

Título em Português:

Estudos ópticos espectroscópicos lineares e não lineares em uma nova classe de porfirinas: possível aplicação em terapia fotodinâmica
(Continuação)

Título em Inglês:

Linear and nonlinear spectroscopic optical studies in a new class of porphyrins: possible application in photodynamic therapy
(Continued)

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:

CNPq - PIBITI

Estudos ópticos espectroscópicos lineares e não lineares em uma nova classe de porfirinas: possível aplicação em terapia fotodinâmica (Continuação)

Carolina Salgado do Nascimento

Leonardo De Boni

Instituto de Física de São Carlos

carol_salgado@usp.br

Objetivos

Este projeto tem como objetivo a caracterização espectroscópica de duas porfirinas com quatro grupos fluoreno no anel macrociclo, sendo uma base livre e a outra com um átomo de zinco ao centro, as H₂TFluorPor e ZnTFluorPor, respectivamente. É de extrema importância a determinação de suas propriedades ópticas, com uma análise detalhada, compreender seus possíveis potenciais em aplicações em diversas áreas possíveis, por exemplo, na medicina, sendo aplicada na fototerapia dinâmica [1], e na área de materiais, sendo aplicadas em sistemas de conversão de energia [2].

Métodos e Procedimentos

Inicialmente, o estudo das porfirinas consistiu em medidas espectroscópicas de fluorescência estacionária das porfirinas dissolvidas em diclorometano (DCM) e em dimetilsulfóxido (DMSO). Os espectros de absorvidade molar e de emissão de fluorescência, e as suas eficiências quânticas de fluorescência (Φ_f) foram determinadas para descrever por completo os processos envolvidos nas absorções e relaxações das moléculas e suas dependências com a estrutura e solvente. O próximo passo foi determinar o tempo de vida de fluorescência (τ_f) através de experimentos resolvidos no tempo, com pulsos lasers de femtossegundos como fontes de excitação das amostras. Uma vez determinado o τ_f , a técnica experimental de duplo pulso foi usada para

determinar a eficiência quântica de formação de estados tripletos (Φ_T). Com isso, obteve-se as taxas de decaimento radiativo, conversão interna e cruzamento intersistemas.

Resultados

Os espectros de absorvidade molar e de emissão de fluorescência das amostras podem ser observados nas Figuras 1-4.

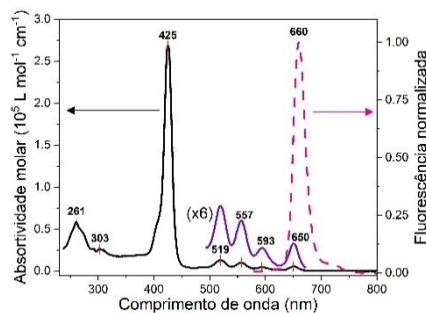


Figura 1: Espectros de absorvidade molar (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha tracejada) da H₂TFluorPor em DCM.

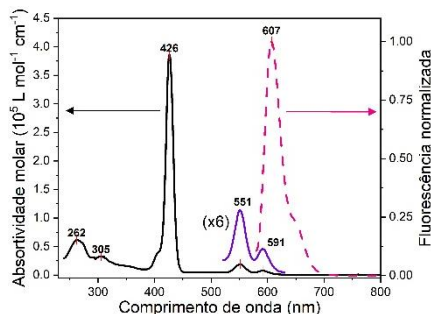


Figura 2: Espectros de absorvidade molar (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha tracejada) da ZnTFluorPor em DCM.

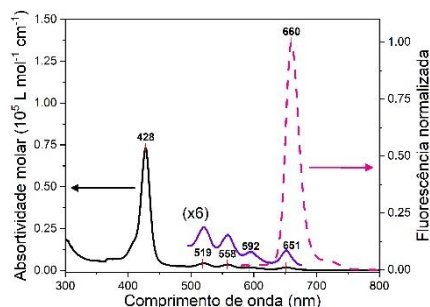


Figura 3: Espectros de absorvidade molar (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha tracejada) da H₂TFluorPor em DMSO.

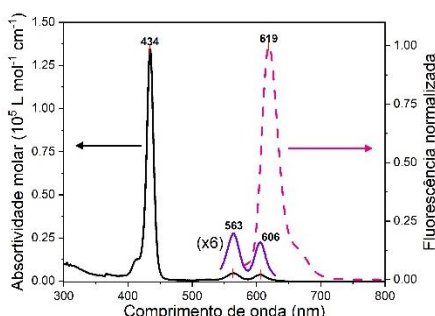


Figura 4: Espectros de absorvidade molar (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha tracejada) da ZnTFluorPor em DMSO.

Observa-se que as bandas de absorção para a mesma molécula, mas nos diferentes solventes, se encontram praticamente na mesma, o mesmo ocorre para a de fluorescência. Com esses espectros, foi possível calcular as eficiências quânticas de fluorescência.

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

	DCM		DMSO	
	H ₂	Zn	H ₂	Zn
$\Phi_f(\%)$	5	9	8	10
$\tau_f(ns)$	7.7	1.5	10.0	2.1
$k_r(10^7 s^{-1})$	6	62	8	49
Φ_T	38	42	24	37
$k_{cis}(10^7 s^{-1})$	49	276	24	176
$k_{ci}(10^7 s^{-1})$	74	320	68	251

Com as técnicas resolvidas no tempo, foram aferidos os tempos de vida de fluorescência, e a eficiência quântica de formação de estados tripleto. Uma vez determinada o tempo de cruzamento intersistemas, foi possível determinar as taxas de decaimento por

conversão interna k_{ci} , uma vez que já tinham sido determinados as de decaimento radiativo k_r e tripleto k_{cis} . Esses dados podem ser observados na Tabela 1.

Observa-se um aumento da eficiência quântica de fluorescência para a porfirina de zinco e uma diminuição do seu tempo de vida de fluorescência, devido a presença de seu íon metálico. Além disso, a porfirina de zinco apresentou maior eficiência quântica de formação de tripleto. A presença do solvente DCM diminuiu os tempos de vida quando comparados às amostras dissolvidas em DMSO, apresentando uma coerência com a literatura [3]. Além disso, dentre todos os caminhos de relaxação, as maiores taxas foram determinadas para o processo de conversão interna.

Conclusões

Os resultados mostraram que a taxa de cruzamento intersistemas é mais facilitada para porfirina de zinco, mostrando que dentre elas, essa metaloporfirina pode ser a melhor empregada para terapia fotodinâmica. Além disso, as taxas de conversão interna foram as maiores de todas as taxas para ambas as porfirinas, mostrando que elas possuem essa preferência de relaxação e indicando uma possível aplicação na terapia fototérmica.

Referências Bibliográficas

- [1] ETHIRAJAN, M.; *et al.* The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy. **Chemistry Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 340–362, 2011.
- [2] PARK, J. M.; *et al.* Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 407, n. 213157, 2020.
- [3] TANIGUCHI, M.; *et al.* Comprehensive review of photophysical parameters (ϵ, ϕ_f, τ_s) of tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) - Critical benchmark molecules in photochemistry and photosynthesis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 46, n. 100401.

Linear and nonlinear optical spectroscopy studies in a new class of porphyrins: possible application in photodynamic therapy (Continued)

Carolina Salgado do Nascimento

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics

carol_salgado@usp.br

Objectives

This project aims at the spectroscopic characterization of two porphyrins with four fluorene groups in the macrocycle ring, one free base and the other with a zinc atom at the center, the H₂TFluorPor and ZnTFluorPor, respectively. It is extremely important to determine their optical properties, with a detailed analysis, to understand their possible potentials in applications in several possible areas, for example, in medicine, being applied in dynamic phototherapy [1], and in the area of materials, being applied in energy conversion systems [2].

Materials and Methods

Initially, the study of porphyrins consisted of spectroscopic measurements of stationary fluorescence of porphyrins dissolved in dichloromethane (DCM) and in dimethylsulfoxide (DMSO). The molar absorptivity and fluorescence emission spectra, and their fluorescence quantum yields (Φ_f) were determined to fully describe the processes involved in the absorptions and relaxations of both molecules and their dependence on structure and solvent. The next step was to determine the fluorescence lifetime (τ_f) through time-resolved experiments, with femtosecond laser pulses as sample excitation sources. Once τ_f was determined, the experimental double pulse technique was used to determine the quantum efficiency of triplet state formation (Φ_T). With this, the radiative decay, internal

conversion and intersystem crossing rates were obtained.

Results

The molar absorptivity and fluorescence emission spectra of the samples can be seen in Figures 1-4.

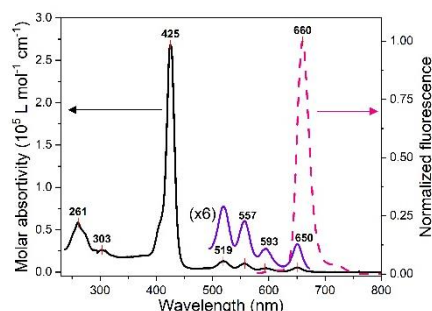


Figure 1: Molar absorptivity and normalized fluorescence spectra of H₂TFluorPor in DCM.

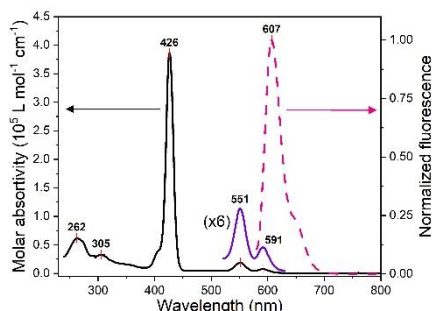


Figure 2: Molar absorptivity and normalized fluorescence spectra of ZnTFluorPor in DCM.

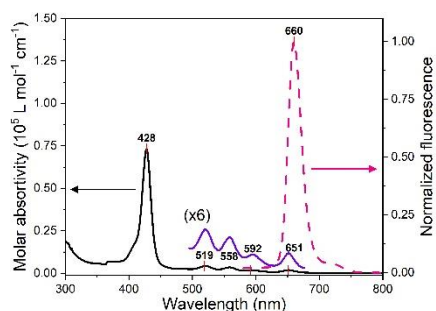


Figure 3: Molar absorptivity and normalized fluorescence spectra of H₂TFluorPor in DMSO.

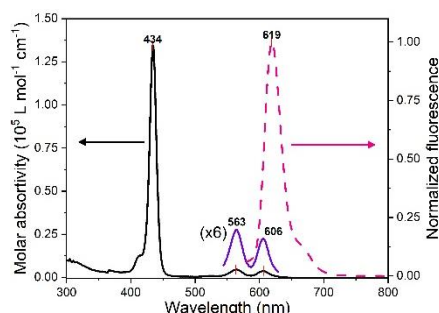


Figure 4: Molar absorptivity and normalized fluorescence spectra of ZnTFluorPor in DMSO.

It is observed that the absorption bands for the same molecule, but in different solvents, are practically the same, the same occurs for the fluorescence band. With these spectra, it was possible to calculate the fluorescence quantum yields.

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

	DCM		DMSO	
	H ₂	Zn	H ₂	Zn
$\Phi_f(\%)$	5	9	8	10
$\tau_f(ns)$	7.7	1.5	10.0	2.1
$k_r(10^7 s^{-1})$	6	62	8	49
Φ_T	38	42	24	37
$k_{isc}(10^7 s^{-1})$	49	276	24	176
$k_{ic}(10^7 s^{-1})$	74	320	68	251

With the time-resolved techniques, the fluorescence lifetimes and the triplet state formation quantum yield were measured. Once the intersystem crossing time was determined, it was possible to determine the internal conversion decay rates k_{ic} , since the radiative k_r and triplet k_{isc} decay rates had already been determined. These data can be seen in Table 1.

An increase in the fluorescence quantum yield is observed for zinc porphyrin and a decrease in its fluorescence lifetime, due to the presence of its metal ion. In addition, zinc porphyrin showed higher triplet formation quantum yield. The presence of the DCM solvent decreased the lifetimes when compared to the samples dissolved in DMSO, showing consistency with the literature [3]. Furthermore, among all relaxation paths, the highest rates were determined for the internal conversion process.

Conclusions

The results showed that the rate of intersystem crossing is more facilitated for the zinc porphyrin, showing that among them, this metalloporphyrin may be the best used for photodynamic therapy. Furthermore, the internal conversion rates were the highest of all rates for both porphyrins, showing that they have this relaxation preference and indicating a possible application in photothermal therapy.

References

- [1] ETHIRAJAN, M.; *et al.* The role of porphyrin chemistry in tumor imaging and photodynamic therapy. **Chemistry Society Reviews**, v. 40, n. 1, p. 340–362, 2011.
- [2] PARK, J. M.; *et al.* Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 407, n. 213157, 2020.
- [3] TANIGUCHI, M.; *et al.* Comprehensive review of photophysical parameters (ϵ, ϕ_f, τ_s) of tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) - Critical benchmark molecules in photochemistry and photosynthesis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 46, n. 100401.