

Título em Português: Estudo da absorção de dois fótons em derivados fluorescentes de Benzotiadiazola: determinação da magnitude do brilho

Título em Inglês: Two-photons absorption study in fluorescent Benzothiadiazole derivatives: brightness magnitude determination

Autor: Júlia Akiyama da Silva

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

ESTUDO DA ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS EM DERIVADOS FLUORESCENTES DE BENZOTIADIAZOL: DETERMINAÇÃO DA MAGNITUDE DO BRILHO

Júlia Akiyama da Silva¹

Jones Limberger²

Leonardo De Boni¹

1 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

2 Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

julia.akiyama@usp.br

Objetivos

Visando uma possível aplicação em marcadores fluorescentes [1], este trabalho teve como objetivo o estudo o efeito de absorção de dois fótons em derivados fluorescentes de Benzotiadiázol, os quais foram estudados comparados com o efeito de grupos diferentes ligados ao núcleo [2]. Sendo assim, quatro derivados BTD foram analisados quanto suas mudanças nas propriedades fotofísicas devido à efeitos de agregação através da caracterização óptica linear e não linear.

Métodos e Procedimentos

As propriedades fotofísicas foram cuidadosamente analisadas em termos da influência dos distintos grupos laterais doadores de carga (elétrons) ligados ao núcleo aceitador de carga. Estes foram feitos utilizando técnicas de espectroscopia óptica de absorção e fluorescência. Através da análise das bandas de absorção, emissão de fluorescência e do efeito solvatocrômico, foi possível avaliar o comportamento de transferência líquida de carga interna, entre o estado fundamental e o excitado das moléculas.

Quanto à óptica não linear, as moléculas foram estudadas para determinar a seção de choque de absorção de dois fótons e sua magnitude do brilho, pela técnica de Varredura-Z com laser de pulsos ultracurtos. Além disso, foi analisado o controle da eficiência quântica de fluorescência induzida pela A2F quando agregados moleculares são formados.

Resultados

O estudo revelou que a inserção de grupos laterais ao núcleo BTD alterou significativamente algumas propriedades fotofísicas, demonstrando efeito do aumento de fluorescência com a formação de agregados (Aggregation-induced Emission). Essa propriedade junto com a seção de choque de absorção de dois fótons determina o brilho de dois fótons (brightness) dessas moléculas e sustentam seu uso em sistemas biológicos, principalmente, como sondas fluorescentes como controle de processos intracelulares. Dos quatro compostos estudados, apenas dois apresentaram um aumento do brilho induzido pela absorção de dois fótons quando agregados, sendo esses os que possuem o

grupo lateral metoxiariloxi, diferente de seus análogos altamente simétricos.

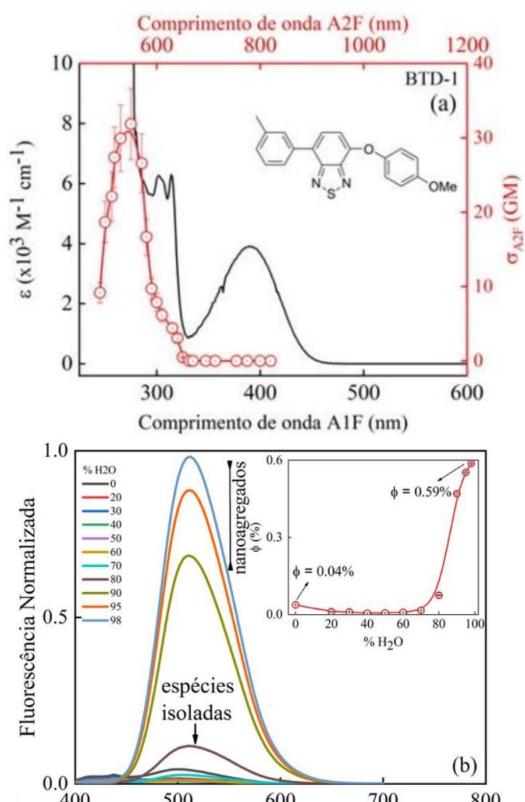


Figura 1: (a): Espectro da seção de choque de absorção de dois fótons para o composto BTD-1 em vermelho e linha solida preta representando absoratividade molar. (b): Intensidade de fluorescência e eficiência quântica de fluorescência em função do aumento da porcentagem de água

Conclusões

Em suma, neste trabalho foi verificado a influência da mudança de grupos doadores ao núcleo 2,1,3-benzothiadiazol. A alteração da arquitetura com eixo de simetria dos compostos BTD-4 e BTD-3 para torna-los novos compostos não centrossimétricos, com o grupo metoxiariloxi, demonstrou afetar na dinâmica de transferência de energia no estado excitado e, devido a isso, foi observado o efeito Aggregation-Induced Emission (AIE) para estas moléculas. Para complementar esse estudo e analisar comprimentos de onda penetráveis em tecidos biológicos, foi obtido a seção de choque de absorção de dois fótons, via técnica de Varredura-Z, para analisar outro parâmetro

crucial que é a propriedade da magnitude do brilho de dois fótons (brightness). Foram encontrados valores entre 20 e 50 GM de seção de choque de A2F na região espectral com certa penetrabilidade em tecidos biológicos. Foi visto também um decréscimo do valor da A2F em cerca de 10 GM entre os compostos análogos, tendo menores valores para aqueles que apresentaram emissão engrandecida via agregação.

Referências Bibliográficas

- [1] Khadria, A., et al., Push-pull pyropheophorbides for nonlinear optical imaging. *Organic & biomolecular chemistry*, 2017. 15(4): p. 947-956.
- [2] A. Pazini et al, Designing highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission, *Dyes and Pigments*, Volume 178, 2020

TWO-PHOTON ABSORPTION STUDY IN FLUORESCENT BENZOTHIADIAZOLE DERIVATIVES: BRIGHTNESS MAGNITUDE DETERMINATION

Júlia Akiyama da Silva¹

Jones Limberger²

Leonardo De Boni¹

1 São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, São Carlos, SP, Brazil

2 Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

julia.akiyama@usp.br

Objectives

Aiming at a possible application in fluorescent bioprobes [1], this work aimed to study the two-photon absorption effect in fluorescent benzothiadiazole derivatives, which were studied in comparison with the effect of different groups attached to the nucleus [2]. Therefore, four BTD derivatives were analyzed for their changes in photophysical properties due to aggregation effects through linear and nonlinear optical characterization.

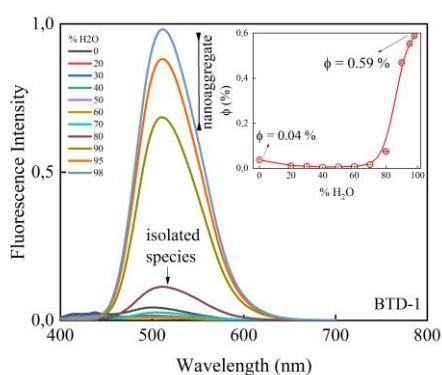
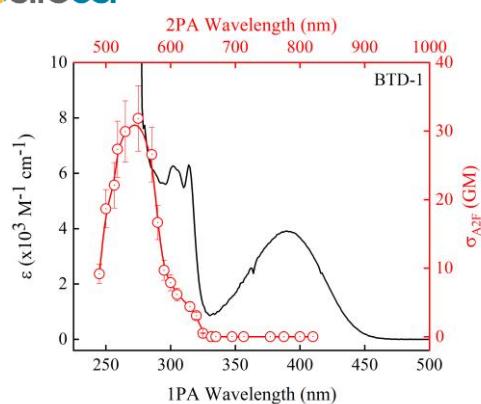
Materials and Methods

The photophysical properties were carefully analyzed in terms of the influence of the distinct charge-donating side groups (electrons) attached to the charge-accepting core. These were done using optical absorption and fluorescence spectroscopy techniques. By analyzing the absorption bands, fluorescence emission and the solvatochromic effect, it was possible to evaluate the net internal charge transfer behavior between the fundamental and excited states of the molecules. As for the nonlinear optics, the molecules were studied to determine the two-photon absorption shock section and its brightness magnitude, by the Z-

Scan technique with an ultrashort-pulse laser. In addition, the control of 2PA-induced fluorescence quantum efficiency when molecular aggregates are formed was analyzed.

Results

The study revealed that the insertion of side groups to the BTD core significantly altered some photophysical properties, demonstrating the effect of fluorescence enhancement with the formation of aggregates (Aggregation-induced Emission). This property together with the two-photon absorption shock section determines the two-photon brightness of these molecules and supports their use in biological systems, mainly as fluorescent probes to control intracellular processes. Of the four compounds studied, only two showed an increase in brightness induced by two-photon absorption when aggregated, these being those with the methoxyaryloxy side group, unlike their highly symmetric analogues.



Picture 1: Two photons absorption cross section for BTD-1 in red and molar absorptivity in black. Fluorescence intensity ϵ quantum yield efficiency in function of water concentration.

Conclusions

In summary, in this work the influence of changing donor groups to the 2,1,3-benzothiadiazole nucleus was verified. Changing the architecture with axis of symmetry of BTD-4 and BTD-3 compounds to make them new non-centrosymmetric compounds with the methoxyaryloxy group was shown to affect the energy transfer dynamics in the excited state and due to this, the Aggregation-Induced Emission (AIE) effect was observed for these molecules. To complement this study and analyze penetrable wavelengths in biological tissues, the two-photon absorption shock section was obtained via the Z-scan technique to analyze another crucial parameter that is the property of the magnitude of the two-photon brightness. Values between 20 and 50 GM of 2PA shock section were found in the spectral region with some penetrability into biological tissues. A decrease of the 2PA value by about 10 GM was also seen among the

analogous compounds, with lower values for those that showed enhanced emission via aggregation.

References

- [1] Khadria, A., et al., Push-pull pyropheophorbides for nonlinear optical imaging. *Organic & biomolecular chemistry*, 2017. 15(4): p. 947-956.
- [2] A. Pazini et al, Designing highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission, *Dyes and Pigments*, Volume 178, 2020