuen pilaketa ekiditeko, kitzikapen pulsu bakoitzean lortutako kontuen %2-a baino ez da kontuan hartzen.

Fluoreszentzia desaktibazio kurbak neurtzeko, maximoan 10000 kontu bildu ziren. Kitzikapen iturriaren eragina deuseztatzeko, kitzikapen argia 90°-tan detektatzea baimentzen duen hedatzailea (Ludox esekidura koloidala) erabili zen. Marquardt algoritmoa erabiliz, desaktibazio kurba dekonboluzionatu zen eta doitze esponentziala egindakoan, zuzen bakoitzaren maldatik erdibizitza-denbora lortzen da. Datu esperimentalen deskribapen hobeezina kontuan hartzen duen dekonboluzio-metodoa 2. ekuazioaren arabera definitzen da. Bertan, datu esperimentalen karratuen desbideratzeen batez besteko batura minimizatzen da, proposatutako doitze-funtzioan kalkulaturako balioekiko.

$$I_{fl}(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + \dots \quad (2)$$

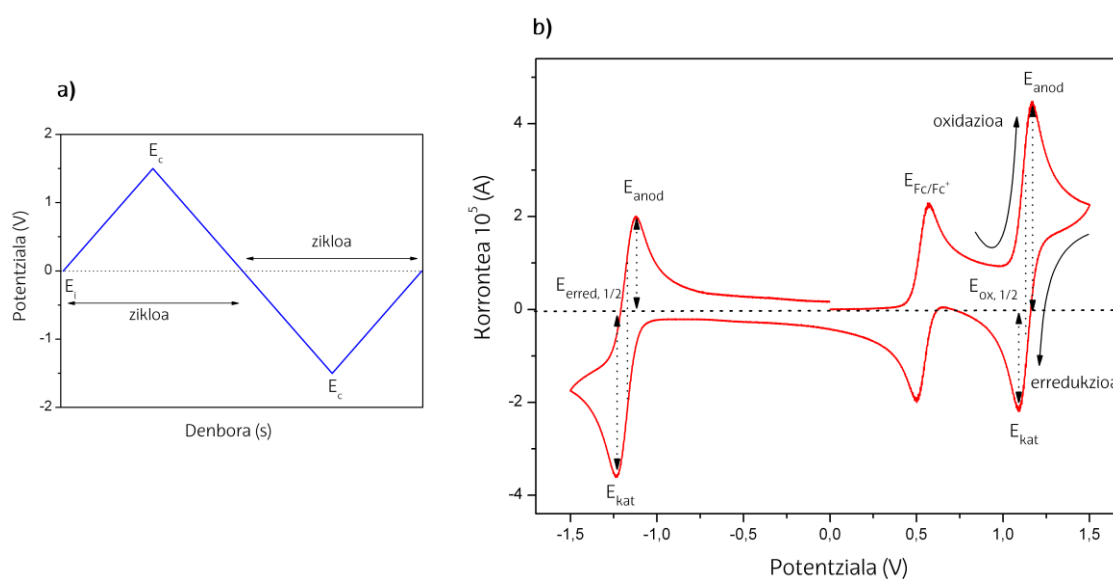
Formula horren arabera, A_i esponentzial bakoitzaren pisu estatistikoa kontrolatzen duen faktore preesponentziala da, eta τ_i jauskera esponentzial bakoitzari dagokion erdibizitza-denbora.

Doitzearen ontasuna (monoesponentziala zein goi-mailakoa izan) chi-square parametro estatistikoa oinarrituz egiaztatu zen ($\chi^2 < 1.2$ limitea kontuan hartuz). Bestalde, begiekin edo Durbin-Watson parametroaren bitartez egin daitekeen hondarren banaketaren analisia determinatuz, kontu esperimentalen doitze esponentzialaren desbideratzea adierazten da^[6-8].

Fluoreszentiaren etekin kuantiko eta erdibizitza-denboraren arabera, desaktibazio erradiatzaile (k_{fl}) eta ez-erradiatzailearen (k_{nr}) abiadura konstanteak kalkulatu ziren: $k_{fl} = \phi/\tau$ eta $k_{nr} = (1-\phi)/\tau$, hurrenez hurren.

Elektrokimika

Boltametria zikliko teknikaren bidez, analisi elektrokimikoa egin zen. Tenkika honen funtsa, intentsitate elektrikoaren neurketan datza, horretarako hainbat potentzial ziklikoki ezartzen direlarik^[9]. Hasierako potentzialetik abiatuz, aurretiaz finkatutako bi mutur potentzialen arteko ekorketa egiten da (12. Irudia). Hau da, potentzuala handiagotzen da potentzialaren maximo zehatz bat lortu arte, jarraian potentzuala inbertitzen delarik finkatutako minimora heldu arte eta azkenik hasierako puntura itzuliz. Prozesu hori potentzuala handituz (ekorketa positiboa) edo txikiagotuz (ekorketa negatiboa) eman daiteke.



12. Irudia. a) Hasierako potentzialaren (E_i) eta truke-potentzialaren (E_c) maximo eta minimoen arteko uhin ekorketa triangeluarra. b) Boltagrama ziklikoa; E_{anod} : potentzial anodikoa, E_{kat} : potentzial katodikoa, $E_{1/2}$: erredukzio eta oxidazio prozesuen erdiko uhin-potentzia; E_{Fc/Fc^+} : ferrozenoaren potentziala. Ekorketaren norabidea (positiboa kasu honetan) gezien bidez adierazten da.

Beraz, elektrodoaren gertutasunean laginaren oxidazioa eragiteko ($A \rightarrow A^+ + e^-$), analitoaren oxidazio-potentzuala gainditu behar da, horretarako potentzuala handiagotuz (ekorketa positiboa). Korronte anodikoa (intentsitate elektriko positiboa) handiagotzen da balio maximo batera heldu arte, non elektrokimikoki aktiboa den espeziea agortzen den eta intentsitatea jaisten hasten den (12. Irudia). Behin inbertsio-potentzial maximora helduz gero, potentzuala txikiagotzen hasten da. Oxidazio prozesua itzulgarria bada ($A \leftarrow A^+ + e^-$), korronte katodiko simetrikoa (intentsitate elektriko negatiboa) ikusi beharko litzateke, baina itzulezina izanez gero, ez da inolako korronterik antzematen. Era berean, analitoaren erredukzio potentzuala baino potentzial txikiagoa lortzen bada, analitoaren erredukzioa gertatzen da

$(A + e^- \rightarrow A^-)$ eta ondorioz, korrante katodikoa detektatzen da. Behin truke-potentzial minimora helduz gero, hasierako potentzialera bueltatzen da. Oraingoan ere, erredukzio prozesu itzulgarria bada ($A + e^- \leftarrow A^-$), dagokion banda anodiko simetrikoa ikusten da potentziala handiagotzen den heinean. Beraz, zein prozesu itzulezinen uhin anodiko edo katodikoen balio maximoak, zein prozesu itzulgarrien erdiko puntuak lortuz gero, oxidazio edo erredukzio potentzialak determinatu daitezke, hurrenez hurren (12. Irudia).

Metrohm Autolab boltametroa osatzen duten zelda elektrokimikoa eta hiru elektrodoak erabilia (13. Irudia), boltagrama ziklikoak lortu ziren (lan-elektrodoa, WE; erreferentzia-elektrodoa, RE; eta elektrodo osagarria, CE izanik). Elektrodo osagarriaren funtsa (platinozko haria), lan-elektrodoan zehar pasatzen den korrante elektrikoa garraiatzean datza (horrexegatik, "elektrodo kontagailu" izenez ere ezaguna da) eta bere gainazalean ez da prozesu elektrokimikorik gertatzen. Lan-elektrodo gisa, platinozko disko (3mm-ko diametroa) edo xafla (8 mm x 7,5 mm-ko gainazala) erabili zen eta erreferentzia-elektrodo gisa, elektrolitoa duen Ag/AgCl-zko haria. Boltagrama biltzeko, WE eta RE elektrodoen artean tentsioa kontrolatu zen eta korrontearen fluxua WE eta CE elektrodoen artean. Neurketak $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ -ko ekorketa abiaduran egin ziren eta truke-potentzialak -2 eta +2 V tartean (edo -1,5 eta +1,5 V tartean) finkatu ziren. Erredukzio eta oxidazio potentzialen datuak bibliografian agertzen diren balioekin konparagarriak izan daitezke, ferrozenoak uretan aurkezten duen potentzialaren arabera zuzendu ziren (0.424 V vs SCE, hau da, kalomelano elektrodo erreferentzia gisa erabilia), ferrozeno barne-patroi modura erabiliz ($c = 0.40 \text{ mM}$).



13. Irudia a) Metrohm Autolab boltametroa. b) Zelda elektrokimikoa; WE: lan-elektrodoa, RE: erreferentzia-elektrodoa, CE: elektrodo osagarria.

III. METODO KONPUTAZIONALAK

Maila mikroskopikoan gertatzen diren atomo eta molekulen jokaera aztertzeko, kimika konputazionalan oinarritzen diren simulazio matematikoak erabiltzen dira. Honako tesi-lanean erabilitako konputazio metodoak mekanika kuantikoan oinarritzen dira. Bertan, molekulak nukleoen eta elektroien arteko elkarrekintza modura deskribatzen dira eta geometria molekularra energia minimoko antolamendu nuklear modura. Kalkulu teorikoen bidez, oinarritzko egoera zein egoera kitzikatuaren geometrien optimizazioa, karga banaketa simulazioa, orbital molekularren dentsitate elektronikoa eta absortzioaren zein emisioaren trantsizio elektronikoak aurrean daitezke, kasu guztietan disolbatzailearen eragina kontuan hartuz.

Orokorrean, kalkulu teorikoak semienpiriko eta *ab initio* azpitaldeetan sailkatzen dira. Metodo semienpirikoen bidez hamiltoniano sinpleena ebazteko, zenbait integral baztertzen dira edota datu esperimentaletan oinarritzen dira (parametrizazio izeneko prozesua). Bestalde, *ab initio* kalkuluak benetako hamiltoniano elektronikoa ebazten du eta datu enpirikorik erabiltzen ez dituenek, Schrödingeren ekuazioa ebazteko hurbilketa matematikoak erabiltzen dira. Beraz, kalkulu semienpirikoak erraz eta azkar samarrak dira konputazio mailan; *ab initio* kalkuluak, aldiz, askoz ere garestiagoak, baina zehatzagoak hala ere. Ondorioz, azkenengo kalkulu horien aplikazioa hamarka atomo-sistema txikiak murrizten da. Beraz, BODIPY koloratzaile molekula handiagotan gertatzen den moduan, dentsitate funtzionalaren teorian (DFT, *Density Functional Theory*)^[10] oinarritzen diren metodoak erabiltzea da aukerarik egokiena. Kasu horretan, Schrödinger ekuazioaren ebazpena energia elektronikoen determinazioan datza, horretarako dentsitate elektronikotik abiatuz, baina uhin-funtzioaren kalkulua saihestuz. Gainera, Hartree-Focken oinarritutako *ab initio* metodoetan ez bezala, DFT metodoak korrelazio elektronikoen energia du berez. Horrela, metodoa konputazionalki eraginkorragoa izango da eta molekula handien ikerketa teorikoa arrazoizko denboran eta konputazio kapazitate egokian egin daiteke^[11-13].

Beraz, ikerketa-lan honetan egin diren kalkulu teorikoak DFT metodoan oinarritzen dira gehien bat. Oinarritzko egoeraren geometriaren optimizazioa B3LYP funtzionala erabiliz egin zen (Lee, Yang eta Parr korrelazio funtzionala^[14] erabiltzen duen 3 parametrodun Becke metodo hibridoa^[15]). Izan ere, zehaztasun eta kostu konputazionalari dagokionez, DFT metodoa osatzen duten funtzional egokienetariko bat da. DFT kalkulua bizkortzeko, geometriak aurretiaz optimizatu ziren, AM1 metodo semienpirikoa erabilia (*Austin Model 1*^[16], Chem Ultra 7.0 osatzen duen MOPAC 2000-an^[17] implementatua). Minimizaturiko geometria hori abiapuntutzat

hartu zen, ondoren B3LYP funtzionalaren bidez egindako optimizaziorako. Bestalde, lehenengo egoera kitzikatuaren optimizazioa egiteko, B3LYP bidez kalkulaturako oinarritzko geometria abiapuntutzat hartu zen eta *ab initio* CIS metodoaren bitartez (*Configuration Interaction Singles*)^[18] energia minimizatu zen. Metodo horretan kitzikapen sinpleen bidezko konfigurazio kitzikatuak baino ez dira kontuan hartzen.

Egoera biak optimizatzeko, balentzia bikoitzeko 6-31G base sistema erabili zen, zeinetan atomo bakoitzaren uhin-funtzioak definitzeko, oinarritzko-funtzio gaussiarrak erabiltzen diren (alde batetik, sei gaussiarren konbinazio lineala erabiltzen da barneko orbital atomikoak definitzeko eta bestetik, hiru eta gaussiar batek osatzen duten konbinazio lineala, barne eta kanpoko balentzia-orbitalak definitzeko, hurrenez hurren). Aldez aurretik frogatutakoaren arabera, 6-31G basean gehitzen diren polarizazio-funtzioek (*) eta zehaztugabeko funtzioek (+) ez dute DFT kalkuluaren zehaztasuna nabarmen hobetzen; aitzitik, kalkulu denbora luzatu egiten dute argi eta garbi. Horren arabera, BODIPYen simulaziorako B3LYP/6-31G kalkuluaren baliotasuna egiaztatzen da. Geometriaren optimizazioa inolako murrizketa geometrikorik gabe burutu zen eta lortutako geometria hori energia minimo bati dagokiola kontuan hartu zen, horretarako dagokion frekuentzien analisisian inolako frekuentzia negatiborik lortu gabe.

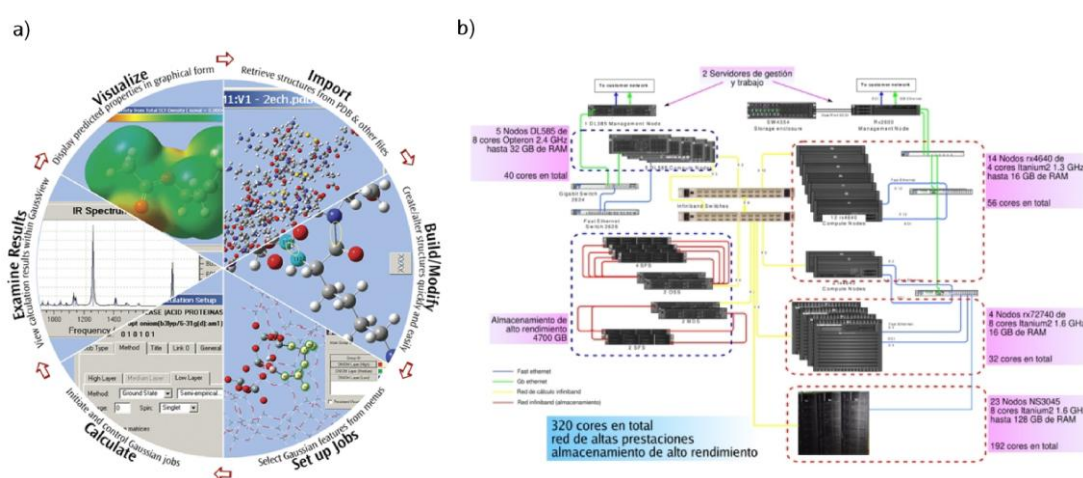
Oinarritzko zein egoera kitzikatuaren geometriak behin optimizatu gero, karga banaketa (CHelpg metodoa), momentu dipolarraren orientazio eta balioa, orbital molekularren mapak (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital* eta LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) eta potentzial elektrostatikoa determinatu ziren.

Absortzio-espektroa determinatzeko eta oinarritzko egoeran optimizaturako geometriatik (B3LYP/6-31G) abiatuz, oinarritzko egoeratik (S_0) kitzikapen egoeretaraino (S_1 , S_2 , ...) gertatzen den trantsizio bertikala (Franck-Condon) kalkulatu zen. Fluoreszentzia-espektroa berriz, S_1 kitzikapen egoeratik S_0 egoerara gertatzen den trantsizio modura kalkulatu zen, horretarako S_1 egoeran optimizaturako geometria (CIS/6-31G) abiapuntutzat hartuz. Trantsizio elektronikoen kalkuluan *Time Dependent*^[19-20] (TD-B3LYP)^[21] metodoa eta 6-31G basea erabili ziren.

Disoluzioan lortu diren emaitza esperimental fotofisikoen ondorioak eztabaidatzeko, aurrean azaldutako kalkulu guztietan (puntualak zein geometriaren optimizazioan oinarritutakoak) disolbatzailearen eragina kontuan izan zen. Solbatazioa teorikoki aztertzeko, erreakzioaren eremu autokonsistentean oinarritzen den metodoa erabili zen (SCRF, *Self Consistent Reaction Field*). Disolbatzailearen ingurunea eremu homogeneotzat hartzen da eta

disolbatzailean dagoen koloratzailearen kargaren arabera erantzuten du eredu polarizagarri jarraituaren bidez (PCM, *Polarizable Continuum Model*)^[22-23]. Horrela, atomoetan zentratu eta gainjarritako esfera moduan definitzen da barrunbea. Hau da, metodo horren arabera, solutu eta disolbatzailearen arteko elkarrekintza orokorrak baino ez dira kontuan hartzen; disolbatzailearen konstante dielektrikoaren arabera, barrunbearen gainazalean karga-banaketa sartzen da.

Ab initio eta DFT kalkulu guztiak GAUSSIAN 09 programan^[24] gauzatu ziren, horretarako UPV/EHU-ko SGIker zerbitzuak daukan "ARINA" kluster informatikoa LINUX ingurunean erabiliz (14. Irudia).



14. Irudia. a) Gaussian 09-k aurkezten dituen kalkulu aukeren eskema. b) Gaussian kalkuluak egiteko erabilitako "ARINA" kluster informatikoa, linux ingurunean.

Bibliografia

- [1] Demas, J.N.; Crosby, G.A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
- [2] López Arbeloa, I. *J. Photochem.* **1980**, 14, 97.
- [3] Parker, C.A. *Photoluminescence of Solutions*; Elsevier: Amsterdam, **1968**.
- [4] Demas, J.N. *Excited State Lifetime Measurements*; Academic Press: New York, **1983**.
- [5] O'Connor, D.V.; Phillips, D. *Time-Correlated Single Photon Counting*; Academic Press: London, **1984**.
- [6] Boens, N.; van de Zegel, M.; De Schryver, F.C. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 111, 340.
- [7] Boens N.; van de Zegel, M.; De Schryver, F.C.; Desie, G. *Photochem. Photobiol. Supp.* **1987**, 93.
- [8] Van de Zegel, M.; Boens, N.; Daems, D.; De Schryver, F.C. *Chem. Phys.* **1986**, 101, 311.
- [9] Brett, C.H.A.; Brett, A.M.O. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [10] Kohn, W.; Becke, A.D.; Parr, R.G. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974.
- [11] Bertrán Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M. *Química Cuántica; Síntesis*: Madrid, **2002**.
- [12] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, Inc: New York, **1996**.
- [13] Foresman, J.B.; Frisch, H. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Gaussian, Inc: Pittsburgh, PA, **1996**.
- [14] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1040.
- [15] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [16] Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Helay, E.F.; Stewart, J.J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [17] Stewart, J.J.P. *Mopac 2000V1.3*; Fujitsu Limited: Tokyo, 2000.
- [18] Foresman, J.B.; Head-Gordon, M.; Pople, J.A.; Frisch, M.J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135.
- [19] Wiberg, K.B.; Stratmann, R.E.; Frisch, M.J. *Chem. Phys.* **1998**, 297, 60.
- [20] Hirata, S.; Lee, T.J.; Head-Gordon, M.J. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 8904.
- [21] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454.
- [22] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027.
- [23] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.
- [24] Frisch, M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J.R.; Scalmani G.; Barone V.; Mennucci B.; Petersson G.A.; Nakatsuji H.; Caricato M.; Li X.; Hratchian H.P.; Izmaylov A.F.; Bloino J.; Zheng G.; Sonnenberg J.L.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Montgomery J.A.; Peralta Jr., J.E.; Ogliaro F.; Bearpark M.; Heyd J.J.; Brothers E.; Kudin R.N.; Staroverov V.N.; Kobayashi R.; Normand J.; Raghavachari K.; Rendell A.; Burant J.C.; Iyengar S.S.; Tomasi J.; Cossi M.; Rega N.; Millam J.M.; Klene M.; Knox J.E.; Cross J.B.; Bakken V.; Adamo C.; Jaramillo J.; Gomperts R.; Stratmann R.E.; Yazyev O.; Austin A.J.; Cammi R.; Pomelli C.; Ochterski J.W.; Martin R.L.; Morokuma K.; Zakrzewski V.G.; Voth G.A.; Salvador P.; Dannenberg J.J.; Dapprich S.; Daniels A.D.; Farkas Ö.; Foresman J.B.; Ortiz J.V.; Cioslowski J.; Fox D.J. *Gaussian-09*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

1. KAPITULUA

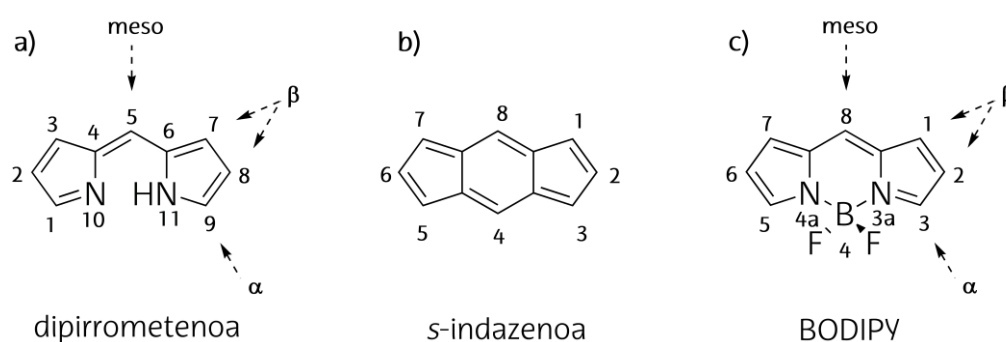
PIRROMETENOEN EGITURA ETA FOTOFISIKA

4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indazeno deribatuen (edo boro-dipirrometeno zein BODIPY izenaz ezagunak diren egiturak^[1]) oinarrizko egitura eta ezaugarri fotofisiko azpimarragarrienak laburki azaltzen hasia komenigarria da, koloratzaile horiek propietate espektroskopikoen gainean duten eragina zehazki aztertu aurretik. Horretarako, indazeno nukleo hidrogenatua duen BODIPY kromoforo sinpleena (BDP izenaz ere ezaguna) abiapuntu modura hartzen da. Nahiz eta BODIPYen lehenengo ikerkuntzak 1968. urtetik ezagunak izan^[2] eta geroztik beraien egitura sakonki aldatu arren^[3-4], kromoforoak aurkezten duen ezegonkortasuna dela eta, konposatu hori duela urte gutxi (2009) lortu zen^[5].

Beraz, kapitulu honetan BDP koloratzailearen (1.1. Irudia) ezaugarri fotofisiko orokorrak aurkezten dira, eta tesian zehar aztertuko diren bestelako koloratzaileen propietateen abiapuntu gisa erabiliko dira. Emaizta esperimentalak kalkulu mekanokuantikoen bidez osatzen dira, horrela koloratzaileen egitura eta propietate elektronikoen zein espektroskopikoen modelatuz.

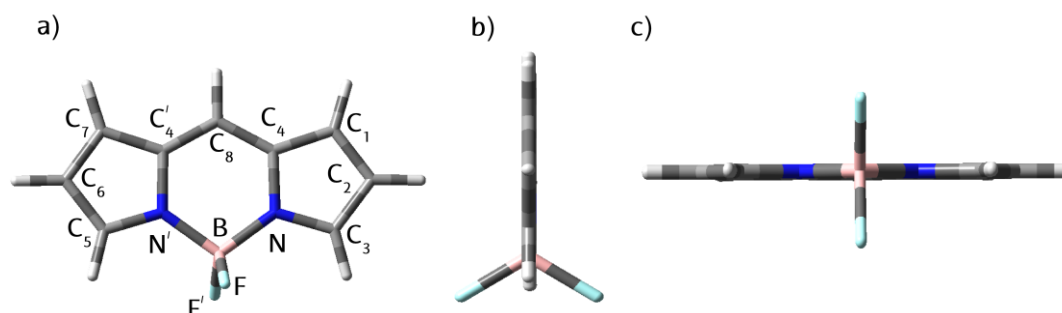
1.1. BODIPYen EGITURA

BODIPY nukleoa metileno talde baten bidez elkarturiko bi pirrolez osatzen da, horrela π dentsitate elektronikoa posible eginez (1.1. Irudia). Bestalde, nahiz eta BF_2 zubiak deslokalizazio elektronikoan parte hartzen ez duen arren, egitura molekularren zurruntasuna ahalbidetzen du (1.1. Irudia). IUPAC sistemaren arabera, BODIPY kromoforoaren posizioen zenbakikuntza indazeno karbozikloan erabilitakoa da; α -, β - eta *meso*- terminoek, aldiz, dipirrometeno nukleoaren posizio berdinak adierazten dituzte.



1.1. Irudia. a) Dipirrometeno, b) indazeno eta c) BODIPY nukleoaren egitura orokorrak.

BDP kromoforoan egindako simulazio mekanokuantikoak (B3LYP/6-31G), C_{2v} simetria taldea duen egitura laua proposatzen du (1.2. Irudia). Izan ere, parametro geometrikoak simetrikoak dira ardatz molekular txikiarenarekiko (zeharkako-ardatzarekiko) eta boro atomoaren hibridazio tetraedrikoa dela eta, angelu diedroek adierazten duten planaritatearen desbideratzea $0,1^\circ$ -koa baino ez da. Egitura zurruntan espero den moduan, kitzikapenak (CIS/6-31G) aldaketa txikiak baino ez ditu eragiten geometria molekularrean.



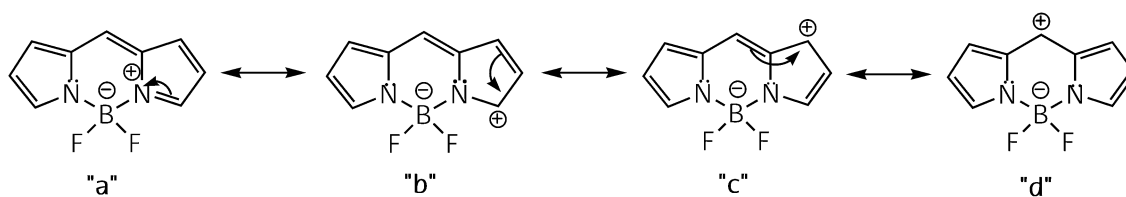
1.2. Irudia. BDP molekularren geometria optimizatu eta kromoforoaren atomoen zenbakikuntza a) x, b) y eta c) z ardatzekiko.

Kalkulu teorikoen baliotasuna X-izpien teknikarekin konparatuz baieztatu zen (1.1. Taula)^[5], horrela erabilitako metodo teorikoen egokitasuna egiaztatuz. Izan ere, lotura-distantzia teorikoak eta X-izpien datuak 0.03 Å-etan baino ez dira desberdintzen (diferentzia handiena B-F loturan ikusten da, 1.1. Taula). X-izpien datu esperimentalak lagin solido kristalinoetan lortzen dira; kalkulu teorikoak, ostera, gas fase edo disoluzioan egiten dira.

1.1. Taula. X-izpi eta simulazio teoriko bidez lortutako BDP molekularen S_0 eta S_1 egoeren lotura-distantzien taula. Atomoen izendapena 1.2. Irudian adierazten da.

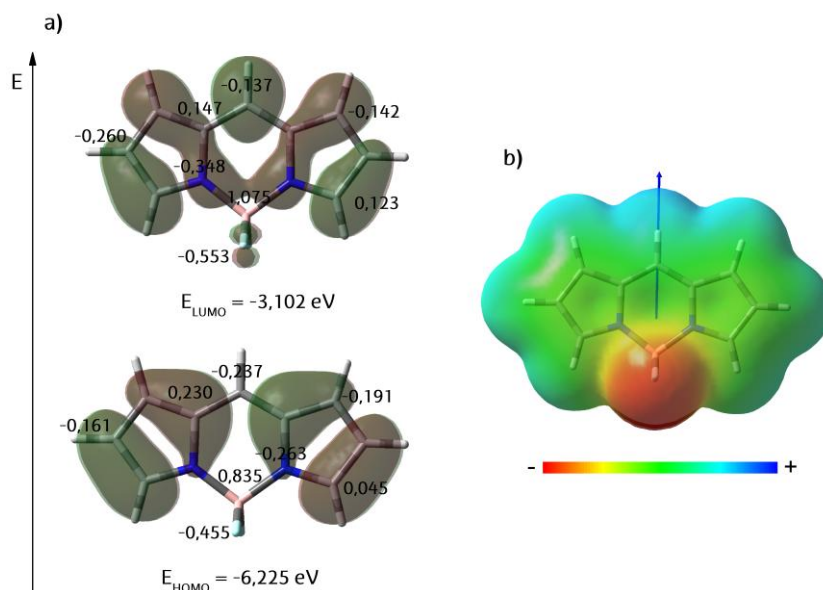
Lotura	Lotura-distantziak (± 0.001 Å)		
	X-Izpiak ^[5]	Teorikoak (S_0)	Teorikoak (S_1)
C ₄ -C ₈	1.383	1.392	1.396
C ₁ -C ₄	1.410	1.424	1.418
C ₁ -C ₂	1.370	1.394	1.383
C ₂ -C ₃	1.400	1.416	1.412
C ₃ -N	1.339	1.352	1.334
C ₄ -N	1.391	1.408	1.409
N-B	1.545	1.557	1.538
B-F'	1.387	1.425	1.423
B-F	1.396	1.425	1.423

BODIPYak egitura zwitterionikoa duten molekula neutroak dira, zeinetan boro atomo tetrakoordinatuan karga negatiboa kokatzen den eta nitrogenu atomo batean karga positiboa. Dena den, karga positibo hori kromoforoaren π sistema elektronikoan deslokalizatzeko ahalmena duenez, konpartitu gabe gelditzen den elektroibikote askea atomo nitrogenuan kokatzen da (1.3. Irudia). BODIPY molekularen muturreko bi egitura erresonante kontuan har daitezke: batetik, nitrogenu atomoan karga positiboa duen "a" egitura eta, bestetik, kromoforoaren meso posizioan karga positiboa duen "d" egitura, bertan ardatz molekular txikienean karga-banaketa eraginez.



1.3. Irudia. BODIPY molekularen egitura erresonanteak (ez dira aurkezten kasu bakoitzari dagozkion egituren forma simetrikoak).

Dena den, karga-distribuzioaren simulazioak (CHelpg) aurreratu duenez, boro atomoak karga positibo altua lokalizatzen du; karga negatiboa, aldiz, nitrogenu eta fluor atomo elektronegatiboaren artean banatzen da (1.4.a. Irudia). Izan ere, potentzial elektrostatikoaren mapak fluor atomoen inguruan dentsitate elektroniko negatibo handia lokalizatzen du (kolore gorria) eta neurri txikiagoan nitrogenu atomoen inguruan (kolore horia, 1.4.b. Irudia). Horiek joera guztiak aztertuta, zera pentsa daiteke, boro atomoak inplikaturik dauden lotura guztiak ez direla kobalenteak. Beraz, boroak fluor atomoekin sortzen dituen loturek nolabaiteko izaera ionikoa eskuratzen dute, beraien arteko lotura-distantzia luzeagotuz^[6] (1.1. Taula).



1.4. Irudia. a) HOMO eta LUMO orbital molekularren dentsitate elektronikoaren mapak, BDParen CHelpg karga partzialekin batera (atomo simetrikoen kargak ez dira adierazten). b) Dentsitate elektronikoaren potentzial elektrostatikoaren mapa (gorriz karga negatiboa eta urdinez positiboa) eta momentu dipolarraren bektorea.

Karga-distribuzioak aurreratu duen lez, π sistema konjokatuaren karbono atomoen arteko karga puntualak (positibo eta negatibo) txandakatu egiten dira. Hortaz, pirrometenoak zianina edo polimetino motako egitura gisa^[7-8] definitu daitezke. Sistema deslokalizatuaren

aromatikotasuna BLA (*Bond Length Alternation*)^[9] parametroaren bidez kuantifikatu daiteke. Parametro hori $BLA = \bar{L}_{C-C} - \bar{L}_{C=C}$ ekuazioaren bidez definitzen da; \bar{L}_{C-C} eta $\bar{L}_{C=C}$ hurrenez hurren, zera dira: π sistema konjokatuan elkarren txandan banatutako eta datu teorikoetatik lortutako lotura sinple eta bikoitzen luzeren batezbestekoa. Aipatutako parametroak zero balioa hartzen duenean, C-C lotura sinplearen eta C=C lotura bikoitzen distantziak berdindu direla esan nahi du, horrela sistema konjokatuan zehar π elektroien deslokalizazio totala suertatzen delarik. BDParen kasuan, BLA parametroak balio txikia hartzen duenez ($\sim 0.03 \text{ \AA}$), aromatikotasun altua aditzera ematen da.

BDParen C_{2v} simetria dela eta, pirrolen karga dentsitatearen distribuzioa guztiz simetrikoa da (1.4. Irudia). Beraz, karga-banaketa zeharkako ardatzean gertatzen da eta BDParen momentu dipolar elektrikoa molekularren ardatz molekularrik txikienean zehar orientatzen da. Hala erakusten du argi eta garbi potentzial mapak: karga negatiboa (gorriz) difluoroboro zubiaren aldean lokalizatzen da eta karga positiboa (urdinez) *meso* posizioaren inguruan (1.4. Irudia). Pirrometenoen momentu dipolarraren balioa txiki samarra denez (5.1 D inguruan)^[10], izaera hidrofoboa dute eta uretan disolbagarritasuna baxua da. Seguru aski, hori izango da koloratzaile horien mugarik handiena. Hala ere, aurkezten duten aldakortasun sintetikoa dela eta, muga hori gainditu daiteke amonio edo polieter moduko taldeak^[11] sartuz, besteak beste.

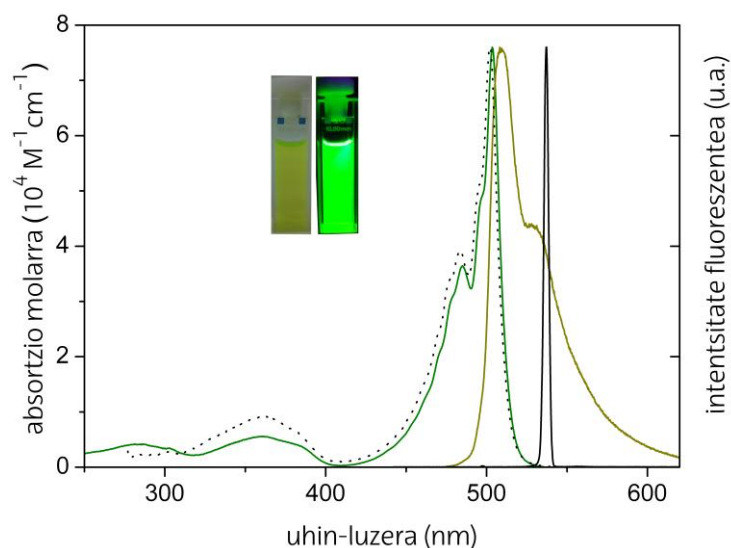
Ondorengo 1.2. atalean zehazten den moduan, kromoforoaren HOMO orbitaletik LUMO orbitalera gertatzen den elektroien baten promozioren ondorioz, $S_0 \rightarrow S_1$ trantsizio elektronikoa gertatzen da. Beraz, HOMO mailaren dentsitate elektronikoa pirroletan lokalizatzen da batez ere, eta zeharkako ardatzean nodo bat detektatzen da; LUMO egoeran, aldiz, erdiko eraztunean (*meso* posizioaren inguruan gehien bat) dentsitate elektroniko altua lokalizatzen da (1.4. Irudia).

1.2. BODIPYen FOTOFISIKA OROKORRA

BODIPYen propietate fotofisikoak aztertzeko, xurgapen eta igorpen-espektroak lortu dira, baita fluoreszentziaren desaktibazio-kurbak ere.

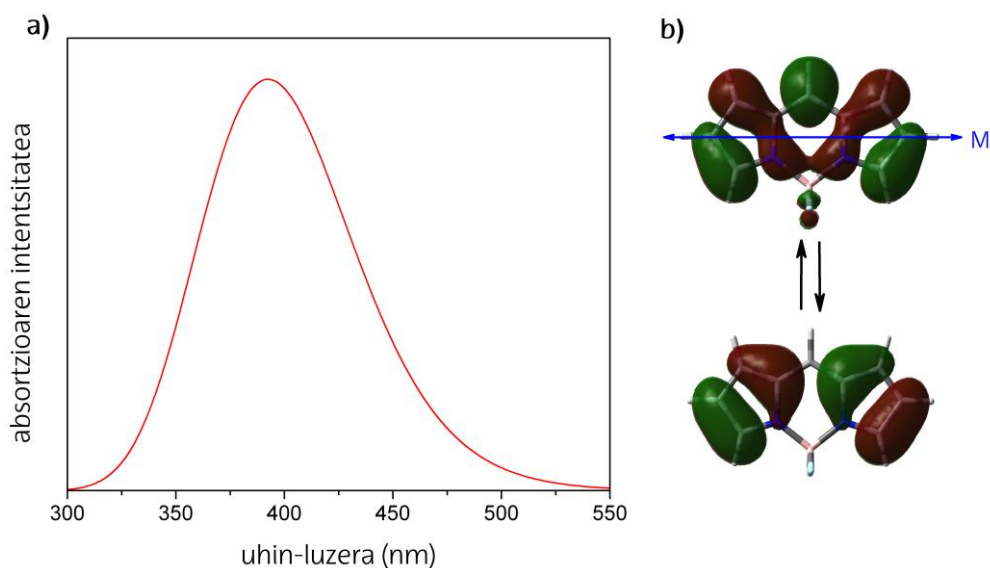
Zianina moduko deslokalizazioa^[12] dela eta, koloratzaile horiek xurgapen eta igorpen-banda handiak azaltzen dituzte espektro ikuskorreko erdialdean (1.5. Irudia). BDParen xurgapen-espektroak $S_0 \rightarrow S_1$ trantsizioari dagokion oinarritzko banda handi bat ($\epsilon_{\max} \sim 7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aurkezten du, 500 nm inguruan. Banda horrek, sistema aromatikoaren

planoz kanpoko C-H loturen bibrazioari dagokion sorbalda bibroniko bat erakusten du bandaren maximoa baino energia handiagoetan (1100 cm^{-1} inguruan)^[13-14]. Eremu ultramore-hurbilean oinarrizko S_0 egoeratik, energia handiagoko kitzikapen S_1 egoera elektroniko singlete desberdinetara gertatzen diren trantsizioei dagozkien banda ahul eta zabalagoak agertzen dira.



1.5. Irudia. BDParen ultramore-ikuskorreko absortzio- (lerro berde jarraia), fluoreszentsia- ($\lambda_{\text{kitz}} = 470\text{ nm}$, lerro berde-oliba jarraia), kitzikapen- (puntu-lerroa) eta laser-espektr normalizatuak (lerro beltz jarraia), ziklohexanotan disolbatuak ($2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$). Inguruneko argiaz eta argi ultramoreaz egindako argazkiak txertatzen dira.

Trantsizio elektronikoaren simulazioaren bidez (TD B3LYP/6-31G, gune aktiboan 30 egoera kontuan hartuz), HOMO egoeratik LUMO egoeraraino gertatzen den elektro baten jauziaren ondorioz, absortzio-espektra lortzen dela egiaztatzen da; halaber, trantsizio elektronikoaren momentua kromoforoaren luzera-ardatzean zehazten da^[6]. Kalkuluak absortzio probabilitate altua aurreaurrean du; horrela adierazten dute bai osziladorearen balioak ($f \approx 0.5$, absortzio-espektraren azalera kontuan izanda kalkulatu), baita trantsizio momentu altuak ere (inplikaturako mailen mapen gainezarmena kontuan hartzen duena^[15]), esperimentalki lortutako absortzio-molar koefiziente altuarekin bat etorrira. HOMOtik LUMOr a gertatzen den jauziaren eraginez, dentsitate elektronikoan aldaketa gertatzen dela aipatu behar da. Seguru asko, hori izango da meso posizioa ordezkatzailaren presentzian eragin hain sentikorra izatearen arrazoia. Izan ere, HOMO egoeran ia dentsitate elektronikorik ez izatetik, LUMO egoeran dentsitate asko izatera pasatzen da^[12]. Kalkuluak gehiegi balioztatzen du jauzi energetikoa ($\sim 0.5\text{ eV}$)^[16], baina balio kuantitatiboa oso zehatza ez izan arren, ordezkatzailaren eraginak ondo aurreaurrean du bandaren posizioa (1.6. Irudia).



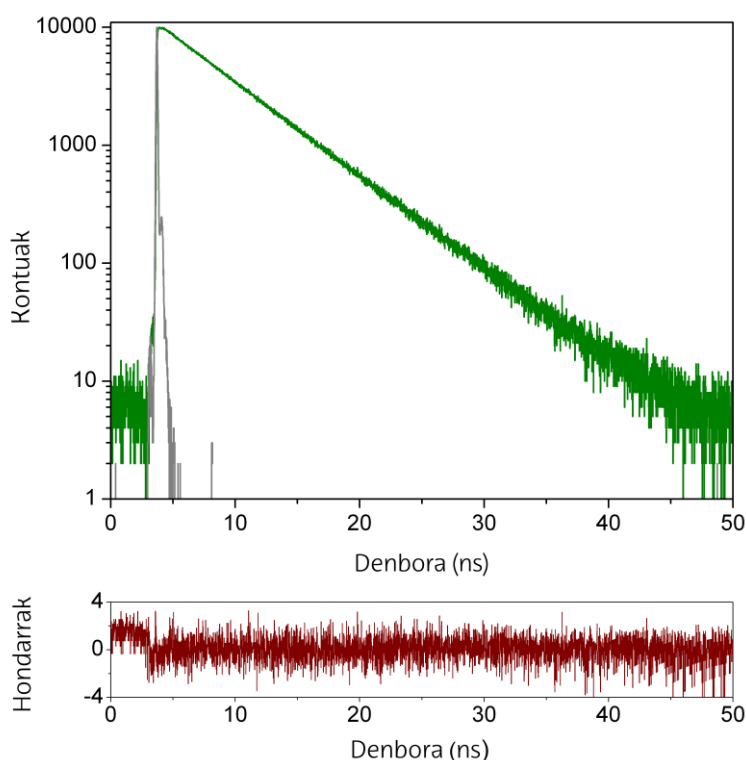
1.6. Irudia. a) Absortzio-espektoaren simulazioa ($TD=1state$). b) Orbital molekularren dentsitate elektronikoaren mapak, trantsizio-momentuaren bektorea (M) adieraziz.

Bestetik, fluoreszentzia-banda 510 nm inguruan kokatzen denez, BDPak Stokes desplazamendu txikiak (300 cm^{-1} inguruan) ditu ezaugarri. Teorikoki auresan den moduan, kitzikapenaren ondorengo berrantolaketa geometriko baxuarekin bat dator aurreko bereizgarri hori, egitura zurruntasunaren ondorioa izanik (1.1. atala). Fluoreszentzia-espektoaren itxurak absortzio bandaren ispilu imagina izateko joera aurkezten du (1.5. Irudia). Hortaz, oinarritzko egoera (S_0) eta egoera kitzikatuaren (S_1) geometria eta bibrazio-mailak antzekoak direla aditzera ematen da^[17]. Bestalde, aipatutako espektoa ez duenez kitzikapen uhin-luzerarekiko menpekotasunik aurkezten, emisio fluoreszentea S_1 egoera kitzikatuaren bibrazio-maila baxuenetik gertatzen da (kitzikapenaren ondoren betetako maila edozein izanda ere). Izan ere, kitzikapen eta absortzio-espektoak bat datoz (1.5. Irudia). Koloratzaile horien ahalmen fluoreszente altua azpimarratu behar da. Izan ere, ziklohexanotan disolbatutako BDParen fluoreszentiaren etekin kuantikoak 0.96ko balioa hartzen du (100% ingurukoa)^[18].

BODIPYen egitura molekularrean oinarrituz, desaktibazio ez-erradiatzaileen probabilitate baxua ziurtatzen da eta ondorioz, fluoreszentzia-eraginkortasun altua aurkezten dute. Alde batetik, BF_2 loturak ezartzen duen egituraren zurruntasuna dela eta, egitura malgutasunarekin erlazionatutako barne-konbertsio prozesuak murrizten dira^[13,19]. Beste aldetik, BF_2 zubiak ez duenez deslokalizazioan parte hartzen, deslokalizazioa ez da ziklikoa izango, spin-orbita akoplamenduak txikiagotzen dira eta hortaz, intersistema gurutzapenaren probabilitatea gutxitzen da. Beraz, BODIPYak koloratzaile kuasi-aromatiko^[20] gisa sailkatzen dira. Horrelako ezaugarria, bestelako koloratzaile-laserrekin konparatuta, azpimarratzeko

moduko abantaila da pirrometenoetan; izan ere, triplete egoeren poblazioa da erresonantzia-barrunbean gertatzen den galerarik nagusienetako bat laserra sortzen den bitartean^[21].

BDParen fluoreszentiaren desaktibazio-kurba monoexponentziala da (1.7. Irudia), erdibizitza-denbora ziklohexanotan 6.47 ns izanik^[18]. Egiatzatu zen, baita ere, fluoreszentiaren desaktibazio-kurbak independenteak direla kitzikapen zein igorpen uhin-luzerekiko, emisioa S_1 egoeraren zero bibrazio-mailatik gertatzen dela baieztatuz.



1.7. Irudia. Ziklohexanotan dagoen BDParen ($2 \cdot 10^{-6} M$) fluoreszentiaren desaktibazio-kurba eta kitzikapen pultsua, dagokion hondarren doitzearen distribuzioarekin batera.

Disolbatzailearen eragina aztertuz, BODIPYak, orokorrean, sentzibilitate gutxikoak dira inguruko propietateekiko^[22-23], eta ikusten den eboluzioa, disolbatzailearekin aurkezten dituzten elkarrekintza orokorrei (polaritate/polarizabilitate modukoak)^[24] dagokie. Hala ere, ordezkatzaila egokien presentziak, prozesu fotofisiko berriak eragiten ditu, eta prozesu horiek sentzibleak izan daitezke inguruko polaritatearekiko. Oro har, egoera kitzikatua oinarrizko egoera baino polaritate txikiagoa duenez ($\Delta\mu \approx -1 D$), banda espektralak energia handiagoetara desplazatzen dira. Bestetik, etekin kuantikoa txikiagotu egiten da apurren bat eta fluoreszentiaren erdibizitza-denbora handiagotu, inguruko polaritate/protizitatea areagotzen denean.

Oro har zera esan daiteke, BODIPYek absortzio-banda sendoak ($\epsilon_{\max} \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) aurkezten dituztela, normalean espektro ikuskorraren eremu berdean (490-530 nm), eta kasu bakoitzari dagokion emisio fluoreszentea eremu berde-horian (510-550 nm) gertatzen dela; bestetik, etekin kuantikoa altua da (0.7-0.9) eta fluoreszentiaren erdibizitza-denbora 5-6 ns ingurukoa. Ondorioz, koloratzaile horiek laser-emisio banda sendoak aurkezten dituzte, non eta igorpen eta absortzio-espektroak gainezartzen ez diren fluoreszentsia-espektroaren gunean. Hori dela eta, ospe nabaria lortu dute^[25-27], laser sintonizagarrietan inguru aktibo moduan erabiltzen baitira. BDParen propietate fotofisikoen eta laser ezaugarrien arteko korrelazio ona nabarmendu beharra dago^[28]: batetik, banda fluoreszente vs laser eraginkortasunari dagokionez eta, bestetik, fluoreszentiaren etekin kuantikoa (bereziki desaktibazio ez-erradiatzailearen konstantea, k_{nr}) vs laser-eragingortasuna.

BDParen propietate fotofisiko eta modelizazio mekanokuantikoen emaitzak erreferentzia gisa hartuko dira memoria honetan zehar, ondoren aztertuko diren BODIPY molekulekin konparatu ahal izateko.

Bibliografia

- [1] Haugland, R.P.; *The Handbook. A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, Molecular Probes*, Invitrogen, Carlsbad, CA, 10th edn, **2005**.
- [2] Treibs, A.; Kreuzer, F.-H.; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, 718, 208.
- [3] Loudet, A.; Burgess, K.; *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 4891.
- [4] Ulrich, G.; Ziessel, R.; Harriman, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 1184.
- [5] Arroyo, I.J.; Hu, R.; Merino, G.; Tang, B.Z.; Peña-Cabrera, E.; *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 5719.
- [6] Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, F.; Martínez Martínez, V.; López Arbeloa, I.; *Chem. Phys.*, **2004**, 296, 13.
- [7] Tyulyulkov, N.; Fabian, J.; Mehlhorn, A.; Dietz, F.; Tadjer, A.; *Polymethine Dyes*, University Press, **1991**.
- [8] Fabian, J.; Hartmann, H.; *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [9] Bourhill, G.; Brédas, J.-L.; Cheng, L.-T.; Marder, S.R.; Meyers, F.; Perry, J.W.; Tiemann, B.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2619.
- [10] Bergström, F.; Mykhalyov, I.; Hägglof, P.; Wortmann, R.; Ny, T.; Johansson, L.B.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 196.
- [11] Romieu, A.; Massif, C.; Rihn, S.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Renard, P.-Y.; *New J. Chem.*, **2013**, 37, 1016.
- [12] López Arbeloa, F.; Bañuelos, J.; Martínez, V.; Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2005**, 24, 339.
- [13] Drexhage, K.H.; *Dye Lasers*, edited by F. P. Schäfer, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1990**.
- [14] Birks, J. B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience: London, **1970**.
- [15] Michl, J.; Thulstrup, E.W.; *Spectroscopy with Polarized Light*; VCH: New York, **1986**.
- [16] Fabian, J.; *Dyes and Pigments*, **2010**, 84, 36.
- [17] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic, Plenum Press: New York, **1999**.
- [18] Bañuelos, J.; Martín, V.; Gómez-Durán, C. F. A.; Arroyo Córdoba, I. J.; Peña-Cabrera, E.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 7261.
- [19] Bañuelos, J.; López Arbeloa, F.; Martínez, V.; Arbeloa López, T.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; López Arbeloa, I.; *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 385, 29.
- [20] Pavlopoulos, T. G.; *Prog. Quantum Elec.*, **2002**, 26, 193.
- [21] Gorman, A. A.; Hamblett, I.; King, T. A.; Rahn, M. D.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, 130, 127.
- [22] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, I.; López Arbeloa, T.; *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, edited by H.S. Nalwa (Academic Press, San Diego, **2001**), Vol. 7, p. 209.
- [23] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Recent Res. Devel. Photochem. Photobiol.*, **1999**, 3, 35.
- [24] Bañuelos, J.; López Arbeloa, F.; Martínez, V.; Liras, M.; Costela, A.; García-Moreno, I.; López Arbeloa, I.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 3437.
- [25] Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 4745.
- [26] Yang, Y.; Wang, M.; Qian, G.; Wang, Z.; Fan, X.; *Opt. Mat.*, **2004**, 24, 621.
- [27] Ahmad, M.; King, T. A.; Ko, D.-K.; Cha, B. H.; Lee, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, 35, 1473.
- [28] Esnal, I.; Valois-Escamilla, I.; Gómez-Durán, C. F. A.; Urías Benavides, A.; Betancourt-Mendiola, M. L.; López-Arbeloa, I.; Bañuelos, J.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Peña-Cabrera, E.; *ChemPhysChem*, **2013**, 14, 4134.

2. KAPITULUA

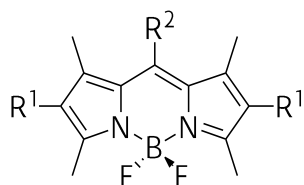
BODIPYak ESPEKTRO IKUSKORREKO EREMU BERDE-HORIAN

Kapitulu honetan, espektro ikuskorreko eremu berde-horian emisio tipikoa aurkezten duten zenbait BODIPY komertzialen propietate fotofisikoak aztertzen dira. Koloratzaile horien ezaugarri fotofisiko eta laserrak hobetzeko, deribatu horien egiturak aldatzen dira. Estrategia sintetikoa fluor atomoen (*F*-BODIPYak) ordezkapenean datza, beraien ordezkari ondoko hauek sartuz: alkilo edo arilo taldeak (*C*-BODIPYak)^[1-3], etinilo taldeak (*E*-BODIPYak)^[4-6] eta alkoxi edo ariloxi taldeak (*O*-BODIPYak)^[7-9].

Kapitulu honetan aztertzen diren koloratzaile guztiak (komertzialki lortutakoak izan ezik -Exciton kasu-) UCM-ko Prof. M^a Jose Ortizek sintetizatu ditu. Jarraian, laser-BODIPYen ezaugarri espektroskopikorik esanguratsuenak aurkezten dira labur-labur; ondoren, boroaren fluor atomoak ordezkatzeko lortutako deribatuen karakterizazio fotofisiko eta mekanokuantikoaren emaitzarik aipagarrienak eztabaidatzen dira; jakina, boroaren fluor atomoen ordezkari hori mota eta jokaera elektronikoa desberdinetako talde funtzionalen bidez lortu da (adib. elektroimaileak eta hartzaileak). Memoriaren amaierako I. Eranskinean atxikitutako artikuluetan deribatu horien zehaztasun sintetikoak aztertzen dira, baita simulazio mekanokuantikoaren eta karakterizazio fotofisiko eta laserraren xehetasunak ere.

2.1. F-BODIPY KOMERTZIALAK

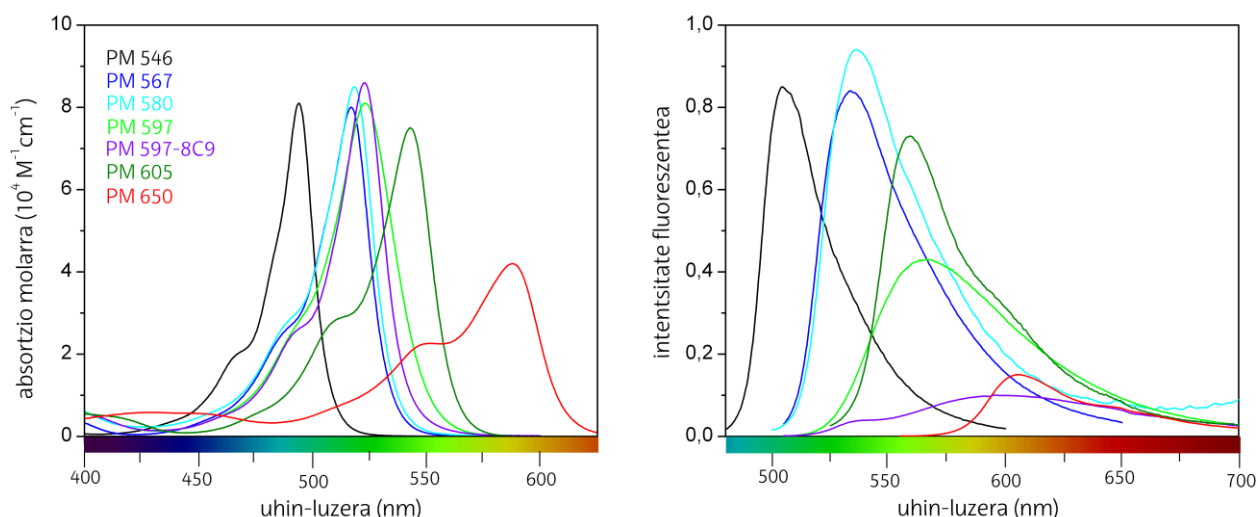
Aztertutako laser graduko BODIPY komertzialen nukleo kromoforikoa metilatua da 1, 3, 5 eta 7 posizioetan gutxienez; baina 2, 6 eta 8 posizioen ordezkapena ez da berdina (2.1. Irudia).



Koloratzailea	R ¹	R ²
PM 546	H	CH ₃
PM 567	CH ₂ CH ₃	CH ₃
PM 580	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃
PM 597	C(CH ₃) ₃	CH ₃
PM 597-8C9	C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₈ CH ₃
PM 605	CH ₂ CH ₃	CH ₂ OCOCH ₃
PM 650	CH ₃	CN

2.1. Irudia. Pirrometeno komertzialen egitura molekularrak.

Hori horrela, koloratzailearik sinpleena PM546 da (metiloa *meso* posizioan egonda, 2.1. Irudia). Kromoforoaren 1, 3, 5, 7 eta 8 posizioen alkilazioaren ondorioz lortzen den PM546 deribatua^[10] eta alkilatu gabeko kromoforoa alderatuz (BDP, 1. kapituluua), banda espektralaren posizio berdintsuak eskuratzen dira (2.2. Irudia). Hala ere, PM546 deribatuaren 2 eta 6 posizio simetrikoetan kate alifatiko linealak eranstean (etiloa PM567^[11] deribatuan eta butiloa PM580 deribatuan, 2.1. Irudia) alkilo taldeek eragiten duten efektu induktibo emailearen ondorioz, desplazamendu batokromikoa handitzen da (25 nm eta 30 nm inguru, hurrenez hurren, PM546 deribatuari dagokionez, 2.2. Irudia). Orokorrean, F-BODIPY alkilatu horiek sekulako etekin kuantikoak eskuratzen dituzte eta BDParen propietate fotofisiko berdintsuak aurkeztu ere bai (2.1. Taula).



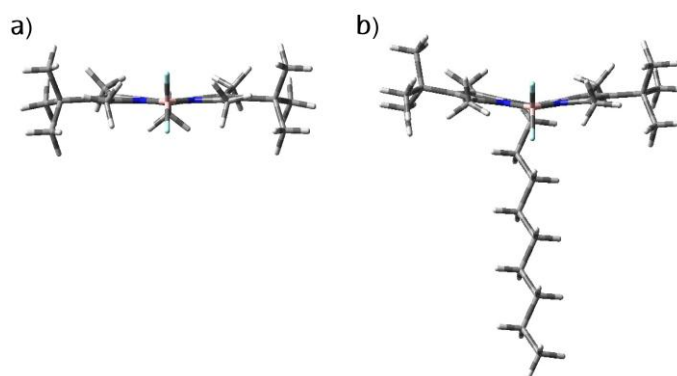
2.2. Irudia. Etil azetatotan dauden F-BODIPY komertzialen absorzio- eta fluoreszentszia-espektro normalizatuak.

2.1. Taula. Etil azetatotan dauden F-BODIPY komertzialen propietate fotofisikoak (λ_{ab} : absorzioaren uhin-luzera maximoa; ϵ_{max} : absorzio-molarraren koefiziente maximoa; λ_{fl} : fluoreszentsziaren uhin-luzera maximoa; $\Delta\nu_{St}$: Stokes desplazamendua; ϕ : fluoreszentsziaren etekin kuantikoa; τ : erdibizitza-denbora; k_{fl} : desaktibazio erradiatzailearen abiadura konstantea; k_{nr} : desaktibazio ez-erradiatzailearen abiadura konstantea).

Koloratzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
PM 546	494.0	8.1	506.5	500	0.85	5.58	1.52	0.27
PM 567	517.0	7.6	533.0	580	0.84	5.78	1.45	0.28
PM 580	518.5	8.5	536.5	650	0.94	5.93	1.6	0.10
PM 597	523.5	7.7	565.0	1405	0.47	4.31	1.09	1.23
PM 597-8C9	523.0	8.6	595.5	2330	0.10	1.14	0.88	7.9
PM 605	543.0	7.3	558.5	510	0.73	6.64	1.10	0.40
PM 650	588.0	4.2	603.0	425	0.15	2.37	0.63	3.59

Ostera, 2 eta 6 posizioetan *tert*-butiloa bezalako alkilo adarkatuen presentziak (PM597^[12] eta PM597-8C9 noniloa 8 posizioan izanik, 2.1. Irudia), BODIPYen fotofisika garrantzizko aldaketak eragiten ditu. PM597aren adarrek eragindako efektu inductiboak, energia txikiagoetara (10 nm inguru, 2.2. Irudia) desplazatzen du absorzio-banda, PM567ri dagokionez (bereziki nabaria PM580an *n*-butilo-, PM597ekin *t*-butilo- konparatuz, 2.1. Taula). Aipaturiko desplazamendu batokromikoa askoz ere nabariagoa da banda fluoreszentean (40 nm-raino, 2.2. Irudia), horrela Stokes desplazamenduaren handiagotze garrantzitsua eraginez ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ tik 1600 cm^{-1} ra). Gainera, fluoreszentsziaren etekin kuantikoa zein erdibizitza-denbora

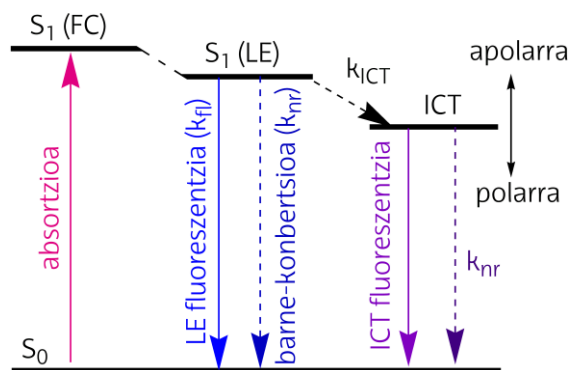
nabarmen txikiagotzen dira (%50 inguruan, 2.1. Taula). Geometrien optimizazioen arabera, tamaina handiko *tert*-butilo taldeen eragozpen esterikoak kromoforoaren zeharkako ardatzarekiko planaritatearen galera eragiten dutela adierazten da, bereziki egoera kitzikatuan (12° PM597an, 2.3.a. Irudia). Kitzikapenaren ostean gertatutako planaritate distortsio horrek erresonantzia-energia txikiagotzen du (Brunings-Corwin efektua^[13] edo *loose-bolt effect*^[14]) eta, absortzio-bandari dagokionez, asko desplazatzen den fluoreszentsia-banda agertzen da. Hortaz, kitzikapenaren ondoren gertatutako berrantolaketa geometrikoak Stokes desplazamendu handia eragiten du^[12]. Bestalde, planaritatearen galera barne-konbertsio prozesuen handiagotzearekin bat datorrenez, ahalmen fluoreszentearen txikiagotzea azaldu daiteke^[15]. Joera guzti horiek PM597-8C9an nabariagoak dira. Izan ere, simulazio teorikoak planaritatearen galera handiagoa aurratsen du (25° S_1 egoeran, 2.3.b. Irudia), beharbada *meso* posizioan dagoen kate alifatikoaren presentzia gehigarriak geometria gehiago kongestionatzen duelako.



2.3. Irudia. Egoera kitzikatuan optimizatutako a) PM 597 eta b) PM 597-8C9 molekulen geometriak z ardatzaren ikuspegitik.

Beste aldetik, HOMO-LUMO trantsizio elektronikoaren eraginez gertatzen den dentsitate elektronikoaren aldaketaren ondorioz, ordezkatzailleak *meso* posizioan eragindako efektuarekiko sentikortasuna nabarmena da (1. kapituluko 1.4. Irudia). Beraz, metilenazetoxi taldearen presentziak (PM605^[16], 2.1. Irudia) desplazamendu batokromikoa eragiten du (25 nm inguru, PM567rekin alderatuta, 2.2. Irudia), elektroierakarle efektuagatik, eta hori horrela da nahiz eta azetoxi taldea kromoforoari zuzenean lotuta ez egon (metileno taldeak banatzen du), zeren LUMO orbitalaren egonkortzea eragiten baitu (*meso* posizioan π dentsitate elektroniko altua izanik) HOMO orbitalarekin konparatuta (posizio horretan nodo bat izanik). Izaera elektroierakarlearen ondorioz, ahalmen fluoreszentea apur bat ahultzen da (%15-30eko murrizketa, 2.1. Taula).

Joera horiek, elektroierakarle indartsua den ziano taldea *meso* posizioan zuzenean txertatzean areagotu egiten dira (PM650, 2.1. Irudia)^[17]. Hortaz, PM650 izango da LUMO egonkortzearen ondorioz, emisioa energia txikiagoetara desplazatua duen *F*-BODIPY koloratzailea (fluoreszentzia banda 600 nm inguruan agertzen da, 2.2. Irudia). Hala ere, bere ahalmen fluoreszentea asko txikiagotzen da eta erdibizitza-denbora askoz ere laburragoa bihurtzen da prozesu ez-erradiatzaileen handiagotze sendoaren eraginez (2.1. Taula), bereziki inguru polarretan ($\phi < \%10$ eta $\tau \approx 1$ ns). Etekin kuantikoaren disolbatzailearekiko sentikortasuna eta zianoaren izaera elektroierakarle kontuan izanda, zera pentsatu daiteke, egoera kitzikatuan sortzen den karga-transferentzia intramolekularraren egoera (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*)^[18-19] ez-fluoreszentea sortzen dela. Egoera horrek, koloratzailearen egoera lokalki kitzikatuaren (LE, *Locally Excited*) fluoreszentzia desaktibatzen du. ICT egoeraren polaritate altuak sortutako karga-banaketaren ondorioz, ICT egoera inguru polarretan egonkortzen da, bere poblazioa LE egoeratik gertatuz eta efektu desaktibatzailea nabariagoa izanik^[20-23] (2.4. Irudia).



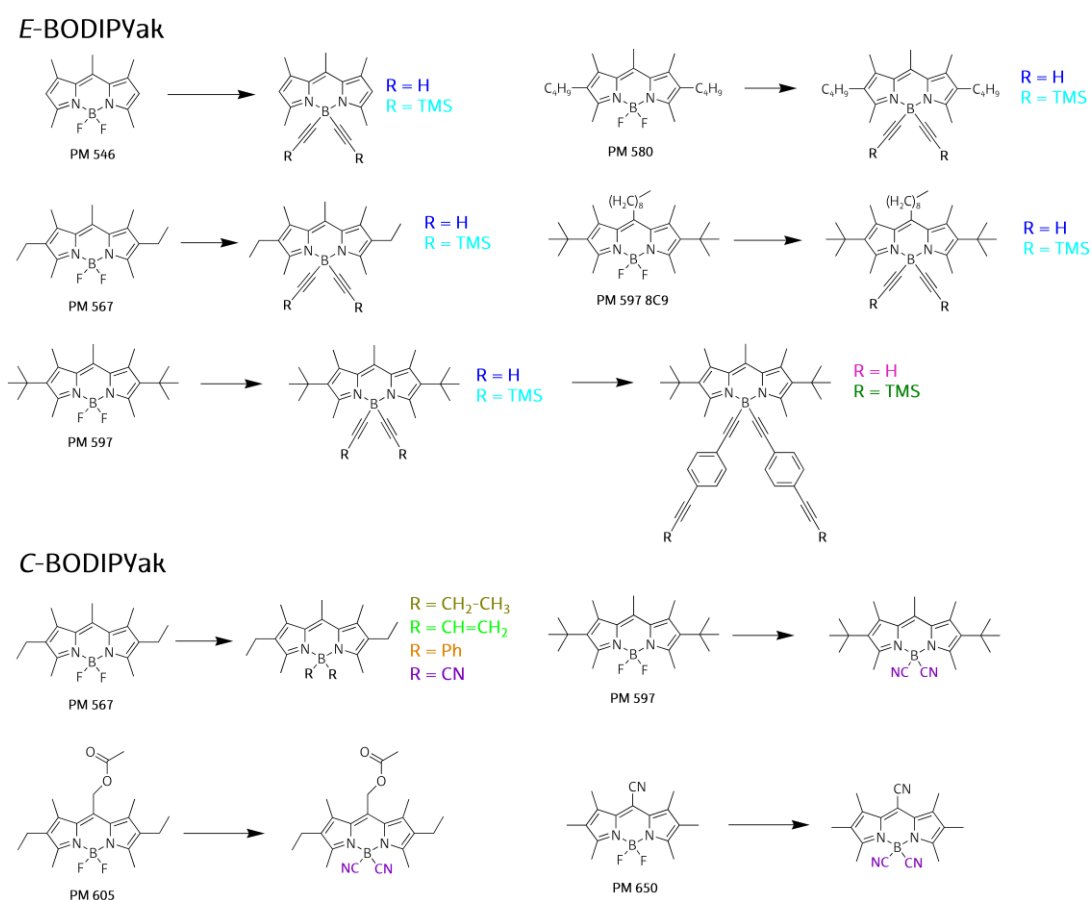
2.4. Irudia. PM 650 molekulak aurkezten dituen S_1 egoera kitzikatuen desaktibazio prozesuen energia diagrama; LE: egoera lokalki kitzikatua; FC: Franck-Condon egoera; ICT: karga-transferentzia intramolekularraren egoera. Lerro jarraiek eta etenek prozesu erradiatzaileak eta ez-erradiatzaileak adierazten dituzte, hurrenez hurren.

Azkenik, 1. kapituluari egin zen moduan, *F*-BODIPY komertzialen propietate fotofisikoen eta laser ezaugarrien arteko korrelazio egokia azpimarratu behar da^[24-27]. Horrela, talde alifatiko linealen deribatu alkilatuek (PM546, PM567 eta PM580) laser eraginkortasun altua aurkezten dute; osteraz, PM605ek eta PM650ek erakusten duten laser seinalea energia txikiagoetara desplazatuta agertzen da. Bestalde, azkenengo deribatuek eraginkortasun txikiagoak aurkezten dituzte, bereziki PM650 kasuan aipatutako ICT egoeraren aktibazioaren ondorioz. PM597 koloratzaileak ahalmen fluoreszente txikiagoa aurkeztu arren, laser portaera ezin hobea erakusten duela aipatu behar da. Lortutako Stokes desplazamendu altuaren ondorioz, laser

barrunbean gerta daitezkeen berabsortzio/beremisio fenomenoen galerak murrizten dira. Neurketa fotofisikoetan erabilitako kontzentrazio baxua dela eta, prozesu hauek ez dira agertzen, baina laser erregistroan dentsitate optiko altua behar denez, prozesu horiek agertu daitezke, eta bere eragina funtsezkoa da.

2.2. E- eta C-BODIPYak

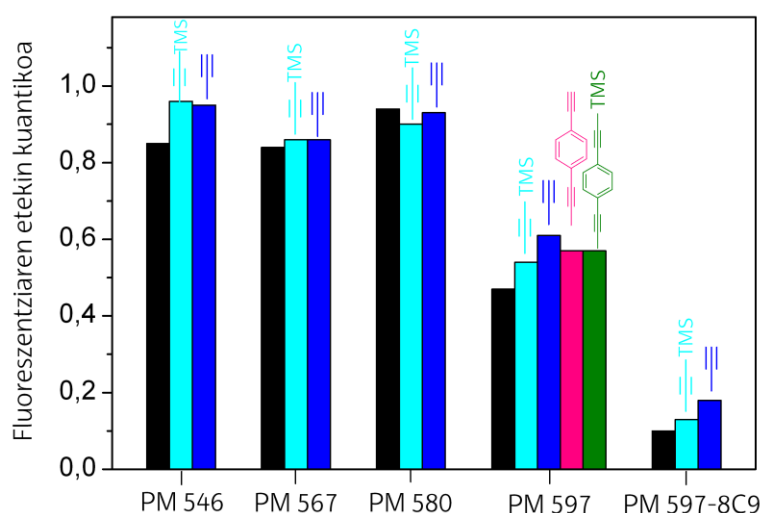
Pirrometeno komertzialek aurkeztutako propietate fotofisiko bikainak ikustita, talde funtzional desberdinak dituzten (alkinilo, ziano, binilo, arilo, eta alkilo) E- eta C-BODIPY serie berria lortu da (2.5. Irudia). Horretarako, ordezkatzailak boro atomoan zuzenean lotzen dira, fluor atomoak ordezkatzuz. Ikerketa horren helburua zera da, aurreko F-BODIPY komertzialen fluoreszentzia eta laser prestazioak gehiago hobetzea, hori posiblea balitz, baita egonkortasun handiagoa lortzea ere; hori guztia lan-eremu espektral berdinean. Memoriaren amaieran, I. Eranskinean, atxikitutako *Chem. Eur. J* 2014 argitalpenean, E- eta C-BODIPYen emaitza zehatzak aztertzen dira.



2.5. Irudia. Aztertutako E- eta C-BODIPYen egiturak; TMS: trimetilsililoa eta Ph: feniloa.

E- eta *C*-BODIPY berrien banda espektralak eta kasu bakoitzari dagozkion *F*-BODIPYen bandak berbintsuak dira. Izan ere, BF_2 zubiak ez du π sistema kromoforikoaren deslokalizazioan parte hartzen eta kromoforoaren planaritatea eta zurruntasuna mantentzeko baino ez du balio. HOMO eta LUMO orbitalen dentsitate elektronikoaren distribuzioa aldatu gabe mantentzen da eta indazenoan baino ez da lokalizatzen. Orokorrean, deribatu komertzialekin konparatuz, propietate fotofisiko antzekoak lortzen dira. Hala ere, boro atomoan txertatutako ordezkatailearen izaera elektronikoaren (elektroi-emaile edo hartzailea) arabera, ahalmen fluoreszentean desberdintasunak nabaritzen dira.

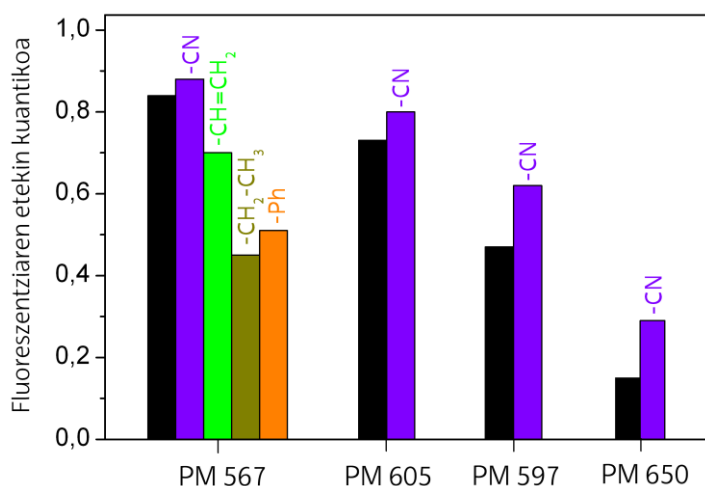
Azetilenoaren eta bere gaineko funtzionalizazioen bidezko (TMS edo fenilo gehigarriaren bidez, ikusi PM597 seriea 2.5. Irudian) fluor atomoen ordezkapenaren ondorioz, BODIPY koloratzailearen ahalmen fluoreszentea apur bat hobetzen da (%10 inguruan), PM546 deribatuaren kasuan %90 baino balio altuagoak lortuz (2.6. Irudia).



2.6. Irudia. *Etil azetatotan dauden F-BODIPY komertzialen (beltzez) fluoreszentziaren etekin kuantikoak, baita dagozkion E-BODIPYenak ere (grafikaren koloreak 2.5. Irudian agertzen diren deribatuei dagozkie; deribatu bakoitzari dagokion zatiak eranstean dira).*

Nahiz eta boroaren ordezkapenak π sistema deslokalizatuan parte hartzen ez duen arren, zianinaren karga-distribuzioa aldatu daiteke. Izan ere, potentzial elektrostatikoaren mapak (1.4.b. Irudia 1. kapitulan) dentsitate elektroniko negatiboa fluor atomoetan lokalizatzen duenez, bere ordezkapenak kromoforoaren karga-distribuzio globala baldintzapean jartzen du. Jarraian, BODIPY esanguratsuenen xehetasunak aztertuko dira, horretarako izaera elektroi- hartzaile/emaile desberdineko ordezkataileak txertatuz.

Boro atomoan txertatutako alkilo asegabeen aldaketak, edota feniloen zein zianoen presentziak (bereziki PM567 seriean, 2.5. Irudia) E-BODIPYen etekin kuantikoetan ondorioztatzen diren aldaketak baino aldakuntza nabariagoak eragiten dituzte (2.7. Irudia). Bestalde, C-BODIPYetan egindako egituren aldaketa guztiek ez dute ahalmen fluoreszentea hobetzen, baizik eta kasu batzuetan txarrera egiten dute.

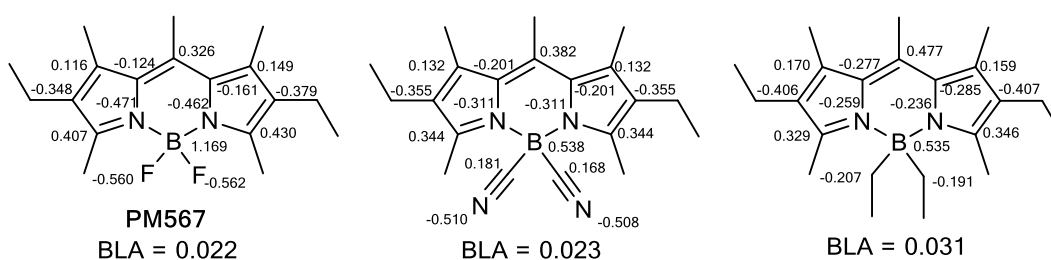


2.7. Irudia. Etil azetatotan dauden F-BODIPY komertzialen (beltzez) fluoreszentiaren etekin kuantikoak, baita dagozkion C-BODIPYenak ere (grafikaren koloreak 2.5. Irudian agertzen diren deribatuei dagozkie; deribatu bakoitzari dagokion zatiak erasten dira).

E-BODIPYen azetilen taldearen izaera elektroihartzaile txikiaren ondorioz (Hammet parametroa, $\sigma_p^+ = 0.18$)^[28], ahalmen fluoreszentea apur bat handitzen da (2.6. Irudia). C-BODIPYetan izaera elektroihartzaile handidun ziano taldea ($\sigma_p^+ = 0.66$)^[28] txertatzerakoan, ahalmen fluoreszentea nabarmen handitzen da, bereziki PM650 deribatuan (%50eko igoera, 2.7. Irudia). Azkenengo deribatu horretan, ICT egoeraren poblazioa eragotzi daiteke, baita PM650 deribatuan gertatzen zen fluoreszentiaren muga gainditu ere (2.1. atala), kromoforoaren luzera-ardatz laburrenaren alde bietan txertatutako ziano taldeak direla eta. Bestalde, fenilo talde emaileen ($\sigma_p^+ = -0.18$)^[28] presentziak, ahalmen fluoreszentearen txikiagotze adierazgarria eragiten du (%40ko murrizketa, 2.7. Irudia). Gainera, talde handi horiek eragindako eragozpen esterikoa dela eta, desaktibazio ez-erradiatzailea handiagotzen da. Izan ere, kalkuluen bidez kromoforoaren planaritatearen galera aurrea da (25° inguru S_1 egoeran). Asegabetasun desberdineko PM567 deribatuak aztertuz, izaera elektroihartzaile/emaileak efizientzia fluoreszentean duen eragina frogatzen da. Azetilen taldea binilora eta binilotik etilo taldera aldatzean, koloratzailearen ahalmen fluoreszentea pixkanaka txikiagotuz joaten da (2.6. Irudian $\phi = \%86$ izatetik, 2.7. Irudian $\%70$ eta $\%45$ izatera pasatzen da, hurrenez hurren), eta gutxiagotze

hori taldeen izaera emaile progresiboarekin ($\sigma_p^+ = 0.18$, $\sigma_p^+ = -0.16$ eta $\sigma_p^+ = -0.30$, hurrenez hurren)^[28] gertatzen da.

Boroan txertatutako taldearen izaera elektronikoak koloratzailearen ahalmen fluoreszentea kontrolatzen duenez, kromoforoaren karga-distribuzioa eta aromatikotasuna aztertzen dira ondoren, lotura-distantzien alternantziaren bidez (BLA parametroa, 1. kapituluan). 2.8. Irudian PM567 deribatuaren C-BODIPY adierazgarrienak azaltzen dira: talde hartzailea zianoa izanik eta talde emailea etiloa. Bestelako deribatuaren distribuzioa eta aromatikotasuna memoriaren amaieran, I. Eranskinean, atxikitutako *Chem. Eur. J* 2014 argitalpenean adierazten da.



2.8. Irudia. PM 567 deribatu adierazgarrienen CHelpg karga partzialak.

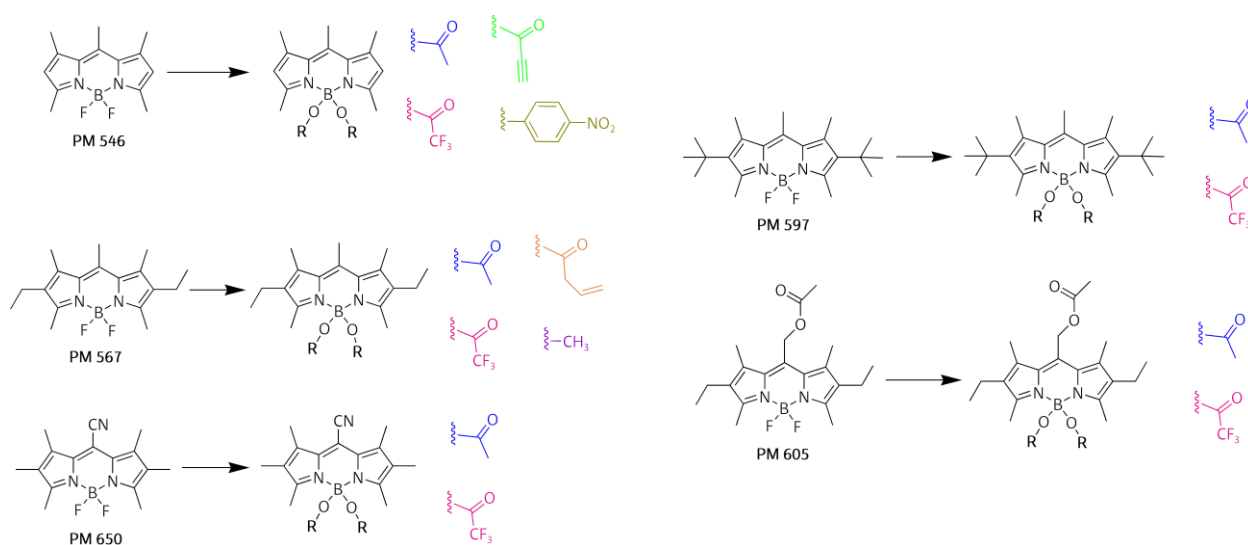
Talde hartzaile indartsuaren (ziano) presentziak, kromoforoaren karga-distribuzioaren berrantolaketa handia dakar. Beraz, boroaren karga positiboa txikiagotzen da eta nitrogenu pirrolikoek karga negatibo gutxiago lokalizatzen dute (2.8. Irudia). Hortaz, elektroibikote askea nitrogenuan lokalizatu ordez, π sisteman zehar deslokalizatzen da. Hori horrela, aromatikotasun altuko koloratzailea lortzen da (BLA delakoa, erreferentziako PM567aren antzekoa, 2.8. Irudia). Izan ere, zianoa duen deribatuak efizientzia handiagoak eragiten dituzte eta atal honetan aztertzen diren BODIPY guztietatik BLA parametro txikiena aurkezten duen deribatua da. Beste aldetik, ordezkatzailearen izaera emailea handiagotzean (etiloa), sistemaren aromatikotasuna murriztu egiten da (BLA parametroa handitzen da, 2.8. Irudia) eta esperimentalki lortutako emisio fluoreszentearen galerarekin bat dator (2.7. Irudia).

Laburbilduz, talde hartzaileen bidezko fluor atomoen ordezkapenaren ondorioz, BODIPY komertzialen ahalmen fluoreszentea handiagotzeko estrategia egokia lortu da. Azetilen bidez ordezkaturako PM546 deribatuaren ezaugarri fluoreszenteak aztertuz, %52ko laser efizientzia eskuratzen dela egiaztatzen da, dagokion F-BODIPYaren kasuan %23koa izanik. Halaber, 100000 pultsu ondoren aipatutako deribatu ordezkatuaren eta komertzialaren arteko laser propietateak konparatuz, %92ko eta %60ko fotoegonkortasunak mantentzen dira, hurrenez

hurren. Lortutako emaitza fotofisikoekin bat eginez, ziano taldearen bidez ordezkatzeko diren deribatuek laser efizientziaren %40 inguruko hobekuntza (bereziki PM567 eta PM597 deribatuetan) eta %100eko fotoegonkortasunak (100000 pulsu ondoren) lortzen dituzte.

2.3. O-BODIPYak

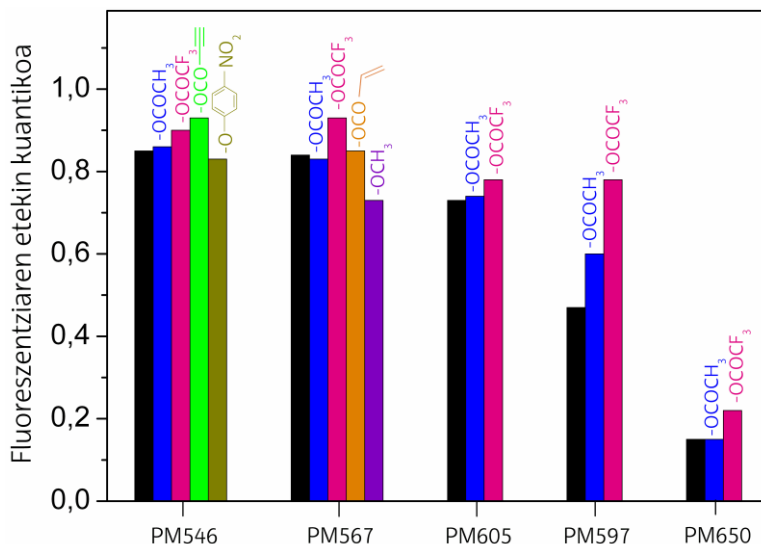
Aurreko atalean lortutako emaitzak ikusirik, BODIPY komertzialen ahalmen fluoreszentea handitzeko beste proposamena honakoa izan da: boro atomoa karboxilo talde biren zuzenean konektatzea (azetoxia edo trifluoroazetoxia), kasu bakoitzari dagozkion O-BODIPYak lortuz eta, aldi berean, emisio tarte aldatu gabe mantenduta. Ordezkatzailearen izaera elektronikoa emisio fluoreszentean duen eragina sakontzeko, talde funtzional desberdina duten (akrililoixi, propioloixi, metoxi edo nitrofenoxi) zenbait deribatu aztertzen dira (2.9. Irudia). Memoriaren amaierako I. Eranskinean, lan honen ondorioz lortutako *Adv. Funct. Mater.* 2013 argitalpena atxikitzen da.



2.9. Irudia. Aztertutako O-BODIPYen egiturak.

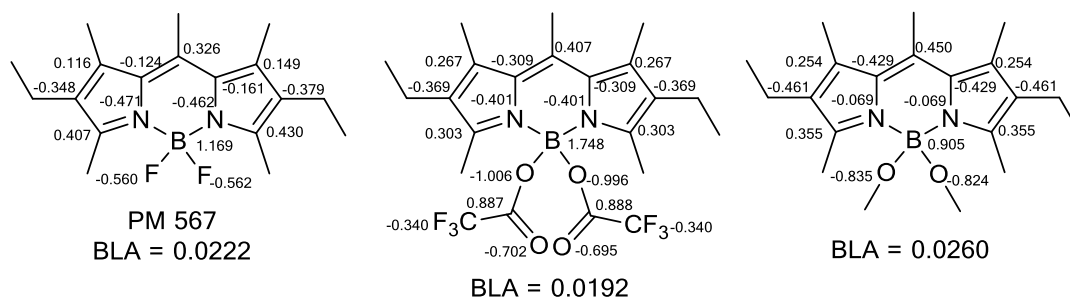
O-BODIPYen propietate fotofisikoek, E- eta C-BODIPYen joera antzekoak aurkezten dituzte (2.2. atala). Horrela, txertatzen den ordezkatzailearen izaera elektroihartzailearen handiagotze progresiboak (azetatotik trifluoroazetoxira edota azetatoan egindako lotura bikoitz eta hirukoitzen adizioak), ahalmen fluoreszentea pixkanaka handiagotzea posible egiten du (%10 inguru arte, 2.10. Irudia). *Tert*-butilo taldeen eragozpen esterikoek PM597 deribatuen propietate fotofisikoak zuzentzen dituztenez, aipatutako joera hori PM597 deribatuetan

nabarmentzen da ($\phi = \%45$ izatetik, $\%80$ izatera pasatzen da). Alderantziz, elektroi-emailekun metoxi taldearen ($\sigma_p^+ = -0.27$)^[28] ordezkapenak, kontrako efektua eragiten du.



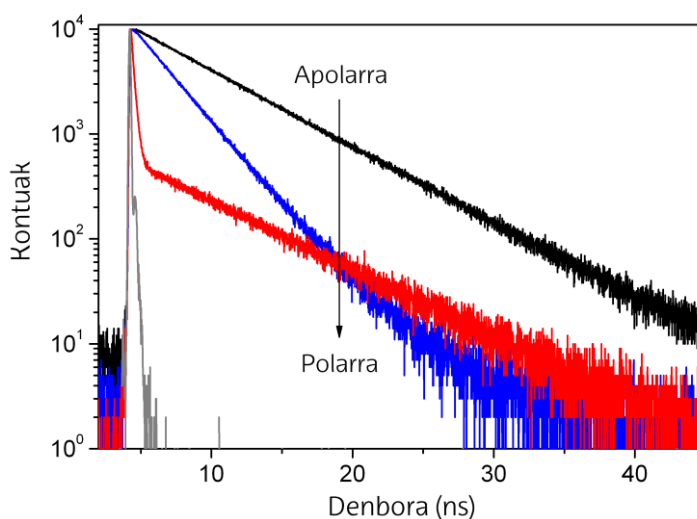
2.10. Irudia. Etil azetatotan dauden F-BODIPY komertzialen (beltzez) fluoreszentziaren etekin kuantikoak, baita dagozkion O-BODIPYenak ere (grafikaren koloreak 2.9. Irudian agertzen diren deribatuei dagozkie; deribatu bakoitzari dagozkion zatiak eranstean dira).

Kasu horretan, alkoxidoen presentziak koloratzailearen karga-distribuzioa eta aromatikotasuna baldintzapean jartzen ditu. Beraz, talde hartzaileek (trifluoroazetoxia, $\sigma_p^+ = 0.46$, esaterako)^[28], boroaren karga positiboa handiagotu egiten dute eta nitrogenu pirroliko atomoena txikiagotu. Hortaz, elektroi-bikote askea π sisteman zehar deslokalizatzen dela aditzera ematen denez, talde hartzaileek deslokalizazio handiagoa (BLA parametro txikiagoa) eragiten dute erreferentziako koloratzailearekin konparatuz (2.11. Irudia). E- eta C-BODIPYen ahalmen fluoreszentearen hobekuntza, O-BODIPYetan lortutakoa baino txikiagoa zela aipatu behar da. Izan ere, azkenengo deribatuen aromatikotasuna altuagoa da (BLA balio txikiagoak). Beste aldetik, elektroi-emailea den metoxi taldeak ($\sigma_p^+ = -0.27$)^[28], kontrako jokabidea eragiten du (BLA parametroaren handitzea eta aromatikotasun txikiagoa) eta ahalmen fluoreszentearen gutxitzearekin bat dator.



2.11. Irudia. PM 567 deribatu adierazgarrienen CHelpg karga partzialak.

Hala ere, oso neurritz kanpoko den talde hartzailea txertatzeak espero den efektuaren kontrako ondorioa eragin dezake. Nitro taldeak ($\sigma_p^+ = 0.78$)^[28] dituen PM546 deribatuak etil azetatotan ahalmen fluoreszente nahiko altua ($\phi = \%83$) aurkeztu arren, polaritatea handiagotzen den heinean, ahalmen fluoreszentea asko murrizten da (%33 metanoletan edo %5 F₃-etanoletan). Izan ere, fluoreszentiaren desaktibazio-kurbak biesponentzial bilakatzen dira inguru polarretan, eta erdibizitza-denbora laburrak dituzte ezaugarri (5,94 ns ziklohexanotan izatetik, 2,65 eta 0,18 ns metanol eta F₃-etanoletan izatera pasatzen dira, hurrenez hurren, 2.12. Irudia). Inguruko polaritatearekiko sentsibilidadeak, desaktibazio ez-erradiatzailea duen prozesu estra baten presentzia adierazten du. Aipatutako prozesu hori, nitro taldetik BODIPYra gertatzen den eta bereziki inguru polarretan egonkortutako ICT prozesuari dagokio (2.1. ataleko 2.4. Irudia).



2.12. Irudia. Polaritatearen eragina (ziklohexanoa beltzez, metanola urdinez eta F₃-etanola gorriz) PM 546 p-nitro-fenil ordezkatuaren erdibizitza-denbora fluoreszenteetan.

Propietate fotofisikoekin bat eginez eta ICT prozesuak ahalbidetzen dituzten deribatuak alde batera utziz, aipatutako O-BODIPYek laser efizientzia hobeak aurkezten dituzte (trifluoroazetoxi taldeak dituzten deribatuetan %68ko balioa lortuz), aztertu diren F-BODIPYekin konparatuta (%23-55 artekoa). Orokorrean, aipatutako O-BODIPYek %100eko fotoegonkortasunak mantentzen dituzte 100000 pultsu ondoren eta kasu guztietan dagokion deribatu komertzialen egonkortasunak gainditzen dituzte (ICT prozesuak aktibatzen dituzten O-BODIPYak izan ezik).

Laburbilduz, fluor atomoak talde elektroihartzaileen bidez ordezkatzeari, estrategia sinple eta eraginkorra da BODIPYen portaera fluoreszentea eta laser akzioa hobetzeko. Hortaz, aromatikotasun handiagoko kromoforoak lortzen dira eta ahalmen fluoreszente hobeak eta egonkorragoak eskuratzen dira.

Kapitulu hau dela eta, argitaralpen bi lortu dira: bata, *Chemistry - A European Journal*ean (2014) eta bestea *Advanced Functional Materials*en (2013). Publikazio horiek memoriaren amaierako I. Eranskinean atxikitu dira eta bertan, bai E- eta C-BODIPYen, baita O-BODIPYen karakterizazio fotofisiko eta laserraren informazioa ere zehazten da, hurrenez hurren.

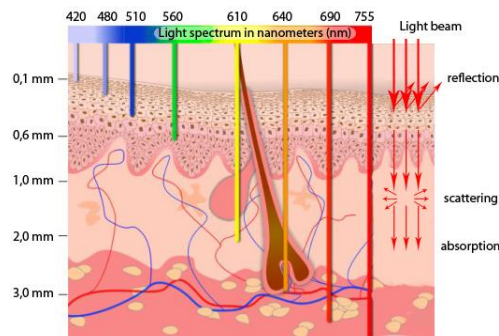
Bibliografia

- [1] Goze, C.; Ulrich, G.; Mallon, L. J.; Allen, B. D.; Harriman, A.; Ziesse, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10231.
- [2] Ziesse, R.; Ulrich, G.; Harriman, A.; *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 496.
- [3] Loudet, A.; Burguess, K.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891.
- [4] Goze, C.; Ulrich, G.; Ziesse, R.; *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 313.
- [5] Goze, C.; Ulrich, G.; Ziesse, R.; *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4445.
- [6] Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziesse, R.; *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 4489.
- [7] Crawford, S. M.; Thompson, A.; *Org. Lett.*; **2010**, *12*, 1424.
- [8] Yang, L.; Simionescu, R.; Lough, A.; Van, H.; *Dyes and Pigments*, **2011**, *91*, 264.
- [9] Lundrigan, T.; Crawford, S. M.; Cameron, T. S.; Thompson, A.; *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1003.
- [10] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **1999**, *121*, 177.
- [11] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F.; *Chem. Phys.*, **1998**, *236*, 331.
- [12] Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, F.; Martínez Martínez, V.; Arbeloa López, T.; López Arbeloa, I.; *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 5503.
- [13] Hofer, J. E.; Grabenstetter, R. J.; Wiig, E. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 203.
- [14] Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*, **1978**, Benjamin/Cummings, Menlo Parck, CA, Chap. 5.
- [15] Boyer, J. H.; Haag, A. M.; Sathyamoorthi, G.; Soong, M.-L.; Thangaraj, K.; Pavlopoulos, T. G.; *Heteroatom Chem.*, **1993**, *4*, 39.
- [16] Costela, A.; García-Moreno, I.; Gomez, C.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F.; Liras, M.; López Arbeloa, F.; Bañuelos, Prieto, J.; López Arbeloa, I.; *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7736.
- [17] López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; Martínez Martínez, V.; Arbeloa López, T.; López Arbeloa, I.; *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 1762.
- [18] Kollmannsberger, M.; Rurack, K.; Resch-Genger, U.; Rettig, W.; Daub, J.; *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *329*, 363.
- [19] Chattopadhyay, N.; Serpa, C.; Pereira, M. M.; Seixas de Melo, J.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 10025.
- [20] Kollmannsberger, M.; Rurack, K.; Resch-Genger, U.; Daub, J.; *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 10211.
- [21] Parusel, A. B. L.; Rettig, W.; Rotkiewicz, K.; *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 2293.
- [22] Onkelinx, A.; De Schryver, F. C.; Viaene, L.; Van der Auweraer, M.; Iwai, K.; Yamamoto, M.; Ichikawa, M.; Masuhara, H.; Maus, M.; Rettig, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2892.
- [23] Zilberg, S.; Haas, Y.; *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1.
- [24] López Arbeloa, T.; López Arbeloa, F.; López Arbeloa, I.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F.; *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *299*, 315.
- [25] Costela, A.; García-Moreno, I.; Figuera, J. M.; Amat-Guerri, F.; Sastre, R.; *Laser Chem.*, **1998**, *18*, 63.
- [26] Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, edited by H.S. Nalwa (Academic Press, San Diego 2001), Vol. 7, p. 161.
- [27] Costela, A.; García-Moreno, I.; Sastre, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 4745.
- [28] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 165.

3. KAPITULUA

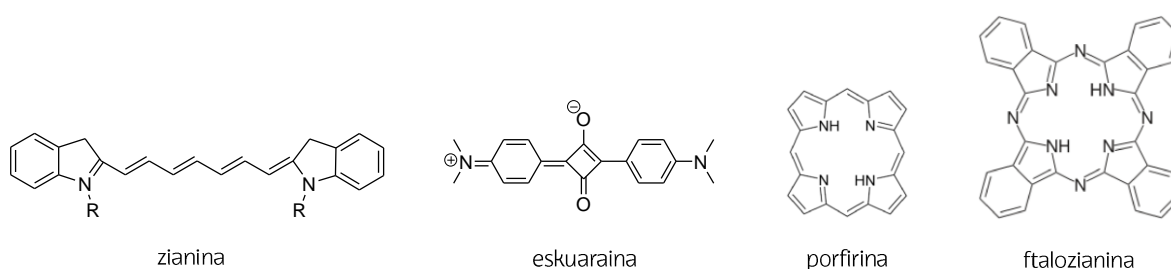
BODIPYak ESPEKTRO IKUSKORREKO EREMU GORRIAN

Infragorri hurbilean (NIR) (>650 nm) emititzen duten fluoroforoek aurkezten dituzten aplikazio deberdinak eta erabilgarriak direla eta^[1] (biomedikuntzan eta biofotonikan^[2-3], gehien bat), azkenengo urteotan jakingura berezia erakusten ari da kromoforo horien garapenean. Koloratzaile horiek asko erabiltzen dira hainbat arlo garrantzitsutan: energia fotoboltaiko eta optoelektroniko aurreratuan^[4-5], terapia fotodinamikoan (PDT, *Photodynamic Therapy*)^[6-9] edo bio-irudi ez-inbasiboan^[10], besteak beste. NIR irradiazioaren bereizgarritasuna, ehunetan zehar barneratzeko ahalmen altuan datza (3.1. Irudia)^[11-12]; gainera, markagailu fluoreszenteen prozesuen monitorizazioan bereizmen eta sentsibilitate handiagoa lortzeko aukera ematen du^[13-14], zeren uhin-luzera altuetan ez baitago biomolekulen emisio fluoreszentearen interferentzien eragozpenik.



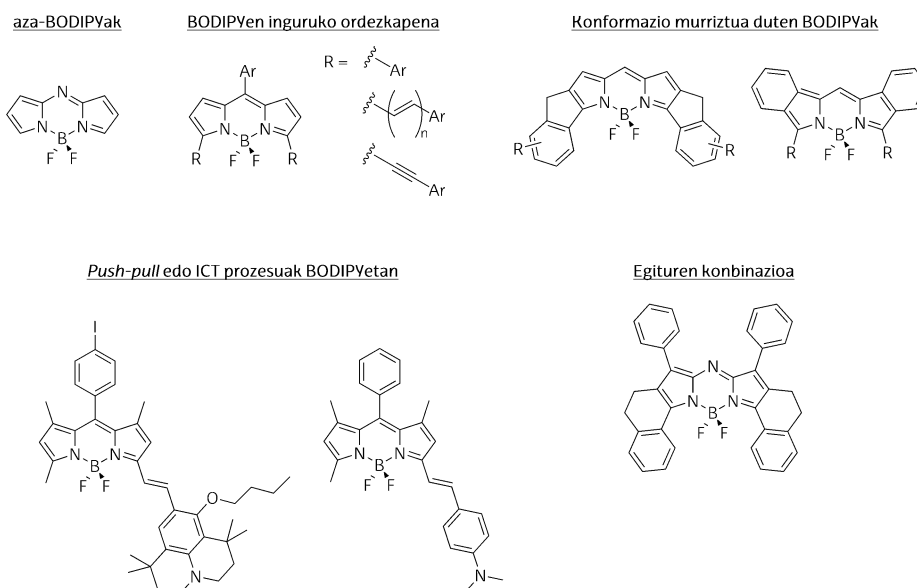
3.1. Irudia. Argiaren uhin-luzera desberdinen ahalmena, ehunetan zehar barneratzeko.^[15]

NIR koloratzaile mota eta baliabide komertzial handia egon arren (3.2. Irudia)^[16-17], beraien ezaugarriak HOMO eta LUMO orbitalen arteko jauzi energetiko txikian mugatzen dira, gehien bat. Izan ere, emisio uhin-luzera handiagoak lortzeko, jauzi energetiko txikia beharrezkoa da. Maila elektroniko horien arteko gertutasunak, bibrazio akoplamendu eraginkorra eragiten du. Era berean, barne-konbertsioaren handipenarekin bat eginez, egoera kitzikatuaren desaktibazioa oso azkarra izango da; baita etekin kuantiko eta fotoegonkortasun txikiak ere^[18-19]. Gainera, NIR koloratzaileek oso sistema konjokatu hedatuak behar dituztenez, egitura handiak izaten dituzte, inguru polarretan (uretan bereziki) disolbagarritasun baxua izanik. Beraz, aurreko kapituluetan adierazitakoaren arabera eta BODIPYen propietate bikainak ikusita^[20], azkenengo urteotan, interes berezia sorrarazi da espektrorik eremu gorrian edota NIR eremuan emisioa duten BODIPYen garapenean^[21-22]. 800-900 nm-ko eremuan garatu beharreko BODIPYak bereziki nabarmendu behar dira, lehia espektral horretako koloratzaile familia komertzialen alternatiba moduan.



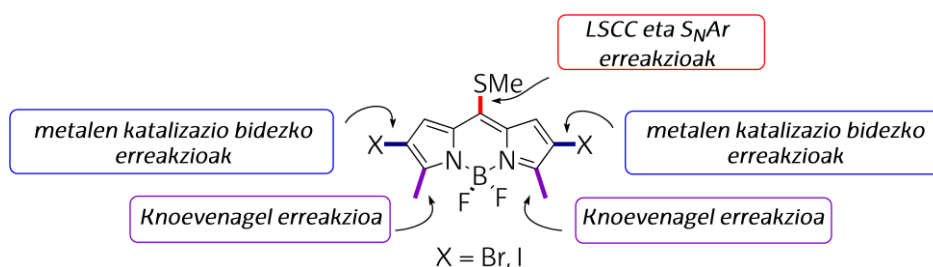
3.2. Irudia. NIR koloratzaile fluoreszente desberdinen egitura orokorrak.

BODIPY kromoforoak aurkezten duen aldakortasun sintetikoan oinarrituz, egitura aldaketan oinarritutako hainbat metodo eta estrategia daude (3.3. Irudia)^[5,23-25] banda espektralak energia txikienero eremura desplazatzeko. Beraien arteak honakoak aipatzen dira: (1) *meso* posizioko karbono atomoa ordezkatzea nitrogeno atomo baten bidez (aza-BODIPYak)^[26-28]; (2) BDP nukleoaren inguruko ordezkapenaren bidez, π sistema konjokatu hedatzea^[29-31]; (3) BDP kromoforoaren pirroletan eraztun aromatikoak fusionatzea^[32-34]; (4) "*push-pull*"^[35-37] edo ICT karga-transferentziako prozesuak eragitea^[38-39]; edota (5) egitura molekular berean hainbat strategiaren konbinazioa egitea^[40-42].



3.3. Irudia. NIR-BODIPY egituren sailkapen orokorra.

Hori guztia dela eta, NIR BODIPY analogoen funtzionalizazio desiragarria lortzeko, bide sintetiko sendoa aurkitu behar da. Horrela, kapitulu honetan Guanajauto Unibertsitateko (Mexiko) Prof. Eduardo Peñak sintetizatutako zenbait deribatu aztertzen dira. Deribatu horiek, 8-tiometil-BODIPYtik abiatuz lortu ziren, horretarako errektibitate ortogonal erabiliz. Metodologia berri hori erabilita, BODIPY kromoforoan hainbat talde funtzional modu selektiboan txertatu daitezke. Hau da, 8 posizioa funtzionalizatu daiteke (Liebeskind-Srogl akoplamenduak, LSCC - *Liebeskind-Srogl cross-coupling* - edo ordezkapen nukleozaleak, S_NAr) bestelako posizioak aldatu gabe; baita 2 eta 6 posizioen (Suzuki, Sonogashira edo Stille moduko metalen katalizazio bidezko erreakzioak) eta 3 eta 5 posizioen (Knoevenagel) funtzionalizazioa ere. Lortu nahi diren koloratzaile berriak metodo horren bidez diseinatzeko dira, horretarako posizio ortogonaletan ordezkapen patroi desberdinak erabiliz (3.4. Irudia).

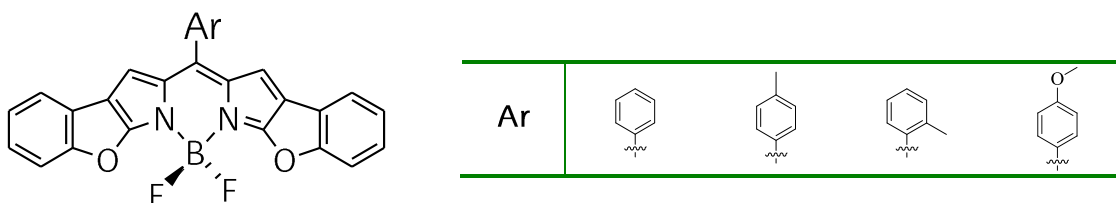


3.4. Irudia. BODIPYaren erreakzio puntu desberdinak.

Beraz, honako kapituluko espektro ikuskorreko eremu gorrian emititzen duten BODIPYak lortzeko, 3.3. Irudian azaldutako zenbait estrategia kontuan hartu dira, horretarako erreaktibitate ortogonala erabiliz. Bi deribatu mota aztertzen dira, hain zuzen ere: 1) BDP nukleoan eraztun aromatikoak fusionatzean, konformazio murriztua duten deribatuak (3.1. atala); eta 2) bai α (3 eta 5) bai β (2 eta 6) posizioetan zehar sistema konjokatuaren deslokalizatze hedatua duten deribatuak (3.2. atala). Halaber, egitura bereberetan talde emaile eta hartzaileak dituzten BODIPYak aztertzen dira (*push-pull* BODIPYak). Kapitulu honetan, BODIPY gorrien ondoriorik adierazgarrienak besterik ez da aztertzen; baina memoriaren amaieran, II. Eranskinean, atxikitu den argitalpenean 3.2. ataleko BODIPYen erreaktibitate ortogonalaren metodologiaren xehetasun sintetikoak ez ezik, ezaugarri fotofisiko, mekanokuantiko eta laserrak ere agertzen dira.

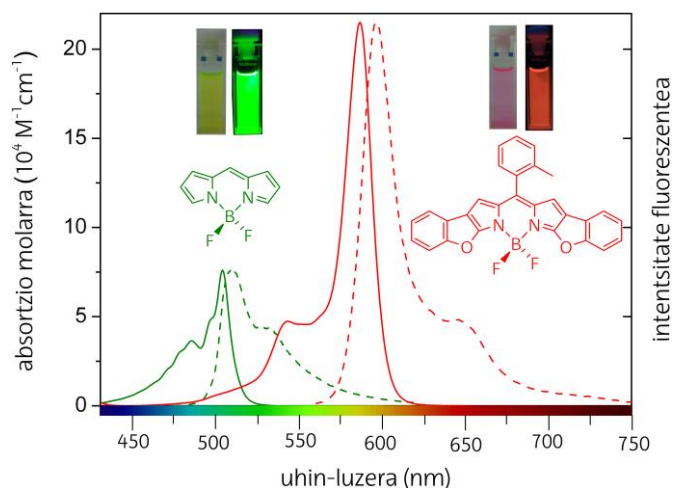
3.1. KONFORMAZIO MURRIZTUA DUTEN BODIPYak

BODIPYen emisioa espektro ikuskorreko eremu gorrira desplazatzeko hurbilketan, BDP nukleoan eraztun aromatikoak fusionatzen dira, ondoren π sistema kromoforikoaren deslokalizatzearen hedapena aztertuz^[43-44]. Beraz, 3,5-dioxi-benzofurano eraztunak BDParen b loturan (α eta β posizioen arteko lotura) fusionatzerakoan, bidea ematen du konformazio murriztua duten koloratzaile zurrunk lortzeko. Koloratzaile berri horiek, 8 posizio kromoforikoaren ordezkapenean desberdintzen dira (3.5. Irudia). Ordezkatzaile horiek honako hauek dira: biraketa askea duten eraztunak (feniloa eta *para*-toliloa), eragozpen esteriko bidez biraketa murriztua dutenak (*orto*-toliloa) eta talde elektro-emaileak dituztenak (*para*-metoxifeniloa).



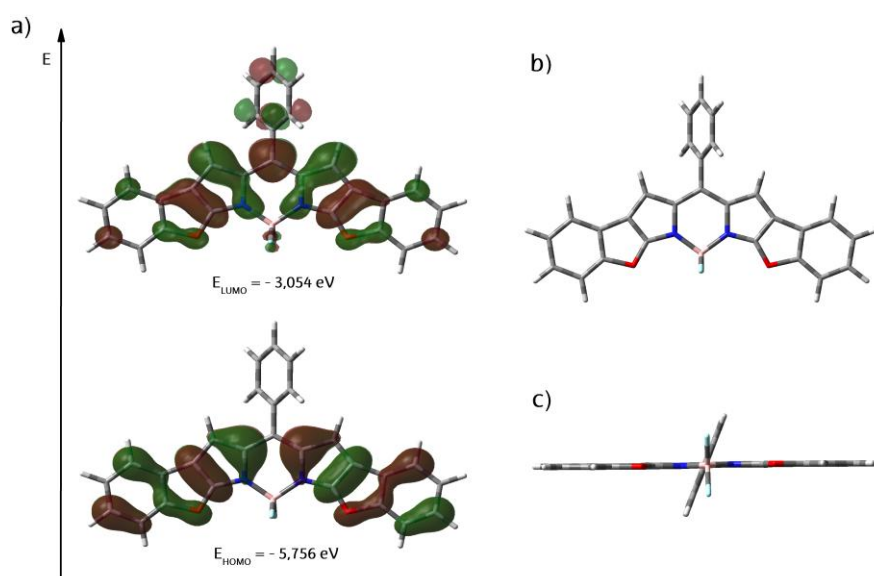
3.5. Irudia. Konformazio murriztua duten BODIPYen egitura molekularrak.

Eraztunen fusioak, banda espektralaren desplazamendu batokromiko nabaria eragiten du (85 nm inguru, erreferentziako BDParekin konparatuz, 3.6. Irudia).



3.6. Irudia. Konformazio murriztua duen 8-o-tolilBODIPY (gorriz) eta BDP (berdez, 1. kapitulua) koloratzaileen absortzio- eta fluoreszentsia-espektroak (normalizatuak), ziklohexanotan disolbatuak. Inguruneko argiaz eta argi ultramoreaz egindako argazkiak txertatzen dira.




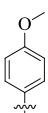
Simulazio mekanokuantikoa erabilia, orbital molekularren arteko jauzi energetikoaren murrizketa aurrezaten da ($\Delta E \sim 2.7$ eV, BDParen $\Delta E \sim 3.1$ eV-ekin konparatuz). Izan ere, bai HOMO bai LUMO orbitalen π sistema, indazenoan fusionatutako bentzofurano eraztunetarantz hedatzen da (3.7.a. Irudia). Absortzio-probabilitate altua ikusita ($21 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ arte), deslokalizatzearen handiagotzea egiaztatzen da. 8 posizioko ariloaren *orto* ordezkapena dela eta, ordezkatzaila 90° -tan biratuta dago; beraz, kromoforoaren sistema konjokatuan ia ez du parte hartzen.



3.7. Irudia. a) Konformazio murriztua duen BODIPY adierazgarriaren orbital molekularren (HOMO eta LUMO) dentsitate elektronikoaren mapak. b) Egoera kitzikatuan optimizatutako bistak x ardatzaren eta/edo c) z ardatzaren ikuspuntutik.

Orokorrean, deribatu guztien ezaugarri fotofisikoak oso antzekoak izateaz gain, independenteak dira (3.1. Taula) inguruari dagokionez eta, harrigarriagoa dena, meso posizioaren funtzionalizazioari dagokionez (ordezkatzailaren izaeraren aurrean sentsibleena den posizioa, 1. kapitulu). Feniloaren *para* posizioan metoxi taldea izanda ere (ICT egoeren formazioa eragiten duen talde elektro-emailea), ez da propietate fotofisiko aldaketarik eragiten. Normalean, mugimendu askea duten ariloen presentziak, seinale fluoreszentea asko murrizten du, zeren mugimendu askeak bibrazio-akoplamenduak errazten baititu eta ondorioz, barne-konbertsioa handiago egiten da^[45]. Beste aldetik, eragozpen esterikoen bidez konformazio askatasuna mugatzean, erlajazio ez-erradiatzaileko prozesuak saihesten dira, ahalmen fluoreszentea berreskuratuz. Hala ere, kasu horretako deribatu guztietan, eta 8-ariloaren eragozpen esterikoa alde batera utzita (*orto* posizioko ordezkapenak kontrolatua), ahalmen fluoreszente altuak (%80 baino altuagoak) eta 4 ns inguruko erdibizitza-denbora balioak lortzen dira (3.1. Taula). Simulazio mekanokuantikoaren bidez, bentzofurano eraztun aromatikoetan zeharreko deslokalizatzearen hedapena adierazten da, 8 posizioko dentsitate elektronikoa baztertuz. Beraz, posizio horren arilo taldeen biraketaren eragina ahultzen da^[46-47] (BODIPY sinpleenetan gertatzen ez den bezala, bertan dentsitate elektronikoa indazenoan kontzentratzen baita).

3.1. Taula. Konformazio murriztua duten BODIPYen propietate fotofisikoak disolbatzaile polaritatearen arabera (*c-hex*: ziklohexanoa, *EtOAc*: etil azetatoa, *MetOH*: metanola). Ar ordezkatzaila 3.5. Irudian agertzen den oinarriko egiturari dagokio.

Ar	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
	<i>c-hex</i>	586.0	15.6	597.5	330	0.84	3.99	2.10	0.40
	<i>EtOAc</i>	581.0	12.4	596.5	445	0.82	4.10	2.00	0.44
	<i>MetOH</i>	579.0	12.0	596.5	505	0.76	4.02	1.89	0.60
	<i>c-hex</i>	584.5	21.5	596.5	345	0.88	4.09	2.15	0.29
	<i>EtOAc</i>	579.5	17.0	594.5	435	0.86	4.18	2.06	0.33
	<i>MetOH</i>	578.0	16.4	594.5	480	0.79	4.08	1.94	0.51
	<i>c-hex</i>	586.5	21.5	595.5	260	0.88	4.21	2.09	0.29
	<i>EtOAc</i>	582.0	16.9	595.0	375	0.93	4.41	2.11	0.16
	<i>MetOH</i>	580.5	16.4	595.0	420	0.88	4.44	1.98	0.27
	<i>c-hex</i>	583.5	20.0	593.5	290	0.88	4.10	2.15	0.29
	<i>EtOAc</i>	578.0	15.7	594.0	465	0.83	4.22	1.97	0.40
	<i>MetOH</i>	576.5	15.2	592.0	455	0.79	4.14	1.91	0.51

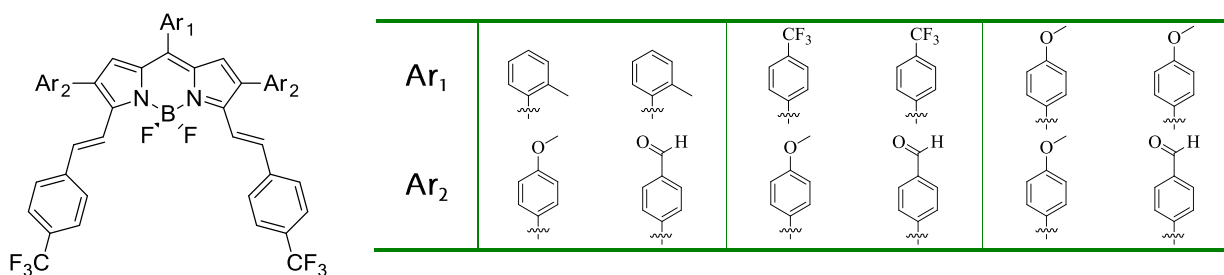
Bentzofurano fusioaren ondorioz, tentsio geometrikoa eragiten den arren, aipatu behar da kromoforoaren geometria plano dela (egoera kitzikatuan 2^o-ko desbideratzea izanik, 3.7.c. Irudia). Egitura zurruntasun horren ondorioz, kitzikapenaren ostean berrantolaketa geometriko txikia dagoela adierazten da, Stokes desplazamendu baxua izanik (350 cm⁻¹ inguru). Deslokalizazioa errazten denez, aromatikotasun altuko (BLA parametroa ~ 0.02) deribatuak lortzen dira. Gainera, absortzio-probabilitate ($\epsilon_{\text{max}} > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eta emisio-probabilitate altuak dituzte ($k_{\text{fl}} > 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$); halaber, oinarritzko egoeraren eta egoera kitzikatuen arteko gertutasuna izanda ere, barne-konbertsio prozesuak saihesten dira.

Beraz, BDP kromoforoan eraztunak fusionatzea aukera egokia da, batetik, konformazio murriztua duten koloratzaile zurrinak lortzeko, eta bestetik, banda espektralak energia txikiagoetara desplazatzeko (absortzioa 585 nm arte eta fluoreszentzia 595 nm arte). Era berean, absortzio ahalmena hobetu egiten da eta BODIPYen adierazgarri diren eraginkortasun fluoreszente altuak ($\phi > \%80$) mantendu.

3.2. INGURUKO DESLOKALIZAZIOAREN HEDAPENAREN BIDEZKO BODIPYak

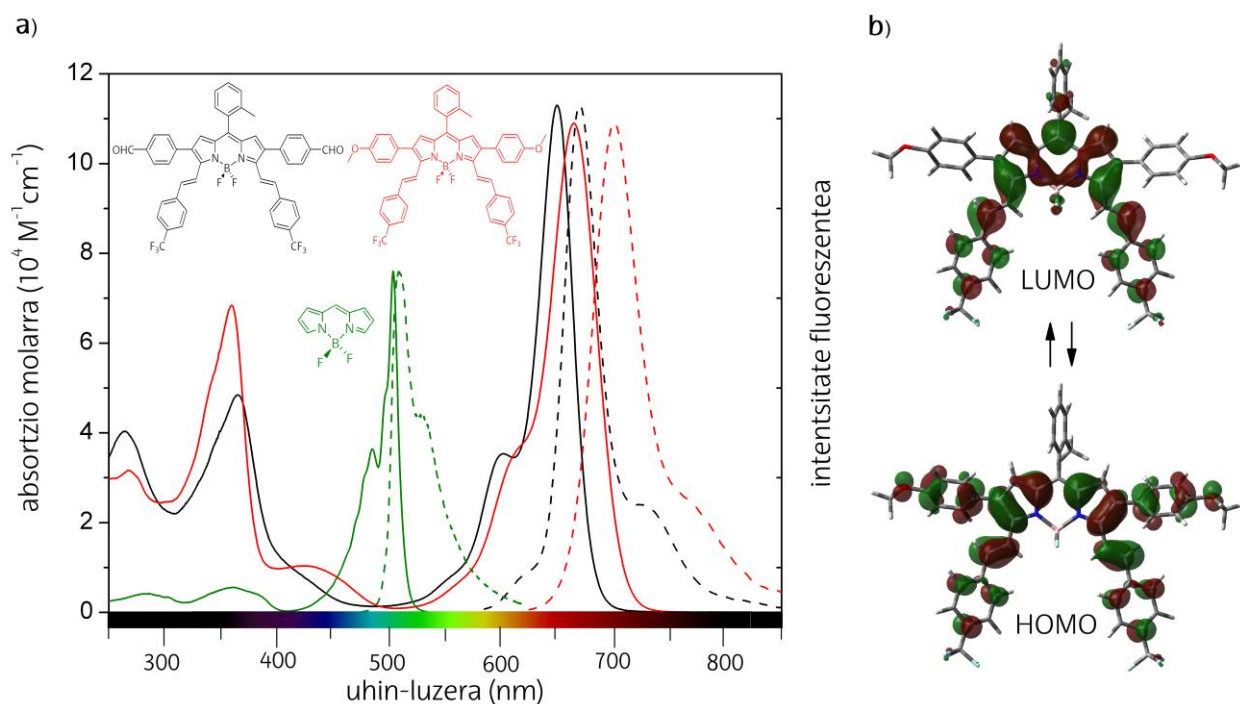
Aurreko atalean, 600 nm inguruko emisioa aurkezten duten BODIPY eraginkorrak lortu dira. Emisio hori energia txikiagoetara (NIR eremura) desplazatzeko, estrategia osagarri bat kontuan hartu zen. Estrategia hori, π sistema deslokalizatuaren hedapenean datza, horretarako, BDP nukleoaren inguruan kate aromatikokoak txertatuz (α posizioetan zehar, gehien bat^[48]). Era berean, desplazamendu batokromikoa faboratzeko, talde elektro-emaile eta hartzaileak txertatu ziren.

Jarraian aztertzen diren deribatuak (3.8. Irudia), inguruko deslokalizazioaren hedapenean datza. Alde batetik, BDP nukleoaren α posizioetan talde hartzaileak dituzten (*p*-CF₃-estiriloa) kate aromatikokoak daramate; bestetik, bai *meso* posizioan (talde neutroak, *o*-metilfeniloa; hartzaileak, *p*-CF₃-feniloa; edo emaileak, *p*-metoxifeniloa), bai β posizioetan ere (talde emaileak, *p*-metoxifeniloa edo hartzaileak, *p*-formilfeniloa), desberdintzen dira.



3.8. Irudia. Inguruko deslokalizazioaren hedapenaren bidezko BODIPYen egitura.

BDP kromoforoaren erabateko funtzionalizazioaren ondorioz lortutako gorriranzko desplazamendu espektrala (150 nm inguru BDParekin konparatuz, 3.9.a. Irudia), BODIPY fusionatuetan eskuratutakoa (3.6. Irudia, 3.1. atala) baino energia txikiagoetara gertatzen da. Desplazamendu batokromiko nabari hori, π sistema deslokalizatua molekula osoan zehar (α eta β posizioetan) hedatzearen ondorioa da (3.9.b. Irudia). Bestade, simulazio mekanokuantikoaren bidez, zera auresaten da: jauzi energetikoa txikiagoa dela ($\Delta E \sim 2.1$ eV, BDP-aren $\Delta E \sim 3.1$ eV-ekin alderatuta), konformazio murriztua duten BODIPYekin konparatuz ($\Delta E \sim 2.7$ eV, 3.1. atala). Deslokalizatzearen hedapen hori, absortzio-probabilitatearen handiagotzearekin bat dator ($\sim 10^5$ M⁻¹cm⁻¹, 3.9. Irudia). Ondoko hau ere aipatu behar da: sistema konjokatuaren hedapena 3 eta 5 posizioetan zehar eraginkorragoa dela, 2 eta 6 posizioetan zehar gertatzen dena baino. Are gehiago, kromoforoaren kitzikapenaren ondoren, dentsitate elektronikoaren aldatzea gertatzen da, hau da, azkenengo posizio horietatik kromoforora^[49]. Beste aldetik, kromoforoaren eta kate aromatikoaren arteko elkarrekintzak (3 eta 5 posizioetan dauden estiriloen artekoa, gehien bat), eremu ultramorean absortzio intentsitatearen handipena eragiten du (350 nm inguruan, 3.9.a. Irudia). Absortzio-banda sendo horrek, BODIPY berrion oso abantaila garrantzitsua dakar laser aplikazioaren ikuspuntutik. Ikuskorraren eremu gorriko koloratzaile komertzialak ponpatzea ez da gauza hutsala, zeren argiaren absortzioa baxua baita 532 eta 355 nm-tan (laser koloratzaileetan Nd-YAG bidez ponpatzeko uhin-luzera tipikoak); beraz, beharrezkoa da kontzentrazioak altuak izatea. Hala ere, BODIPY berri horiek 355 nm-tan aurkezten duten absortzio sendoa dela eta, beraien ponpaketa errazten da eta laser seinalea lortu daiteke, dentsitate optiko txikiagoko ingurune aktiboak erabiliz.











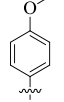






3.9. Irudia. a) Inguruko deslokalizatzearen hedapenaren bidezko BODIPY esanguratsuenen eta BDParen (1. kapitulua) absortzio- eta fluoreszentsia-espektro normalizatuak, ziklohexanotan disolbatuak. b) Orbital molekularren (HOMO eta LUMO) dentsitate elektronikoen mapak.

3.1. atalean lortutakoarekin bat eginez, barne-konbertsioaren handiagotzearekin erlazionatutako *meso* posizioko ariloen biraketa askeak^[45] (Ar_1 ordezkatzailak) ez du ahalmen fluoreszentea negatiboki eragiten. Etekin kuantiko fluoreszente altuak lortzen dira (ziklohexano moduko ingurune apolarretan %50 baino handiagoak, 3.2. Taula), bai 8 posizioan dagoen fenilo taldearen biraketa askea izanda (*p*-trifluorometiloliloa edo *p*-metoxifeniloa), baita eragozpen esterikoen bidez biraketa murriztua izanda ere (*o*-toliloa). Gogoan izan behar da, 8-*p*-toliloaren presentziak BDP sinplean seinale fluoreszente ia nulua eragiten zuela^[50]. Beraz, zera egiaztatzen da, *meso* posizioan dauden ariloen errotazio askearen efektu desaktibatzailea, deslokalizatzearen hedapenaren ondorioz minimizatzen dela. Hala ere, feniloaren mugimendua murriztua duen deribatuak fluoreszentsia handiena aurkezten du (8-*o*-metilfeniloarekin %87 arte, S_0 egoeran 72°-tan biratuta egonda). Jarraian, 8 posizioan biraketa askedun deribatuak aztertuz, hauxe ondorioztatzen da: hobekuntza horren arrazoa elektronikoa dela, ez esterikoa. Izan ere, 8-*o*-toliloa duten deribatuak gain, 8-*p*-metoxifeniloa (emailea) edo 8-*p*-trifluorometilfeniloa (hartzailea) dutenak aztertzen dira (3.8. Irudia). Egitura berebean, talde hartzaileak (trifluorometiloak 3 eta 5 posizioetan) eta emaileak (metoxiak 2 eta 6 posizioetan) txertatzerakoan, ICT prozesuak agertzen dira. Beste era batera esanda, horietariko zenbait koloratzailek *push-pull* izaera nabarmena aurkezten dute, zeren egitura berean baitago talde

bat emaillea (*push*) eta beste bat hartzailea (*pull*); horrexek erabakiko ditu BODIPYen propietate fluoreszenteak, ondoren aztertuko den bezala.

3.2. Taula. Inguruko deslokalizatzearen hedapenaren bidezko BODIPYen propietate fotofisikoak disolbatzaile polaritatearen arabera (*c-hex*: ziklohexanoa, *MetOH*: metanola). Ar_1 eta Ar_2 ordezkatzaileak 3.8. Irudian agertzen den oinarritzko egiturari dagozkio.

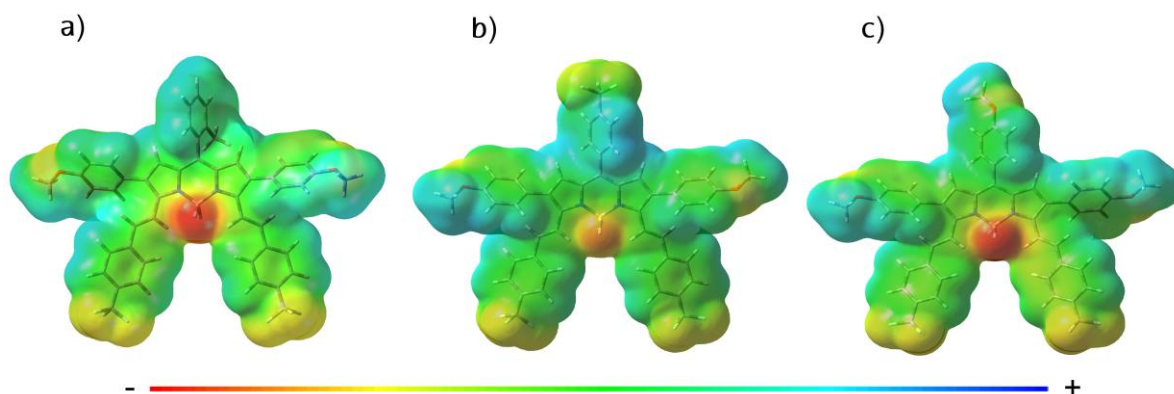
Ar_1	Ar_2	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
		<i>c-hex</i>	650.0	11.3	670.0	460	0.87	4.61	1.90	0.28
		<i>MetOH</i>	644.0	10.4	668.0	560	0.73	4.36	1.67	0.62
		<i>c-hex</i>	665.0	10.9	701.0	770	0.61	4.25	1.43	0.92
		<i>MetOH</i>	657.5	8.9	708.0	1090	0.13	1.20	1.09	7.25
		<i>c-hex</i>	666.5	11.3	699.0	700	0.67	4.60	1.45	0.72
		<i>MetOH</i>	659.0	10.3	699.0	870	0.39	3.18	1.22	1.92
		<i>c-hex</i>	672.5	9.3	715.0	885	0.47	3.70	1.27	1.43
		<i>MetOH</i>	664.5	8.7	726.0	1275	0.06	0.73*	-	-
		<i>c-hex</i>	645.0	5.9	662.5	410	0.58	4.51	1.28	0.93
		<i>MetOH</i>	638.0	5.6	661.0	545	0.49	4.40	1.11	1.16
		<i>c-hex</i>	661.0	8.5	696.0	760	0.47	4.46	1.05	1.20
		<i>MetOH</i>	653.0	6.8	703.0	1090	0.11	1.50*	-	-

*Desaktibazio biesponentziala, erdibitza-denbora nagusia adierazten da.

8-*o*-tolilo deribatuen banda espektralek, 2 eta 6 posizioetan talde hartzaile ahulak dituztela (formaldehidoa), BODIPYen joera tipikoari jarraitzen diote (1.2. atala 1. kapitulan) ingurunearen polaritateari dagokionez, desplazamendu hipsokromiko laburrak eta ahalmen fluoreszentearen murrizketa txikia erakutsiz (3.2. Taula). Hala ere, aldehido taldeak talde emalleen bidez (metoxi) ordezkatzean, zera lortzen da: alde batetik, banda fluoreszentea NIR eremura (> 700 nm) desplazatzea, elektroik bikoitearen elkarrekintza erresonantearen ondorioz; eta, bestetik, Stokes desplazamendua handiagotzea (> 1000 cm^{-1}), polaritatea handitzen den heinean, banda fluoreszentearen desplazamendu batokromikoa (10 nm ingurukoa) eragiten baita (absortzioan lortzen den kontrako solbatokromismoa)^[51]. Aurrean aipatu den moduan, egitura bereborean talde emalleen (metoxia 2 eta 6 posizioetan) eta hartzaileen (trifluorometiloa

3 eta 5 posizioetan) presentziak, karga-transferentziako prozesuak faboratzen ditu, bereziki kitzikapenaren ondoren. Hori dela eta, egoera kitzikatuaren eta oinarriko egoeraren arteko desberdintasuna nabaria da (Stokes desplazamenduaren handigotzea); egoera kitzikatua polarragoaenez, fluoreszentiaren desplazamendua batokromikoa da. Hala ere, karga-banaketa horrek ICT izaera handiagoa izatea inplikatzeko du. Horrek esan nahi du, ahalmen fluoreszentea murriztu egiten dela, bereziki ingurune polarretan (2 eta 6 posizioetan formaldehidoa izanda ahalmen fluoreszentea %73koa izatetik, metoxiarekin ordezkaturik %13koa izatera pasatzen da metanol disolbatzailean; 3.2. Taula).

Koloratzailearen *push-pull* izaera handiagotzen den heinean, ICTaren eragina nabaria da; hau da, *meso* posizioan talde emaile edo hartzaileak txertatzean (3.2. Taula). Hortaz, β posizioetan metoxi taldeak dituzten deribatuak, 8-*o*-toliloaren ordez 8-*p*-metoxifenilo edo 8-*p*-trifluorometilfeniloa ordezkatzekoak, fluoreszentzia desplazamendu batokromiko handiagoak eragiten ditu (725 nm arteko emisioa), ingurunearen polaritatea handiagotzen den heinean. Ondorioz, disolbatzaile polarretan ahalmen fluoreszente txikiagoak (< 10%) eskuratzen dira, hala nola desaktibazio-kurba azkar eta biesponentzialak. Potentzial elektrostatiko mapen bidez, ordezkatzekoak eragindako dentsitate elektronikoaren distribuzio aldaketa aztertzen da. Beraz, 8-*o*-tolil-BODIPY deribatuaren dentsitate elektronikoaren distribuzioa (3.10.a. Irudia), BODIPYen joera jarraitzen du (1.3.b. Irudia, 1. kapitulua). Bertan, karga-dentsitate negatiboa (kolore gorria) BF₂ zubian lokalizatzen da eta positiboa (kolore urdina) 8 posizio inguruan. Hala ere, 8-*p*-trifluorometilfenil-BODIPYan (3.10.b. Irudia) eta neurri txikiagoan 8-*p*-metoxifenil-BODIPYan (3.10.c. Irudia), distribuzio hori berrantolatzen da. BF₂ zubiak karga dentsitate negatibo gutxiago (kolore gorria areagotzen da) eskuratzen du eta trifluorometilo taldeen aldera desplazatzen da (eremu horiak, 3.10.b. Irudia). Bestalde, metoxi taldeek karga dentsitate positiboa (eremu urdina, 3.10.c. Irudia) eskuratzen dute. Horren ondorioz, *push-pull* izaera handiagoa eragiten duen deribatua honakoa da (3.10.b. Irudia): 3, 5 eta 8 posizioetan trifluoroazetoxi taldeak (hartzaileak) dituen, eta 2 eta 6 posizioetan, aldiz, metoxi taldeak (emaileak). Izan ere, inguruko hedapenaren deslokalizatzeko bidezko BODIPY seriea aztertuz, kromoforo horrek propietate fotofisiko sentikorrenak aurkeztu ditu inguruko polaritatearekiko (ICT prozesuen adierazgarria). Hau da, NIR eremuan emisioa gehien desplazatua duen deribatua izan arren, aztertutako BODIPYen artean ahalmen fluoreszente txikiena aurkeztu du (3.2. Taula).



3.10. Irudia. 2-/6- metoxifenilaren ordezkapena duten deribatuaren dentsitate elektronikoaren potentzial elektrostatikoaren mapak (gorriz negatiboa eta urdinez positiboa), meso-ordezkapena zera izanda, **a)** o-tolil, **b)** p-CF₃-fenil edo **c)** p-metoxifenil.

Izan ere, kapitulu honetan izaera *push-pull* txikieneko BODIPYek (2 eta 6 posizioetan aldehido taldeak dituzten deribatuak), laser eraginkortasun (%45-60 ingurukoa) eta fotoegonkortasun altuak (%100ekoa 50000 pultsu ondoren) aurkezten dituzte. Beraz, deribatu horiek etorkizun handia duten eremu espektral gorriko koloratzaile-laserrak dira. Erreaktibitate ortogonaleko erreakzioaren bidez funtzionalizatutako BODIPYek, eremu espektral gorriko eta NIR eremuko laser koloratzaile komertzialen lekua ordezkatu dezakete, 355 nm-tan aurkezten dituzten absortzio-banda sendoek, ponpaketa errazten baitute.

Aipatutako banda energia txikiagoetara desplazatzeko (absortzioa 670 nm arte eta fluoreszentzia 725 nm arte) estrategia egokia da hau: talde elektroileak eta hartzaileak BODIPYen egituretan konbinatzea, egitura horiek 3 eta 5 posizioetako talde aromatikodunen bidez hedatuta daudelarik. Hala ere, ICT prozesuen eraginez, ahalmen fluoreszentea ahultzen da. Beraz, laser ikuspuntutik honako baldintzen arteko balantzea behar da: alde batetik, desplazamendu batokromiko altuak eskuratzeko behar besteko karga-banaketa eragitea; eta bestetik, koloratzailearen laser eraginkortasuna mugatzen duen karga-banaketa gehiegi ez izatea.

Kapitulu honetan egindako lana, *Chemistry European Journal* (2015) aldizkarian onartu da eta artikulua memoria amaieran atxikitu den II. Eranskinean aurkitu daiteke. Bertan informazio zehatzagoa aurkitu daiteke zerari buruz, kromoforoaren inguruko hedapenaren deslokalizatzearen ondorioz lortutako gorriranzko desplazamendua duten BODIPYen karakterizazio fotofisikoari eta laserrari buruz.

Bibliografia

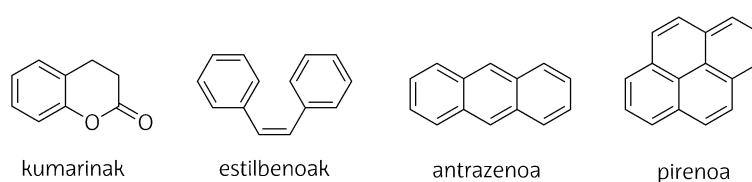
- [1] Terpetschnig, E.; Wolfbeis, O. S.; *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*, ed. Dihne, S.; Resch-Gender, U.; Wolfbeis, O. S.; Kluwer Academic, Dordrecht, **1998**.
- [2] Ntziachristos, V.; Ripoll, J.; Wang, L. H. V.; Weissleder, R.; *Nat. Biotechnol.*, **2005**, *23*, 313.
- [3] Ni, Y.; Wu, J.; *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, *12*, 3774.
- [4] Qian, G.; Wang, Z. Y.; *Chem. Asian J.*; **2010**, *5*, 1006.
- [5] Bessette, A.; Hanan, G. S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3342.
- [6] Turan, I. S.; Cakmak, F. P.; Yildirim, D. C.; Cetin-Atalay, R.; Akkaya, E. U.; *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 16088.
- [7] Dolmans, D. E. J. G. J.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; *Nat. Rev. Cancer*, **2003**, *3*, 380.
- [8] Huang, Z.; *Technol. Cancer Res. Treat.*, **2005**, *4*, 283.
- [9] Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 77.
- [10] Yuan, A.; Wu, J.; Tang, X.; Zhao, L.; Xu, F.; Hu, Y.; *J. Pharm. Sci.*, **2013**, *102*, 6.
- [11] Hilderbrand, S. A.; Weissleder, R.; *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2010**, *14*, 71.
- [12] Ethirajan, M.; Chen, Y. H.; Joshi, P.; Pandey, R. K.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 340.
- [13] Yuan, L.; Lin, W.; Zheng, K.; He, L.; Huang, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 622.
- [14] Yuan, L.; Lin, W.; Zhao, S.; Gao, W.; Chen, B.; He, L.; Zhu, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13510.
- [15] http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c_41432/en/light-against-cancer
- [16] Umezawa, K.; Citterio, D.; Suzuki, K.; *Anal. Sci.*, **2014**, *30*, 327.
- [17] Haugland, R. P.; *The Handbook: A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, **2010**, Invitrogen Corp., Eugene.
- [18] Ballou, B.; Ernst, L. A.; Waggoner, A. S.; *Curr. Med. Chem.*, **2005**, *12*, 795.
- [19] Umezawa, K.; Nakamura, Y.; Makino, H.; Citterio, D.; Suzuki, K.; *JACS*, **2008**, *130*, 1550.
- [20] Loudet, A.; Burgess, K.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891.
- [21] Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y.; Shen, Z.; *Chem. Soc. Rev.*; **2014**, *43*, 4778.
- [22] Roznyatovskiy, V. V.; Lee, C. H.; Sessler, J. L.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1921.
- [23] Umezawa, K.; Matsui, A.; Nakamura, Y.; Citterio, D.; Suzuki, K.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1096.
- [24] Ulrich, G.; Ziesel, R.; Harriman, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 1184.
- [25] Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1130.
- [26] Sathyamoorthi, G.; Soong, M. L.; Ross, T. W.; Boyer, J. H.; *Heteroat. Chem.*, **1993**, *4*, 603.
- [27] Killoran, J.; Allen, L.; Gallagher, J. F.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F.; *Chem. Commun.*, **2002**, 1862.
- [28] Gorman, A.; Killoran, J.; O'Shea, C.; Kenna, T.; Gallagher, W. M.; O'Shea, D. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10619.
- [29] Atilgan, S.; Ekmekci, Z.; Dogan, A. L.; Guc, D.; Akkaya, E. U.; *Chem. Commun.*, **2006**, *42*, 4398.
- [30] Burghart, A.; Kim, H. J.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K.; Bergstrom, F.; Johansson, L. B. A.; *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7813.
- [31] Yamada, K.; Toyota, T.; Takakura, K.; Ishimaru, M.; Sugawara, T.; *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 667.
- [32] Chen, J.; Burghart, A.; Derecskei-Kovacs, A.; Burgess, K.; *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 2900.
- [33] Wada, M.; Ito, S.; Uno, H.; Murashima, T.; Ono, N.; Urano, T.; Urano, Y.; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6711.
- [34] Shen, Z.; Röhr, H.; Rurack, K.; Uno, H.; Spieles, M.; Schulz, B.; Reck, G.; Ono, N.; *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4853.
- [35] Nano, A.; Ziesel, R.; Stachelek, P.; Harriman, A.; *Chem. Eur. J.*; **2013**, *19*, 13528.
- [36] Shi, W.-J.; Lo, P.-C.; Singh, A.; Ledoux-Rak, I.; Ng, D. K. P.; *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 8712.
- [37] Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Akkaya, E. U.; *Chem. Sci.*, **2011**, *2*, 949.
- [38] Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 385.
- [39] Yu, Y.; Descalzo, A. B.; Shen, Z.; Röhr, H.; Liu, Q.; Wang, Y.; Spieles, M.; Li, Y.; Rurack, K.; You, X.; *Chem. Asian J.*; **2006**, *1*, 176.
- [40] Zhao, W. L.; Carreira, E. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1677.

- [41] Zhao, W. L.; Carreira, E. M.; *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7254.
- [42] Goeb, S.; Ziesel, R.; *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 737.
- [43] Descalzo, A. B.; Xu, H. J.; Xue, Z. L.; Hoffmann, K.; Shen, Z.; Weller, M. G.; You, X. Z.; Rurack, K.; *Organic Letters*, **2008**, *10*, 1581.
- [44] Leen, V.; Miscoria, D.; Yin, S.; Filarowski, A.; Molisho Ngongo, J.; Van der Auweraer, M.; Boens, N.; Dehaen, W.; *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 8168.
- [45] Turro, N. J.; *Molecular Photochemistry*; W. A. Benjamín, Inc: New York, **1967**.
- [46] Ortiz, M. J.; García-Moreno, I.; Agarrabeitia, A. R.; Durán-Sampedro, G.; Costela, A.; Sastre, R.; López Arbeloa, F.; Bañuelos Prieto, J.; López Arbeloa, I.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 7804.
- [47] Duran-Sampedro, G.; Agarrabeitia, A. R.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Bañuelos, J.; Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; Chiara, J. L.; Ortiz, M. J.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 6335.
- [48] Buyukcakir, O.; Bozdemir, O. A.; Kolemen, S.; Erbas, S.; Akkaya, E. U.; *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4644.
- [49] García-Moreno, I.; Wang, L.; Costela, A.; Bañuelos, J.; López-Arbeloa, I.; Xiao, Y.; *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 3923.
- [50] Duran-Sampedro, G.; Agarrabeitia, A. R.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Bañuelos, J.; Arbeloa, T.; López-Arbeloa, I.; Chiara, J. L.; Ortiz, M. J.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, *32*, 6335.
- [51] Shandura, M. P.; Yakubovskiy, V. P.; Gerasov, A. O.; Kachkovsky, O. D.; Poronik, Y. M.; Kovtun, Y. P.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 1825.

4. KAPITULUA

BODIPYak ESPEKTRO IKUSKORREKO EREMU URDINEAN

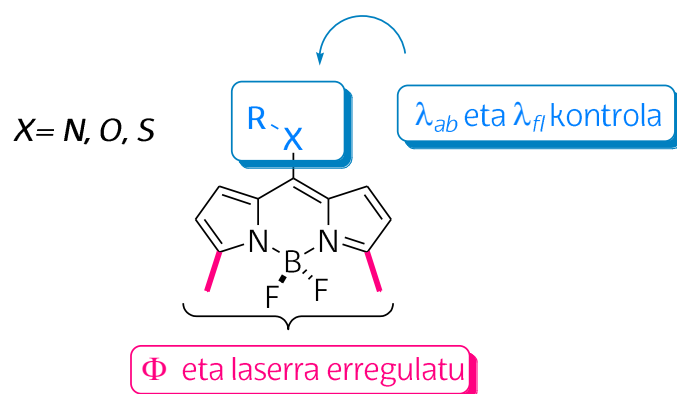
Eremu urdineko koloratzaile-laser berri, eraginkor eta egonkorak diseinatzeko beharra funtsezkoa da; izan ere, optoelektronikan eta memoria gailu moduko aplikazio teknologikoetan oso erabilgarriak dira^[1-6]. Gaur egun, eremu horretan hainbat koloratzaile organiko daude (4.1. Irudia), baina orokorrean laser eraginkortasun baxua, egonkortasun fotokimiko baxua eta disolbatzaile komunetan disolbagarritasun txikia aurkezten dituzte^[7-12].



4.1. Irudia. Eremu urdinean emititzen duten zenbait fluoroforoen egitura orokor.

Aurreko kapituluetan adierazitakoa kontuan hartuz, eta BODIPY koloratzaileen aldakortasun sintetikoa ezagutuz, emisio eremua espektro ikuskorrean zehar modulatu daiteke^[13]: berde-horitik (500-590 nm, 1-2 kapituluetan), laranja-gorrira edo NIR eremura (590-725 nm, 3. kapituluan)^[14]. Hala ere, banda espektralaren desplazamendu batokromikoa sistema konjokatua hedatuz lortzen den arren, desplazamendu hipsokromikoa lortzea ez da hain erraza. Izan ere, eremu espektral urdin-berdean (400-500 nm) emisioa mugatuta duten BODIPYen egitura analogoei buruzko ikerketak oso gutxi dira eta kasu gehienetan lortutako

emaitzak ez dira guztiz egokiak izan, eraginkortasun fluoreszente eta laserrari dagokionez^[15-17]. Horregatik, espektro ikuskor osoa koloratzaile familia baten bidez bakarrik betetzeko, lortu nahi dena zera da, eremu urdinean emititzen duten BODIPYak lortzea. Beraz, kapitulu honetan BODIPY deribatuen propietate fotofisiko eta laser adierazgarrienak aztertzen dira. Espero den emisio urdina lortzeko, BODIPYen *meso* posizioan heteroatomoak (N, O eta S, 4.2. Irudia) txertatzen dira (4.1-4.3 atalak). Jarraian, ahalmen fluoreszentea eta laserra hobetzeko, α posizioen metilazioaren eragina aztertzen da (4.4. atala).

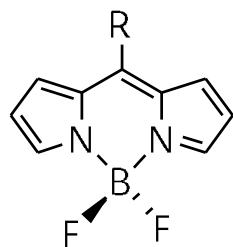
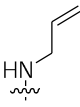
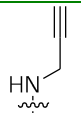
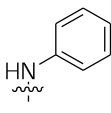
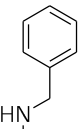
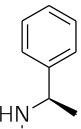
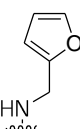

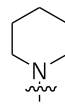
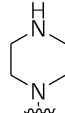
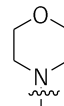


4.2. Irudia. Kapitulu honetan aztertutako BODIPY urdinen egitura orokorra.

Kapitulu honetan aztertutako koloratzaileak, Guanajuato Unibertsitateko (Mexiko) Prof. Eduardo Peñak sintetizatu ditu. Memoriaren amaierako II. Eransikean erantsitako 4 argitalpenetan, xehetasun sintetikoak azaltzen dira, baita karakterizazio fotofisikoa eta laserra ere.

4.1. 8-AMINO BODIPYak

Kapitulu honetan adierazitako amino-BODIPYek (4.3. Irudia), BDP kromoforoaren *meso* posizioan amino taldeak daramatzate, talde horiek ordezkapen maila (primarioa, sekundarioa edo tertziarioa) eta funtzionalizazio (alifatikoa, aromatikoa edo ziklikoa) desberdinak izanik.

Ordezkapen maila		R			
Amina 1 ^a		-NH ₂			
	alifatikoak	-NHMe			-NHC(CH ₃) ₃
	aromatikoak				
Amina 3 ^a		-N(CH ₃) ₂			
	alifatikoak				
	ziklikoak				

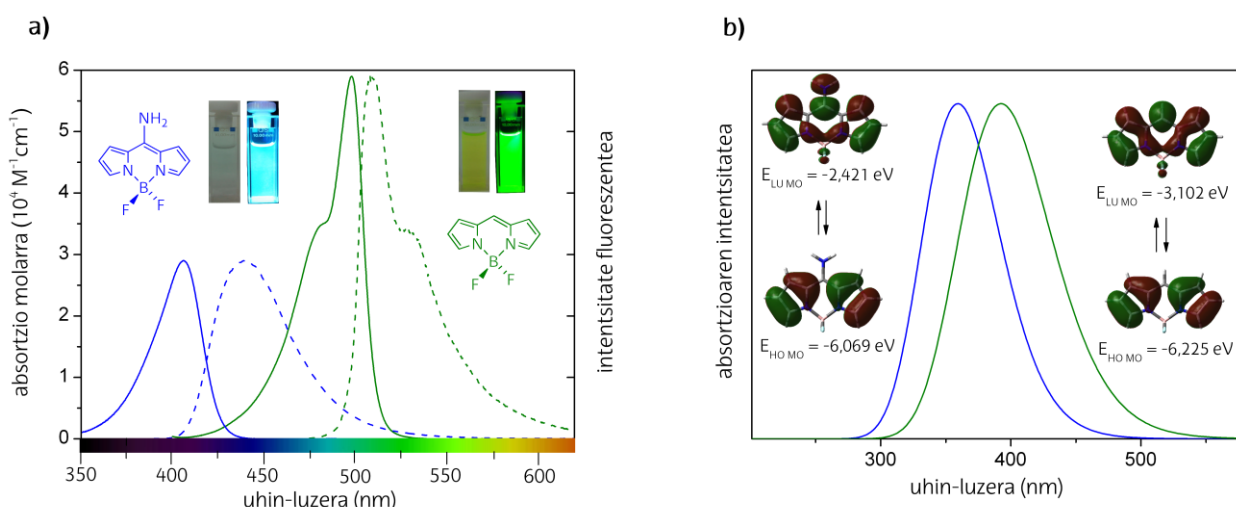
4.3. Irudia. 8-aminoBODIPYen egitura molekularrak.

Lehendabizi, 8 posizioan amina primariodun koloratzaile sinpleenaren propietate fotofisikoak aztertzen dira; jarraian, bestelako amina sekundario edo tertziarioen ordezkapen bidezko ondorio orokorrak aztertu. Atal honetan, 8-aminoBODIPYen ezaugarri fotofisiko, elektrokimiko eta laser adierazgarrienak aztertzen dira; memoriaren amaierako III. Eranskinean atxikitutako argitalpenean, aldiz, ezaugarri guzti horiek zehatz-mehatz azaltzen dira.

4.1.1. Amina primarioa, BODIPYaren *meso* posizioan ordezkatzuz

Hasiera batean, pentsatu liteke amino taldearen (elektroi emailea, $\sigma_p^+ = -1.30$)^[18] elektroi-bikote askea, BDP kromoforoan zehar deslokalizatzen dela eta, ondorioz, efekto erresonanteagatik, gorriranzko desplazamendua espero litzateke. Hala eta guztiz ere, bere presentzia *meso* posizioan izanik, banden desplazamendu hipsokromikoa eragiten da, bereziki absortzio-espektroan (absortzioan 95 nm arte eta fluoreszentzian 65 nm, BDParekin konparatuz, 4.4.a. Irudia). Horrexegatik, 8-NH₂-BODIPYak Stokes desplazamendu handiak (~1500-3000 cm⁻¹) ditu

ezaugarri; hori da, izan ere, koloratzaileek aplikazio fotonikoei dagokienez aurkezten duten ezaugarriarik interesgarriena. Hortaz, dentsitate optiko handien berrabsortzio/berremisio fenomenoen ondorioz, barrunbe erresonantean eragindako galerak murrizten dira, laser seinalea hobetuz. Gainera, amino taldea txertatzerakoan, absortzio maximoaren probabilitatea murrizten da ($3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ inguruan); hala eta guztiz ere, banda espektral zabalagoak lortzen dira eta sorbalda bibronikoa galtzen da (4.4.a. Irudia). Beste aldetik, emisio fluoreszentea oso eraginkorra da (etekin kuantikoak %90 baino altuagoak dira)^[19]. Hau da, 8-aminoaren presentziaren ondorioz, banda espektralak espektro ikuskorreko eremu urdinera desplazatzen dira eta 440 nm inguruan emisio fluoreszente sendoa mantentzen da.



4.4. Irudia. a) 8-aminoBODIPYak (urdinez) vs BDPak (berdez, 1.kapitulua) erakusten dituzten absortzioaren eta fluoreszentsia-emisioaren espektro normalizatuak, etil azetatotan disolbatuak. Inguruneko argian eta argi ultramorepean egindako argazkiak txertatzen dira. b) 8-aminoBODIPY (urdinez) vs BDP (berdez) absortzio-espektroen simulazioa eta deribatu bakoitzari dagozkion orbital molekularren dentsitate elektronikoen mapak.

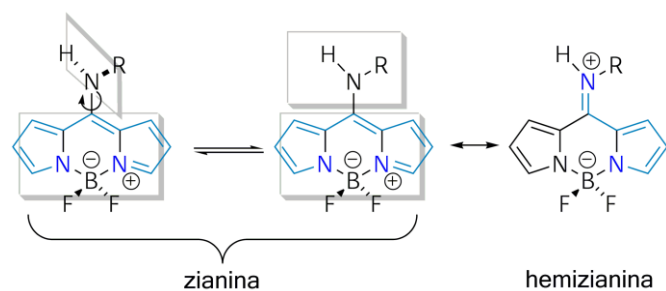
Meso posizioan amino taldea txertatzean, disolbatzailearen efektuari dagokionez, aurkezten den banda espektralen sentsibilitatea handiagoa da, BDParekin konparatuz (4.1. Taula). Inguruneko polaritatea handiagotzen den heinean, desplazamendu hipsokromiko nabaria ikusten da (absortzioan 30 nm arte eta fluoreszentsian 20 nm, ziklohexanotik metanolera pasatzerakoan). Dena den, ingurune protikoetan (trifluoroetanola edo ura) desplazamendua batokromikoa da, gehien bat fluoreszentsia-espektroan^[19]. Azkenengo joera hori, elkarrekintza espezifikoaren ondorioa da: 8 posizioan dagoen amino taldearen elektroi-bikote ez-lotzailearen eta disolbatzailearen protoien arteko hidrogeno lotura, hain zuzen ere. Hortaz, amina taldearen izaera emalea txikiagotu egiten da, baita desplazamendu espektrala ere.

4.1. Taula. Meso posizioan amina primarioaren ordezkapena duen BODIPYaren vs BDParen propietate fotofisikoak, disolbatzailearen polaritatearen arabera (*c-hex*: ziklohexanoa, *MetOH*: metanola, *F₃-EtOH*: 2,2,2-trifluoroetanola).

Deribatua	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
	<i>c-hex</i>	503.5	7.6	510.5	265	0.96	6.47	1.48	0.06
	<i>MetOH</i>	497.0	5.8	507.0	395	0.87	7.33	1.18	0.18
	<i>F₃-EtOH</i>	497.0	6.1	505.0	325	0.86	8.23	1.04	0.17
	<i>c-hex</i>	429.0	1.0	456.5	1410	0.96	4.49	2.14	0.09
	<i>MetOH</i>	399.0	2.6	437.5	2200	0.92	4.39	2.09	0.18
	<i>F₃-EtOH</i>	402.5	2.4	457.5	2980	0.94	5.86	1.60	0.10

8-aminoaren presentziaren ondorioz, simulazio teorikoan auresandako emaitzak eta joera esperimentalak bat datoz (4.4. Irudia): BDParekin konparatuz, desplazamendu espektrala energia handiagoetan gertatzen da. Jauzi energetiko handipen hori, LUMO orbitalaren energia handiagotzearen ondorioa da; HOMO energia, aldiz, aldatu gabe mantentzen da (4.4.b. Irudia). 8 posizioan txertatutako amino taldearen izaera emaitzak LUMO egoeran dentsitate elektroniko altua lokalizatzen duenez, orbital horren energia desegonkortu egiten da.

Dena den, simulazio teorikoak desplazamendu hipsokromiko txikiagoa auresaten du, esperimentalki lortutako emaitzekin konparatuz. Ekintza hori eta espektroen itxura aldaketa (zabalketa) aztertuz, zera ondorioztatzen da: kromoforoaren deslokalizazio elektronikoaren berrantolaketa gertatzen dela, aminarekin gertatzen den elkarrekintza erresonantearen ondorioz. 8 posizioan dagoen aminoaren eta indazenoaren arteko antolaketa koplanarra proposatzen da, entitate bien arteko elkarrekintza erresonantea baimenduz. Sistemaren deslokalizazioa handiagotu ordez, egitura erresonante berri bat (hemizianina modukoa) sortzen da. Egitura horren deslokalizazioa pirrol bakarrean kontzentratzen denez, zianina egiturarena baino laburragoa da (4.5. Irudia). Forma mesomeriko hori egonkortzean, banda espektralaren urdineranzko desplazamendua lortzen da.



4.5. Irudia. 8-aminoBODIPYaren π sistema deslokalizatuaren egiturak (emisioaren arduraduna den katea urdinez adierazten da).

Amina primarioarekin lortutako emaitzak aztertuz, honakoa ondorioztatzen da: 8-NH₂-BODIPYa deribatu ezin hobea dela, eremu urdinean koloratzaile-laser gisa erabiltzeko. Izan ere, 450 nm inguruan, %62ko laser eraginkortasunak lortu dira; erreferentziako BDP kromoforoan eskuratutako antzeko balioak, hain zuzen ere. Dena den, 100000 kitzikapen pultsu ondoren, fotoegonkortasun ahulagoak (%40) lortzen dira, BDParekin konparatuz gero (%98). Hala ere, 8-NH₂-BODIPYaren portaera bikaina da, ponpaketa ultramorean gertatzen baita (fotodegradazio handiagoa eragiten duen eremu energetikoena). Izan ere, bere fotoegonkortasuna handiagoa da, eremu urdinean erabilitako koloratzaile komertzialena (kumarinak, esaterako) baino.


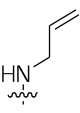
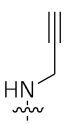
Amina primarioarekin lortutako etorkizun handiko emaitza horiek ikusita, jarraian amino taldearen izaera emailea aztertzen da. Heteroatomoen funtzionalizazioaren aldaketa kontrolatuz (amina primariotik tertziariora, 4.3. Irudia), deribatu berri horien propietate fotofisikoak modulatu dira.

4.1.2. Amina sekundarioak, BODIPYaren meso posizioan ordezkatzuz

Aminaren metilazioak bere elektroizara emailea handiagotzen du (metilaminoa, $\sigma_p^+ = -1.81$)^[18] eta, amina primarioaren deribatuarekin konparatuz^[19], urdineranzko desplazamendua handiagoa da (10 nm arte). Bestalde, 8-NHMe-BODIPYa eta 8-NH₂-BODIPYa konparatuz, ahalmen fluoreszentea %85 inguru murrizten da, ziklohexanotik (apolarra) metanolera (polarra) pasatzerakoan. Are gehiago, fluoreszentiaren desaktibazio-kurbak biesponentzialak dira ingurune polarretan, erdibizitza-denbora laburra nagusia izanik (4.2. Taula). Ebidentzia esperimental horiek ikusita, desaktibazio ez-erradiatzailearen prozesu estra dagoela pentsarazi daiteke, prozesu hori ingurune polarretan aktibatuz. Kasu horretan, ICT

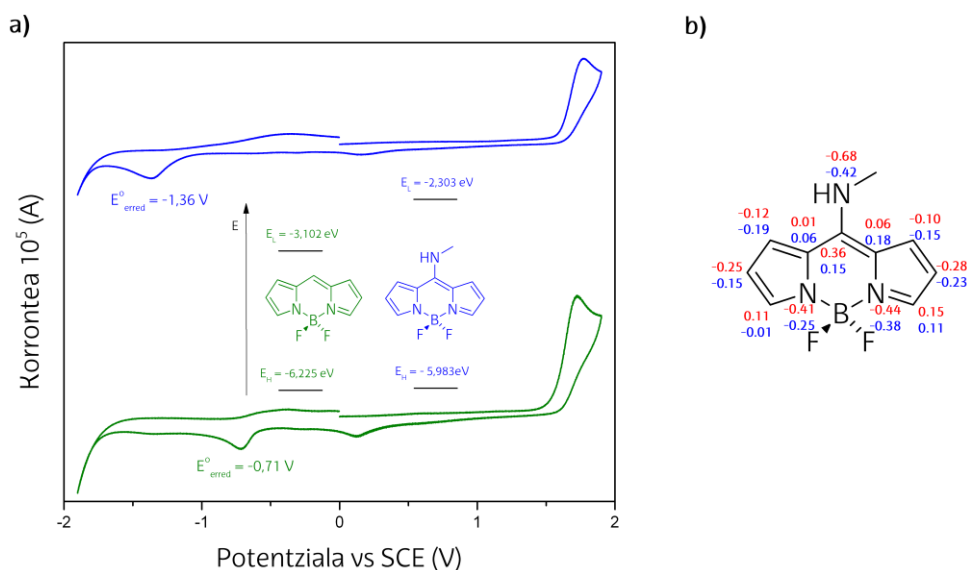
egoera ez fluoreszenteari dagokio, zeren amina metilatzerakoan, bere izaera emalea handiagotzen baitzaio eta, gainera, ICTaren berezko karga-banaketa dela eta ingurune polarretan egonkortzen baita. Ingurune azidoetan (trifluoroetanola) ahalmen fluoreszentea berreskuratzen denez ($\phi = 0.23$ eta $\tau = 1.42$ ns, 4.2. Taula), ICT egoeraren presentzia egiaztatzen da. Izan ere, disolbatzaile azidoetan amina protonatzen denez, bere izaera emalea txikiagotzen da eta ICT prozesuaren desaktibazio ez-erradiatzaileak ahalmen fluoreszentearekiko aurkezten duen eragin negatiboa murrizten da.

4.2. Taula. Meso posizioan amina sekundario alifatikoen ordezkapena duten BODIPYen propietate fotofisikoak, disolbatzailearen polaritatearen arabera (*c-hex*: ziklohexanoa, *MetOH*: metanola, *F₃-EtOH*: 2,2,2-trifluoroetanola). *R* ordezkatzailerak 4.3. Irudiko oinarritzko egiturari dagokio.

R	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
	<i>c-hex</i>	418.5	2.4	463.0	2310	0.70	4.67	1.50	0.64
	<i>MetOH</i>	394.5	3.0	440.0	2605	0.10	0.52*	1.91	17.2
	<i>F₃-EtOH</i>	393.0	2.8	449.0	3170	0.23	1.42*	1.62	5.41
	<i>c-hex</i>	422.5	2.3	474.0	2570	0.79	4.89	1.61	0.43
	<i>MetOH</i>	401.0	2.9	453.0	2860	0.19	0.54*	3.52	15.0
	<i>F₃-EtOH</i>	399.0	2.7	469.5	3765	0.42	1.15*	3.65	5.04
	<i>c-hex</i>	422.5	3.5	482.0	2935	0.93	5.34	1.74	0.13
	<i>MetOH</i>	405.0	3.3	464.5	3175	0.52	3.22	1.61	1.49
	<i>F₃-EtOH</i>	404.0	2.9	480.5	3950	0.88	6.34	1.39	0.19

*Desaktibazio biesponentziala, erdibizitza-denbora nagusia adierazten da.

Izan ere, propietate elektrokimikoak eta simulazio mekanokuantikoa elkarren korrelazioan daude; desplazamendu hipsokromiko handia, meso posizioako aminoaren izaera emalearekin bat dator (4.6.a. Irudia). Beraz, 8-NHMe-BODIPYaren boltagrama ziklikoan erredukzio potentzialen piko negatiboagoak lortzen dira (BDP_{an} -0.71 V-tik, 8-NHMe-BODIPY_{an} -1.36 V arte). Horren arabera, LUMO energiaren eta, hortaz, jauzi energetikoaren handipena aditzera ematen da, teorikoki eta neurketa fotofisikoen arabera egiaztatu den moduan.



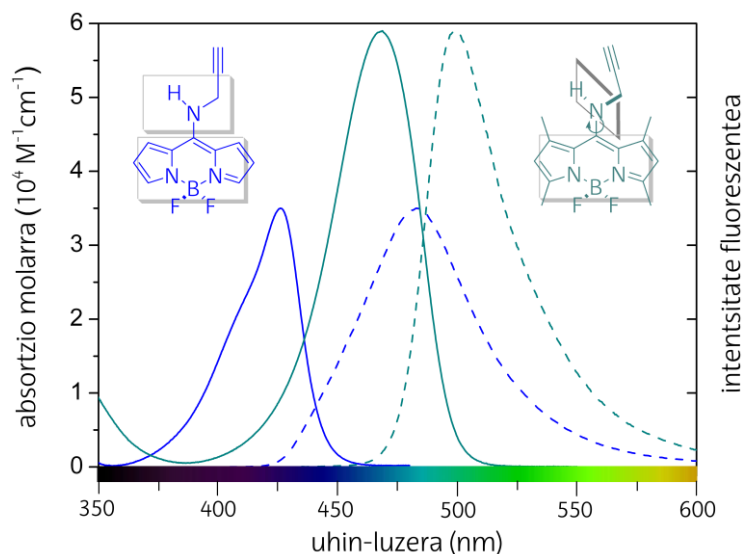
4.6. Irudia. a) BDP (berdez) eta 8-metilaminoBODIPY (urdinez) deribatuaren boltagrama ziklikoak, dagozkien HOMO eta LUMO orbitalen diagrama energetikoekin. b) 8-metilaminoBODIPYaren oinarritzko egoeraren (b3lyp/6-31g, urdinez) eta egoera kitzikatuaren (cis/6-31g, gorritz) CHelpG karga elektronikoaren distribuzioa.

Beste aldetik, lotura bikoitzaren (aliloa) eta hirukoitzaren (propargiloa) presentziak, amina sekundarioaren elektroizaera emalea txikiagotzeaz gain, urdineranzko desplazamendu espektrala eta ICT formazioaren probabilitatea murrizten dira. Hortaz, banda espektralak ez dira 8-NHMe-BODIPYan bezainbeste eremu urdinean kokatzen eta ahalmen fluoreszentea ez da hain sentsiblea inguruneko polaritateari dagokionez (4.2. Taula). Izan ere, 8 posizioan propargilamino taldea duen deribatuaren etekin kuantikoa %44ko proportzioan murrizten da, ingurune apolarretik polarrera pasatzerakoan; 8-NHMe-BODIPYan, ostera, murrizketa %85ekoa da (4.2. Taula). Horren ondorioz, aminaren asegabetasun maila handiagotzen den heinean, ICT egoeraren formazio probabilitatea txikiagoa da.

Hemizianina moduko presentzia, urdineranzko desplazamendu espektralaren arduraduna da, hori ^1H - eta ^{13}C -NMR espektroen arabera egiaztatuz; izan ere, indazenoaren eraztun pirrolikoen posizio simetrikoetan dauden atomoen seinaleak ez dira baliokideak^[15]. Are gehiago, karga-distribuzioaren bidez zera berresten da, sistemaren deslokalizazioa zianina modukoa izatetik hemizianina modukoa izatera pasatzen dela, eta sistema deslokalizatuak distribuzio elektronikoa asimetriko bihurtzea eragiten du, pirrolei dagokienez (bereziki S_0 egoerakoei, 4.6.b. Irudia). Gainera, 8-metilaminoBODIPY kitzikatzerakoan, meso posizioako amino taldearen nitrogenoak karga negatibo gehio bereganatzen du (-0.42tik, -0.68ra) eta 8 posizioako C-N lotura distantzia handiagotzen da (1.356 Å-tik, 1.379 Å-ra). Emaitza horien

arabera, zera adierazten da: hemizianina moduko forma mesomerikoa oinarritzko egoeran nabarmentzen dela. Hortaz, 8-aminoBODIPYen desplazamendu hipsokromikoak absortzio-espektroetan handiagoak dira.

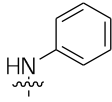
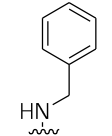
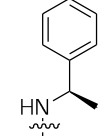
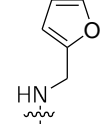
8-aminoBODIPYaren amino taldean propargiloa duten deribatuak aztertuz (metilatu gabeko indazenoa duena eta metilo bidezko ordezkapena duena, hain zuzen ere), aminaren eta BODIPYaren arteko akoplamendu elektronikoaren ondorioz sortutako hemizianina formazioaren garrantzia egiaztatzen da; emisio urdinean eragiten duena, hain zuzen ere. Izan ere, 1 eta 7 posizioetan metilo taldeak txertatzerakoan, eragozpen esteriko altua eragiten da, amina eta indazenoa disposizio perpendikularrean kokatuz (4.7. Irudia; xehetasunak aztertzeko *J. Org. Chem.* 2012 argitalpena ikusi). Horrela, 8 posizioan dagoen amino taldearen biraketa eragozpen esterikoen bidez blokeatzerakoan, desplazamendu hipsokromiko txikiagoa lortzen da, aurrean azaldutako aminaren ordezkapena duten BODIPYekin konparatuz (4.7. Irudia). Hau da, amina taldearen elektroizaera emaleak LUMO energia eta jauzi energetikoa handiagotzen dituen arren, aminoaren eta kromoforoaren arteko disposizioa perpendikularra da (elektronikoki desakoplatuta), hemizianinaren formazioa ekidituz. Beraz, 1 eta 7 posizioetan metiloak txertatzerakoan, urdineranzko desplazamendua askoz ere txikiagoa da, ordezkapen hori duen deribatuarekin konparatuz. Hemizianina moduko deslokalizatzearen gabeziak eta zianina formaren pisuak, BODIPYen ezaugarri tipikoekin bat datoz: absortzio-probabilitatearen handiagotzearekin ($\sim 5\text{-}6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) eta Stokes desplazamendu txikiagoarekin ($\sim 1500\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$), hain zuzen ere. Normalean, sistemaren zurruntasunak ahalmen fluoreszentea handiagotzen duen arren, 8-propargilaminoBODIPY tetrametil deribatuaren kasuan TICT egoera (*Twisted Intramoelcular Charge Transfer*)^[20] faboratzen da. Egoera hori agertzearen ondorioa, entitate bien arteko disposizio perpendikularrean datza, elektroibikotea amina taldean lokalizatuz. TICT egoerak, ahalmen fluoreszentea nabarmen desaktibatzen du disolbatzaile apolarretan (%23) eta, batez ere, inguruneko polaritatea handiagotzen den heinean (%5). Izan ere, aminan *tert*-butilo moduko tamaina handiko taldeak dituzten deribatuetan emaitza antzekoak lortu dira, bertan ere hemizianina formazioa ekidituz (III. Eranskinean atxikitutako *J. Org. Chem.* 2012 argitalpena ikusi).



4.7. Irudia. Biraketa askedun (urdinez) eta blokeatudun (berde-urdinez) 8-propargilaminoBODIPYaren absortzioaren eta fluoreszentzia-emisioaren espektro normalizatuak, ziklohexanotan disolbatuak.

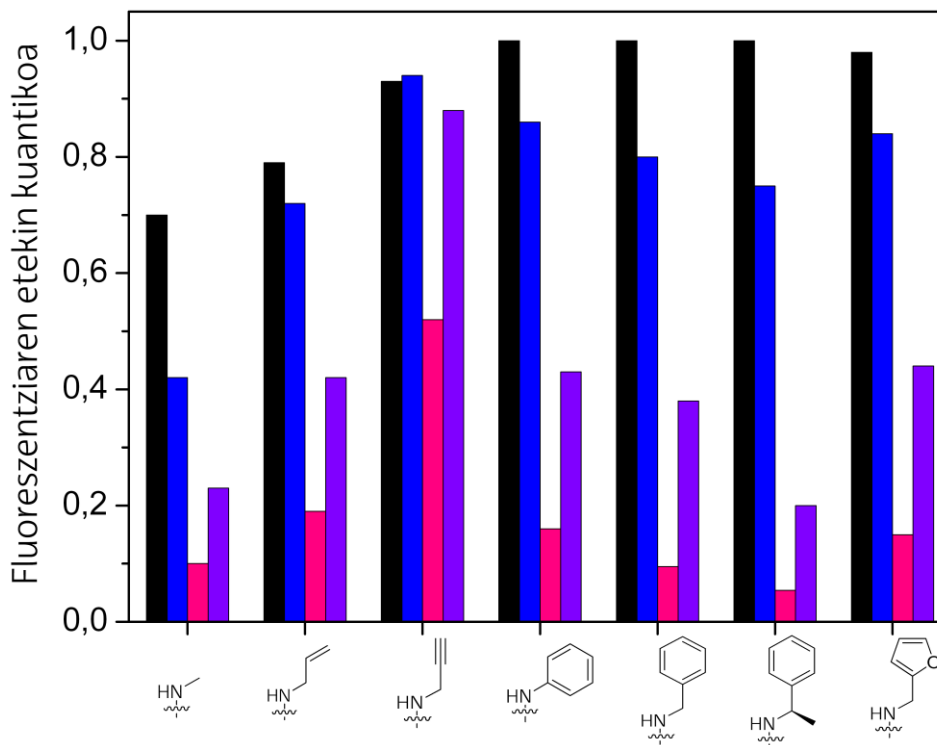
Beste aldetik, aminaren gaineko arilo taldeen presentziak (4.3. Irudia, ikusi III. Eranskineko *Chem Asian J.* argitalpena xehetasunak aztertzeko), ez du hemizianinaren formazioa ekiditen eta, ondorioz, urdineranzko desplazamendua ikusten da (4.3. Taula). Izan ere, aminoaren eta kromoforoaren arteko disposizio koplanarra simulazio mekanokuantikoaren bidez egiaztatzen da, biraketa 10° ingurukoa izanik. Ingurune apolarretan lortutako fluoreszentziaren etekin kuantikoak oso altuak dira (ia %100 artekoak). Bestelako amina sekundarioekin bat eginez, ahalmen fluoreszenteak ingurune polaritatearen araberrako menpekotasuna aurkezten du; hala eta guztiz ere, amina alifatiko sekundarioetan lortutako menpekotasuna baino handiagoa da (4.8. Irudia). Izan ere, metilbentziloaren ordezkapena duen deribatuan, eta hortaz, elektroiak emateko ahalmen handiagoko amina sekundarioan, %95eko etekin kuantikoaren murrizketa erregistratzen da (ziklohexanotik metanolera). Beraz, seinale fluoreszentea ia nulua bilakatzen da eta erdibizitza-denbora 300 ps ingurukoa. Trifluoroetanola moduko ingurune azidoan, aminoarekin sortutako elkarrekintza espezifikoek ordezkatzailaren izaera emalea murrizten dute, ahalmen fluoreszentea berreskuratuz (4.3. Taula eta 4.8. Irudia). Amina sekundariodun BODIPY deribatu talde hori aztertuz, zera egiaztatzen da: alde batetik, emisio eremua modulatzeko hemizianina formazioaren garrantzia; eta, bestetik, koloratzailearen ahalmen fluoreszentea mugatzen duten ICT prozesuen aktibazioa ingurunearen polaritatea dela eta.

4.3. Taula. Meso posizioan amina sekundario aromatikoaren ordezkapena duten BODIPYen propietate fotofisikoak, disolbatzailearen polaritatearen arabera (*c-hex*: ziklohexanoa, *MetOH*: metanola, *F₃-EtOH*: 2,2,2-trifluoroetanola). *R* ordezkatzaila 4.3. Irudiko oinarrizko egiturari dagokio.

R	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} ($10^8 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^8 s^{-1}$)
	<i>c-hex</i>	423.0	4.3	480.0	2815	1.00	5.25	1.90	0.00
	<i>MetOH</i>	403.5	4.1	461.0	3105	0.16	0.92*	1.74	9.13
	<i>F₃-EtOH</i>	402.5	3.8	482.5	4110	0.43	3.07*	-	-
	<i>c-hex</i>	422.0	2.8	472.0	2490	1.00	4.92	2.03	0.00
	<i>MetOH</i>	403.0	2.3	453.5	2760	0.095	0.49*	1.84	18.5
	<i>F₃-EtOH</i>	401.0	2.0	460.0	3195	0.38	2.39*	-	-
	<i>c-hex</i>	424.0	4.2	475.0	2545	1.00	5.02	1.99	0.00
	<i>MetOH</i>	404.5	3.1	460.5	2995	0.054	0.32*	-	-
	<i>F₃-EtOH</i>	405.0	2.9	475.0	3630	0.20	1.38*	-	-
	<i>c-hex</i>	423.0	4.1	478.5	2745	0.98	5.24	1.87	0.04
	<i>MetOH</i>	403.0	3.4	464.0	3250	0.15	0.94*	1.60	9.04
	<i>F₃-EtOH</i>	402.0	3.5	483.0	4150	0.44	3.13*	-	-

*Desaktibazio biesponentziala, erdibizitza-denbora nagusia adierazten da.

Laser portaerari dagokionez, amina sekundarioak dituzten BODIPYek eraginkortasun eta fotoegonkortasun txarragoak aurkezten dituzte, amina primariodunekin konparatuta. Beraz, amina sekundario alifatikoen kasuan, %20ko fotoegonkortasunak lortzen dira 50000 pultsu ondoren eta laser eraginkortasunak %25-60 artekoak dira^[19]. Amina sekundario aromatikoetan, aldiz, laser eraginkortasuna %25-44 artekoa da eta %65 baino fotoegonkortasun altuagoak lortzen dira 80000 pultsu ondoren. Hala ere, izaera emaila handieneko deribatuan (8-metilbentzilaminoBODIPYan) laser eraginkortasuna %14koa da eta fotoegonkortasuna %30ekoa. Hau da, banda fluoreszentearen eta laserraren arteko korrelazioaz gain, prozesu ez-erradiatzaileen probabilitatearen (gehien bat, ICTak kontrolatuz) eta fotoegonkortasunaren artekoa ere agertzen da; amina, elektroio emaila handiagoa den heinean, ICTak gehiago eragiten du, eta eraginkortasuna eta fotoegonkortasuna gutxiago lortzen dira. Izan ere, laser egonkortasuna murriztu arren, laser emaitza hobekia lortzen dira (gehien bat fotoegonkortasunari dagokionez)^[15], eremu espektral horretako koloratzaile komertzialekin (kumarinak) konparatuz.



4.8. Irudia. Amina sekundarioen bidez ordezkaturako 8-BODIPYen fluoreszentziaren etekin kuantikoak, inguruko polaritatearen arabera: ziklohexanoa (beltza), etil azetatoa (urdina), metanola (arrosa) eta 2,2,2-trifluoroetanola (bioleta).

4.1.3. Amina tertziarioak, BODIPYaren meso posizioan ordezkaturak

Atal honekin amaitzeko, meso posizioan dauden amina tertziario alifatikoen eta ziklikoen eragina aztertzen da (4.3. Irudia; ikusi III. Eranskinean atxikitutako *Chem Asian J.* argitalpena, xehetasunak aztertzeko). Dimetilamino taldearen izaera emailea ($\sigma_p^+ = -1.70$)^[18], ia ez da aldatzen metilaminoaren izaera emailearekin ($\sigma_p^+ = -1.81$, 4.1.2. atalean)^[18] konparatuz. Beraz, banda espektralaren posizioa aldatu gabe mantentzen da^[19] eta ICT formazioaren probabilitatea antzekoa da (4.4. Taula). Hala ikusten da argi eta garbi 8-NMe₂-BODIPYak izandako etekin kuantikoaren murrizketan (%81 ingurukoa vs %85koa 8-NHMe-BODIPYan), polaritateari dagokionez (4.8. Irudia vs 4.9.a).

Arilo taldedun amina sekundarioekin konparatuz (4.1.2. atala), zikloan parte hartzen duten amina tertziarioen kasuan (piperidina eta pirrolidina), 8 posizioan txertaturako tamaina handiko ordezkaturak aminoaren eta indazenoaren arteko disposizio koplanarra ekiditen du. Beraz, elektroibikote askeak ezin dira kromoforoan zehar deslokalizatu. Izan ere, simulazio

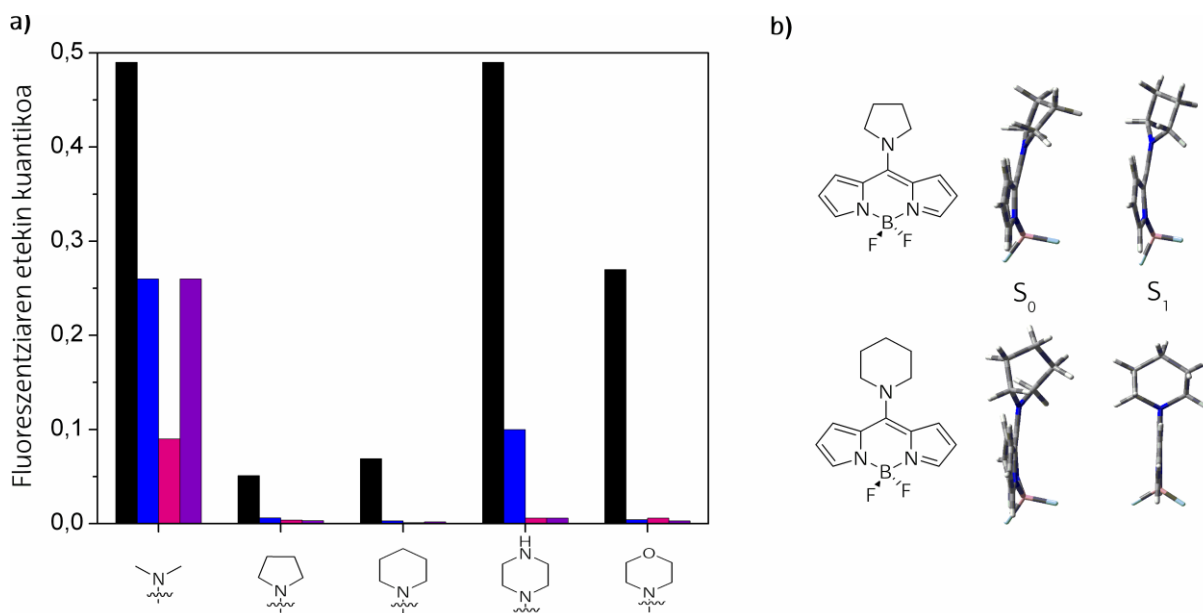
teorikoaren bidez, zera aurrezaten da: amina ziklikoak 26° inguruko biraketan kokatzen direla (4.9.b. Irudia) eta, horren ondorioz, hemizianinaren formazioa oztopatzen da eta urdineranzko desplazamendu gutxiagoa lortzen da (4.4. Taula). Biratutako disposizio horren arabera, ICT (edota TICT) egoeraren formazio-probabilitate altuagoa adierazten da. Izan ere, amina sekundarioen kasuan, ingurune apolarretan lortutako ahalmen fluoreszenteen balioak baino balio baxuagoak lortzen dira (4.9. Irudia).

4.4. Taula. Meso posizioan amina tertziarioaren ordezkapena duten BODIPYen propietate fotofisikoak, disolbatzailearen polaritatearen arabera (c-hex: ziklohexanoa, MetOH: metanola, F₃-EtOH: 2,2,2-trifluoroetanola). R ordezkatzaila 4.3. Irudiko oinarritzko egiturari dagokio.

R	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} (10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm ⁻¹)	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹)
	c-hex	417.0	2.8	466.5	2545	0.49	4.65	1.05	1.09
	MetOH	396.0	2.7	438.0	2420	0.09	0.50*	1.80	18.2
	F ₃ -EtOH	394.0	2.4	453.5	3330	0.26	1.36*	1.91	5.44
	c-hex	409.5	2.9	472.5	3245	0.051	-	-	-
	MetOH	391.5	2.4	454.5	3540	0.004	-	-	-
	c-hex	435.0	3.9	492.0	2670	0.069	1.23*	0.56	7.57
	MetOH	413.0	3.1	437.5	1360	0.001	-	-	-
	c-hex	440.0	2.9	498.0	2665	0.49	1.93	2.54	2.64
	MetOH	419.5	2.4	445.5	1380	0.006	-	-	-
	c-hex	439.5	4.2	496.0	2595	0.27	1.94*	1.39	3.76
	MetOH	419.5	2.6	452.0	1710	0.006	-	-	-

* Desaktibazio biesponentziala, erdibizitza-denbora nagusia adierazten da.

Beste aldetik, deribatuen zikloan dauden heteroatomo osagarrien presentziak (N, O), aminaren elektroizaera emailan eragiten du; elektronegativitate horrek, aminoaren dentsitate elektronikoa baztertzen du, ahalmen emaila txikiagotuz (urdineranzko desplazamendu txikiagoa, 4.4. Taula). Hortaz, ingurune apolarretan egon daitekeen ICT egoeraren formazio probabilitatea murrizten da (aipatutako deribatuak dira, izan, etekin kuantiko handienak aurkezten dituztenak: %30-50 ingurukoak). Dena den, aipatutako ICTaren egoera hori ingurune polarretan egonkortzeak emisio ia nuluak eragiten ditu (4.9.a. Irudia).

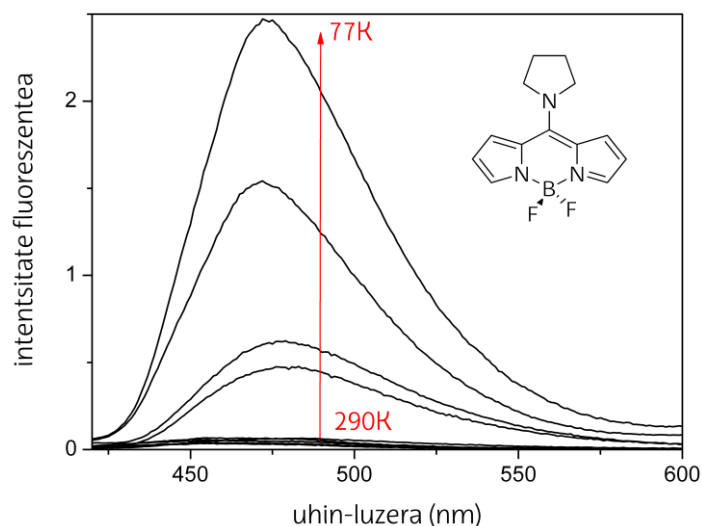


4.9. Irudia. a) Amina tertziarioen bidez ordezkatutako 8-BODIPYen fluoreszentziaren etekin kuantikoak, inguruko polaritatearen arabera: ziklohexanoa (beltza), etil azetatoa (urdina), metanola (arrosa) eta 2,2,2-trifluoroetanola (bioleta). b) 8-pirrolidinaBODIPY (goian) eta 8-piperidinaBODIPY (behean) deribatuen S_0 (b3lyp/6-31g) eta S_1 egoeren (cis/6-31g) geometria optimizatuak.

Amino taldetik BODIPYra gertatzen den ICT egoeraren presentzia dudarik gabe egiaztatzeko (bereziki amina sekundarioak eta tertziarioak kromoforoan txertatzerakoan), 8-pirrolidina-BODIPYaren fluoreszentzia neurketak egin ziren temperatura baxuetan. 77K-etan bibrazio eta errotazio mugimenduak eragozten dira eta transferentzia elektronikoaren bidezko prozesu aktiboak ez dira hain probableak. Temperatura jaisten den heinean, fluoreszentziaren intentsitatea handiagotzen da, zeren baldintza horietan zailagoa egiten baita ICT egoera poblatzeko behar den barrera energetikoa gainditzea, eta LE emisio egoeraren seinale fluoreszentea ere berreskuratzen baita (4.10. Irudia). Inguruneko temperaturan ICTak eragindako desaktibazio fluoreszente altua kontuan hartuz, amina tertziarioetan ez da laser seinalerik lortzen.

Laburbilduz, koloratzaile berri horiek erabilia, emisioaren propietate fluoreszenteak eremu urdinera modulatu daitezke, horretarako *meso* posizioaren amino taldearen izaera emalea kontrolatuz. BODIPYetan oinarritutako koloratzaile-laser horiek, laser ezaugarri ezin hobeak aurkezten dituztenez, eremu horretako ingurune aktibo komertzialei lekua kendu diezaiekete. Beraz, amina primariodun deribatuek laser seinale oso eraginkorra (%62 artekoa) eta egonkorra aurkezten dutenez, eremu urdineko koloratzaile-laser erabilgarrien hutsunea txikiagotzen da; amina sekundarioak eta tertziarioak dituzten deribatuen kasuan, aldiz, laser

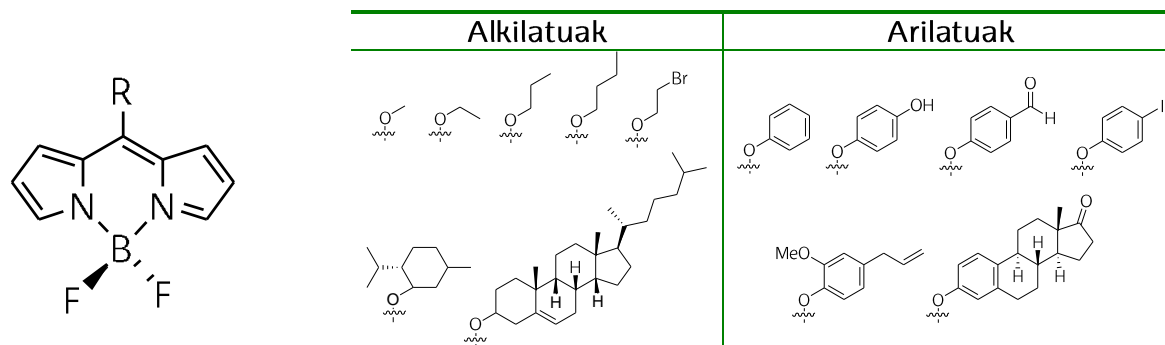
portaera ICTaren egoera ez-fluoreszentearen bidezko egonkortzearen arabera da, bereziki, elektroien izaera emaille handiagoa duten aminen kasuan eta ingurune polarretan.



4.10. Irudia. *Temperaturaren arabera fluoreszentsia-espektroen intentsitatea, etanolean dagoen 8-pirrolidinaBODIPYari dagokionez.*

4.2. 8-ALKOXI eta 8-ARILOXI BODIPYak

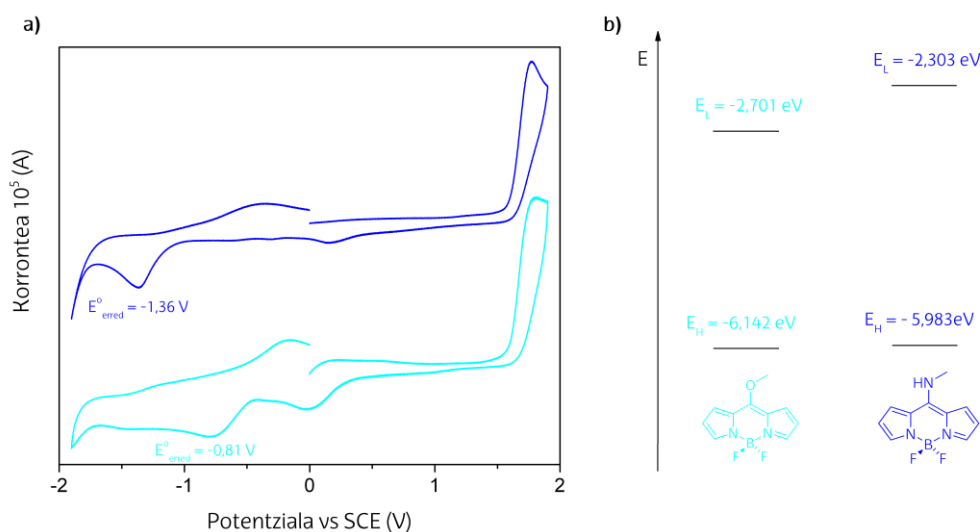
8 posizioan txertatu diren izaera emaille desberdineko amino taldeen eragina ikusita, eta eremu espektral urdina sakon aztertzeke, aipatutako 8 posizio hori izaera elektronegatibo txikiagoko oxigenoarekin (heteroatomoa) funtzionalizatu da. Atal honetan, 8 posizioan talde alkoxidun eta ariloxidun BODIPY deribatuak aztertzen dira (4.11. Irudia). Lehenik eta behin, meso posizioan metoxi taldea duen koloratzaile sinpleena (8-OMeBODIPY) aztertzen da; jarraian, oxo taldearen ordezkapenaren eragina aztertzen da gainerako alkoxi- eta ariloxi-BODIPYetan. Ikerketa lan honetan, *J. Org. Chem* 2013 argitalpena lortu da (memoriaren amaieran, III. Eranskinean, atxikituta), bertan deribatu guztien emaitzak zehatz-mehatz aztertuz.



4.11. Irudia. 8-alkoxi- eta 8-ariloxiBODIPYen egitura molekularrak.

4.2.1. 8-alkoxiBODIPYak

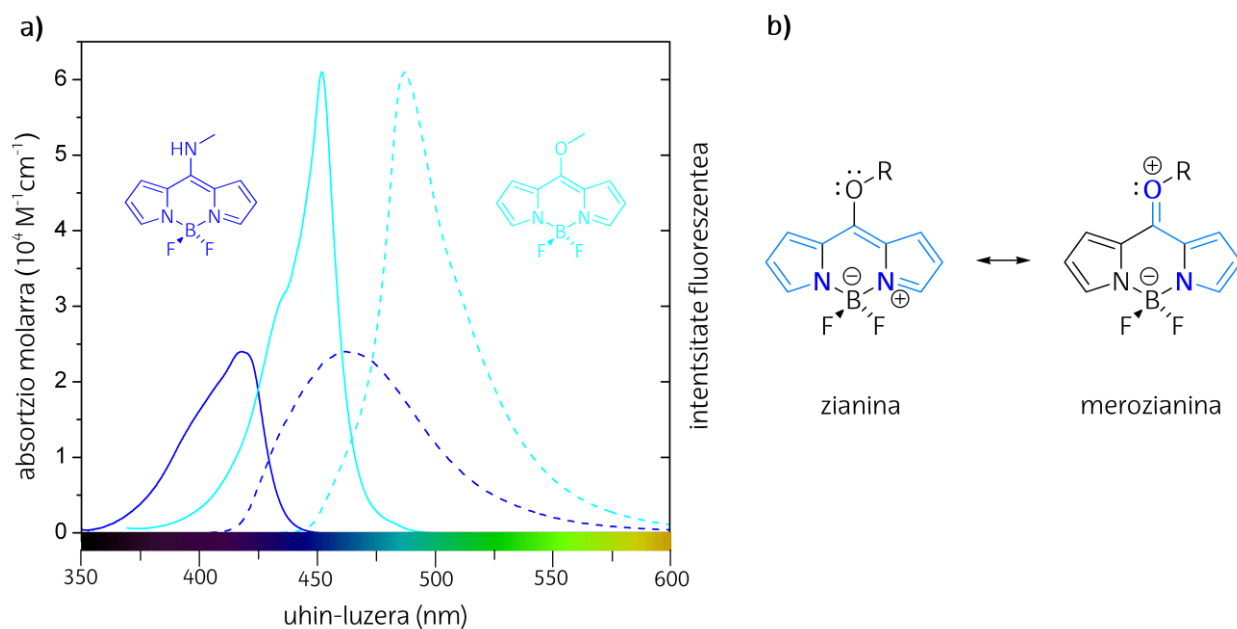
Oxigenoaren elektronegabitatea txikiagoa denez, metoxi ordezkatzailaren izaera emalea txikiagoa da ($\sigma_p^+ = -0.78$)^[18], metiaminoarekin konparatuta ($\sigma_p^+ = -1.81$)^[18]. Beraz, 8-OMeBODIPYa errazago erreduzitzen da 8-NHMe-BODIPYarekin konparatuz (-0.81 V vs -1.36 V, 4.12.a. Irudian) eta LUMO orbitalaren desegonkortzea txikiagoa da (-2.70 eV vs -2.30 eV, 4.12.b. Irudian).



4.12. Irudia. 8-metilaminoBODIPY (urdinez) vs 8-metoxiBODIPY (zian) deribatuen a) boltagrama ziklikoak eta b) HOMO eta LUMO orbitalen diagrama energetikoa.

Meso posizioan txertatutako metoxi taldearen izaera emaleak LUMO desegonkortzeaz gain, erredukzio potentziala handiagotzen du, BDParekin konparatuz. Horrek esan nahi du desplazamendu espektral hipsokromikoa lortzeaz gain (absortzioan ~55 nm izatetik, fluoreszentsian ~20 nm izatera, BDParekin konparatuz), Stokes desplazamendua handiagotu egiten dela (~2000 cm^{-1} , 4.5. Taula). Energia handiagoetara gertatzen den desplazamendu hori,

8-NHMe-BODIPYan lortutakoa baino txikiagoa da (4.13.a. Irudia), metoxiaren ahalmen emailea txikiagoa baita. Kasu horretan, oxo taldearen elektro-bikotearen eta indazenoaren arteko elkarrekintza erresonanteak, distribuzio elektronikoaren berrantolaketa eragiten du, hala nola merozianina izeneko forma mesomeriko berriaren formazioa (4.13.b. Irudia). Merozianinak propietate fotofisikoetan ez du hainbesteko eraginik sortzen, hemizianinarekin konparatuz, eta urdineranzko desplazamendu txikiagoa da (4.13.a. Irudia). Baieztapen hori frogatzeko, ezaugarri hauek izan behar dira kontuan: 1) absortzio-probabilitatearen handiagotzea ($\sim 4\text{-}6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 2) BODIPYen sorbalda bibroniko tipikoaren berreskurapena; eta 3) 8-OMe-BODIPYaren espektro zabaleraren murrizketa, amino deribatuekin konparatuz.



4.13. Irudia. a) 8-metoxiBODIPYak (zian) eta 8-metilaminoBODIPYak (urdinez, 4.1. atala) erakusten dituzten absortzioaren eta fluoreszentsia-emisioaren espektro normalizatuak, ziklohexanotan disolbatuak. b) 8-alkoxiBODIPYen π sistema deslokalizatuaren egiturak (emisioaren arduraduna den katea urdinez adierazten da).

Metoxi taldearen ahalmen emailea txikiagoa denez, amina sekundarioak eta tertziarioak dituzten BODIPYetan agertutako ICT egoeraren formazioa ekiditen da. Beraz, 8-OMe-BODIPYaren ahalmen fluoreszentea %75 baino balio altuagoak aurkezten ditu, aztertutako disolbatzaile guztietan. Ingurunearen polaritateari dagokionez, etekin kuantikoa apur bat gutxitu egiten dela ikusten da (% 11 gutxi gorabehera); erdibizita-denbora, oster, handiagotu (4.5. Taula), joera horiek BODIPYen ezaugarri tipikoak izanik (1. kapitulua).

4.5. Taula. Alkoxi eta ariloxi taldeen bidezko ordezkapena duten 8-BODIPY adierazgarrienen propietate fotofisikoak, disolbatzailearen polaritatearen arabera (c-hex: ziklohexanoa, MetOH: metanola). R ordezkatzaila 4.11. Irudiko oinarritzko egiturari dagokio.

R	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
	c-hex	452.0	6.1	487.0	1590	0.84	5.41	1.55	0.29
	MetOH	441.0	4.6	485.5	2080	0.75	6.14	1.22	0.41
	c-hex	459.0	3.5	495.0	1585	0.97	5.78	1.68	0.05
	MetOH	441.0	3.1	485.0	2055	0.81	6.14	1.32	0.31

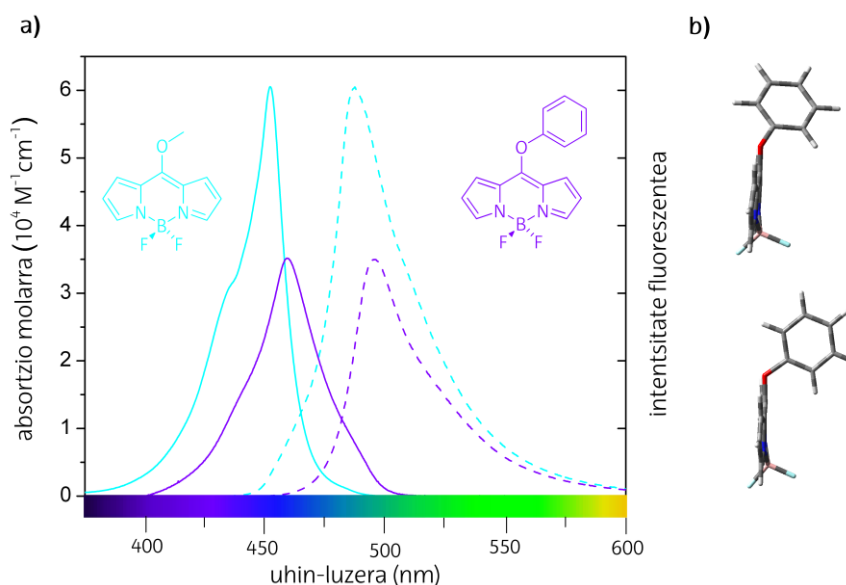
Gainerako 8-alkoxi-BODIPYen (4.11. Irudia) propietate fotofisikoak eta 8-OMe-BODIPYarenak antzeko-antzekoak dira (III. Eranskinaren *J. Org. Chem.* 2013 ESI ikusi). Beraz, ahalmen fluoreszentea ez da ahultzen, ez kate alkilikoaren luzeraren ondorioz (metilotik butilora), ezta tamaina handiko ordezkatzailen ondorioz ere, eta altua izaten jarraitzen du. Bromo atomoaren presentziak ere, atomo pisutsuak eragindako gurutzapen intersistema faboratu beharko lukeen arren, ez du ahalmen fluoreszentea eragiten. Izan ere, simulazio teorikoak bromo atomoa kromoforotik urrun kokatzen dela auresaten duenez, ez du propietate fluoreszenteetan eraginik izango.

4.2.2. 8-ariloxiBODIPYak

Ondoren, meso posizioan fenoxi taldedun BODIPY deribatuak aztertuko dira; talde hori, bestetik, talde hartzaileek (formaldehidoa edo iodoa) eta/edo emaileek (estrona, metoxia, aliloa edo hidroxiloa) funtzionalizatuta dago (4.11. Irudia).

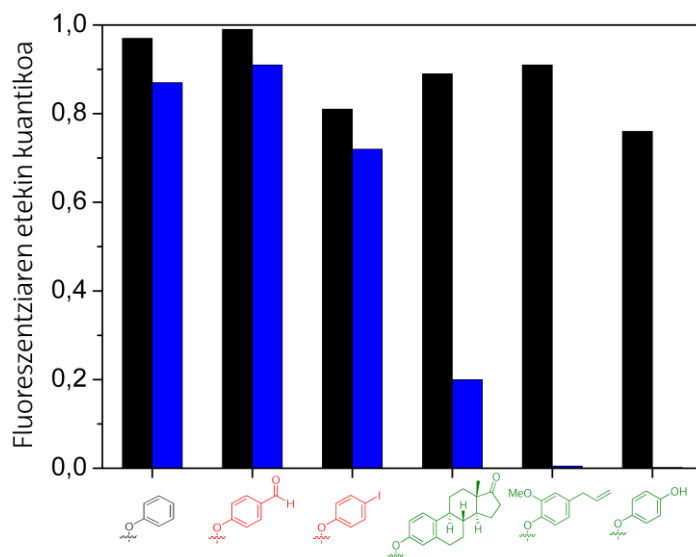
Printzipioz, fenoxi taldea txertatzerakoan, zera pentsa liteke: π sistema kromoforikoa feniloz hedatzen dela, banden gorriranzko desplazamendua eraginez. Hala eta guztiz ere, simulazio mekanokuantikoaren bitartez, feniloaren eta BODIPYaren arteko desakoplamendu elektronikoa auresaten da (4.14.b. Irudia). Dena den, BODIPYak elkarrekintzan jarraitzen du oxo taldearen elektroibikotearekin, merozianina formazioa posible eginez. Beraz, banda espektralen desplazamendu hipsokromikoa ikusten da, nahiz eta 8-OMe-BODIPYan lortutakoa baino txikiagoa izan (10 nm inguru, 4.14.a. Irudia). Eta hori horrela da, fenoxi taldearen izaera emailea txikiagoa delako ($\sigma_{p, OPh}^+ = -0.50$ vs $\sigma_{p, OMe}^+ = -0.78$)^[18], orbital molekularren energiaren kalkuluak adiera ematen duen bezala, zeren fenoxi deribatuaren LUMO energia txikiagoa baita (-2.81 eV), metoxi deribatu analogoarekin konparatuta (-2.70 eV); HOMO energia, aldiz,

aldatu gabe mantentzen da (-6.14 eV). 8-fenoxiBODIPY deribatuak %80 baino ahalmen fluoreszente altuagoak aurkezten ditu eta 8-alkoxiBODIPYen joera berdina jarraitzen du; izan ere, ingurunearen polaritateari dagokionez, aldaketa txikiak ditu ezaugarri (4.5 Taula), BODIPYetan joera tipikoa izanik.



4.14. Irudia. a) 8-metoxiBODIPY (zian) eta 8-fenoxiBODIPY (bioleta) deribatuaren absortzio- eta fluoreszentsia-espektro normalizatuak. b) 8-fenoxiBODIPYaren S_0 (goian) eta S_1 egoeren (behean) geometria optimizatuak.

Gainerako 8-ariloxiBODIPYekin konparatuz (xehetasunak aztertzeko, ikusi III. Eranskinean atxikitutako *J. Org. Chem.* 2013 argitalpena), ingurune apolarretan %75 baino balio altuagoko etekin kuantikoak mantentzen dira. Baina ahalmen fluoreszentea polaritatearekiko sensible izatea lortzen da, feniloan erantsitako talde emaile/hartzaileen ondorioz (4.11. Irudia). Hortaz, ingurune polar aprotikoetan, ahalmen fluoreszentea ia nulua izango da (4.15. Irudia), hau da, feniloaren funtzionalizazioak oxo taldearen izaera emailea menperatzen duenez, desplazamendu espektral hipsokromikoaren magnitudea kontrolatzen da, baita ICT egoerak sortzeko erraztasuna ere. Hori horrela, ordezkatzailen izaera hartzailea handiagotzen den heinean (iodotik $\sigma_p^+ = 0.14$, formaldehidora $\sigma_p^+ = 0.73$)^[18], oxigenoaren dentsitate elektronikoa baztertzen da, urdineranzko desplazamendu espektral txikieneko deribatuak izanik. Hala ere, fenoxi taldean dagoen entitate elektro emaileen presentziak (estronea, metoxia, aliloa edo hidroxiloa), ingurune polar aprotikoetan ahalmen fluoreszentearen desaktibazioa eragiten du, ICT aktibazioarekin bat eginez (4.15. Irudia).



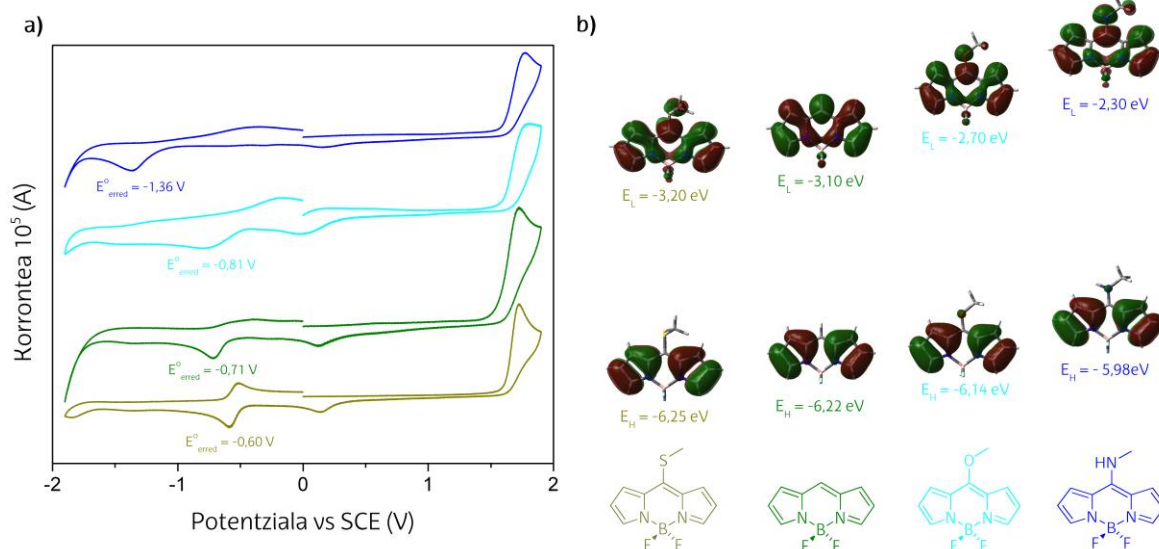
4.15. Irudia. Talde hartzaileak (gorriz) edo emaileak (berdez) dituzten 8-ariloxiBODIPYen fluoreszentziaren etekin kuantikoak, inguruko polaritatearen arabera: ziklohexanoa (beltzez) eta etil azetatoa (urdinez).

Laburbilduz, BDParen 8 posizioa talde alkoxi alifatikoen edo fenoxien bidez funtzionalizatzerakoan, emisioa energia handiagoetara desplazatzen da, baina neurri txikiagoan 8-aminoBODIPYekin konparatuz gero. Bestetik, Na Oreakin ordezkatzearen ondorioz, elektronegatibitatea murrizterakoan, ICT egoeren formazioa oztopatzen da. Beraz, ingurunea edozein izanda ere, ahalmen fluoreszente altuak lortzen dira (%70 baino altuagoak). Dena den, fenoxi taldean txertatutako taldeak emaile edo hartzaile oso sendoak badira, ICT egoera poblatzen da, fluoreszentziaren erantzuna murriztuz. Kolesterola eta estrona biomolekulen bidez funtzionalizatutako deribatuak azpimarratu behar dira; ahalmen fluoreszente altuak aurkezten dituztenez (kolesterolaren kasuan ingurunea edozein izanda ere), markatzaile fluoreszente moduan erabiltzeko kandidatu hobezinak dira. Izan ere, BODIPYetan oinarritutako markatzaileek eremu hori-gorrian aurkezten dute beraien emisioa, oro har; eta, ondorioz, deribatu horiek bariante osagarria izan litezke eremu urdin-berdean.

4.3. 8-SULFO BODIPYak

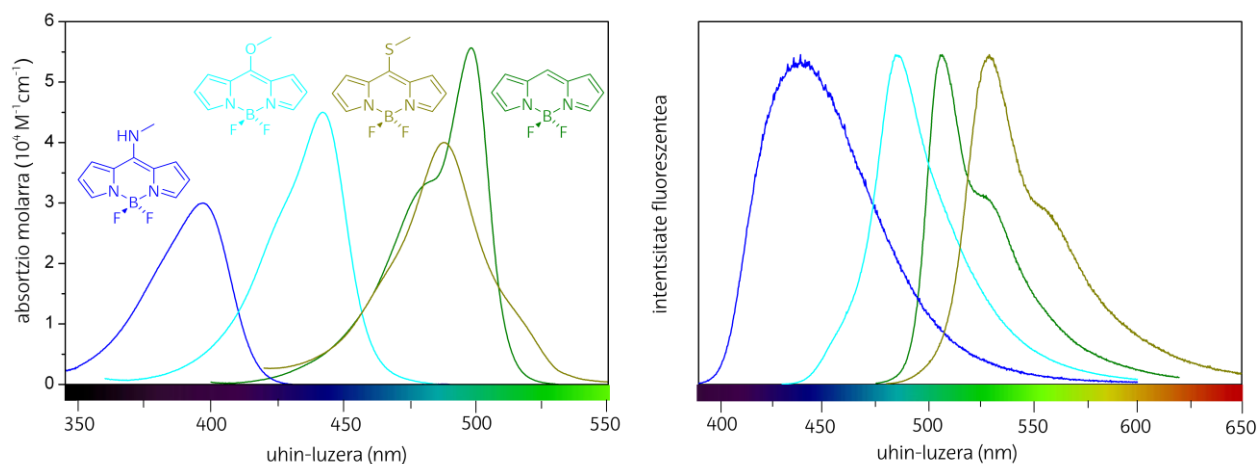
Desplazamendu espektrala energia altuetara modulatzeko helburuarekin jarraituz, koloratzailearen meso posizioan txertatzen den heteroatomoaren elektronegatibitatea aldatzen da: O-aren ordez, S-a. Tiometilo taldea elektroio emaile txikiagoa da ($\sigma_p^+ = -0.60$)^[18], aurrean egindako metoxi ($\sigma_p^+ = -0.78$)^[18] edo metilamino ($\sigma_p^+ = -1.81$)^[18] taldeen bidezko

funtzionalizazioak baino. NHMe eta OMe ordezkatzailen heteroatomoen izaera emaillearekin bat eginez, erredukzio potentziala eta LUMO energia handiagotzea lortzen da. 8-SMeBODIPY deribatuaren kasuan, aldiz, potentziala zein LUMO energia apurren bat txikiagotzen dira, BDParekin konparatuz gero (4.16. Irudia).



4.16. Irudia. 8-tiometilBODIPY, BDP, 8-metoxiBODIPY eta 8-metilaminoBODIPY deribatuena **a)** boltagrama ziklikoak eta **b)** HOMO eta LUMO orbitalen diagrama energetikoa.

8-SMeBODIPYaren absortzio-espektoaren maximoa energia handiagoetara desplazatzen da (~ 10 nm), BDParekin konparatuta. Hala ere, bestelako 8-heteroBODIPYekin gertatzen ez den bezala, fluoreszentzia-espektoa batokromikoki desplazatzen da (~ 20 nm, BDParekin konparatuz, 4.17. Irudia), erredukzio potentzialaren (-0.60 V) eta LUMO energiaren (-3.20 eV) gutxitzearekin bat eginez (4.16. Irudia). Izan ere, 8-SMe-BODIPYaren absortzio-espektoan sorbalda lortzen da energia txikiagoetan (4.17. Irudia), ingurune apolarretan nagusituz (xehetasun gehiagorako, III. Eranskinean atxikitutako *ChemPhysChem* argitalpena ikusi). Joera horiek ikusita, tiometiloaren presentziak bibrazio-trantsizioen probabilitatea aldatzen duela ondorioztatzen da, energetikoenak garrantzi handiagoa izanik. Beraz, energia txikiagoetan agertzen den absortzio-bandaren sorbalda bibronikoa benetan Franck-Condon $S_0 \rightarrow S_1$ trantsizioari dagokio; maximoa, ostera, modu bibronikoari dagokio (interpretazio hori 4.4. atalean zehazten da). Hortaz, neurketa elektrokimikoarekin eta simulazio teorikoarekin bat eginez, eta BDParekin konparatuz gero, esperimentalki lortutako absortzio maximoak desplazamendu espektral hipsokromikoa izan arren (4.17. Irudia), benetan Franck-Condon trantsizioa batokromikoa da.

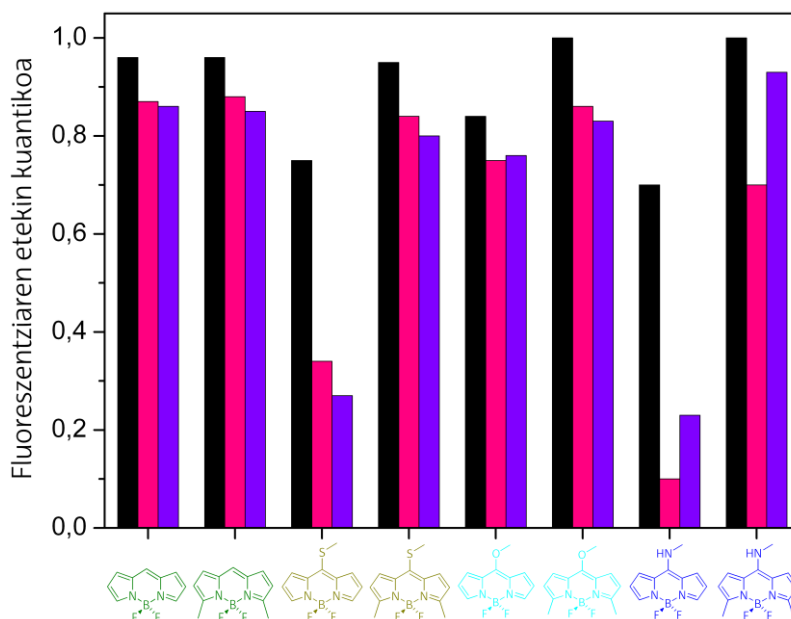


4.17. Irudia. 8-metilaminoBODIPY, 8-metoxiBODIPY, 8-sulfoBODIPY vs BDP deribatuaren absortzioaren (ezkerraldean) eta emisio-fluoreszentearen (eskuinaldean) espektro normalizatuak, etanolean disolbatuak.

4.4. 8-HETEROBODIPYen METILAZIOA α POSIZIOETAN.

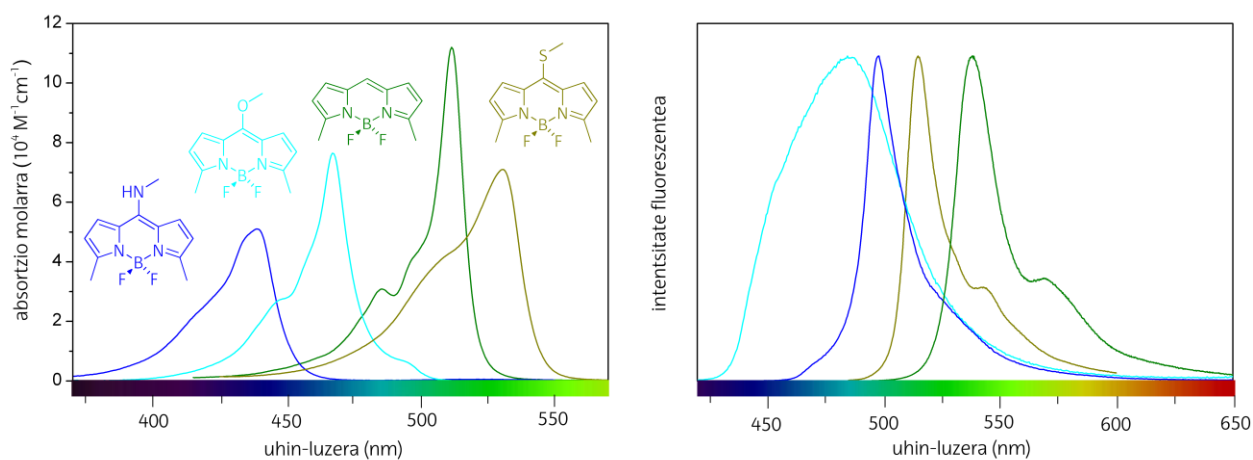
BDParen meso posizioan izaera desberdineko heteroatomoak (N, O, S) ordezkatzekoan, espektroko eremu oso zabala betetzen da: urdinetik laranja. Hori ikusita, deribatu horien 3 eta 5 posizioak metilatu dira, ahalmen fluoreszentea hobatu dadin. Izan ere, BODIPYen desaktibazio erradiatzailea hobetzeko, α posizioen ordezkapena oso komenigarria da^[21].

α posizioen metilazioaren ondorioz, BODIPYen propietate fotofisikoak hobetzen dira (III. Eranskinean atxikitutako *ChemPhysChem* argitalpena ikusi xehetasun gehiagorako), batez ere ahalmen fluoreszenteari dagokionez (4.18. Irudia).



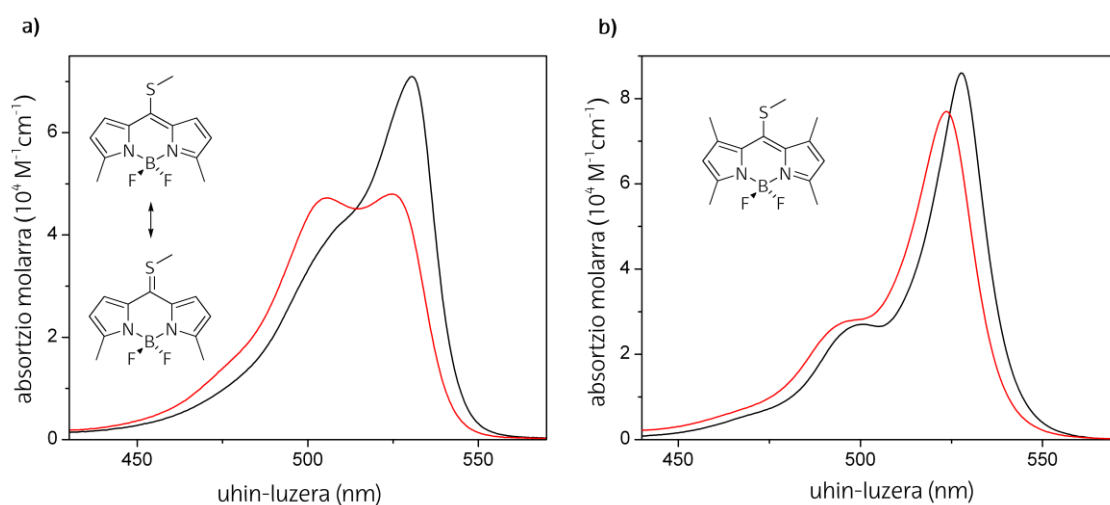
4.18. Irudia. Meso posizioan heteroatomoak dituzten BODIPYen fluoreszentziaren etekin kuantikoak inguruko polaritatearen arabera, baita α posizio metilatudun BODIPYenak ere: ziklohexanoa (beltza), metanola (arrosa) eta 2,2,2-trifluoroetanola (bioleta).

3,5-metil-BODIPY eta metilatu gabeko koloratzaile homologoaren 8-heteroatomoaren eragina aztertuz, antzeko efektua lortzen da. Hala ere, metilo taldeen efektu inductiboa dela eta, banda espektralaren desplazamendu hipsokromikoa txikiagoa da (20 nm arte 8-NHMe-BODIPYan). Izan ere, 8-heteroatomoak energia handiagoetara eragindako desplazamendua konpentsatu egiten da (4.19. Irudia).



4.19. Irudia. α posizio metilatudun 8-heteroBODIPYen absorptzioaren (ezkerraldean) eta emisio-fluoreszentearen (eskuinaldean) espektro normalizatuak, ziklohexanotan disolbatuak.

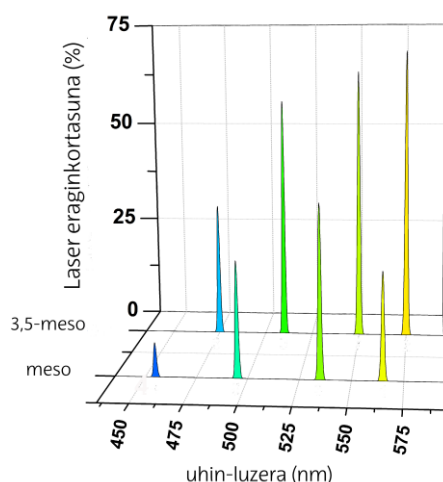
8-SMe-BODIPYaren kasua oso kurioa da, propietate espektralak kromoforoaren alkilazio mailarekin nabarmen aldatzen baitira. 8-SMe-BODIPYaren α posizioen metilazioak BDParekin konparatuz gero, ingurune apolarretan desplazamendu batokromikoak eragiten ditu, eta BODIPYen itxura tipikoa aurkezten du (sorbalda-bibronikoa energia altuagoekin aurkeztuz, 4.19. Irudia). Hala eta guztiz ere, ingurune polaritatean aldatzen den heinean, espektroaren forma nabari aldatzen da (4.20.a. Irudia). 4.3. atalean α posizioak metilatu gabeko 8-SMe-BODIPYa aztertzerakoan adierazitakoa kontuan izanda, fluoreszentiaren desplazamendu batokromikoa ikusten da. Dena den, absortzioaren desplazamendua hipsokromikoa dela dirudi, baina "itxurazkoa" baino ez da, maximoa ez dagokiolako Franck-Condon trantsizioari, baizik eta bibrazio-trantsizio energetikoen probabilitatearen gehikuntzari (4.17. Irudia). Are gehiago, tiometiloaren eta BDParen arteko disposizio koplanarra 1 eta 7 posizioen metilazio osagarriaren ondorioz blokeatzean, BODIPYen trantsizio elektronikoaren bibrazio progresio tipikoa eskuratzen da, ingurune polarretan egonda ere (4.20.b. Irudia). Horrela, disposizio perpendikularrak heteroatomoaren eta BDParen arteko akoplamendu elektronikoa ekiditen du eta, zianina moduko deslokalizazioaren eraginez, $S_0 \rightarrow S_1$ trantsizioak menperatzen du. Bestetik, BODIPYen sorbalda bibronikoa tipikoa, maximoa baino energia altuagoetan agertzen da. Beraz, zera ondorioztatzen da: tiometiloak kromoforoan zehar aurkezten duen deslokalizazioaren ondorioz, forma mesomeriko berria sortzen dela (forma erresonante berri hori 4.20.a Irudian adierazten da); forma hori, bibrazio-trantsizioak aldatzeaz gain, espektroen itxura aldaketaren arduraduna da.



4.20. Irudia. Ziklohexanoan (beltzez) eta etanolean (gorriz) dauden deribatuen absortzio-espektroak a) 3,5-metil-8-tiometilBODIPYarenak eta b) 8-tiometilBODIPY tetrametilarenak.

α -metil-BODIPY seriean, abortzio-probabilitatea handiagotzen da (bereziki 8-NHMe-BODIPYan, hobekuntza ia bikoiztuz) eta ingurune apolarretan %100eko etekin kuantikoak lortzen dira. Beraz, α posizioen metilazioak emisioaren fluoreszentsia hobetzeaz gain, meso posizioan dagoen heteroatomoaren izaera emailak eragindako ICT prozesuaren aktibazioa indargabetzen du, zeren, α posizioko metiloen efektu induktiboak zera eragiten baitu, kromoforoa elektroiz hartzaille txarragoa izatea. Aipatutako 8-NHMe-BODIPYaren %85eko etekin kuantikoaren murrizketa (ziklohexanotik metanolera) ICT prozesuaren ondorioz gertatzen da (4.1.2. atala). Murrizketa hori, α posizioen metilazioaren bidez leuntzen da, txikiagotze fluoreszentea %30koa izanik (4.18. Irudia). III. Eranskinean atxikitutako *ChemPhysChem* 2013 argitalpenean, heteroatomoaren eragin globalaren informazio gehiago aurkitu daiteke, hala nola metilazioaren ondorengo ahalmen fluoreszentearen hobekuntza.

Laser karakterizazioa eta emaitza fotofisikoak korrelazioan jartzen dira: alde batetik, laser emisioaren desplazamendu batokromikoak lortzen dira eta bestetik, 3 eta 5 posizioen metilazioaren ondorioz, eraginkortasuna handiagotzen da (4.21. Irudia). 8-NHMe-BODIPY metilatu ondoren, %8tik %29ra gertatzen den laser eraginkortasunaren handitzea azpimarratu behar da (4.21. Irudia). Izan ere, ICT prozesuaren formazio probabilitatea murrizten da eta fotoegonkortasunak %20tik %46ra handiagotzen dira dagozkion 8-NHMe-BODIPYetan (18000 eta 40000 pultsu ondoren, hurrenez hurren).



4.21. Irudia. Etil azetatotan dauden bai meso posizioan heteroatomodun BODIPYen bai α posizio metilatudun BODIPYen laser eraginkortasun diagrama (8-NHMeBODIPYak urdinez, 8-OMeBODIPYak berde-urdinez, BDPak berdez eta 8-SMeBODIPYak horiz).

Beraz, 3 eta 5 posizioak alkilatzeari esker, fluorentzia eta laser ahalmena handiagotzen da, urdineranzko desplazamendua mantentzen delarik (metilatu gabeko deribatu analogoetan lortutakoa baino txikiagoa izanik). Gainera, ingurune polarretan laboratutako ICTaren formazioa moteltzen da. Laburbilduz, kapitulu honetan zera frogatu da, koloratzaile-laserren ezaugarri ezin hobeak lortzeko estrategia egokia lortu dela, eremu berde-horiaren eta urdinaren arteko emisioa modulaturik. Horretarako, elektronegatibitate desberdina duten heteroatomoen presentzia, edo ordezkapen patrioiak kontrolatutako elektroien ahalmen emaitza duten heteroatomoen presentzia aldatzen da, 3 eta 5 posizio klabeetako metalizazioarekin batera. Beraz, eremu espektral horietan komertzialak diren laser familia koloratzaileei lekua kendu diezaiekete.

Kapitulu honen ondorioz, memoriaren amaierako III. Eranskinean atxikitu diren lau argitalpen lortu dira. Publikazio horien artean, honako ezaugarriak zehazten dira: *The Journal of Organic Chemistry* (2012) eta *Chemistry – An Asian Journal* (2013) argitalpenetan "Amino-BODIPYen propietate fotofisiko eta laserrak"; *The Journal of Organic Chemistry* (2013) argitalpenean "Alkoxi-BODIPYak"; eta *ChemPhysChem* (2013) argitalpenean "Heteroatomo (N, O, S) eraginaren ikuspuntu globala" aztertzen da, baita "kromoforoaren 3 eta 5 posizioen alkilazioaren eragina" ere.

Bibliografia

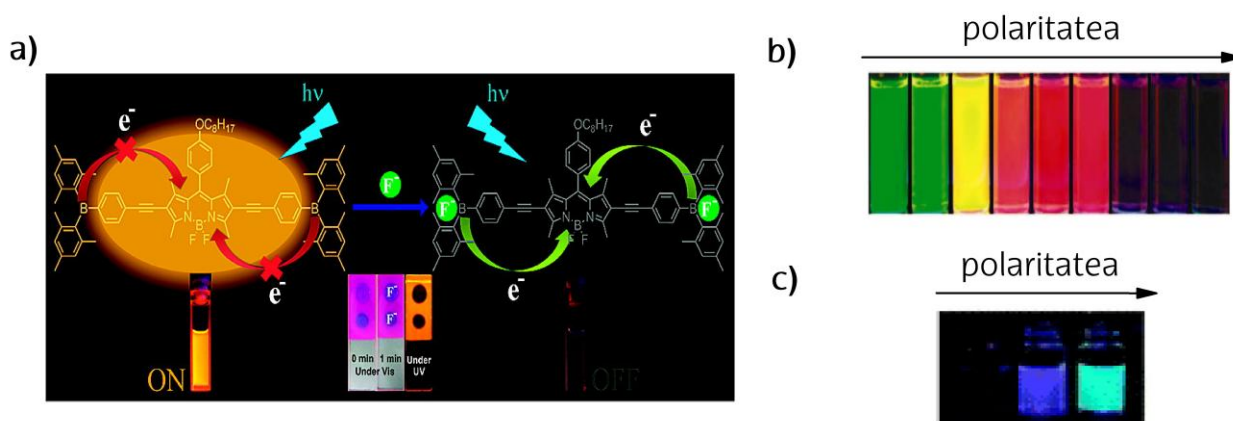
- [1] *Tunable Laser Applications*, 2nd ed. (Ed.: Duarte, F. J.), CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [2] Hu, Y.; Wex, B.; Perkovic, M. W.; Neckers, D. C.; *Tetrahedron*; 2008, 64, 2251.
- [3] Schiedel, M.-S.; Briehn, C. A.; Bäuerle, P.; *Angew. Chem.*; 2001, 113, 4813.
- [4] Schiedel, M.-S.; Briehn, C. A.; Bäuerle, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2001, 40, 4677.
- [5] Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C.; *J. Org. Chem.*; 2006, 71, 4085.
- [6] Pron, A.; Zhou, G.; Norouzi-Arasi, H.; Baumgarten, M.; *Org. Lett.*; 2009, 11, 3550.
- [7] Brackmann, U.; *Laser Dyes*, Lambda Physik AG, Germany, 3rd ed, 2000.
- [8] Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [9] Moorthy, J. N.; Natarajan, P.; Venkatakrishnan, P.; Huang, D.-F.; Chow, T. J.; *Org. Lett.*; 2007, 9, 5215.
- [10] Adhikari, R. M.; Neckers, D. C.; Shah, B. K.; *J. Org. Chem.*; 2009, 74, 3341.
- [11] Iida, A.; Yamaguchi, S.; *Chem. Commun.*; 2009, 3002.
- [12] Tong, Q.-X.; Lai, S.-L.; Chan, M.-Y.; Zhou, Y.-C.; Kwong, H.-L.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T.; *Chem. Mater.*; 2008, 20, 6310.
- [13] Umezawa, K.; Matsui, A.; Nakamura, Y.; Citterio, D.; Suzuki, K.; *Chem. Eur. J.*; 2009, 15, 1096.
- [14] Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; *J. Org. Chem.*; 2011, 76, 4489.
- [15] Gómez-Durán, C. F. A.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Martín, V.; Sastre, R.; Bañuelos, J.; López Arbeloa, F.; López Arbeloa, I.; Peña-Cabrera, E.; *Chem. Commun.*; 2010, 46, 5103.
- [16] Roacho, R. I.; Metta-Magaña, A.; Portillo, M. M.; Peña-Cabrera, E.; Pannell, K. H.; *J. Org. Chem.*; 2013, 78, 4245.
- [17] Bañuelos, J.; López Arbeloa, F.; Martínez, V.; Liras, M.; Costela, A.; García Moreno, I.; López Arbeloa, I.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 2011, 13, 3437.
- [18] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.*, 1991, 91, 165.
- [19] Bañuelos, J.; Martín, V.; Gómez-Durán, C. F. A.; Arroyo Córdoba, I. J.; Peña-Cabrera, E.; García-Moreno, I.; Costela, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Chem. Eur. J.*; 2011, 17, 7261.
- [20] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W.; *Chem. Rev.*; 2003, 103, 3899.
- [21] Mukherjee, S.; Thilagan, P.; *RSC Adv.*; 2015, 5, 2706.

5. KAPITULUA

INGURUNeko POLARITATEAREKIKO SENTSIBLEAK DIREN BODIPYak

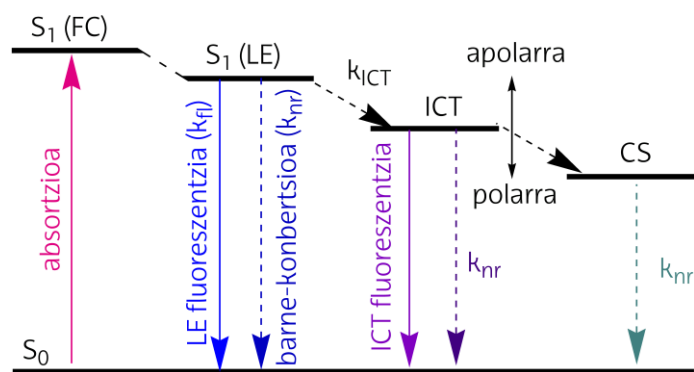
Memoria honetan zehar zera frogatu da, BODIPYek aparteko propietateak dituztela erraz-erraz modulatzeko; hori dela eta, espektro ikuskorreko edozein eremutan erabili daitezkeen koloratzaile-laser eraginkorrak lortzen dira. Aurreko ataletan aztertutako zenbait fluoroforotan ikusitakoaren arabera, karga-transferentzia prozesuak (ICT) induzitu daitezke, ordezkapen patroia aldatuz gero (esaterako, *meso* posizioan dauden elektroien izaera emaile altuko heteroatomoen presentziagatik, ikusi 4. kapitulua). Prozesu fotofisiko horiek emisio fluoreszentea desaktibatzen dutenez, bereziki ingurune polarretan, laser aplikazioaren ikuspuntutik ez dira desiragarriak. Dena den, emisio fluoreszentean eragin negatiboa izan arren, fluoroforo horiek sentsoreen arloan aplikatu daitezke^[1-5]. Izan ere, azkenengo hamarkadan interes partikularra aurkeztu da gailu molekularren garapenean, fluoroforoaren propietate optikoek ingurune estimuluaren arabera erantzuna izanik^[6-10] (5.1. Irudia). Horretarako, hainbat estrategia kontuan hartu dira^[11-12]: 1) intereseko molekularren presentzia detektatzeko, "etengailu molekularrak" sortzea (*molecular switch on/off*)^[13], hortaz, transferentzia elektronikoko fotoinduzituen prozesuak induzituz (PET prozesuak); edo 2) ingurune propietate fisikokimikoak monitorizatzeko, zunda molekularrak sortzea, hortaz, karga-transferentziaren fenomenoak edo eszimeroen (*excited dimer*) zein esziplejoen (*excited charge transfer complex*)^[14] formazioa induzituz. Etengailuen kasuan (5.1.a. Irudia), intereseko analitoa (katioia, anioia...) fluoroforoari lotzerakoan, seinale fluoreszentea asko txikiagozen da (PET prozesuaren

eraginez amatzten da) edo handitu (PET prozesua inhibitzearen ondorioz pizten da); zunden kasuan, aldiz, detekzioa ondoko bi hauek determinatu dezateke: 1) koloratzailearen ahalmen fluoreszentearen aldaketak eta 2) banda espektral berrien indukzioak (absortzioan zein fluoreszentsian); banda espektral horiek lortzen dira bai ICTaren egoera poblatzen direnean (5.1.b. Irudia) baita eszimeroak formatzen direnean ere (5.1.c Irudia). Zenbait zunda erabiltzerakoan, inguruneko propietatearen monitorizazioa begiratu batean ikusi daiteke (5.1.b-c Irudiak).



5.1. Irudia. Adibideak: a) PET prozesuen aktibazioari dagokion "etengailu molekularra"^[15], b) ICTaren aktibazioari dagokion^[16] polaritate zunda, eta c) eszimeroaren formazioari dagokiona^[17].

Kapitulu honen funtsa polaritate zunden garapenean datza; horretarako, BODIPYetan ICT prozesuak indutzen dira, zeren beraien propietate fotofisikoak (ahalmen fluoreszentea edo uhin-luzera fluoreszentea) sentsibleak baitira zerarekiko: koloratzaileak inguratzen duen ingurunaren propietate horiekiko. Aipatutako ICTaren egoera hori, kitzikapenaren ostean sortzen da eta egoera lokalki kitzikatuaren (LE) emisio fluoreszentea desaktibatzen du oso, bereziki ingurune polarretan (5.2. Irudia), eta hori guztia gertatzen da ICTaren berezko karga-banaketaren ondorioz; izan ere, ICTaren egoerak momentu dipolar altua du ezaugarri eta, beraz, disolbatzaile polarretan egonkortzen da. Karga berkonbinatzeko probabilitatea nahiko altua bada, ICTaren berezko emisioa detektatu daiteke, baina probabilitate hori baxua bada, emisioa galdu egiten da, eta karga-banaketaren egoera ere poblatu daiteke (CS, hau da, egoera "iluna"), koloratzailearen seinale fluoreszentearen galera eraginez (5.2. Irudia).



5.2. Irudia. S_1 egoeraren desaktibazio prozesuen energia diagrama; LE: egoera lokalki kitzikatua; FC: Franck-Condon egoera; ICT: karga transferentzia intramolekularraren egoera; CS: karga-banaketaren egoera. Lerro jarraiek eta etenek prozesu erradiatzaileak eta ez-erradiatzaileak adierazten dituzte, hurrenez hurren.

BODIPY koloratzaile familiak aurkeztutako aldakortasun sintetikoa ikusita, ICT prozesuak eragin ditzaketen mota askotako taldeak modu selektiboan, hau da, kromoforoaren posizio espezifikokoetan, txertatu daitezke. Beraz, jarraian zera aztertuko da: alde batetik, ICT prozesuen indukzio probabilitatearen eragina bai talde emaileen eta hartzaileen arabera, baita kromoforoan txertatutako posizioaren arabera ere (5.1. atala); eta bestetik, polaritate zunda kolorimetrikoa (5.2. atala).

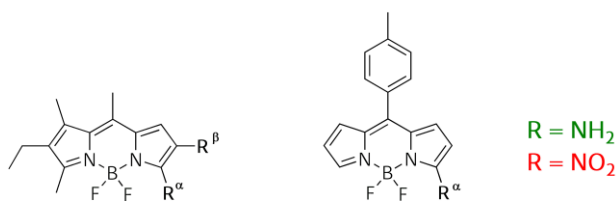
Kapitulu honetan aztertutako deribatuak bi hauek emanak dira: UCM-ko Prof. M^a Jose Ortizen ikerkuntza taldeak (5.1. atala) eta Mexikoko Guanajuato Unibertsitateko Prof. Eduardo Peñak (5.2. atala). Memoriaren amaieran, IV. Eranskinean, atxikitutako argitalpenetan xehetasun sintetikoak azaltzen dira.

5.1. KARGA TRANSFERENTZIAK BODIPYetan

Bai elektroiak emateko edo hartzeko ahalmena duten taldeen insertzioak, baita horiek inkorporatuko diren nukleo kromoforikoaren posizioak ere, aldaketa esanguratsuak indutzen dituzte BODIPYaren propietate fluoreszenteetan, zeren nukleo kromoforikoak elektroihartzaile zein emaileen modura jokatu baitdezake. Beraz, atal honetan zerak aztertuko dira: lehenik eta behin, koloratzaileen propietate fotofisikoak, non ordezkatzaila elektroimaileek (amino) edo hartzaileek (nitro) zuzenean bat egiten duten indazenoaren nukleoaren α edo β posizioekin (5.5.1. atala); eta ondoren, beste BODIPY batzuk aztertzea, beraien *meso* posizioan inkorporatzen baitira, hainbat elektroizaera emaile zein hartzaile desberdineko talde, baina ordezkatzailaren eta kromoforoaren arteko espaziadorea metileno taldea izanik (5.1.2. atala).

5.1.1. α edo β posizioen ordezkapen zuzena

Atal honetan pirrol bakar batean ordezkapen alkiliko duen BODIPY asimetriko deribatuen analisia egingo da, baita 8 posizioan biraketa askeko *para*-tolil taldea duen deribatua ere. Deribatu horien α edo β posizioetan talde elektroimaile sendoak (amino, $\sigma_p^+ = -1.30$)^[18] edo hartzaileak (nitro, $\sigma_p^+ = 0.79$)^[18] txertatzen dira (5.3. Irudia). Atal honetan, deribatu horien aspektu fotofisiko edo laser garrantzitsuenak kontuan hartzen dira; IV. Eranskinean atxikitutako *RSC Advances 2013* artikuluan, ostera, informazio zehatzagoa kontsultatu daiteke.



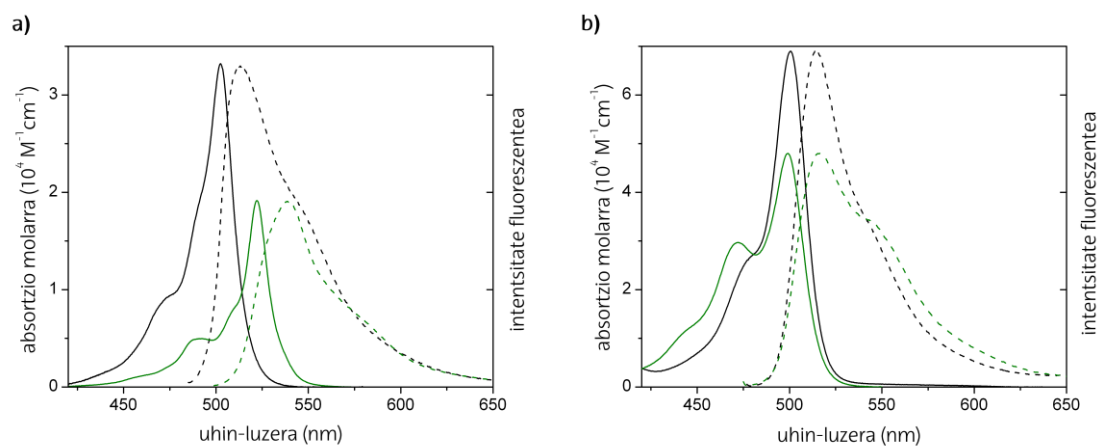
5.3. Irudia. Alkil-BODIPY asimetrikoaren (ezkerra) eta 8-tolilBODIPYaren (eskuma) egiturak, α edo β posizioetan talde emaileen (amino, berdez) edo hartzaileen (nitro, gorriz) ordezkapena adieraziz.

Erreferentziako ordezkapen alkilikodun BODIPY koloratzailearen asimetriak, indazenoaren egitura osatzen duten pirrolen arteko banaketa pixka bat sortzen du. Dentsitate elektronikoaren distribuzio asimetriko horrek, absortzio probabilitatearen %55eko murrizketa eragiten du ($\sim 2-3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) alkilatu gabeko BDParekin konparatuz. Era berean, fluoreszentiaren etekin kuantikoak ingurune polaritatearekiko sentsibilitate handiagoa

aurkezten du (alkil-BODIPYan ϕ ren %21eko murrizketa lortzen da ziklohexanotik metanolera pasatzerakoan, BDPan lortutako %9ko txikiagotzearekin konparatuz). Beste aldetik, 8 posizioan biraketa askedun ariloa sartzean barne-konbertsioaren handiagotze nabaria sortzen da, handiagotze hori egitura molekularren malgutasunarekin erlazionatuta egonik. Ondorioz, ahalmen fluoreszentearen txikiagotzea nabarmena da ($\phi < 0.05$ eta $\tau < 400$ ps). Erlajazio ez-erradiatzailearen mekanismo horren frogapena zera da, 8-ariloa duten BODIPY deribatu mota horiek biskositate zunda modura erabiltzen direla. Biskositate propietate hori monitorizatzeko, koloratzaileak ingurune biskosoago batean jasandako etekin kuantikoaren, edo erdibizitza-denbora fluoreszentearen, handiagotzea neurtzen da, bertan 8-feniloaren biraketa askea oztopatzen baita^[19].

5.1.1.1. Funtzionalizazioa aminoarekin

4. kapitulan egiaztatutakoaren arabera, meso posizioko amino talde elektroimalearen eta BODIPYaren arteko akoplamendu elektronikoak desplazamendu espektral hipsokromiko handiak eragiten ditu. Izaera emaile handiagoko edo eragozpen esterikodun aminen kasuan, ostera, fluoreszentzia desaktibatzen duen ICT prozesuaren aktibazioa eragiten zen.

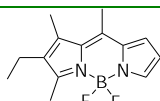
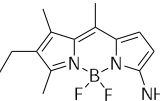
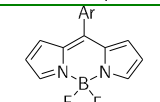
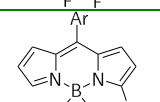


5.4. Irudia. Ziklohexanotan disolbatuta dauden erreferentziako deribatuena (beltzez) eta α -amino deribatuena (berdez) absortzio- eta fluoreszentzia-espektrua normalizatuak, bai a) alkil-BODIPYarenak, bai b) 8-tolilBODIPYarenak.

Hala ere, alkil-BODIPYaren α posizioko aminoaren elkarrekintza erresonanteak banda espektralaren desplazamendu batokromikoa eragiten du (~20 nm, 5.4.a. Irudia). Are gehiago,

amino taldeak elektroizaera emaitza handia izan arren, ahalmen fluoreszentea altua mantentzen da, ingurunea edonolako dela ere ($\phi > 70\%$, 5.1. Taula); hortaz, ez da ICT egoerarik poblatzen. Beraz, eta erreferentziako alkil-BODIPYarekin konparazioa eginda, zera lortzen da: bai absortzio probabilitatearen murrizketa ($\epsilon_{\max} < 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 5.1. Taula), bai fluoreszentzia ahalmen baxuxeagoa; emaitza horiek koloratzailearen asimetria handiagoaren ondorioak dira, α -amino alkilatu gabeko pirrolean inkorporatzerakoan. Lortutako emaitza fotofisiko horiekin bat eginez, %29ko laser eraginkortasuna erregistratzen da. Aipatu behar da, gainera, β posizioko amino taldea duen deribatua ez dela egonkorra, kasu horretan, imina-enamina tautomeriaren oreka (π sistema deslokalizatua deuseztatzen duena) sortzen delako.

5.1. Taula. Erreferentziako alkil- eta 8-tolil-BODIPYen propietate fotofisikoak, baita dagozkien NH_2 deribatuenak, disolbatzailearen polaritatearen arabera (c-hex: ziklohexanoa, MetOH: metanola). Ar ordezkatzailea p-metilfenilo zatiari dagokio.

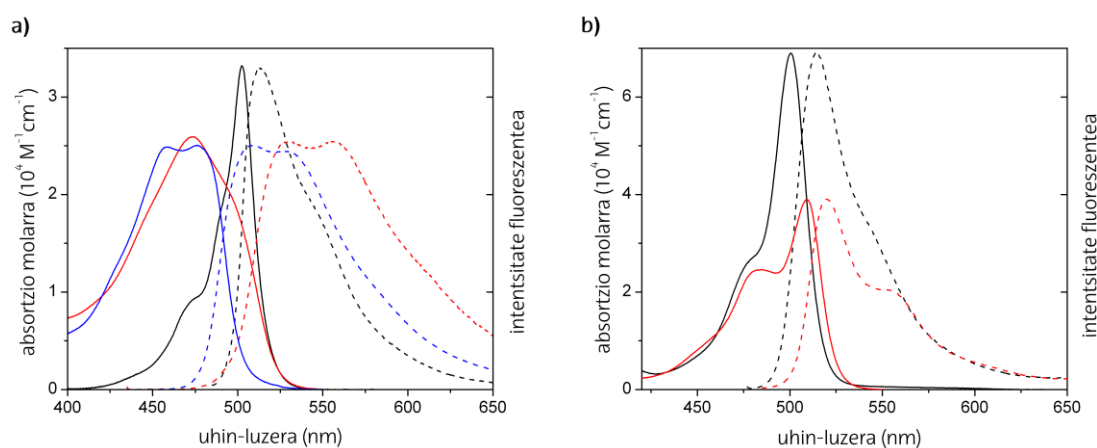
Deribatua	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{\text{St}}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
	c-hex	504.0	3.3	515.0	760	0.96	5.46	1.75	0.07
	MetOH	495.5	2.5	512.5	660	0.76	5.78	1.31	0.41
	c-hex	522.0	1.9	538.0	570	0.97	4.44	2.18	0.07
	MetOH	510.0	0.9	534.0	880	0.74	4.54	1.62	0.58
	c-hex	500.5	6.9	516.0	600	0.036	0.34	1.05	28.3
	MetOH	496.0	6.1	513.5	685	0.018	0.20	0.91	49.8
	c-hex	499.0	4.8	515.5	640	0.017	0.09	1.93	110.5
	MetOH	456.0	2.9	515.0	2510	0.013	0.07	1.82	149.7

8-tolil-BODIPYan funtzionalizazio bera (amino taldea 3 posizioan) eginez gero, fotofisikaren aldaketa desberdinak eragiten dira. Elkarrekintza erresonantearen handiagotzea gertatu behar den arren, ia ez da desplazamendu espektralik ikusten (5.4.b. Irudia). Hala eta guztiz ere, ahalmen fluoreszentea txikiagotu egiten da ($\phi < 0.03$ eta $\tau < 150 \text{ ps}$) prozesu ez-erradiatzaileen handiagotzearekin batera ($k_{\text{nr}} > 70 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) eta feniloaren biraketa askeri dagokion berezko barne-konbertsioarekin bat eginez. Jokabide hori aminotik BODIPYra gertatzen den ICTaren desaktibazio prozesu ez-erradiatzaile estrari dagokio. Kasu horretan, BODIPYak hartzaile modura jokatzen du. BODIPYaren ordezkapena kontuan hartzea oso garrantzitsua da, zeren ICT egoera 8-tolil-BODIPYan aktibatzen baita; ez, ostera, alkil-BODIPYan. Hau da, BODIPY alkilatuaren (kasu honetan 1, 3 eta 8 posizioetan metiloa eta 2 posizioan etiloa)

efektu induktibo elektro-emaileak zera eragiten du, kromoforoa elektro-hartzaile txarragoa izatea, 8 posizioan totiloa duen BDParekin konparatuta. Beraz, azkenengo deribatu horrek hobeto sortu ditzake ICT prozesuak animazio zuzenaren bidez.

5.1.1.2. Funtzionalizazioa nitroarekin

Aurreko ataleko alkil-BODIPYaren aminazioan ez bezala, koloratzailearen posizio berdinen nitrazioak desplazamendu hipsokromikoak eragiten ditu, baita itxura espektralaren aldaketa garrantzitsuak ere (5.5.a. Irudia). Horrela, espeketroak zabalagoak dira, nahiz eta, absortzio-espeketroaren energia gutxiagoko eremuan, intentsitatea txikiagoa izan, bereziki disolbatzaile polarretan. Fluoreszentzia-espeketroak eta absortzioarenak ispilu imagina izaten jarraitzen dute, fluoreszentzia-espeketroaren itxura ez da kitzikapen uhin-luzeraren arabera aldatzen eta energia txikienetan ez dira emisio banda berriak ikusten (informazio gehiagorako, ikusi IV. Eranskinean atxikitutako *RSC Advances* 2013). Hori horrela, zera pentsatu daiteke, aldaketa espektral horiek ez direla ICT prozesuaren ondorioz lor daitezkeen banda berriak, baizik eta bibrazio-trantsizio probabilitatearen aldaketa, nitro taldearekin gertatzen den akoplamendu elektronikoa dela medio. Hori bera azaldu zen 8-SMe-BODIPYaren kasuan 4. kapituluan (4.4. atala).

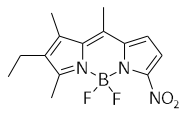
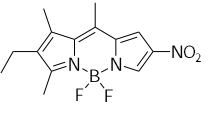
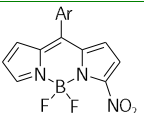


5.5. Irudia. Ziklohexanotan disolbatuta dauden erreferentziako deribatuen (beltzez) eta α -nitro deribatuen (gorriz) zein β -nitro deribatuen (urdinez) absortzio- eta fluoreszentzia-espekto normalizatuak, bai **a)** alkil-BODIPYarenak, bai **b)** 8-tolilBODIPYarenak.

Nahiz eta ICT egoerak aldaketa espektralik eragiten ez dituen, nitrazioak egoera hori aktibatu egiten du; izan ere, nitro deribatuen ahalmen fluoreszenteak inguruneko

polaritatearekiko menpekotasuna aurkezten du. Beraz, α - eta β -NO₂-alkilBODIPYetan ICTaren poblazioak %97 eta %68ko murrizketa eragiten du, hurrenez hurren (ziklohexanotik metanolera, 5.2. Taula). Are gehiago, ingurune apolar berdinean β -NO₂ deribatuaren ahalmen fluoreszentea %53koa da; α -NO₂ analogoan, aldiz, %17koa baino ez da. Hortaz, kromoforoaren funtzionalizazio posizioaren garrantzia azpimarratu behar da. BDParen α posizioan nitro talde hartzailea txertatzean molekularen momentu dipolarra handiagotzen denez (5.6. Irudia), karga transferentziaren izaera handiagoa da. Izan ere, kasu horretan karga transferentzia, ingurune polarretan oso faboratua egotea posiblea denez, karga-banaketaren egoera (CS, 5.2. Irudia) sortu daiteke; hortik dator kromoforoaren emisio fluoreszentearen desaktibazioa oso eraginkorra izatea (ϕ soilik %0.5ekoa da metanoletan, 5.2. Taula).

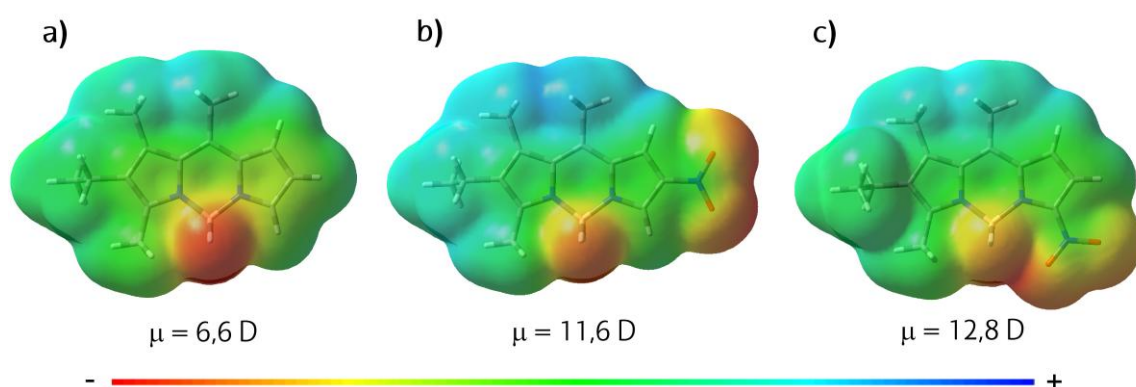
5.2. Taula. NO₂ ordezkapeneko alkil- eta 8-tolilBODIPY deribatuaren propietate fotofisikoak disolbatzailearen polaritatearen arabera (c-hex: ziklohexanoa, MetOH: metanola).

Deribatua	Disolbatzailea	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} (10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{fl} (nm)	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹)
	c-hex	474.0	2.5	530.5 556.0	0.174	1.53	1.11	5.42
	MetOH	462.5	2.0	530.5	0.005	0.05*	-	-
	c-hex	458.0 476.0	2.4	509.0 530.0	0.53	3.13	1.70	1.49
	MetOH	446.5	2.1	509.5 526.5	0.17	1.54	1.10	5.39
	c-hex	509.0	3.9	519.0	0.131	1.02	1.29	8.5
	MetOH	505.5	2.6	525.5	0.038	0.53	0.72	18.1

*Desaktibazio biesponentziala, erdibizitza-denbora nagusia adierazten da.

Beste aldetik, ingurune apolarretan 8-tolilBODIPYaren nitrazioak etekin kuantiko fluoreszente altuagoak eragiten ditu erreferentziako deribatuarekin konparatuta (%13 vs %4, hurrenez hurren). Amino deribatuan ez bezala, nitro moduko talde hartzaileak kromoforoaren dentsitate elektronikoa kentzen du; horrela, meso posizioeko feniloaren biraketak eragindako barne-konbertsio bidezko desaktibazioa murriztu egiten da, ahalmen fluoreszentea apur bat berreskuratuz. Beraz, hori da ahalmen fluoreszentea handiagotzeko arrazoia, 3 eta 5 posizioen ordezkapena egitea, hain zuzen ere, bereziki meso posizioan biraketa askeko talde aromatikoak dituzten egitura malguko BODIPYetan. Hala ere, 8-tolil-BODIPYaren α posizioan nitroa txertatzerakoan ICTa indarrean jarraitzen du eta ingurune polaritate handiagotzen den

heinean, ahalmen fluoreszentearen %71ko murrizketa erregistratzen da (5.2. Taula). Aminazioan ez bezala, ICTak fotofisikan duen eragina askoz ere nabariagoa da alkil-BODIPYaren nitrazioan, 8-tolilBODIPYan baino. Horren azalpena aminazioaren berdintsua da. Hau da, kromoforoak nitro taldearekin elektroiei emale gisa jarduten du eta, 8 posizioan arilo sinplea duen deribatuarekin konparatuz gero, pirrolaren alkilazioak BODIPYaren elektroiei-izaera emalea errazten du, eta, horrekin batera, ICT egoeraren poblazioa ere bai.



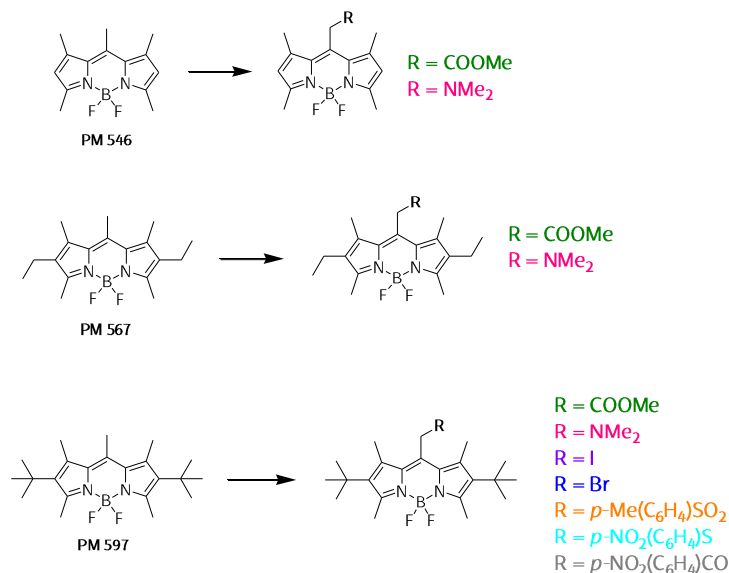
5.6. Irudia. a) AlkilBODIPYaren eta b) $\beta\text{-NO}_2$ zein c) $\alpha\text{-NO}_2$ ordezkapeneko deribatuaren dentsitate elektronikoaren potentzial elektrostatikoaren mapak (gorriz negatiboa eta urdinez positiboa), dagozkien momentu dipolarrekin batera.

Beraz, azpimarratzekoa da BODIPYaren aminazio zein nitrazio zuzenak ICT prozesuak eragiten dituela, BODIPY horien desaktibazio fluoreszentea ondoko bi hauen menpe dagoelarik: ordezkapen posizioaren menpe eta kromoforoaren izaera emale/hartzailearen menpe. Kasu horietan, inguruneko polaritatearen monitorizazioa, koloratzailearen ahalmen fluoreszentearen aldaketak sortua izango litzateke, pixkanaka txikiagotuko lirakeelako, inguruneko polaritatea handiagotzen den heinean.

5.1.2. Metilenoak banaturiko meso posizioaren ordezkapena

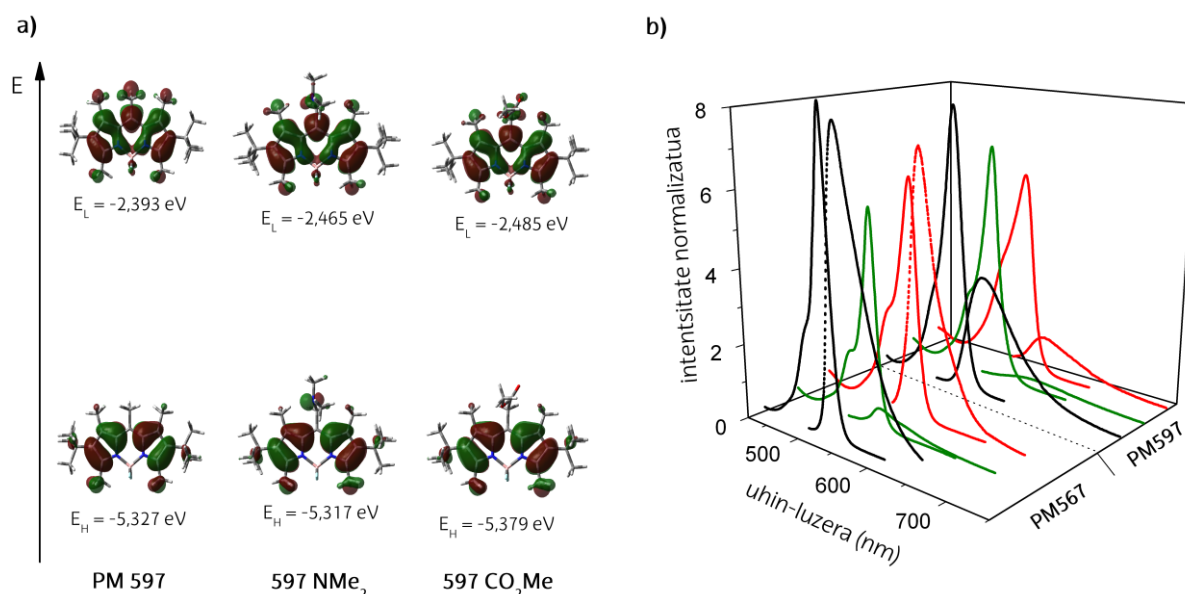
Aurreko kapituluaren zera egiaztatu zen, meso posizioak ordezkatzailearen efektuaren arabera sentsibilitatea; izan ere, posizio horretan heteroatomoaren (N, O, S) eta BODIPYaren arteko lotura zuzenak eragindako akoplamendu elektronikoak, aldaketa espektral nabaria sortarazten baitu. Atal honek, zenbait BODIPY komertzialen (2. kapituluaren aztertutako PM546, PM567 eta PM597) 8 posizioaren funtzionalizazioarekin jarraitzen du, baina kasu honetan txertatutako

talde elektro-emaileak (dimetilaminoa) edo hartzaileak (metoxikarboniloa, halogenoak, nitroa, sulfoniloa) eta kromoforoa, metileno talde baten bidez bananduta (5.7. Irudia). Ondoren, emaitza aipagarrienak azaltzen dira eta IV. Eranskinean atxikitutako *Organic Letters* 2014 artikuluan, ostera, deribatu horien propietate fotofisiko, elektrokimiko eta simulazio mekanokuantikoaren informazio zehatza adierazten da.



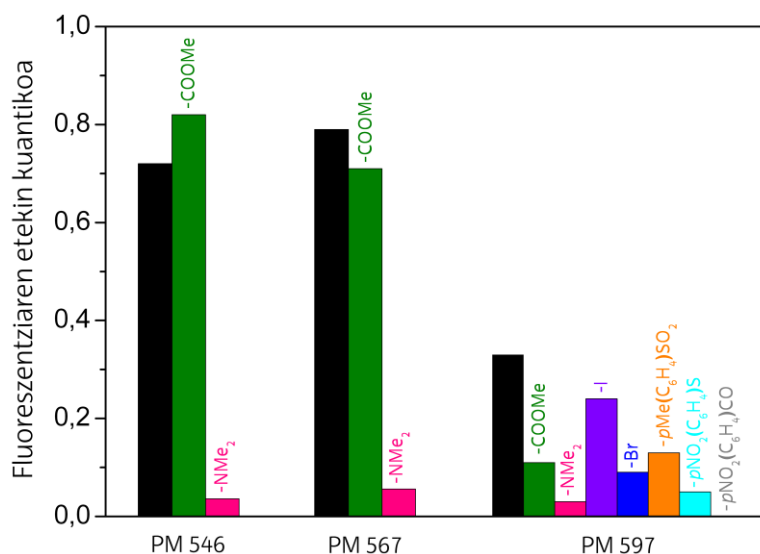
5.7. Irudia. Meso funtzionalizaziodun pirrometeno komertzialen egiturak.

8 posizioaren funtzionalizazioak eragindako inpaktuaren arrazoi orokorra zera da, posizio horrek kitzikapenaren ondorioz jasandako dentsitate elektronikoaren aldaketa handia; HOMOn nodo bat izatetik, LUMOn dentsitate altua lokalizatzen. Dena den, aurkeztutako deribatu horietan metileno espaziadorea dagoenez, ordezkatzailaren eta kromoforoaren arteko elkarrekintza erresonantea ekiditen da. Beraz, talde oso emaileak (NMe₂, $\sigma_p^+ = -1.70$)^[18] edo hartzaileak (CO₂Me, $\sigma_p^+ = 0.49$)^[18] izan arren, orbital molekularren energia gutxi aldatzen da erreferentziako deribatuei dagokienez (5.8.a. Irudia); eta desplazamendu espektralak askoz ere moderatuagoak dira 4. kapituluko 8-heteroBODIPYetan erregistratutakoak baino. Oro har, banda espektralek desplazamendu batokromikoak aurkezten dituzte, kasu bietan LUMOren egonkortze txikiarekin eta talde bien izaera induktibo hartzailearekin bat eginez.



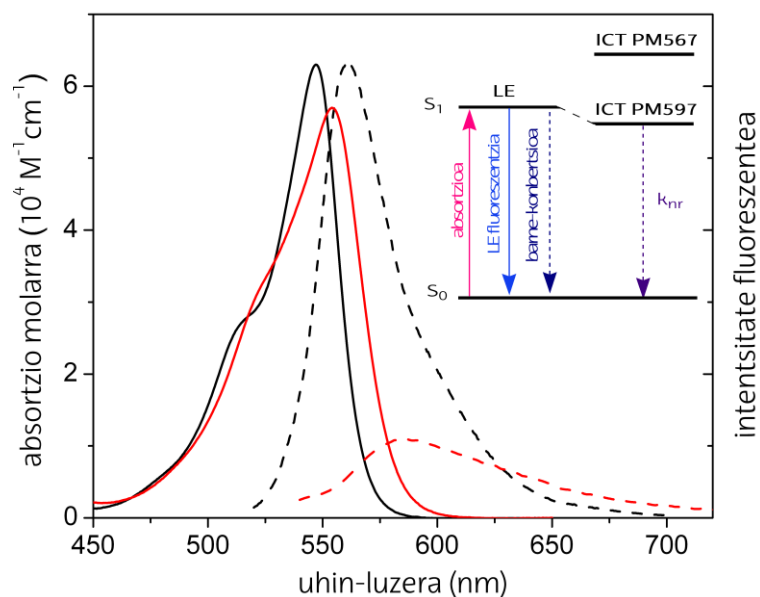
5.8. Irudia. a) PM597aren deribatu adierazgarrienen HOMO eta LUMO orbitalen energia diagramak. b) THFtan disolbatuta dauden pirrometeno komertzial adierazgarrienen (beltzez) absortzio- eta fluoreszentzia-espektroak, baita talde emaleen (dimetilaminoa, berdez) edo hartzaileen (metoxikarboniloa, gorriz) funtzionalizazioa duten deribatuenak.

Ahalmen fluoreszenteari dagokionez, aminoaren moduko talde elektroimaleen presentziak etekin fluoreszentearen txikiagotze drastikoa eragiten du, nahiz eta kromoforoa metileno talde batez bananduta egon. Desaktibazio ez-erradiatzaile mekanismo estra hori, ICT prozesu bati dagokio (5.9.b eta 5.9. Irudiak). Izan ere, dimetilaminoaren protonazioak prozesu hori desaktibatzen duela egiaztatu da, kromoforoaren ahalmen fluoreszentea apur bat berreskuratuz. Horren arabera, aminotik BODIPYra gerta daitezkeen transferentzia elektroniko prozesuak egiaztatzen dira, Nan lokalizatutako elektroibikotea protonatzean elektroiak emateko joera murrizten baita^[20]. Dena den, oso elektroihartzaileak diren taldeak txertatzean (metoxikarboniloa, adibide adierazgarri gisa), taldeok ere kromoforotik metilenoaz bananduta daudela, kontrako efektuak eragiten dira, lotutako BODIPYaren izaeraren arabera. Horrela, PM546 eta PM567 deribatuetan ahalmen fluoreszentea mantendu egiten da, 8 posizioaren funtzionalizazioaren ondoren; PM597aren deribatuan, aldiz, eraginkortasun fluoreszentea nabarmen jausten da (5.9. Irudia).



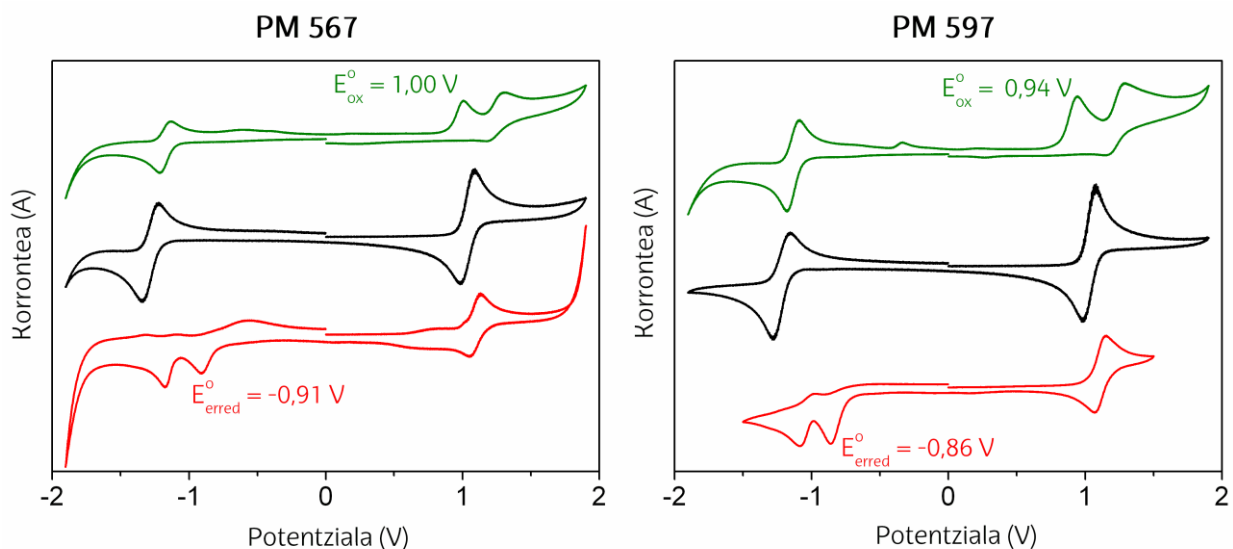
5.9. Irudia. Tetrahidrofuranotan dauden BODIPY komertzialen (beltzez) etekin kuantiko fluoreszenteak eta dagozkien deribatuenak (5.7. Irudian agertzen diren deribatuak dagozkien R ordezkatzaileen zatiak eransten dira).

2. kapituluuan aztertu den lez (2.1. atala), 2 eta 6 posizioetan *tert*-butilo taldeak txertatzean (PM597 eta PM597-8C9), Stokes desplazamendua handiagotzen da; hori kitzikapenaren ondoren gertaturiko planaritate distorsio nabarmenaren ondorioa da, deribatu horren ahalmen fluoreszentea txikiagoa izanik gainerako deribatu komertzial alkatuekin konparatuz (PM546 eta PM567). Ordezkapen patroia horren arabera, kontuan hartutako BODIPY guztien artean PM597ak du izaera elektro-emaile handiena (*tert*-butiloa vs etiloa PM567an), alkiloaren adarkadura handitzean, efektu inductibo elektro-emailea handiagoa baita. Ondorioz, talde hartzaileen presentzia PM597 da, izan, ICT egoerak sortzeko koloratzaile sentikorrena. Hori horrela, PM597aren 8 posizioan metoxikarbonilo moduko taldeen presentziak, ahalmen fluoreszentearen murrizketa nabaria eragiten du (%33tik %11ra, hurrenez hurrenez); PM546 eta PM567 deribatuetan, ostera, ez da hori ikusten (5.10. Irudia). Are gehiago, murrizketa hori ingurune polarretan nabariagoa denez, ICTaren poblazioa egiazatu egiten da. Funtzionalizazio posizioaren garrantzia azpimarratu behar da; izan ere, PM597aren 8 posizioan metoxikarbonilodun deribatuan (metilenoa espaziadorea izanik) erregistratutako desaktibazio fluoreszentea ez da lortzen ordezkatzaile berbera PM597-8C9aren egitura analogoaren 3 posizioan txertatzean (ikus 2. kapituluaren erreferentziako PM597-8C9aren eztabaida). Emaitza horien arabera, *meso* posizioa ordezkatzailearen efektuari dagokionez leku kromoforiko sentibilea dela adierazten da, nahiz eta talde funtzionala BODIPY nukleoari zuzenean lotuta ez egon.



5.10. Irudia. 8-metilen-metoxikarbonil ordezkapeneko PM567 (beltzez) eta PM597 (gorriz) deribatuuen absortzio- eta fluoreszentsia-espektro normalizatuak, THFtan disolbatuak.

Deribatu multzo horien propietate fotofisikoetan ICT prozesuak eragindako desaktibazio fluoreszentea, neurketa elektrokimikoen bidez egiaztatzen da. Alde batetik, talde emailleak (NMe₂) txertatuz gero, oxidazioan aldaketak eragiten dira, bi piko itzulezin agertuz (5.11. Irudia). Hortaz, koloratzailea errazago oxidatzen da, aminotik BODIPYra suertatutako transferentzia elektronikoarekin bat eginez. Are gehiago, amino deribatuetan korrelazioan jartzen da oxidazioaren eta erredukzioaren pikoaren arteko hurbilketa, jauzi energetikoaren txikiagotzearekin (~ 0.08 eV, 5.8.a. Irudia); hortaz, desplazamendu espektral batokromikoa lortzen da dagokion erreferentziako pirrometenoarekin konparatuta. Beste aldetik, talde hartzaileek (COOMe) aldaketak eragiten dituzte erredukzioan: piko itzulezin bi agertzen dira (5.11. Irudia); oro har, deribatuak errazago erreduzitzen dira, BODIPYtik metoxikarbonilora gertatzen den transferentzia elektronikoarekin bat eginez. PM597 deribatuak erreduzitzen dela aipatu behar da (erredukzio pikoaren potentzial txikiagoetara desplazatzen da PM567arekin konparatuz), PM597an detektatutako ICT probabilitate handiagoarekin bat etorrira.



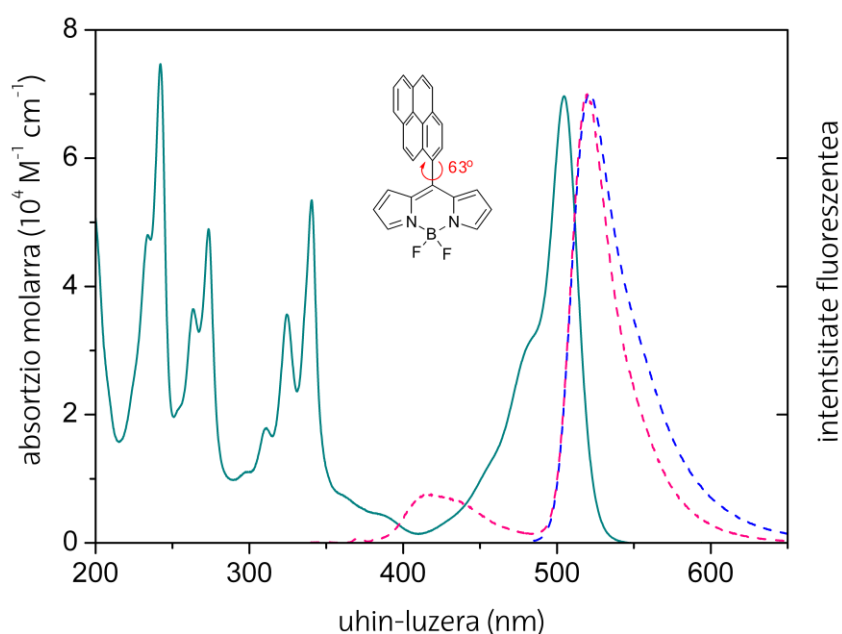
5.11. Irudia. PM567 eta PM597 pirrometeno komertzialen (beltzez) boltagrama ziklikoak, baita dagozkien talde emaleen (dimetilaminoa, berdez) edo hartzaileen (metoxikarboniloa, gorriz) meso metileno ordezkapeneko deribatuenak ere.

Beraz, BODIPY aminatuetan edo nitratuetan bezala inguruneko polaritatea monitorizatu daiteke; horretarako, koloratzaileak jasandako ahalmen fluoreszentearen murrizketan oinarritu behar da, ICT prozesuen indukzioaren bidez. Ikerketa horren ondorioz, ICT prozesuak aktibatzen faktore estruktural eta elektronikoen informazioa bildu da. Prozesu horiek pizteko meso posizioa egokiena denez, hurrengo atalean BODIPY deribatu berri bat aurkeztuko da: deribatuak polaritate zunda modura funtzionatzen du, baina propietate hori begiratu batean monitorizatu daiteke, itzulgarria izanik.

5.2. POLARITATEAREN ZUNDA KOLORIMETRIKOA

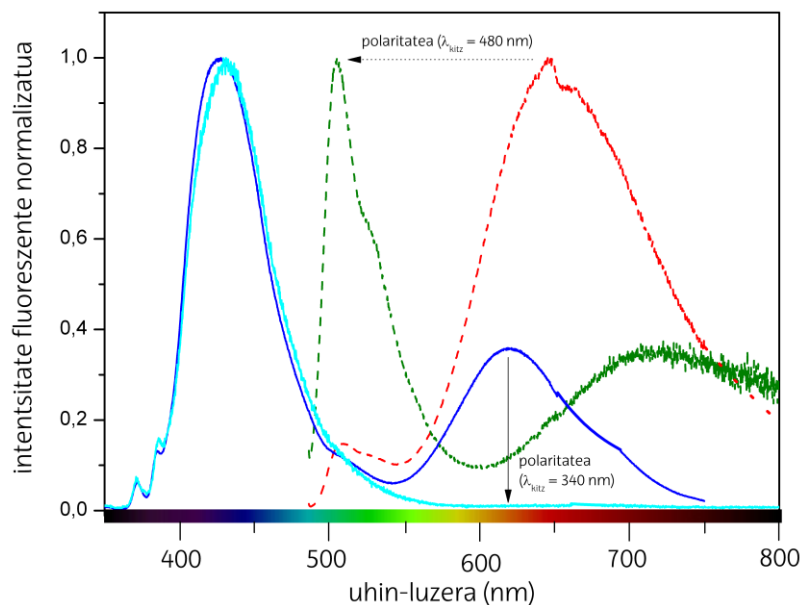
Atal honetan, BODIPYaren 8 posizioan pirenoa duen koloratzaile multikromoforikoaren karakterizazio fotofisiko adierazgarriena aztertzen da; IV. Eranskinean atxikitutako RSC *Advances 2011* artikuluan, aldiz, kromoforo horren informazioa aztertzen da. Absortzio-espektroa ondoko bi hauek osatzen dute: BDParen $S_0 \rightarrow S_1$ trantsizioari dagokion bandak (505 nm inguruan) eta eremu ultramorean bibrazio-egitura nabariko bandek, pirenoaren $S_0 \rightarrow S_n$ trantsizio elektronikoen tipikoak izanik (5.12. Irudia). Espektro hori entitate molekular bakoitzaren banden arteko gehiketa denez, ez da pirenoaren eta BODIPYaren arteko elkarrekintza erresonanterik sortzen, nahiz eta 8-pirenoak biraketa askea izan. Hortaz, lotura kobalentearen ondoren kromoforo bakoitzak bere identitatea mantentzen du. Izan ere, simulazio

mekanokuantikoak bien arteko desakoplamendu elektronikoa auresaten du, indazenoaren planoari dagokionez, pirenoa biratua baitago (63° inguru) oinarrizko egoeran. Hori horrela, kromoforo bakoitza modu selektiboan kitzikatu daiteke. Alde batetik, BODIPYaren kitzikapen zuzenaren ondorioz ($\lambda_{\text{kitz}} = 480$ nm, ziklohexanotan), ondokook lortzen dira: emisio-banda tipikoa 520 nm-tan, %30eko ahalmen fluoreszentea eta 1.93 ns ordeneko erdibizitza-denbora. Ahalmen fluoreszentearen murrizketa hori, barne-konbertsioaren handiagotzeari dagokio ($k_{\text{nr}} \sim 4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$), 8-ariloaren biraketa askeak egituraren malgutasuna eragiten baitu.



5.12. Irudia. Ziklohexanotan dagoen 8-pirenoBODIPYaren absortzioaren (urdin-berdez) eta emisio fluoreszentearen espektro normalizatuak ($\lambda_{\text{kitz}} = 340$ nm arrosa eta $\lambda_{\text{kitz}} = 480$ nm urdina).

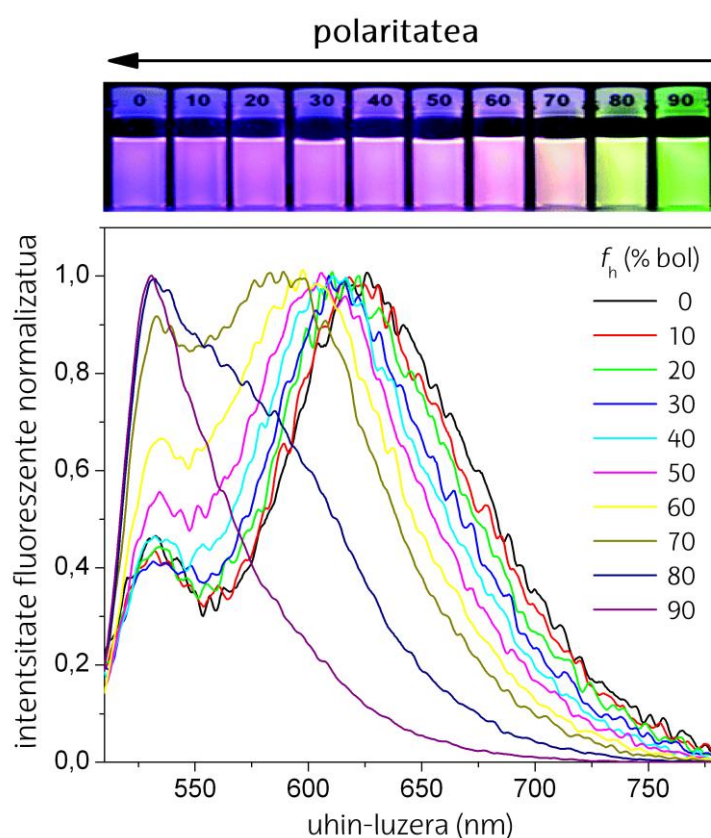
Beste alde batetik, pirenoaren kitzikapen selektiboak eremu ultramorean ($\lambda_{\text{kitz}} = 340$ nm), pirenoaren berezko emisio-banda eragiten du (420 nm), baina oso desaktibatua; aldiz, BODIPYari dagokion emisio bikaina agertzen da: 520 nm ingurukoa (5.12. Irudia). Izan ere, ingurune apolarretan argi ultramoreaz kitzikatuz, pirenitik (emailea) BODIPYra (hartzailea) gertatzen den loturaren bidezko intra-EET kitzikapen energiaren transferentziaren prozesua egiaztatu da. Hori egiaztatzeko, neurketak tenperatura baxuetan egin dira, non transferentzia elektronikoa moteltzen den; beraz, BODIPYaren emisioa galtzen da eta pirenoarena, aldiz, mantendu (informazio gehiagorako, IV. Eranskinean atxikitutako *RSC Adv. 2011* argitalpena ikusi, eta energiaren transferentzia prozesuen xehetasunetarako, 6. kapitulua). Beraz, leiho espektral zabalean kitzikatuz, BODIPYaren emisioa erregistratu daiteke; bai BODIPYa zuzenean kitzikatuz, baita pirenoaren absortzio-banden eremu ultramorean ere.



5.13. Irudia. 8-pirenoBODIPYaren emisio-fluoreszentearen intentsitate normalizatua disolbatzailearen polaritatearen arabera (etil azetatoa, urdin ilunez eta gorritz; metanola, urdin argiaz eta berdez), kitzikapena $\lambda_{kitz} = 340$ nm (lerro jarraia) eta $\lambda_{kitz} = 480$ nm (lerro etena) izanik.

Disolbatzailearen polaritatea handiagotzen den heinean, diadaren propietate fluoreszenteak asko aldatzen dira. Horrela, etil azetatoa moduko ingurunean (tarteko polaritatea duena) BODIPYa zuzenean kitzikatuz gero, 520 nm-tan intentsitate fluoreszentearen murrizketa nabaria da; 650 nm-tan, ostera, ICT egoerari dagokion banda zabal berri bat agertzen da, kasu horretan fluoreszentea izanik^[21-23] (5.13. Irudia). Are gehiago, ingurune polaritatea handiagotzean (metanola), ICTaren emisioaren desplazamendu batokromikoa eragiten da (650 nm-tik 700 nm-ra, gogoratu ICT egoeren solbatokromismo positibo tipikoa); era berean, seinale fluoreszentea oso ahula da. Horren arrazoia zera izan daiteke seguru asko, ingurune polarretan egoera hori egonkortzen denez, karga-banaketa oso faboratuta dago eta CS egoera "iluna" poblatzen da (5.2. Irudia), ondorioz diadaren seinale fluoreszente globala galduz. Argi ultramorepean kitzikatuz gero, joera berberak lortzen direla aipatu behar da (5.13. Irudia). Horrela, etil azetatotan pirenoaren berezko seinale ahula ikusten da (420 nm), hala nola BODIPYaren bandaren (520 nm) intentsitatearen murrizketa ICTaren banda berriaren agerpenarekin batera (5.13. Irudia); metanoletan, aldiz, pirenoaren emisioa baino ez da ikusten. Hortaz, argi ultramorearen bidezko kitzikapenaren ondorioz, pirenotik ICT egoerara arte gertatzen den EET eragiten da, BODIPYaren LETik pasatuz.

Kasu horretan, beraz, emisioaren desplazamendu espektral nabaria ikusten da inguruneko polaritateari dagokionez. Horren arabera, polaritate zunda garatu daiteke, inguruneko ezaugarri hori irradiazioaren ondoren begiratu batean monitorizatuz. Fenomeno hori egiaztatzeko, BODIPYa zuzenean kitzikatu zen, diadaren fluoreszentzia THF/hexano nahasteetan neurtuz. Alde batetik, ingurune apolarretan (%90 hexano 5.14. Irudian) BODIPYaren emisio berde tipikoa nagusitzen da; bestetik, THF gehituz nahastearen polaritatea pixkanaka handiagotzen den heinean, emisioaren kolore aldaketa ikusten da (bioleta izanik), energia gutxieneko eremuan agertzen den ICTaren emisioarekin bat etorrira (0% hexano 5.14. Irudian).



5.14. Irudia. Argi ultramoreaz egindako argazkiak THF/hexano nahasteetan (hexano disolbatzaile apolarren bolumenaren frakzioak eransten dira), altueran normalizatutako fluoreszentzia-espeketroekin batera.

Laburbilduz, koloratzailea inguratzen duen polaritatea ebaluatzeko, 8-pireno-BODIPYa da alternatiba erraza eta zuzena, zeren pirenoak (8 posizio klabean elektroik emaita gisa jokatuz) induzidutako ICT egoera, fluoreszentea baita, 5.1. atalean aztertutako deribatuetan ez bezala; eta horri esker, kitzikapenaren ostean inguruneko polaritatea begiratu batean ebaluatu daiteke.

Kapitulu honen ondorioz, memoriaren amaieran, IV. Eranskinean, atxikitutako hiru argitalpen lortu dira: *RSC Advances* (2011), *RSC Advances* (2013) eta *Organic Letters* (2014). Bertan, aztertutako BODIPYen sintesiaren informazio zehatza aurkitu daiteke, baita karakterizazio fotofisiko, mekanokuantiko, elektrokimiko eta laserrari buruzko xehetasunak ere.

Bibliografia

- [1] Loudet, A.; Burgess, K.; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891.
- [2] Ulrich, G.; Ziesel, R.; Harriman, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2008**, *47*, 1184.
- [3] Turfan, B.; Akkaya, E.; *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2857.
- [4] Xu, W.; Bai, J.; Peng, J.; Samanta, A.; Divyanshu; Chang, Y.-T.; *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 10398.
- [5] Bossi, M.; Belov, V.; Polyakova, S.; Hell, S. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2006**, *45*, 7462.
- [6] Natali, M.; Giordani, S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 4010.
- [7] Yang, Z.; Cao, J.; He, Y.; Yang, J. H.; Kim, T.; Peng, X.; Kim, J. S.; *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4563.
- [8] Lee J.-S.; Kang, N.-Y.; Kim, Y. K.; Samanta, A.; Feng, S.; Kim, H. K.; Vendrell, M.; Park, J. H.; Chang, Y.-T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10077.
- [9] Feringa, B. L.; *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 6635.
- [10] Boens, N.; Leen, V.; Dehaen, W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1130.
- [11] De Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E.; *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1515.
- [12] Rurack, K.; Resch-Genger, U.; *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 116.
- [13] Feringa, B. L.; Browne, W. R.; *Molecular Switches*, **2011**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [14] Rurack, K.; *Spectrochim. Acta Part A*, **2001**, *57*, 2161.
- [15] Sun, H.; Dong, X.; Liu, S.; Zhao, Q.; Mou, X.; Yang, H.; Huang, W.; *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, *115*, 19947.
- [16] Hu, R.; Lager, E.; Aguilar, A.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Y.; Wong, K. S.; Peña-Cabrera, E.; Tang, B. Z.; *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15845.
- [17] Cho, D. W.; Cho, D. W.; *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 2233.
- [18] Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 165.
- [19] Alamiry, M. A. H.; Benniston, A. C.; Copley, G.; Elliot, K. J.; Harriman, A.; Stewart, B.; Zhi, Y.-G.; *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4024.
- [20] Tian, M.; Peng, X.; Feng, F.; Meng, S.; Fan, J.; Sun, S.; *Dyes and Pigments*, **2009**, *81*, 58.
- [21] Hu, R.; Lager, E.; Aguilar-Aguilar, A.; Liu, J.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Y.; Wong, K. S.; Peña-Cabrera, E.; Tang, B. Z.; *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15845.
- [22] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, T.; López Arbeloa, I.; *Trends Photochem. Photobiol.*, **1994**, *3*, 145.
- [23] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W.; *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3899.

6. KAPITULUA

BODIPY-KUMARINA MULTIKROMOFOROAK

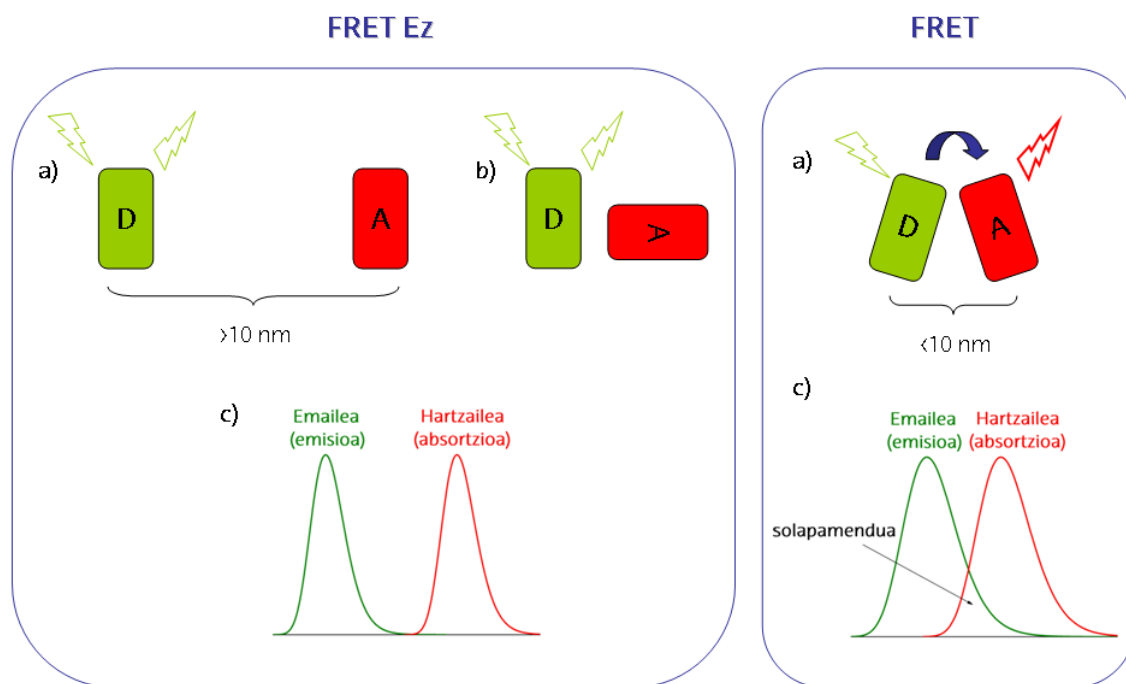
BODIPYen eta koloratzaile-laser gehien mugarik handiena, beraien Stokes desplazamendu txikian datza. Orokorrean, ahalmen fluoreszente altuko fluoroforoek egitura zurruna aurkezten dute eta kitzikapenak ez du geometriaren berrantolaketa handirik induzitzen. Beraz, absortzioaren eta fluoreszentiaren espektroen arteko solapamendua handia denez, zera eragiten da, alde batetik, fluoreszentzia eta laser eraginkortasunak murriztea dentsitate optiko altuko inguruneetan (esaterako, barrunbe erresonantean estimulatutako emisioa anplifikatzeko behar direnak), zeren berrabsortzio eta berremisio prozesuen probabilitatea handiagoa baita. Bestetik, kitzikapenaren eta monitorizazioaren arteko eremu espektralaren hurbiltasuna dela eta, mikroskopia fluoreszentearen prozesuen sentsibilitatea nabaria da.

Absortzio/kitzikapen eremua eta emisio eremua urruntzeko alternatibetako bat zera da, kromoforo bi edo gehiago lotura kobalenteekin elkartzea, aipatutako kromoforoek espektro ikuskorraren eremu derberdinetan dituztela banda espektralak, eta kitzikapen energiaren transferentziaren prozesu (EET, *Excitation Energy Transfer*) ez-erradiatzaileak lortzeko modukoak direla. Lehenago aipatutako berrabsortzio/berremisio prozesuek, energia-transferentzia modu erradiatzailean dakartela nabarmendu behar da. Entitate multikromoforiko berrian, zatietako batek (emailea, D) argiaren absortzioaren arduradun moduan jardun behar du eta, gainera, beste zati bati (hartzailea, A) energia transferitu behar dio; beraz, talde hartzaileak zeharka kitzikatzen da eta argiaren emisioaren arduraduna da. Fluoroforo bien

arteko lotura kobalentea da, espaziadore batez bananduta daudelarik^[1-2]. Espaziadorearen zeregina funtsezkoa da; hau da, egitura mota horietan diseinu molekularra ezinbestekoa dela, zeren, espaziadoreak elkarrekintza intramolekularra sendoa izatea onartzen badu (akoplamendu sendoko limitea)^[3], kromoforo berria lortzen da, banda espektral berriak dituen, emailearen eta hartzailearen hodei elektronikoen arteko elkarrekintza erresonantearen ondorioz. Bestetik, espaziadoreak (adibidez, eragozpen esterikoen bidez) ez badu baimentzen fluoroforo bien arteko elkarrekintza molekularra (akoplamendu oso ahuldun limitea)³, zati bakoitzak bere identitatea ez ezik, berezko banda espektralak ere mantentzen ditu, nahiz eta lotura kobalentea izan. Azkenengo erregimen horretan (6.1. Irudia), energiaren transferentzia gertatu daiteke fluoreszentiaren erresonantziaren bidez (FRET, *Fluorescence Resonance Energy Transfer*)^[4-5]. Mekanismo intramolekular hori *-irismen luzekoa* ere esaten zaio, espazioaren zehar gertatzen da eta parte hartzen duten D eta A koloratzaileen arteko dipolo-dipolo akoplamendua behar du. Eraginkortasuna hainbat faktorek kontrolatzen dute: hartzailearen absortzio molarrek, emailearen erdibizitza-denborak eta emailearen fluoreszentiaren etekin kuantikoak, besteak beste. Baina garrantzitsuenak, zera da^[6] (6.1. Irudia): 1) emailearen emisio-espeketroaren eta hartzailearen absortzio-espeketroaren arteko solapamendu espektrala; 2) trantsizio elektronikoen momentu dipolarren orientazio erlatiboa; eta 3) D-A distantzia. Sistema multikromoforikoetan EET eraginkortasun oso altuak lortu daitezke (ia-ia %100-koak)^[7-8], EET prozesua intramolekularra izanik eta lotura kobalentearen bidez zati biak oso hurbil kokatuz. Kapitulu honetan zehar frogatu daitekeen arabera, koloratzaile multikromoforikoen zentzuzko diseinuaren ondorioz, zatien artean EET izateko aukera lortzen da, bien arteko elkarrekintza sendoa edo oso ahula izanda ere. Memoria honetan energiaren transferentzia prozesu guztiak azaltzen ez diren arren, bitarteko akoplamenduak daudela aipatu behar da, baita talka transferentziaren mekanismoak (edo Dexter)^[9] edo loturan zeharrekoak (TBET, *Through-Bond Energy Transfer*)^[10-11] ere.

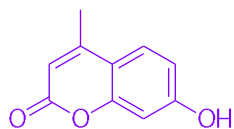
Oro har, BODIPYek $S_0 \rightarrow S_1$ absortzio sendoa aurkezten dute eremu berde-horian, baina eremu ultramore/urdinean dauden trantsiziorik energetikoenen absortzio-probabilitatea askoz ere ahulagoa da. Hortaz, erradiazio ultramore/urdinarekin BODIPYaren kitzikapen eraginkorra lortzeko, BODIPY eta kumarina desberdinen arteko konbinazioa proposatzen da; horrela, multikromoforo horien laserraren sorrera ahalbidetzen da, Nd:YAG laserraren hirugarren harmonikoaren (355 nm-tan) erradiazioa erabilita. Bentzopirano kromoforoak (kumarina izenez ezagunak, 6.2. Irudia) ezaugarri ditu bai eremu ultramore/urdinean absorbatzea eta bai talde aminoak edo hidroxiak eragindako ICT izaera nabaria, batez ere kitzikapenaren ostean (*push-pull* moduko koloratzaileak). Kromoforoen erradiazio ultramorearen ponpaketaren ondorioz,

fotoegonkortasuna baxua da^[12-15] eta horixe da, hain zuzen ere, beraien desabantaila nagusienetarikoa. Dena den, kapitulu honetan proposaturiko sistema multikromoforikoetan, kumarinak ez du hainbesteko fotodegradaziorik jasaten, kitzikapen-energia BODIPYra transferitzen baita.

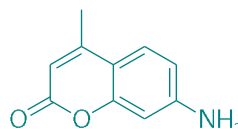


6.1. Irudia. FRET prozesua eragiteko fluoroforo emailearen (D) eta hartzailearen (A) arteko baldintzen eskema^[16]: a) distantzia, b) orientazioa eta c) solapamendu espektrala.

FRET prozesuak eragiteko, kumarinaren eta BODIPYaren arteko solapamendu espektrala egokia denez, talde hartzailearen (BODIPYa) emisioa eremu ikuskorrean lortzen da, talde emailea (kumarina) ultramorean kitzikatzearen ondoren. Laser ikuspuntutik, sistema mota horiek askoz ere erabilgarriagoak dira; izan ere, 1) bai ultramorean, bai ikuskorrean kitzikatu daitezke; 2) BODIPYaren fotoegonkortasuna handiagotu daiteke, ez baita zuzenean ponpatzen, baizik eta kumarinaren kitzikapenaren ondorioz; eta 3) berrabsortzio/berremisio prozesuen probabilitatea murrizten da. Gainera, biofotonika arloan oso interesgarriak dira, zeren lortutako laser emisioaren (520-680 nm) frekuentzia bikoiztearen ondorioz, ultramoreko fotoiak lortzen baitira (250-340 nm). Horien bidez, eta eguzki-argiaren baldintza berdinak erabilita, minbiziaren prozesuetan parte hartzen duten biomolekulen degradazio-mekanismoak ikertu daitezke.



7-hidroxikumarina (C456)



7-aminokumarina (C440)

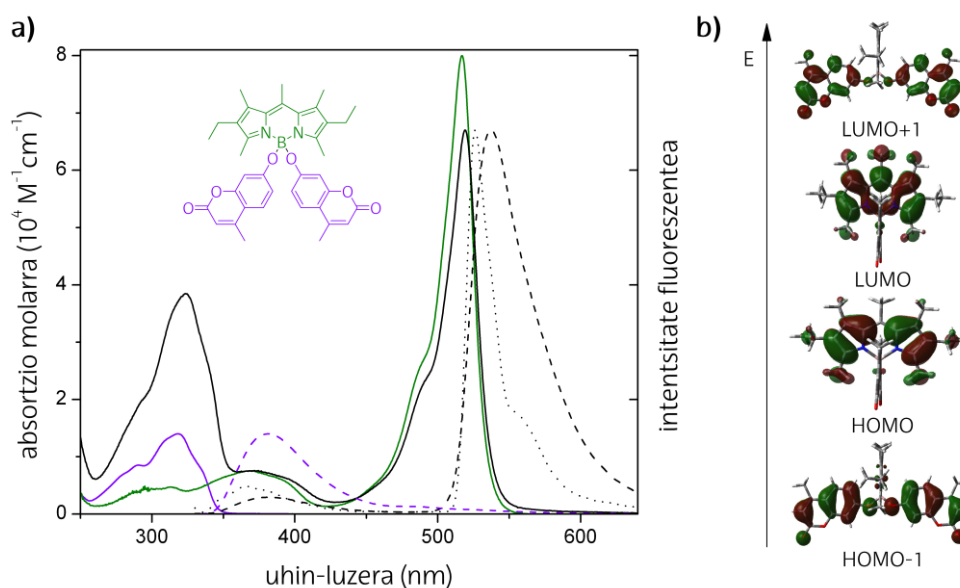
6.2. Irudia. Ikerketa lan honetan erabilitako kumarinen egiturak.

Hortaz, kapitulu honetan BODIPYen propietate fotofisikoak eta EET mekanismoak aztertuko dira. BODIPY horiek posizio desberdinetan funtzionalizatzen dira (boro zubian, 6.1. atala, eta α posizio pirrolikoetan, 6.2. atala), kumarina motak desberdinak direla (amino eta hidroxikumarina, 6.2. Irudia) eta kumarina kopurua desberdina dela (mono- eta di-ordezkapena).

Kapitulu honetan aztertutako koloratzaileak, UCM-ko Prof. M^a Jose Ortizen taldeak sintetizatu ditu. Ondoren, aztertutako BODIPY seriearen emaitza adierazgarrienak aurkezten dira eta memoriaren amaieran, V. Eranskinean, atxikitutako artikuluan (*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015) metodologia sintetiko guztia zehazten da; karakterizazio elektrokimiko, fotofisiko eta laserra ere zehatz-mehatz aztertzen dira baita simulazio mekanokuantikoa interpretatu ere.

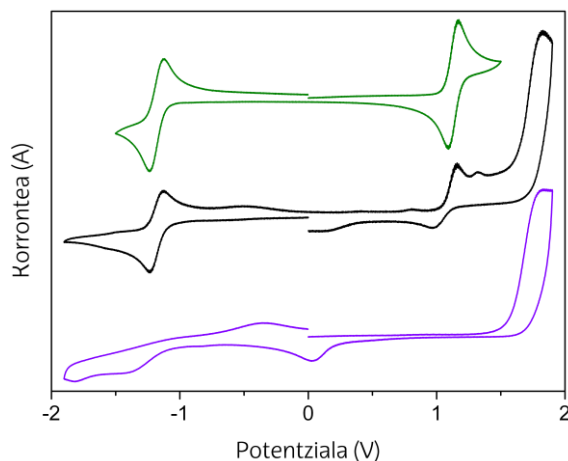
6.1. BODIPY-KUMARINA DIADA

Atal honetan, diadaren fotofisika aztertzen da; diada hori osatzeko, PM567aren fluor atomoak (2. kapituluaz aztertuta, eta hartzaile modura jokatu) 7-hidroxikumarinaren oxigenoaz (C456, emaila modura) ordezkatzen dira. PM567aren absortzio ikuskorraren (510 nm) eta C456aren ultramoreko absortzio bikoitzaren (320 nm, kumarina unitate bi baititu) arteko batuketaren ondorioz, multikromoforoaren absortzio-espektra lortzen da (6.3.a. Irudia).



6.3. Irudia. a) Etanoletan disolbaturiko 7-hidroxikumarina (bioleta), PM567 (berdea) eta bien arteko lotura kobalentearen bidezko deribatuaren (beltza) absortzio- eta fluoreszentzia-espektra (lerro jarriak inguruneke tenperatura adierazten du eta lerro etenak 77K), argi ultramorearen bidez irradiatuz ($\lambda_{kitz} = 325$ nm). b) PM567-kumarina sistemaren orbital molekularren dentsitate elektronikoaren mapak.

Beraz, diada osatzen duten kromoforoak, bi entitate independente modura jokatu dutenez (akoplamendu elektronikoaren limite oso ahula), modu selektiboan kitzikatu daitezke. 2. kapituluaz egiaztatutakoa kontuan izanda, BDParen boro atomoan txertatutako ordezkatzaileek (fluor atomoak ordezkatuz) ez dute parte hartzen π sistemaren deslokalizazioan. Izan ere, absortzio-espektra simulazioa, kumarinari dagokion H-1 \rightarrow L+1 trantsizio energetikoagoaz osatzen da, baita ikuskorreko HOMO \rightarrow LUMO trantsizioaz osatu ere, BODIPYan lokalizatuz (6.3.b. Irudia). Are gehiago, karakterizazio elektrokimikoak zatien arteko elkarrekintza elektronikoaren gabezia berresten du, zeren lotura kobalentearen ondoren lortutako oxidazio/erredukzioaren kurbak berdintsuak baitira, dagozkion zatien kurbekin konparatuta (6.4. Irudia).



6.4. Irudia. PM567-kumarina diadaren (beltzez) boltagrama ziklikoa, baita dagozkion PM567aren (berdez) eta 7-hidroxikumarinaren (bioletaz) zatienak ere.

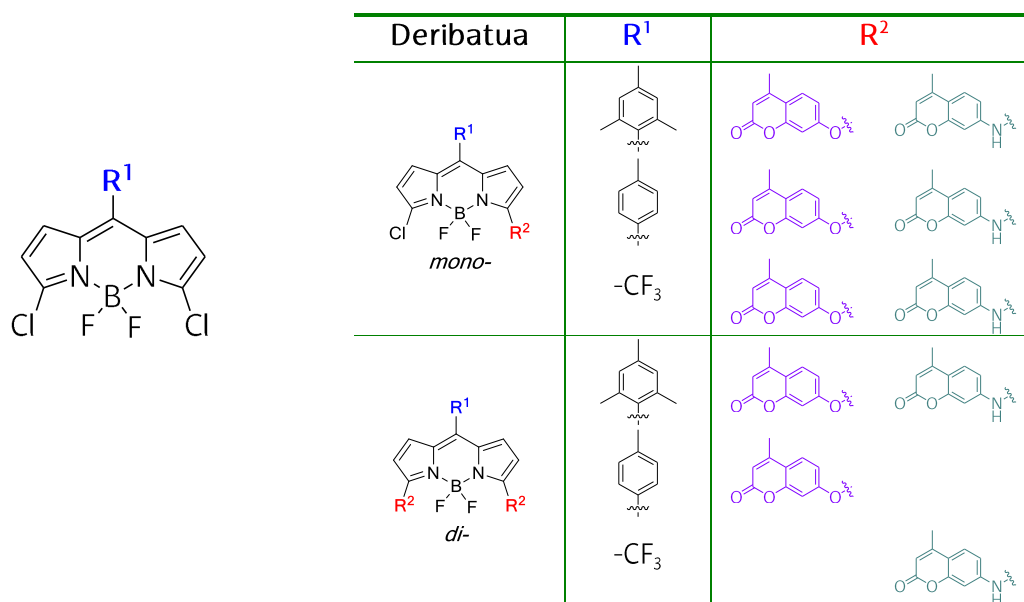
Hori dela eta, zatien arteko banaketa elektronikoaren ondorioz, modu selektiboan kitzikatu daitezke, bai eremu ultramorean ($\lambda_{\text{kitz}} = 325 \text{ nm}$, kumarina), baita ikuskorrean ere ($\lambda_{\text{kitz}} = 490 \text{ nm}$, BODIPY). Kasu bietan BODIPYaren emisio eraginkorra eta nagusia lortzen da (%82 vs PM567aren %84, pirrometenoaren kitzikapenaren ostean) eta kumarinatik BODIPYra gertatzen den energiaren transferentzia prozesua %100koa dela kontsideratu daiteke, kumarina zuzenean kitzikatzearen ondorioz bere hondar-emisioa baino ez baita lortzen (6.3.a. Irudia). Teorikoki auresandakoaren arabera, D-A nukleo kromoforikoen arteko distantzia $\sim 5 \text{ \AA}$ -koa da, EET intramolekular eraginkorra posiblea eginez. EET prozesua FRET mekanismoaren bitartez gertatzen dela egiaztatzeko, ondoko hauek izan behar dira kontuan: 1) elkarrekintza erresonantearen gabezia; 2) kumarinaren emisioaren (emailea) eta PM567aren absortzioaren (hartzailea) arteko solapamendu espektrala (6.3.a. Irudia); eta 3) B-O loturaren malgutasuna, kumarinaren biraketa baimenduz eta bere orientazioa mugatu gabe utziz. Hori guztia experimentalaren bitartez berresteko, fluoreszentiaren neurketak tenperatura baxuetan egin ziren (6.3.a. Irudia), zeren prozesu elektronikoak nabarmen moteltzen baitira (TBET modukoa, energiaren aktibazioa beharrezkoa izanik). Horrela, zera frogatzen da, EET eraginkortasuna oso antzekoa dela, bai 77K-etan, baita inguruneko tenperaturan ere. Hortaz, PM567-C456 diadan FRET mekanismoaren presentzia egiaztatzen da; sistema molekularrak antena gisa jokatzen du, horretarako espektratu bitarte zabalean (ultramore-berdea) argia bilduz eta ondorioz soilik emisio berdea emanez.

Laser karakterizazioari dagokionez, hobekuntza nabaria lortzen da, zeren diadaren laser eraginkortasunaren handiagotzea erregistratzen baita (%45ekoa vs %20 PM567an) eremu

ultramorean ponpatuz gero, %25eko fotoegonkortasunarekin batera, 50000 kitzikapen pultsu ondoren.

6.2. BODIPY-KUMARINA HIBRIDOAK

Egitura-fotofisika erlazioari buruzko informazio gehiago izateko, koloratzaile multikromoforikoak aztertzeari ekin zaio; koloratzaile horiek lortzeko, aminokumarinaren (C440) edo hidroxikumarinaren (C456) unitate bat edo biren heteroatomoak (N edo O, hurrenez hurren) zuzenean lotzen dira, zenbait BODIPYen α posizioan. BODIPY horiek *meso* posizioaren ordezkapenean desberdintzen dira (6.5. Irudia): biraketa murriztutun ariloak (mesitiloa), biraketa askedun eraztunak (*para*-toliloa) edo elektroien talde hartzaileak (trifluorometiloa).

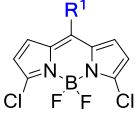




6.5. Irudia. BODIPY-kumarina hibrido mono- eta di-ordezkatuaren egiturak.

Atal honetan aztertutako BODIPY-kumarina hibridoaren ahalmen fluoreszentea, hasierako BODIPYaren 8 posizioan ordezkapen patriaren arabera mugatzen da. Horrela, α posizio klorodun 8-mesitilBODIPYan lortutako %94ko ahalmen fluoreszente azpimarragarria, 8-ariloaren *orto*-metilazioari dagokio, zeren biraketa askea eragozten baitu. 8-tolilBODIPYan, aldiz, eraztunaren biraketa askeak (ikusi 5. kapitulua, 5.1.1. atala), %25eko ahalmen fluoreszentea eragiten du, barne-konbertsioa handiagotzen baita, nahiz eta 3 eta 5 posizioen klorazioak efektu desaktibatzaile hori gutxitzen duen (6.1. Taula). 8-trifluorometiloak BODIPY kromoforoan duen presentziak, banda espektralaren desplazamendu batokromikoa eragiten du

(~30-35 nm, 6.2. Taula), ordezkatailearen efektu hartzaileak eragindako LUMO orbitala egonkortzearen ondorio lez. Ahalmen fluoreszentea altua mantentzen da (%82), ordezkatailearen izaera elektronikoa kontuan hartu arren eta *meso* posizioan kromoforoari lotuta egon arren, posizio sentsibleena izanik ordezkatailearen efektuari dagokionez (ikusi 2. kapituluuan 8-zianodun PM650ren kasua).

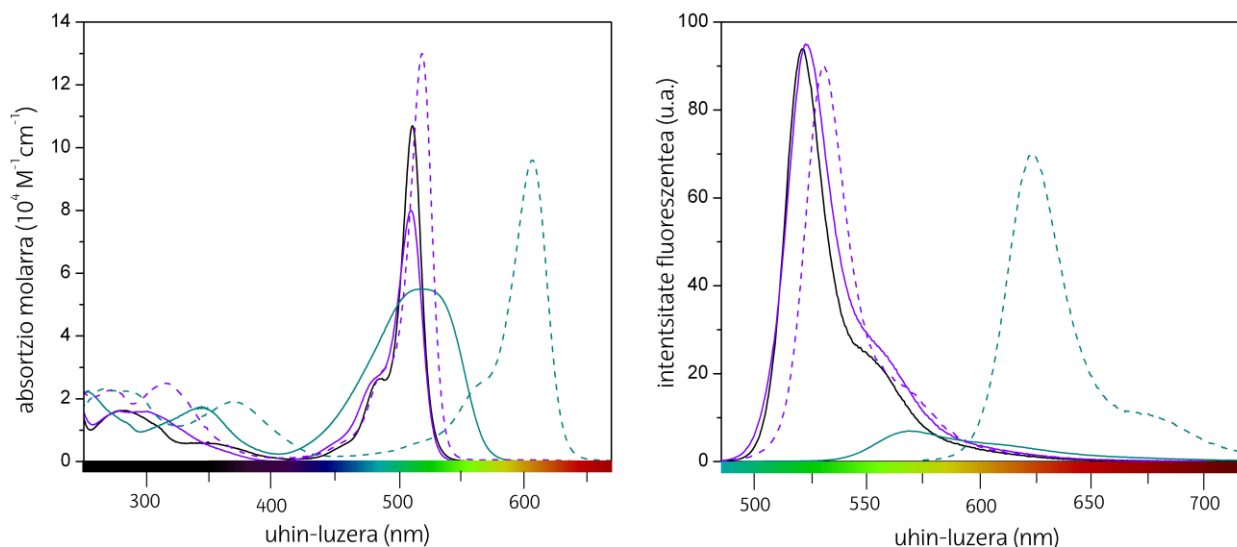
6.1. Taula. Etil azetatotan dauden erreferentziako BODIPYen propietate fotofisikoak.

Deribatua	R ¹	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} (10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm ⁻¹)	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹)
		511.5	10.7	521.5	375	0.94	5.90	1.6	0.10
		509.5	10.3	522.0	470	0.25	1.93	1.3	3.9
	-CF ₃	545.0	6.8	552.0	230	0.82	6.77	1.2	0.26

Jarraian, 8-mesitilBODIPYaren deribatu hibridoen emaitzak aztertzen dira gehien bat, zeren funtzionalizazio guztiak dituen deribatuak baita. Deribatu hori erreferentzia gisa hartuta, gainerako 8-tolilBODIPY eta 8-CF₃BODIPY deribatuak aztertzen dira. Memoriaren amaieran, V. Eranskinean, atxikitutako *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015 artikuluan deribatu horien analisi fotofisikoaren, elektrokimikoaren edo simulazio mekanokuantikoaren xehetasunak azaltzen dira.

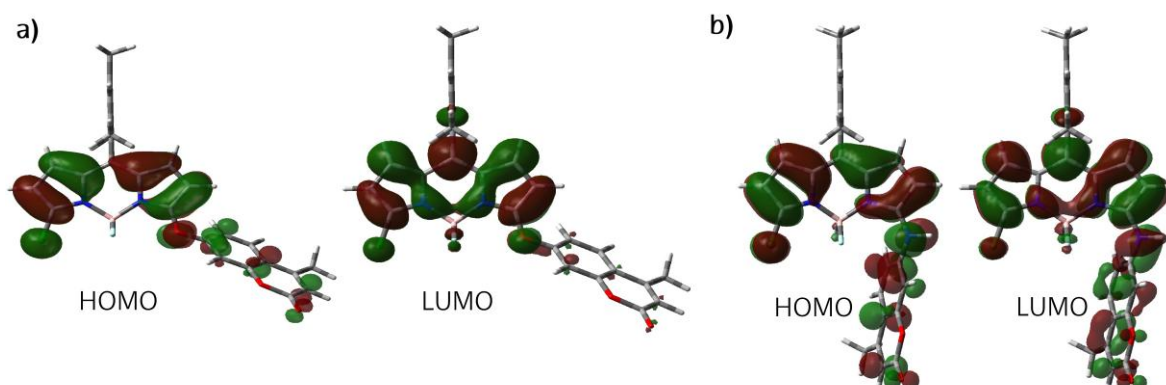
6.2.1. Hibrido mono-ordezkatuak

Orokorrean, kumarinaren N edo O eta hasierako BODIPYaren α posizio kromoforikoa lotuz gero lortutako hibridoaren (6.5. Irudia) absortzio-espektraok, honako bandetaz osatzen dira (6.6. Irudia): 1) eremu ikuskorrean nagusitzen den banda, BODIPYaren $S_0 \rightarrow S_1$ trantsiziora egokituz; eta 2) eremu ultramorean agertzen diren hainbat banda, BODIPYaren $S_0 \rightarrow S_i$ trantsiziorik energetikoenen eta dagozkion kumarina zatien trantsizioen arteko solapamendu espektralera egokituz.



6.6. Irudia. 8-mesitiilBDP deribatu adierazgarrienaren (beltzez) absortzio- eta fluoreszentsia-espektoak, eta dagozkion BODIPY-kumarina hibridoak (BODIPYaren argi ikuskorraren bidezko kitzikapenaren ondoren). Lerro etenek deribatu diordezkatuak adierazten dituzte; koloreek, aldiz, 6.2. Irudiko kumarina desberdinen ordezkapenak (bioleta 7-hidroxikumarina eta urdin-berdea 7-aminokumarina).

Dena den, aminokumarinaren izaera emaile adierazgarriak, deribatu mono-ordezkatu guztietan absortzio-banden zabalketa eta murrizketa eragiten du ($\epsilon_{\max} < 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 6.6. Irudia eta 6.2. Taula). Aldaketa espektral horiek, kumarinaren eta BODIPYaren arteko elkarrekintza erresonantea adierazten dute; elkarrekintza elektroniko hori askoz ere adierazgarriagoa da aminokumarinan (6.7.b. Irudia), hidroxikumarinan baino (6.7.a. Irudia), Naren izaera emailea handiagoa baita (O baino elektronegatibitate gutxiagoko heteroatomoa). Entitate bien arteko akoplamendu elektroniko sendoak π sistemaren berrantolaketa eragiten du, horrela deslokalizazioa handiagotuz eta kromoforo bakoitzaren kitzikapen selektiboa ekidituz. Beraz, aurreko atalean kumarina boroan lotzerakoan azaldutako FRET mekanismoa ez da eraginkorra izango, heteroatomoa indazenoan zuzenean lotzen bada.



6.7. Irudia. 8-mesitilBDP deribatuari dagozkion BODIPY-kumarina hibridoen orbital molekularren dentsitate elektronikoen mapak, a) 7-hidroxikumarinarekin edo b) 7-aminokumarinarekin mono-ordezkatuta.

Ondorioz, hidroxikumarinen mono-ordezkapenak, erreferentziako 8-mesitil BODIPYarekin konparatuz gero, banda fluoreszenteen posizio antzekoak eragiten ditu (kitzikapena ultramorean zein ikuskorrean izanda ere), baita eraginkortasuna ere (<95%, 6.2. Taula). Dagozkion 8-tolilBODIPYaren eta 8-CF₃BODIPYaren deribatu mono-ordezkatuetan, aldiz, ahalmen fluoreszentearen murrizketa erregistratzen da, %36 eta %50ekoa, hurrenez hurren (6.1. Taula vs 6.2.). Ezin da ahaztu, kontrako α posizioan kloro atomoa dagoela (hartzaile ona dena), eta ondorioz, ICT prozesuen aktibazioa eragin ditzakeela.

6.2. Taula. Etil azetatotan dauden BODIPY-kumarina hibrido mono-ordezkatuen propietate fotofisikoak.

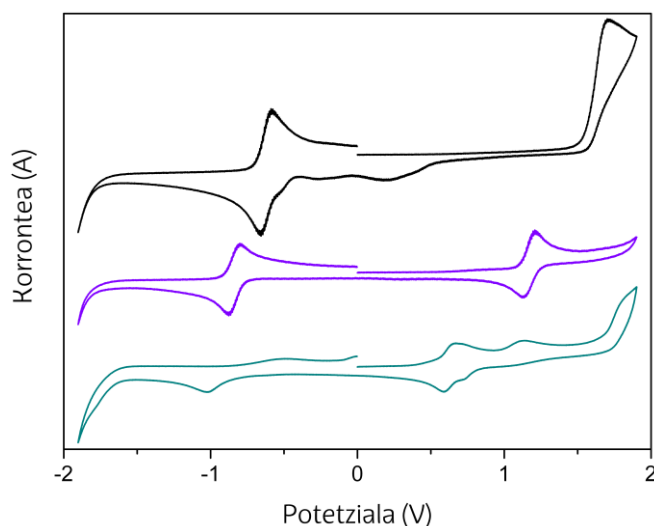
	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} (10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm ⁻¹)	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹)
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> R¹ R² </div>								
	510.5	8.0	522.5	450	0.95	4.48	2.1	0.11
	519.5	5.5	569.0	1675	0.07	0.28*	2.5	33.2
	510.0	4.6	525.0	560	0.16	0.84	1.9	10.0
	524.0	4.5	577.0	1750	0.04	0.28	1.4	34.3
	537.0	6.4	555.0	605	0.41	2.81	1.5	2.1
	520.5	3.7	-	-	-	-	-	-

*Desaktibazio biesponentziala, erdibizitza-denbora nagusia adierazten da.

Hala ere, 8-mesitilBODIPYaren aminokumarinen (izaera emailedun handiagoa) mono-ordezkapenak, fluoreszentiaren desplazamendu batokromikoa eragiten du (~50 nm, absortzioan erregistratutakoa baino handiagoa, 6.6. Irudia), Stokes desplazamendua handiagotuz (~1700 cm^{-1} , 6.2. Taula) eta ahalmen fluoreszentearen murrizketa nabaria eraginez (<7%, 6.2. Taula). Emaiza horrek, ICT prozesuen sorkuntza egiaztatzen du, ordezkapen asimetrikoaren ondorioa izanik (5. kapituluaren 5.1.1. atalean-, 8-tolilBODIPYaren aminatzearen ondorioz, antzeko emaitzak lortu ziren). Horrela, 8-CF₃BODIPYaren serieko aminokumarina mono-ordezkatuaren deribatuak fluoreszentiaren seinale ia nulua eragiten du, horren ondorioa izanik, batetik, meso posizioan CF₃ hartzaile osagarriaren presentziak eragindako karga-banaketa handia eta, bestetik, 5 posizioko kloroa.

6.2.2. Hibrido di-ordezkatuak

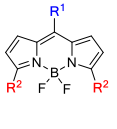
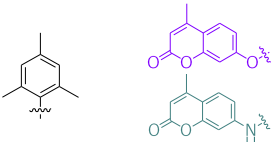
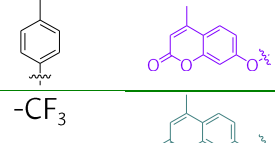
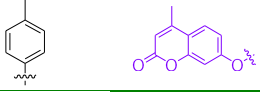
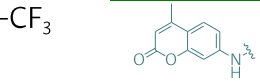
Di-ordezkapenak desplazamendu espektral batokromikoa eragiten ditu, aminokumarinadun deribatuetan bereziki garrantzitsuak izanik (100 nm arte, 6.6. Irudia eta 6.3. Taula), π sistema deslokalizatuaren handipena dela eta. Izan ere, karakterizazio elektrokimikoak zera adierazten du, aminokumarinaren eta BODIPYaren arteko elkarrekintza elektroniko sendoak oxidazio potentzialaren murrizketa eragiten duela (erreferentziako 8-mesitilBDPan 1.70 V izatetik, 0.63 V izatera, 6.8. Irudia) eta horren ondorioz, jauzi energetikoa murrizten dela (erredukzio eta oxidazio pikuen arteko hurbiltasuna handiagoa da).



6.8. Irudia. 8-mesitilBODIPYaren (beltza) boltagrama ziklikoa, eta berari dagozkion hidroxikumarina (bioleta) edo aminokumarina (urdin-berdea) ordezkapeneko deribatu diordezkatuenak.

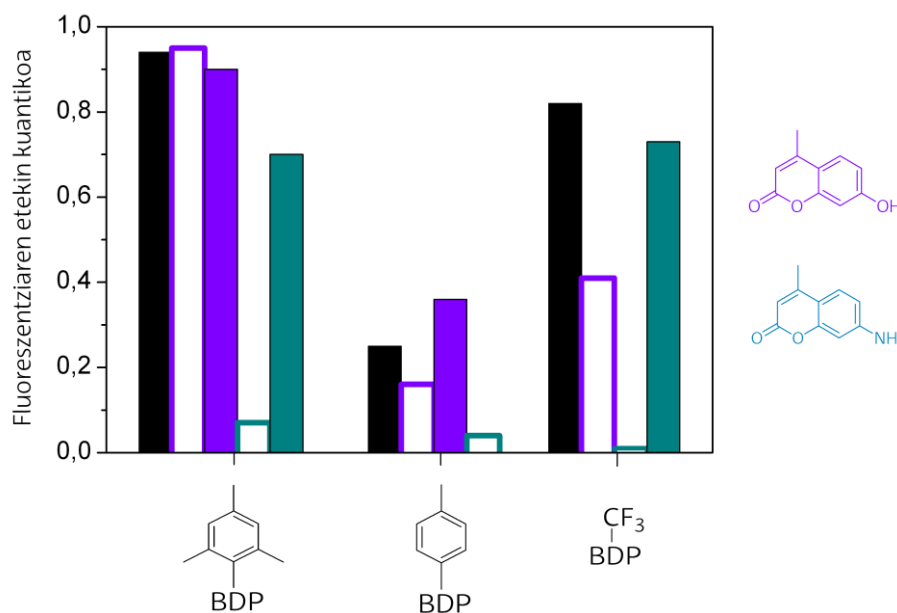
8-mesitilBODIPYan hidroxikumarina unitate bi lotzean, ez da aldaketa nabaririk sortzen (desplazamendu espektral txikia eta absortzio-probabilitatearen handiagotzea, 6.6. Irudia) eta koloratzailearen ahalmen fluoreszentea altua mantentzen da (%90 ingurukoa, 6.3. Taula). 8-mesitilBODIPYaren aminokumarina di-ordezkatuaren deribatua, mono-ordezkatuarekin konparatuz gero (6.2.1. atala), joera ez da berdina izango (6.9. Irudia); izan ere, deribatu mono-ordezkatuak ezaugarri bi ditu: zabalketa espektrala handia izatea (6.6. Irudia) eta ahalmen fluoreszentearen murrizketa nabaria izatea (6.2. Taula). Hau da, aminokumarina unitate biren presentzia izan arren eta, ondorioz, ordezkatzaileen izaera emailea handiagoa izan arren, zera lortzen da: alde batetik, ordezkapen simetrikoak ahalmen fluoreszentea hobetzea, zeren kloro guztiak baztertzen baitira (elektroi hartzaile-dun zatia) eta hortaz, ICT egoera murrizten da; eta beste alde batetik, BODIPY espektroen bibrazio-progresio tipikoa berreskuratzen da. Beraz, emisio gorridun (623 nm) koloratzaile-laser egokia lortzen da, ahalmen fluoreszenteak %70 baino altuagoak izanik (6.6. Irudia eta 6.3. Taula).

6.3. Taula. Etil azetatotan dauden BODIPY-kumarina hibrido diordezkatuen propietate fotofisikoak.

 R^1 R^2	λ_{ab} (nm)	ϵ_{max} ($10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	λ_{fl} (nm)	$\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	ϕ	τ (ns)	k_{fl} (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
	519.5	13.0	530.0	380	0.90	3.78	2.4	0.26
	607.0	9.6	623.5	435	0.70	3.83	1.8	0.78
	517.5	4.2	532.0	525	0.36	1.56	2.3	4.1
	642.5	5.3	665.0	525	0.73	2.50	2.9	1.1

Beraz, hidroxi- edo aminokumarinaren txertaketa alde batera utzita, erreferentziako 8-tolil- eta 8- CF_3 -BODIPYen di-ordezkapenak ahalmen fluoreszentea handiagotzen du, deribatu mono-ordezkatuarekin konparatuta (6.9. Irudian bete gabeko zutabeak) eta aipatutako ICT prozesuen probabilitate baxuagoaren emaitza bezala. Aipatutako handiagotzea bereziki nabarmena da, dagokion CF_3 taldedun deribatuan (*meso* posizioan dagoela), non aminokumarinaren di-ordezkapenak %70ko ahalmen fluoreszentea duen (6.3. Taula); mono-ordezkapenean, aldiz, emisio nulua duen deribatua lortzen da (6.9. Irudia). Hori horrela,

azkenengo koloratzaile horrek 3. kapituluaz aztertutako deribatuak osatzen ditu, propietate fluoreszente bikainak emanez, zeren 642 nm-tan absorbatzen baitu eta 665 nm-tan emititu, hau da, lehio biologikoaren barruan.



6.9. Irudia. Etil azetatotan dauden erreferentziako koloratzaileen (zutabe beltzak) etekin kuantiko fluoreszenteak, baita BODIPY-kumarina hibridoak ere, mono-ordezkapena (bete gabeko zutabeak) eta di-ordezkapena (zutabe beteak) α posizioan izanik. Dagokion kumarinen egiturak ere eranstean dira.

Beste aldetik, BODIPY-kumarina hibrido horien eremu energetikoenaren absortzio-probabilitatearen handiagotzeak, ultramoreko ponpaketa ahalbidetzeaz gain, laser emisio eraginkorra sortzen du ikuskorrean, 550 nm-tik 680 nm-ra kromoforoaren ordezkapen patriaren arabera. Izan ere, 8-mesitilBODIPYaren laser eraginkortasuna (%22) handiagotu egiten da, hidroxikumarinaren unitate bat edo bi lotzerakoan, %46 eta %51koa izanik, hurrenez hurren. Zeharkako kitzikapenaren ondorioz, laser fotoegonkortasuna hobetzen da. Horrela, %40ko (mono-) eta %55ko (di-ordezkapena) fotoegonkortasunak lortzen dira, koloratzaile horiek ultramorean 50000 pultsuz kitzikatuz gero.

Kumarinak, eremu ultramorean ponpatu ondoren, fotoegonkortasun baxuagatik nabarmentzen diren arren, kapitulu honetan argi eta garbi zera adierazten da, azpimarratu beharrekoa gainera, kumarina loturak badituela abantailarik BODIPYaren propietate fotofisikoetan eta laserretan. Alde batetik, entitate bien arteko lotura boro-atomoaren bidez

elkartzerakoan eta ultramorean zeharka kitzikatuz gero, kumarinatik gertatutako FRET prozesuari dagokion BODIPYaren emisioa posiblea da. Bestetik, BDParen α posizioan zehar deslokalizazioa handiagotuz gero, eta kumarinaren izaera emailea zein BODIPYaren izaera hartzailea kontuan izanda, koloratzailearen emisioa eta ahalmen fluoreszentea modulatu daiteke. Horrela, posizio simetrikoetan egindako aminokumarinen di-ordezkapenak, gorriranzko desplazamendu nabaria eragiten du eta, gainera, ICT prozesuak ekiditu eta emisio distiratsua bermatu. Hori horrela, eta BODIPY-kumarina sistema multikromoforikoen zein hibridoen diseinuak erabilia, kumarinen fotodegradazio adierazgarria konpondu daiteke.

Kapitulu honek, memoriaren amaierako V. Eranskinean atxikitutako *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015 izeneko argitalpena erakarri du. Bertan, aztertutako BODIPY-kumarina sistemen karakterizazio fotofisikoa, mekanokuantikoa, elektrokimikoa eta laserra zehatz-mehatz aztertzen dira.

Bibliografia

- [1] Albinsson, B.; Martensson, J.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, *9*, 138.
- [2] Fan, J.; Hu, M.; Zhan, P.; Peng, X.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 29.
- [3] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-vch, Weinheim, **2013**.
- [4] Ziessel, R.; Ulrich, G.; Olivier, J. H.; Bura, T.; Sutter, A.; *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7978.
- [5] Yilmaz, M. D.; Bozdemir, O. A.; Akkaya, E. U.; *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2871.
- [6] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer/Plenum, New York, 2nd edn, **1999**.
- [7] Collado, D.; Remón, P.; Vida, Y.; Najera, F.; Sen, P.; Pischel, U.; Perez-Inestrosa, E.; *Chem. Asian J.*, **2014**, *9*, 797.
- [8] Bai, D.; Benniston, A. C.; Hagon, J.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 4447.
- [9] Dexter, D. L.; *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
- [10] Bandichhor, R.; Petrescu, A. D.; Vespa, A.; Kier, A. B.; Schroeder, F.; Burgess, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10688.
- [11] Han, J.; Jose, J.; Mei, E.; Burgess, K.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1684.
- [12] Wagner, B. D.; *Molecules*, **2009**, *14*, 210.
- [13] Schäfer, F. P.; *Dye Lasers*, Springer-Verlag, New York, 3rd ed, **1990**.
- [14] Duarte, F. J.; Hillman, L. W.; *Dye Laser Principles*, Academic, New York, **1990**.
- [15] López Arbeloa, F.; López Arbeloa, I.; López Arbeloa, T.; *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, ed. H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, **2001**, vol. 7.
- [16] Broussard, J. A.; Rappaz, B.; Weeb, D. J.; Brown, C. M.; *Nature protocols*, **2013**, *8*, 265.

ONDORIO OROKORRAK

Memoria honetan zehaztutako emaitza esperimentalak eta teorikoak aztertuz, zera adierazten da, BDP kromoforoan oinarritutako koloratzaileen familia oso aldakorra dela. Beraz, lortu nahi den fluoroforoa garatzea bideragarria izango da, hau da, funtzionalizazio selektiboa ahalbidetzeko diren estrategia sintetikoak diseinatu daitezke, koloratzailearen aplikazioa arlo zientifiko desberdinetan erabili ahal izateko, prozesu fotofisiko egokia induzituz. Egindako ikerkuntza-lanaren ondorioz, ondoko ezagutza lortu da: egitura molekularren patroiak koloratzailearen propietate fotofisikoak modulatzeko dituela. Beraz, espero den fluoroforoaren aplikazioa kontuan hartuz, egituraren aldaketa egokienak proposatu ditzakegu. Jarraian, kapitulu bakoitzaren aspektu aipagarrienak adieraziko dira, BODIPYak laser sintonizagarrien ingurune-aktibo modura aplikatu ahal izateko edo fluoreszentiaren zunda molekular modura.

- Orokorrean, BODIPYak ahalmen fluoreszente eta laser altuak aurkezten dituen arren, koloratzailearen ezaugarriak hobetu daitezke, talde hartzaileak boroaren fluor atomoak ordezkatzuz. Horrela, ingurune aktibo hobek lortzen dira eremu ikuskor berde-horian, baita laser prestazio optimizatuak lortu ere.
- BODIPYen akzio-tartea ikuskorraren eremu gorrira zabaldu daiteke, BDPan π sistema deslokalizatua hedatuz. Hori, BDP nukleoan eraztun aromatikoak fusionatuta lortzen da edo elektroien talde emaileak/hartzaileak dituzten talde aromatikoak BDParen inguruan funtzionalizatuta. Eremu horretan existitzen diren koloratzaile komertzialekin (oxazinak edo zianinak) konparatuz gero, zera azpimarratu behar da, lortutako koloratzaile-laserrak distiratsuagoak eta egonkorragoak direla, horiek guztiak, oso interesgarriak izanik biofotonikaren ikuspuntutik.

- Bestetik, *meso* posizioan dauden heteroatomoen presentziak (N eta O), urdineranzko desplazamendu espektral nabaria eragiten du; heteroatomoaren elektronegatibitateari dagokionez, eta aminaren edo alkoxiaren ordezkapen patroari dagokionez ere berdin, desplazamendu hori modulatu daiteke. Ondorioz, espektriko ikuskerako eremu energetikoenean emititzen duten koloratzaile-laser optimoak lortzen dira eta beraien joera aztertuz gero, laser komertzialei (kumarinak) lekua kendu diezaiekete, bereziki fotoegonkortasunari dagokionez. Laburbilduz, BODIPYen propietate fotofisiko eta laser bikainak, bai eremu urdinera bai gorriara hedatzen dira, hau da, koloratzaile familia bakarrarekin eremu ikuskerako guztia betetzen da.
- Ahalmen fluoreszentea hobetzeaz gain, desplazamendu batokromiko nabariagoak lortzeko, ondokoa azpimarratu behar da: alde batetik, egituraren zurruntasuna (bereziki *meso* posizioan), eta bestetik, α posizio pirrolikoen ordezkapen simetrikoa.
- Disolbatzailearen polaritatearekiko sentsibleak diren karga-transferentziako prozesuak indutitzeak, polaritate zunden sorkuntza sustatzen du, koloratzailearen fluoreszentzia-ahalmenaren monitorizazioaren bidez, edo igorritako argiaren kolorea aldatzearen bidez, eta ordezkatzailen izaera elektronikoa zein den kontuan hartuta bai eta kromoforoaren funtzionalizazio posizioa zein den. Karga-transferentziako prozesuen aktibazioari dagokionez, *meso* posizioa sentsibleena da, elektroien talde emaitzen zein hartzaileen presentzian.
- Koloratzaile-laser multikromoforiko berriak (BODIPYen eta kumarinen konbinazioan oinarrituak) diseinatuz gero, posiblea da tarte espektral zabalean argiaren erradiazioa absorbatzea. Era berean, energia-transferentziako prozesuen presentzia dela eta, eremu berdetik gorriarainoko emisio egonkorra lortzen da, ponpaketaren uhin-luzera edozein izanda ere.

Memoria honetan aurkeztutako emaitzek sortutako interes eta kalitate argia frogatzeko, doktorego tesi honen ondorioz argitaratu diren 11 artikulak (Q1) aipatu behar dira. Argitalpen horiek, nazioarteko aldizkari zientifiko desberdinetan argitaratu dira, arloak ondokoak izanik: kimika organikoa, kimika fisikoa, disziplina anitzeko kimika eta materialak. Izan ere, memoria zehar azaldutako zenbait BODIPYek enpresa batzuen (Sirah eta Lasing) interesa piztu dute. Are gehiago, tesi honen lanaren fruitu, beste lan batzuk ere argitaratzea espero da, "Etorkizuneko ikuspegiak" izeneko atalean zehazten den moduan.

ETORKIZUNeko IKUSPEGIAK

Doktoretza-tesi honetan BODIPYen aldakortasuna frogatu da; beraz, disenu molekular egokiaren ondoren, behar den aplikaziora moldatzen diren koloratzaileak lortzea posiblea da. Memoria honetan azaldutakoak, ondokoetarako erabili litezke: alde batetik, laser modulagarri, eraginkor eta egonkorreko ingurune-aktibo modura, eta bestetik, helburu biokimikoetan, sentzore edo zunda fluoreszente modura. Gainera, jarraitutako aplikazioan BODIPYen portaera ulertzeko eta prestazioak hobetzeko zera justifikatu da, propietate fotofisikoen ezagutza funtsezkoa dela, baita BODIPYaren egitura basikoaren ordezkapen patroien menpekotasuna ere. Ondorioz, koloratzaile horien potentziala izugarria da eta oraindik erronkak geratzen dira, koloratzaile berrien aplikazioak arlo zientifiko eta teknologiko berrietan erabiltzeko.

Izan ere, doktoretza-tesian zehar beste BODIPYen egitura batzuk aztertu dira; lortutako emaitzak artikuluetan islatzen ari dira eta denbora gutxi barru argitaratzea espero da. Sistema berri horien analisia ez da memoria honetan sartu, hau argitalpen zientifikoaren laburpen moduan egituratu delako. Jarraian, aipaturiko sistema molekularrak zehazten dira labur-labur, baita planteatutako helburuak ere:

- Hainbat BODIPYen posizio espezifikoeetan formilo eta enamina taldeak txertatzeko, Vilsmeier-Hack erreakzioa erabili da, horien laser aplikazioa ahalbidetuz, bai eta anioien sentsoare posibleetarako ere. Deribatu berri horiek, postfuntzionalizazioetarako sekulako aitzindariak dira, horrela koloratzaile berriak lortuz.
- Duela gutxi, egoera solidoko koloratzaile fluoreszenteen garapenean interes handia piztu izan da. Horregatik, eta 2. kapituluan aztertutako O-BODIPYak kontuan hartuz, zurruntasun altuko koloratzaileak diseinatu dira; horretarako, egitura berean tamaina handiko taldeak txertatu dira (boroa espiranikoa izateko mesitiloak, *tert*-butiloak eta diaziloak erabiliz). Eragozpen esterikoak, eraginkortasun fluoreszentea desaktibatzen duen π - π apilamendua eragozten du. Uretan egindako BODIPY hidrofobo horien ikerketak, zera egiaztatzen du, J motako agregatu fluoreszenteak indutzen direla (*head-to-tail* orientaziodunak). Izan ere, koloratzaile horiek laser-emisio duala lortzeko aukera eman dute.
- 6. kapitulua sakontzeko, BODIPYetan oinarritutako egitura multikromoforikoak (bisBDPak) aztertu dira. Beraz, espaziadorearen eragina determinatu da (polifeniloa, fluorenoa, ferrozenoa edo tiofenoa), bai eta BODIPY unitate bakoitzaren alkilazio mailak kontrolatzen duen egituraren zurruntasunaren eragina. Eraginkortasun fluoreszentearen eta egituraren malgutasunaren arteko menpekotasunak, zera ahalbidetzen du, fluoroforo horiek biskositatearen sentsoare modura erabiltzea.
- Aurreko puntuarekin erlazionatuz, eta BODIPYen absortzioa eta emisioa gorrira (3. kapitulua) edo urdinera (4. kapitulua) desplazatu daitezkeela kontuan hartuz, ondokoa diseinatu da: eremu espektral desberdinetan absorbatzen duten BODIPY egituren konbinazio kobalentea. Horri esker, tarte espektral zabalean (urdinetik horira) argia bildu daiteke eta energia intramolekularraren segidako prozesuen ondorioz, argi gorriaren emisioa baino ez da lortzen. Are gehiago, fragmentuen disposizio ortogonalak triplete egoeratik gertatzen den oxigeno singletearen formazioa ahalbidetzen du, seinale fluoreszentea guztiz galdu barik (konposatuak laser seinalea ematen du). Hau da, antena molekular hori biomedikuntzarako (teragnosia) oso interesgarria da: alde batetik, bioirudirako zunda fluoreszente modura erabili liteke (diagnosia), eta bestetik, tumorezelulak suntsitzeko fotosentsibilizadore modura (terapia fotodinamikoa).

Azkenik, eta zunda fluoreszenteen aplikazioa kontuan hartuz, zera aipatu behar da, BODIPYak aukera ezin hobeak direla. Izan ere, emisioa ikuskorraren eremu gorrira desplazatu daiteke (3. eta 6. kapituluetan azaldutako NIR-BODIPY koloratzaileekin frogatu den lez), ehunak zeharkatzeko argi gorriaren bidezko kitzikapena ahalbidetuz. Beraz, kitzikapen selektiboa eta eraginkorra posiblea da, bioirudien detekzioaren sentzibilitatea handiagotuz, zeren biomolekulen autofluoreszentzia eragozten baita. Gainera, BODIPYen aldakortasun sintetikoak, egituren postfuntzionalizazioa ahalbidetzen du, intereseko biomolekularekin lotura selektiboa lortuz.

Aipaturiko lanak ez ezik (argitalpenen zain daudenak), sintesian eta laser karakterizazioan espezializatuak diren ikerketa taldeekin mantentzen dugun kolaborazioaren ondorioz, BODIPYen egitura berriak diseinatzen eta aztertzen gabiltza.

ERANSKINAK / ANEXOS

I Eranskina (2. Kapitulua) / Anexo I (Capítulo 2)

1. Artikulua / Artículo 1: *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 2646
2. Artikulua / Artículo 2: *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 4205

II Eranskina (3. Kapitula) / Anexo II (Capítulo 3)

3. Artikulua / Artículo 3: *Chem. Eur. J.*, 2015

III Eranskina (4. Kapitulua) / Anexo III (Capítulo 4)

4. Artikulua / Artículo 4: *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 5434
5. Artikulua / Artículo 5: *Chem. Asian J.*, 2013, 8, 2691
6. Artikulua / Artículo 6: *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 5867
7. Artikulua / Artículo 7: *ChemPhysChem*, 2013, 14, 4134

IV Eranskina (5. Kapitulua) / Anexo IV (Capítulo 5)

8. Artikulua / Artículo 8: *RSC Adv.*, 2013, 3, 1547
9. Artikulua / Artículo 9: *Org. Lett.*, 2014, 16, 4364
10. Artikulua / Artículo 10: *RSC Adv.*, 2011, 1, 677

V Eranskina (6. Kapitulua) / Anexo V (Capítulo 6)

11. Artikulua / Artículo 11: *PhysChemChemPhys*, 2015, 17, 8239

