

Título em Português:

Estudos ópticos espectroscópicos e a determinação da eficiência quântica de tripleto em derivados de Tetrafenil Porfirinas base livre com distintos grupos laterais de Chalconas

Título em Inglês:

Optical spectroscopic studies and the determination of triplet quantum efficiency in Tetraphenyl Porphyrins free base derivatives with distinct Chalcones side groups

Autor:

Carolina Salgado do Nascimento

Instituição:

Universidade de São Paulo

Unidade:

Instituto de Física de São Carlos

Orientador:

Leonardo De Boni

Área de Pesquisa / SubÁrea:

Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora:

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Estudos ópticos espectroscópicos e a determinação da eficiência quântica de tripleto em derivados de Tetrafenil Porfirinas base livre com distintos grupos laterais de Chalconas

Carolina Salgado do Nascimento

Leonardo De Boni

Instituto de Física de São Carlos

carol_salgado@usp.br

Objetivos

O alvo de estudo desse projeto de caracterização espectroscópica são cinco derivados de tetrafenil porfirinas com grupos chalcona diferentes na região periférica do macrociclo, nomeadas aqui de P1 a P5, representadas na Figura 1. A determinação das características ópticas dessas moléculas é de forte interesse, já que identificando os processos não lineares, pode-se direcioná-las para possíveis aplicações em uma variedade de áreas, como em sistemas de conversão de energia [1] no estudo de materiais, e terapia fotodinâmica [2] na área médica.

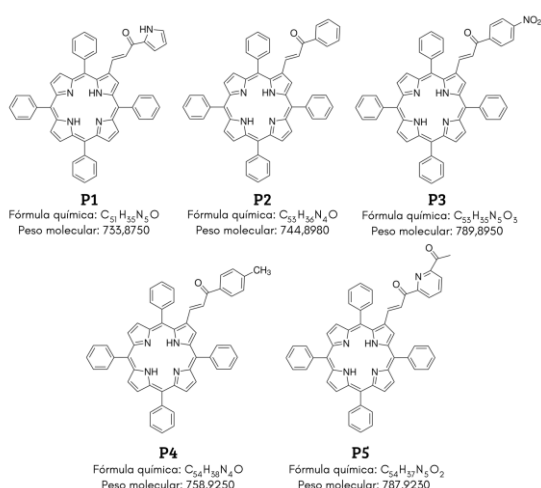


Figura 1: Estrutura molecular de tetrafenil porfirinas com ligantes chalcona distintos estudadas.

Métodos e Procedimentos

A primeira etapa do estudo consistiu na realização de medidas de absorbância e fluorescência estacionária das porfirinas dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO). Com essas medidas, os espectros de absorvidade molar e de emissão de fluorescência normalizada foram representados graficamente e as suas eficiências quânticas de fluorescência (Φ_f) puderam ser determinadas.

A segunda etapa deste projeto esteve centrada na óptica não linear, procurando determinar o tempo de vida de fluorescência (τ_f) utilizando métodos de obtenção de fluorescência resolvida no tempo, através de pulsos lasers da ordem de femtossegundos como forma de excitar as amostras. Por fim, foi feito o uso da técnica de fluorescência induzida por duplo pulso (DPF) a fim de determinar a eficiência quântica de formação de estados tripletos (Φ_T). Uma vez determinados esses parâmetros, calculou-se as taxas de decaimento radiativo (k_r), conversão interna (k_{ci}) e cruzamento intersistemas (k_{cis}).

Resultados

Os gráficos de absorvidade molar e de emissão de fluorescência normalizada, referentes a amostras P1 a P5, estão presentes nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

É observado que os ligantes chalcona não influenciaram de forma significativa no deslocamento dos picos de absorvidade molar e fluorescência, visto que os comprimentos de

onda para cada uma das bandas não mostram grande distinção entre as porfirinas estudadas. No entanto, nota-se alguma variação nas intensidades da absorvidade molar, se mostrando mais próximas para porfirinas mais parecidas como a P2, P3 e P4.

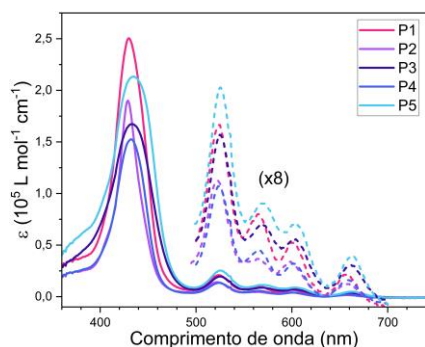


Figura 2: Espectros de absorvidade molar de tetrafenil porfirinas P1 a P5 em DMSO.

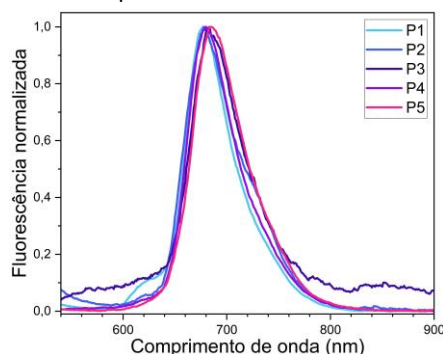


Figura 3: Espectros de fluorescência normalizada de tetrafenil porfirinas P1 a P5 em DMSO.

Com os espectros obtidos, foi possível a realização de todos os cálculos de eficiência quântica, tempos de vida de fluorescência e taxas de decaimento, que podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Eficiências quânticas de fluorescência e de tripleto, tempo de vida de fluorescência e taxas de decaimento radiativo e não-radiativo.

	P1	P2	P3	P4	P5
$\Phi_f(\%)$	8.1	8.2	5.0	9.2	6.7
$\tau_f(ns)$	9.0	9.9	2.7	8.7	8.4
Φ_T	31	26	10	31	31
$k_r(10^7 s^{-1})$	9	8	19	11	8
$k_{cis}(10^7 s^{-1})$	34	26	37	35	37
$k_{ci}(10^7 s^{-1})$	68	67	315	69	74

Dentre os fatores notáveis dos resultados obtidos, é válido mencionar o aumento exorbitante da conversão interna da porfirina P3 em comparação às outras moléculas, que ocorre em razão da presença do dióxido de nitrogênio presente na extremidade da ligante chalcona, que desativa o fenil e meta-direciona os elétrons [3], criando um novo caminho de decaimento não radiativo.

Conclusões

Os resultados obtidos possibilitaram uma análise concreta envolvendo os processos de absorção e relaxação das porfirinas estudadas, indicando a preferência predominante do decaimento por conversão interna, com destaque para P3, apresentando o valor mais alto dentre elas. Com um estudo mais minucioso, essa tetrafenil porfirina pode se tornar uma candidata para aplicação em terapia fototérmica.

Agradecimentos

A realização desse projeto não seria possível sem a orientação do professor Leonardo De Boni, o apoio do Grupo da Fotônica e a técnica desenvolvida pelo Rafael Garcia. Agradeço o financiamento pela FAPESP no processo 2022/06528-6.

Referências

- [1] YANG, G. et al. Efficient Solar Cells Based on Porphyrin Dyes with Flexible Chains Attached to the Auxiliary Benzothiadiazole Acceptor: Suppression of Dye Aggregation and the Effect of Distortion. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 42, p. 36875–36885, 2017.
- [2] PUSHMAN, S. et al. Porphyrins in Photodynamic Therapy - A Search for Ideal Photosensitizers. **Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents**, v. 2, n. 2, p. 187–207, 2002.
- [3] STASYUK, O. A. et al. How amino and nitro substituents direct electrophilic aromatic substitution in benzene: an explanation with Kohn–Sham molecular orbital theory and Voronoi deformation density analysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 17, p. 11624–11633, 2016.

Optical spectroscopic studies and the determination of triplet quantum efficiency in Tetraphenyl Porphyrins free base derivatives with distinct Chalcones side groups

Carolina Salgado do Nascimento

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics

carol_salgado@usp.br

Objectives

The aim of this spectroscopic characterization project is to study five tetraphenylporphyrin derivatives with different chalcone groups at the peripheral macrocycle region, named here as P1 to P5, represented in Figure 1. The determination of the optical characteristics of these molecules is of strong interest because, by identifying the non-linear processes, it's possible to direct them to possible applications in various areas, such as energy conversion systems [1] in the materials field and photodynamic therapy [2] in the medical area.

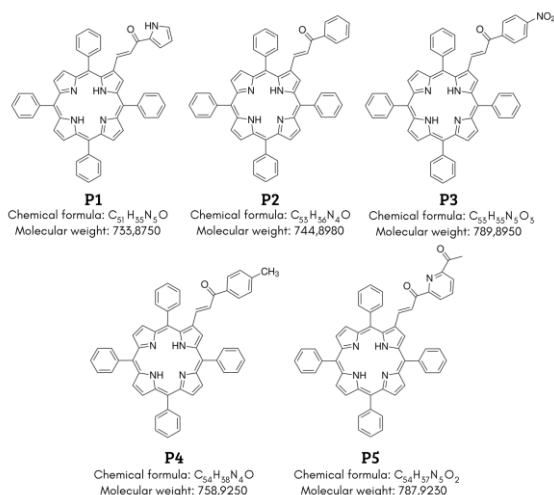


Figure 1: Molecular structure of studied tetraphenyl porphyrins with distinct chalcone ligands.

Materials and Methods

The first part of the study consisted of measuring the absorbance and stationary fluorescence of the porphyrins dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO). With these measures, the molar absorptivity and normalized fluorescence emission were represented graphically, and their fluorescence quantum yields (Φ_f) could be determined.

The second part of this project was focused on non-linear optics, seeking to determine the fluorescence lifetime (τ_f) using time-resolved fluorescence through laser pulses on the order of femtoseconds as a way to excite the samples. Finally, the double pulse-induced fluorescence (DPF) technique was used to determine the triplet state quantum yields (Φ_T). Once these parameters were determined, the radiative (k_r), internal conversion (k_{ic}) and intersystem crossing rates (k_{isc}) were calculated.

Results

The molar absorptivity and normalized fluorescence emission graphics, referring to P1 to P5 samples, are present in Figures 2 and 3, respectively.

It's observed that the chalcone ligands don't significantly influence the molar absorptivity and fluorescence peak shifts, given that the wave lengths for each band don't show great distinction between the studied porphyrins. However, there is some variation in the intensities of molar absorptivity, which are closer

for more similar porphyrins such as P2, P3, and P4.

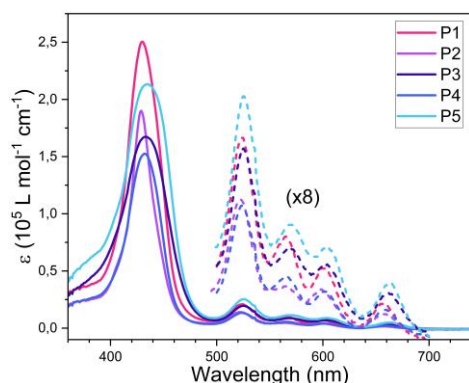


Figure 2: Molar absorptivity spectra of P1 to P5 tetraphenyl porphyrins in DMSO.

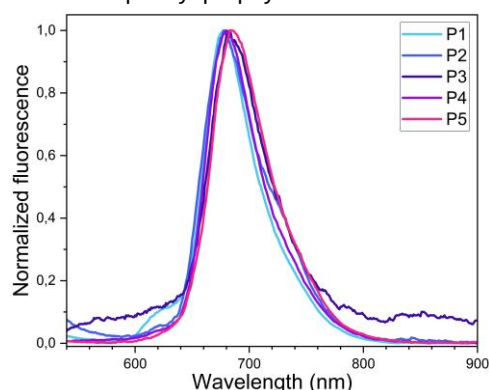


Figure 3: Normalized fluorescence spectra of P1 to P5 tetraphenyl porphyrins in DMSO.

With the spectra obtained, it was possible to carry out all calculations of quantum efficiency, fluorescence lifetimes, and decay rates, which can be seen in Table 1.

Table 1 – Fluorescence quantum yields and lifetimes, triplet quantum yield and radiative and non-radiative decay rates.

	P1	P2	P3	P4	P5
$\Phi_f(\%)$	8.1	8.2	5.0	9.2	6.7
$\tau_f(ns)$	9.0	9.9	2.7	8.7	8.4
Φ_T	31	26	10	31	31
$k_r(10^7 s^{-1})$	9	8	19	11	8
$k_{isc}(10^7 s^{-1})$	34	26	37	35	37
$k_{ic}(10^7 s^{-1})$	68	67	315	69	74

Among the notable factors of the results obtained, it is worth mentioning the exorbitant

increase in the internal conversion of porphyrin P3 in comparison to other molecules, which occurs due to the presence of nitrogen dioxide present at the end of the chalcone ligand, which deactivates the phenyl and meta-directs the electrons [3], creating a new non-radiative decay path.

Conclusions

The results obtained enabled a concrete analysis involving the absorption and relaxation processes of the porphyrins studied, indicating the predominant preference for decay through internal conversion, with emphasis on P3, which presented the highest value among them. With a more detailed study, this tetraphenyl porphyrin could become a candidate for application in photothermal therapy.

Acknowledgements

Carrying out this project would not be possible without the guidance of Professor Leonardo De Boni, the support of the Photonics Group, and the technique developed by Rafael Garcia. I am grateful for funding from FAPESP in process 2022/06528-6.

References

- [1] YANG, G. et al. Efficient Solar Cells Based on Porphyrin Dyes with Flexible Chains Attached to the Auxiliary Benzothiadiazole Acceptor: Suppression of Dye Aggregation and the Effect of Distortion. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 42, p. 36875–36885, 2017.
- [2] PUSHPAN, S. et al. Porphyrins in Photodynamic Therapy - A Search for Ideal Photosensitizers. **Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents**, v. 2, n. 2, p. 187–207, 2002.
- [3] STASYUK, O. A. et al. How amino and nitro substituents direct electrophilic aromatic substitution in benzene: an explanation with Kohn–Sham molecular orbital theory and Voronoi deformation density analysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 17, p. 11624–11633, 2016.