

Barcelona, 28 October 2020

Smart fluorescent molecular switches based on boron-based compounds

- Scientists have developed extremely stable molecular switches of high luminosity that self-assemble into 1D nanostructures and form gel-like materials
- These molecular switches can be used in biomedicine as fluorescent probes for imaging or sensing, in fluorescent displays, or in memories and information processing devices

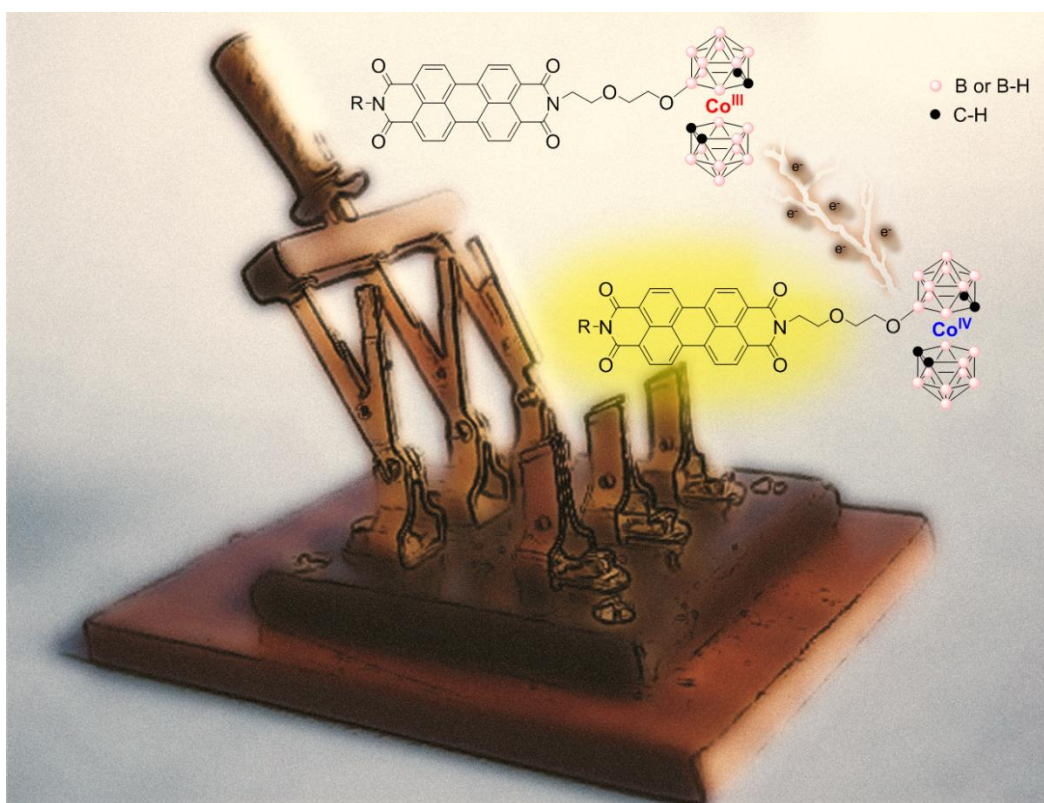


Figure: Novel redox-responsive fluorescence switches have been developed based on cobaltabisdicarbollide (COSAN)-perylene diimide conjugates, which are exploited for the preparation of gels with enhanced emissive properties.

A molecular switch is a molecule that can be reversibly shifted between two or more stable states in response to external stimuli, such as a change on pH, light or electric current. These molecules are of interest in the field of nanotechnology for application in molecular computers or responsive drug delivery systems. If in one of the two states (on/off) the molecule is fluorescent, the compounds are then called fluorescent molecular switches, and their applications are even more interesting in the field of life sciences, especially if they can operate in small spaces. For example, they can be used for biosensing and as imaging probes inside cells.

Scientists from the Institute of Materials Science of Barcelona (ICMAB, CSIC) and the Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) have developed a set of extremely stable fluorescent molecular switches that can be controlled electrochemically by applying a potential. This is possible due to the presence of a very particular redox active anion – a negatively charged molecule, which oxidizes and reduces very fast. In this case, the anion is the so-called COSAN anion (its full name is cobaltabisdicarbollide, and chemical formula $[3,3'-\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$), a boron cluster-based complex with a Co(III) center, which has the unusual property to self-assemble into vesicles and micelles.

These systems are the first examples of smart redox-controlled fluorescent molecular switches obtained from boron cluster-based compounds. Due to the presence of the COSAN, they are extremely stable, soluble in a large number of organic solvents, and show a large reversible fluorescence modulation. Additionally, these molecules can form gels with 1D nanostructures by self-assembly, which can preserve in some cases the luminescent behavior.

This research work is the result of a collaboration between Dr. Rosario Núñez from the Inorganic Materials and Catalysis Laboratory (LMI) from ICMAB-CSIC and Dr. Jordi Hernando from the Group of Electrochemistry, Photochemistry and Organic Reactivity (GEFRO) at the Department of Chemistry of the UAB. The experience of the LMI group at the ICMAB in the chemistry, electrochemistry and photoluminescence of boron clusters-based materials, and the experience of the GEFRO group at the UAB in the study of luminescent and electrochemical properties of fluorescent dyes such as perylene derivatives, came together in a very positive synergy that has allowed coupling the particularities of both research areas to produce these new smart molecules with outstanding electro-optical behavior.

“Owing to the presence of the COSAN, the properties of these compounds unambiguously demonstrate their capacity to behave as redox-induced fluorescent switches, which could be of use for the design of molecular memories and information processing devices, biosensing and imaging probes, or electrofluorochromic displays” says Rosario Núñez, researcher at the ICMAB.

“Moreover, these systems surpass the performance of previous systems based on conjugates of peryleneimides with other metal-based redox units such as ferrocene; on one hand, they display larger reversible fluorescence modulation with minimal degradation, while their solubility in polar media is dramatically enhanced, an essential requirement for future applications in biological systems” explains Jordi Hernando, researcher at the UAB.

The study is published in *Chemistry. A European Journal* and featured in its journal cover.

Reversibly switchable fluorescent molecular systems based on metallacarborane-peryleneimide conjugates

Laura Parejo, Mahdi Chaari, Sara Santiago, Gonzalo Guirado, Francesc Teixidor, Rosario Núñez, Jordi Hernando
Chemistry A European Journal, 2020

DOI: [10.1002/chem.202002419](https://doi.org/10.1002/chem.202002419)

Cover: DOI: [10.1002/chem.202003598](https://doi.org/10.1002/chem.202003598)

Barcelona, 28 de octubre de 2020

Interruptores moleculares fluorescentes inteligentes basados en compuestos a base de boro

- Científicos han desarrollado interruptores moleculares extremadamente estables de alta luminosidad que se auto-ensamblan en nanoestructuras 1D y forman materiales tipo gel
- Estos interruptores moleculares pueden ser usados en biomedicina como sondas fluorescentes para imagen o en sensores, en pantallas fluorescentes, o en memorias y dispositivos de procesamiento de información

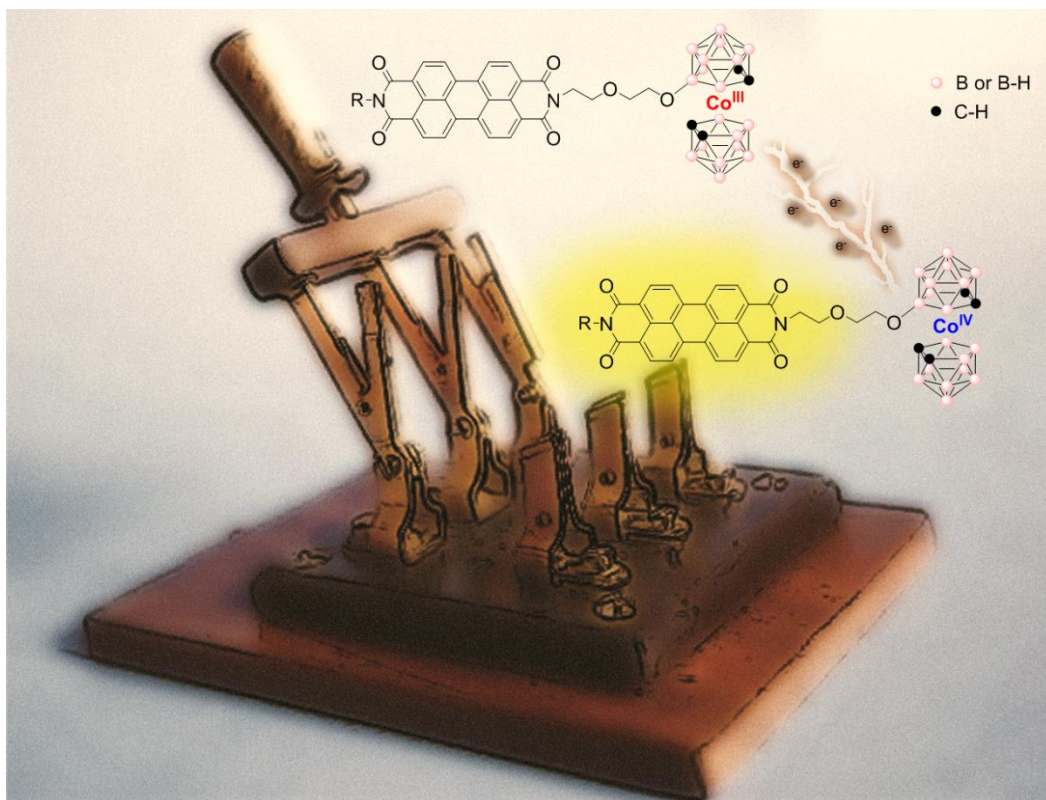


Figura: Se han desarrollado nuevos interruptores fluorescentes basados en conjugados de cobaltabisdicaralluro (COSAN)-perilendiimida, que se usan para la preparación de geles con buenas propiedades emisivas.

Un interruptor molecular es una molécula que puede ser convertida reversiblemente entre dos o más estados estables en respuesta a un estímulo externo, como un cambio en el pH, la luz o la corriente eléctrica. Estas moléculas son de interés en el campo de la nanotecnología para su aplicación en computadoras moleculares o sistemas de administración de fármacos. Si en uno de los dos estados (on/off) la molécula es fluorescente, los compuestos se denominan entonces interruptores moleculares fluorescentes, y sus aplicaciones son aún más interesantes en el campo de las ciencias de la vida, especialmente si pueden funcionar en espacios confinados. Por ejemplo, pueden ser utilizados como biosensores, o agentes para imagen biomédica en células.

Científicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB, CSIC) y de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB) han desarrollado un conjunto de interruptores moleculares fluorescentes extremadamente estables que pueden ser controlados electroquímicamente mediante la aplicación de un potencial. Esto es posible debido a la presencia de un anión electroactivo muy particular - una molécula cargada negativamente, que se oxida y reduce muy rápidamente. En este caso, el anión es el llamado anión COSAN (su nombre completo es cobaltabisdicarbolluro, y su fórmula química $[3,3'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2^-]$), tratándose de un complejo basado en clústeres de boro coordinados a un centro metálico de Co(III), que tiene la inusual propiedad de auto-ensamblarse en vesículas y micelas.

Estos sistemas son los primeros ejemplos de interruptores moleculares fluorescentes inteligentes controlados por reacciones redox (reducción/oxidación), obtenidos a partir de compuestos a base de clústeres de boro. Debido a la presencia del COSAN, son extremadamente estables, solubles en un gran número de disolventes orgánicos, y muestran un gran rango de variación reversible de su fluorescencia. Además, estas moléculas pueden formar geles con nanoestructuras 1D por auto-ensamblado, que pueden preservar en algunos casos el comportamiento luminiscente.

Este trabajo de investigación es el resultado de la colaboración entre la Dra. Rosario Núñez del Laboratorio de Materiales Inorgánicos y Catálisis (LMI) del ICMAB-CSIC y el Dr. Jordi Hernando del Grupo de Electroquímica, Fotoquímica y Reactividad Orgánica (GEFRO) del Departamento de Química de la UAB. La experiencia del grupo LMI del ICMAB en la química, electroquímica y fotoluminiscencia de materiales basados en clústeres de boro, y la experiencia del grupo GEFRO de la UAB en el estudio de las propiedades luminiscentes y electroquímicas de colorantes fluorescentes, como los derivados

del perileno, se han unido en una sinergia muy positiva que ha permitido acoplar las particularidades de ambas áreas de investigación para producir estas nuevas moléculas inteligentes con un comportamiento electro-óptico excelente.

"Las propiedades de estos compuestos, inducidas por la presencia del anión COSAN, demuestran inequívocamente su capacidad para comportarse como interruptores fluorescentes de tipo redox, lo que podría ser útil para el diseño de memorias moleculares y dispositivos de procesamiento de información, biosensores y sondas para bioimagen, o pantallas electrofluorocrómicas" afirma Rosario Núñez, investigadora del ICMAB.

"Además, estos sistemas superan las prestaciones de los sistemas anteriores basados en conjugados de perilendiimidias con otros compuestos metálicos con actividad redox como el ferroceno; por un lado, presentan una mayor modulación reversible de su fluorescencia con mínima degradación, mientras que se mejora enormemente su solubilidad en medios polares, lo que es indispensable para futuras aplicaciones en sistemas biológicos" explica Jordi Hernando, investigador de la UAB.

El estudio se ha publicado en *Chemistry. A European Journal* y destacado en la cubierta de la revista.

Reversibly switchable fluorescent molecular systems based on metallacarborane-perylenediimide conjugates

Laura Parejo, Mahdi Chaari, Sara Santiago, Gonzalo Guirado, Francesc Teixidor, Rosario Núñez, Jordi Hernando

Chemistry A European Journal, 2020

DOI: [10.1002/chem.202002419](https://doi.org/10.1002/chem.202002419)

Cover: DOI: [10.1002/chem.202003598](https://doi.org/10.1002/chem.202003598)

Barcelona, 28 d'octubre de 2020

Interruptors moleculars fluorescents intel·ligents basats en compostos a base de bor

- Científics han desenvolupat interruptors moleculars extremadament estables d'alta lluminositat que s'auto-acoblen en nanoestructures 1D i formen materials tipus gel
- Aquests interruptors moleculars poden ser usats en biomedicina com sondes fluorescents d'imatge o en sensors, en pantalles fluorescents, o en memòries i dispositius de processament d'informació

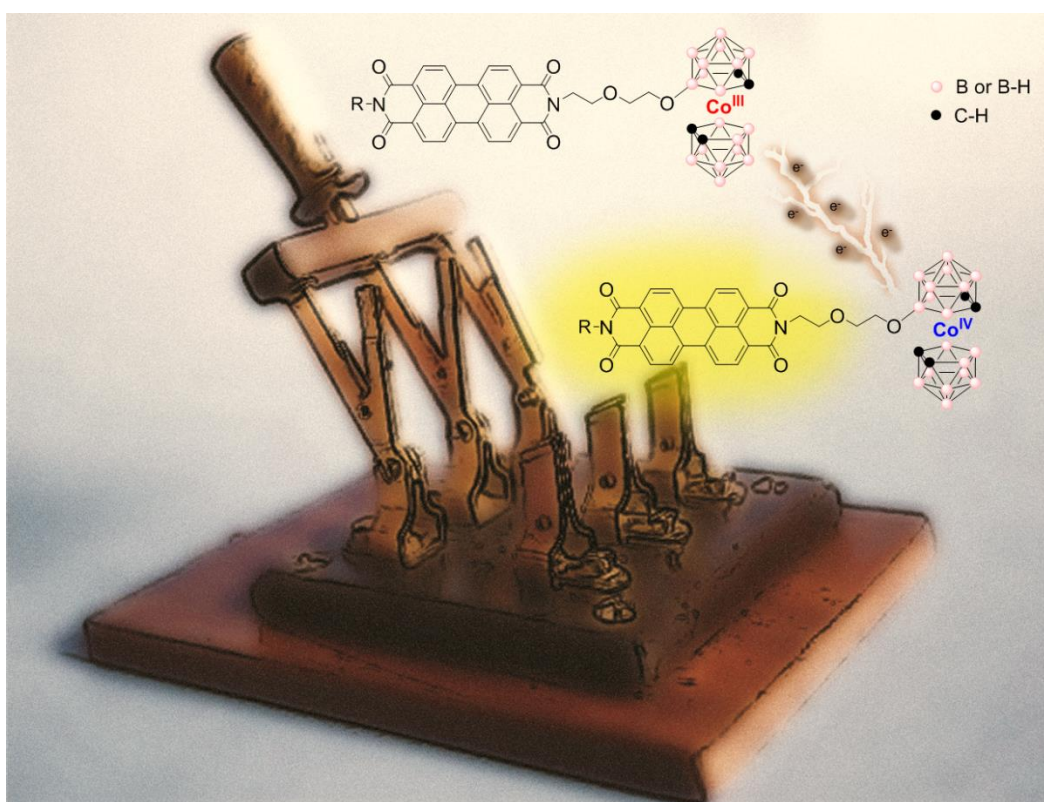


Figura: S'han desenvolupat nous interruptors fluorescents basats en conjugats de cobaltabisdicarbollur (COSAN)-perilendiimida, que s'usen per a la preparació de gels amb bones propietats emissives.

Un interruptor molecular és una molècula que pot ser convertida reversiblement entre dos o més estats estables en resposta a un estímul extern, com un canvi en el pH, la llum o el corrent elèctric. Aquestes molècules són d'interès en el camp de la nanotecnologia per a la seva aplicació en ordinadors moleculars o sistemes d'administració de fàrmacs. Si en un dels dos estats (on/off) la molècula és fluorescent, els compostos s'anomenen llavors interruptors moleculars fluorescents, i les seves aplicacions són encara més interessants en el camp de les ciències de la vida, especialment si poden funcionar en espais confinats. Per exemple, poden ser utilitzats com a biosensors, o agents per imatge biomèdica en cèl·lules.

Científics de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB, CSIC) i de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) han desenvolupat un conjunt d'interruptors moleculars fluorescents extremadament estables que poden ser controlats electroquímicament mitjançant l'aplicació d'un potencial. Això és possible a causa de la presència d'un anió electroactiu molt particular - una molècula carregada negativament, que s'oxida i redueix molt ràpidament. En aquest cas, l'anió és l'anomenat anió COSAN (amb nom complet és cobaltabisdicarbollur i fórmula química $[3,3'\text{-Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$), un complex basat en clústers de bor coordinats a un centre metàl·lic de Co(III), que té la inusual propietat d'auto-acoblar-se en forma de vesícules i micel·les.

Aquests sistemes són els primers exemples d'interruptors moleculars fluorescents intel·ligents controlats per reaccions redox (reducció/oxidació), obtinguts a partir de compostos a base de clústers de bor. A causa de la presència del COSAN, són extremadament estables, solubles en un gran nombre de dissolvents orgànics, i mostren un gran rang de variació reversible de fluorescència. A més, aquestes molècules poden formar gels amb nanoestructures 1D per autoassemblatge, que poden preservar, en alguns casos, el comportament luminiscent.

Aquest treball de recerca és el resultat de la col·laboració entre la Dra. Rosario Núñez del Laboratori de Materials Inorgànics i Catàlisi (LMI) de l'ICMAB-CSIC i el Dr. Jordi Hernando del Grup d'Electroquímica, Fotoquímica i Reactivitat Orgànica (GEFRO) del Departament de Química de la UAB. L'experiència del grup LMI de l'ICMAB en la química, l'electroquímica i la fotoluminiscència de materials basats en clústers de bor, i l'experiència del grup GEFRO de la UAB en l'estudi de les propietats luminiscentes i electroquímiques dels colorants fluorescents com els derivats del perillè, s'han unit en una sinèrgia molt positiva que ha permès acoblar les particularitats de les dues àrees

d'investigació per produir aquestes noves molècules intel·ligents amb un comportament electro-òptic excel·lent.

"Les propietats d'aquests compostos, induïdes per l'anió COSAN, demostren inequívocament la seva capacitat per comportar-se com a interruptors fluorescents de tipus redox, fent-los útils per al disseny de memòries moleculars i dispositius de processament d'informació, biosensors i sondes per a bioimatge, o pantalles electrofluorocròmiques" afirma Rosario Núñez, investigadora de l'ICMAB.

"A més, aquests sistemes superen les prestacions dels sistemes anteriors basats en conjugats de perilendiimides amb altres compostos metàl·lics amb activitat redox com el ferrocè: d'una banda, presenten una major modulació reversible de la fluorescència amb mínima degradació, mentre que la solubilitat en medis polars millora enormement, la qual cosa és indispensable per a futures aplicacions en sistemes biològics" explica Jordi Hernando, investigador de la UAB.

L'estudi s'ha publicat a *Chemistry. A European Journal* i ha sigut destacat a la coberta de la revista.

Reversibly switchable fluorescent molecular systems based on metallacarborane-peryleneimide conjugates

Laura Parejo, Mahdi Chaari, Sara Santiago, Gonzalo Guirado, Francesc Teixidor, Rosario Núñez, Jordi Hernando
Chemistry A European Journal, 2020

DOI: [10.1002/chem.202002419](https://doi.org/10.1002/chem.202002419)

Cover: DOI: [10.1002/chem.202003598](https://doi.org/10.1002/chem.202003598)