

Título em Português: Estudos ópticos espectroscópicos lineares e não-lineares em um grupo de tienil-corrois

Título em Inglês: Linear and nonlinear optics studies in a Thienyl-Corroles group

Autor: Diego França de Oliveira

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: USP - Programa Unificado de Bolsas

Estudos ópticos espectroscópicos lineares e não-lineares em um grupo de tienil-corróis

Diego França de Oliveira

Rafael Garcia

Leonardo De Boni

Instituto de Física de São Carlos

diegofdeoliveira@usp.br

Objetivos

O projeto apresentado busca a caracterização espectroscópica de um conjunto de moléculas orgânicas fotossensíveis. As moléculas de estudo são um grupo de corróis com grupos ligantes tienil associados a metais pesados. Compreender seu comportamento fotofísico é importante para descrever seus processos de decaimento e determinar suas possíveis aplicações, que vão desde sensores fotoresponsivos até agentes terapêuticos por ação fotodinâmica ou fototérmica. [1]

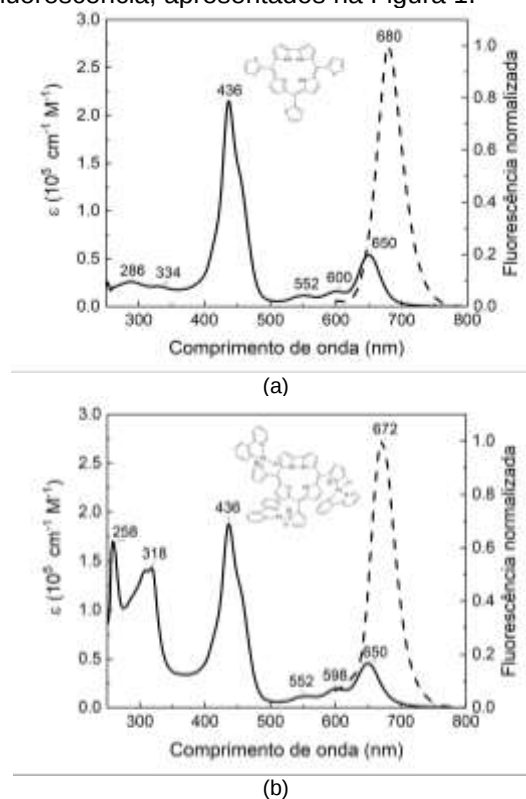
Métodos e Procedimentos

Primeiramente, utilizando soluções em solvente Dimetilsulfóxido (DMSO), são determinados os coeficientes de extinção molar (ϵ) e espectros de fluorescência das amostras. Após isso, é possível determinar sua eficiência quântica de fluorescência (Φ_f), comparando sua emissão com àquela de uma amostra referência. Utilizando um laser de pulsos ultracurtos, observa-se o decaimento temporal da fluorescência, extraindo o tempo de vida de fluorescência (τ_f). Por fim, a partir de uma técnica de excitação por duplo pulso, observa-se a diferença de fluorescência induzida pelos pulsos consecutivos e associa-se esta à formação de espécies tripleto de tempo de vida longo, obtendo a eficiência de formação de tripleto (Φ_T). [2] Assim, é possível descrever as

taxas de decaimento radiativo (k_r), não-radiativo (k_{nr}) e de cruzamento intersistemas (k_{isc}) destas amostras.

Resultados

Foram obtidos os espectros de ϵ e fluorescência, apresentados na Figura 1.



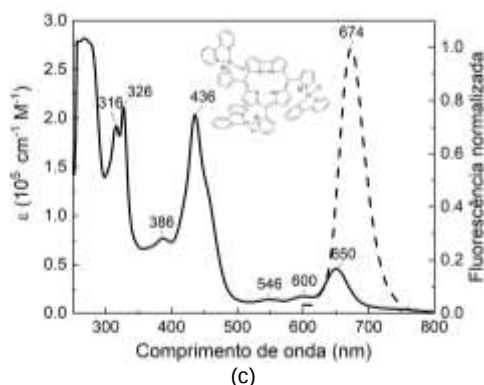


Figura 1 - Espectros de ϵ (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha tracejada) para as amostras h3 (a), Pd (b) e Pt (c) corrol

As bandas de absorção se mostraram bastante semelhantes, tendo como diferença apenas as bandas de absorção adicionais que surgem nos compostos de metais pesados na região do ultravioleta, devido à absorção individual desses grupos. Apesar disso, os grupos laterais não aparentam ter grande influência nas transições que se originam nos orbitais do anel central, o que é esperado visto que não há conjugação entre o anel e os grupos periféricos. Da mesma forma, o espectro de fluorescência se mostra praticamente inalterado, reforçando a ideia de que os grupos laterais não exercem influência nas energias das transições do anel central. Realizando os demais experimentos de caracterização, determinando τ_f , Φ_f e as taxas de decaimento, são condensados os resultados na tabela 1.

Tabela 1 - Valores de eficiência quânticas, tempos de vida e taxas de decaimento para as amostras de corrol estudadas.

	Φ_f (%)	τ_f (ns)	Φ_T (%)	k_r ($10^7 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^7 s^{-1}$)	k_{isc} ($10^7 s^{-1}$)
H3	40±4	0,9±0,2	38±3	0,44	111	42
Pd	40±3	0,7±0,2	21±2	0,57	142	30
Pt	30±3	0,8±0,2	20±2	0,38	125	25

Os valores de τ_f e Φ_f se mostraram pouco alterados, indicando que o processo de decaimento radiativo foi pouco influenciado pelos grupos laterais. No entanto, observando as taxas k_{nr} e k_{isc} é possível observar que houve um comportamento oposto entre elas, enquanto a primeira aumentou a segunda diminuiu. Portanto, a adição dos grupos laterais

com metal pesado favoreceu a perda de energia por caminhos não radiativos e dificultou a formação de tripleto. A diminuição de k_{isc} é inesperada, uma vez que o efeito de átomos pesados geralmente aumenta o acoplamento spin-orbita, favorecendo processos de cruzamento intersistemas. Por outro lado, o aumento de k_{nr} é esperado, visto que os grupos laterais são grandes e devem interagir com o solvente polar gerando caminhos de dissipação. Dado a natureza das alterações que ocorrem nas taxas de transição, é provável que exista uma transferência de energia do anel central para os grupos laterais [3], roubando energia e dificultando o cruzamento intersistemas, ao mesmo tempo que favorece a dissipação de energia de forma não-radiativa.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que os processos de absorção e de decaimento radiativo tem pouca relação com os grupos laterais, devido à falta de conjugação entre os grupos e o anel central. Foram encontrados valores substanciais de Φ_T , porém a adição de grupos laterais levou à diminuição da formação de tripleto e aumento do decaimento não radiativo, o que pode ser atribuído a processos de transferência de carga entre anel central e grupos periféricos. De modo geral as moléculas apresentaram propriedades fotofísicas substanciais, que tornam possíveis aplicações fotodinâmicas ou mesmo fototermicas.

Agradecimentos

Agradeço a Rafael Garcia, Leonardo De Boni, André Romero e todo o Grupo de fotônica.

Referências

- [1] Aviv, I.; et al. Corrole-based applications. **Chemical Communications**, (20), 1987
- [2] Gotardo, F; et al. Investigating the intersystem crossing rate and triplet quantum yield of Protoporphyrin IX by means of pulse train fluorescence technique. **Chemical Physics Letters**, 674, 48–57. 2017
- [3] Photophysics of pyridylporphyrin Ru(II) adducts: heavy-atom effects and intramolecular decay pathways **Inorg. Chem.**, 40 2001

Linear and non-linear optical spectroscopic studies in a group of thienyl-corroles

Diego França de Oliveira

Rafael Garcia

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics

diegofdeoliveira@usp.br

Objectives

The current project aims to perform the spectroscopic characterization of a set of photosensitive organic molecules. The molecules under study are a group of corroles with thienyl ligand groups associated with heavy metals. Understanding their photophysical behavior is important for describing their decay processes and determining their potential applications, ranging from photoresponsive sensors to therapeutic agents for photodynamic or thermal therapy. [1]

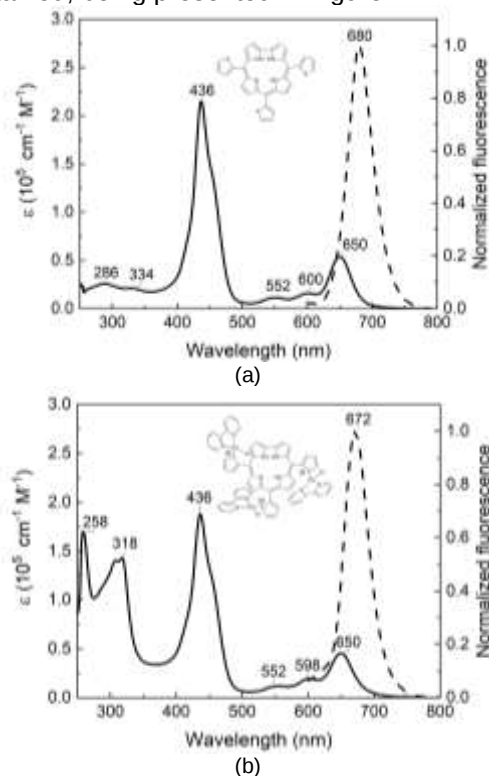
Materials and Methods

Firstly, solutions were made with Dimethylsulfoxide (DMSO) as a solvent, and the molar extinction coefficients (ϵ) and fluorescence spectra of the samples were determined. After that, it is possible to calculate their fluorescence quantum yield (Φ_f) by comparing the emission of the sample with that of a reference. Using an ultrashort pulse laser, the temporal decay of fluorescence is observed, and the fluorescence lifetime (τ_f) is extracted. Finally, through a double-pulse excitation technique, the difference in fluorescence induced by consecutive pulses is observed. This difference is associated with the formation of long-lived triplet species, providing the triplet formation quantum yield (Φ_T). [2] Thus, it is

possible to describe the rates of radiative (k_r), non-radiative (k_{nr}), and intersystem crossing (k_{isc}) decay processes for these samples.

Results

Spectra of ϵ and fluorescence emission were obtained, being presented in Figure 1.



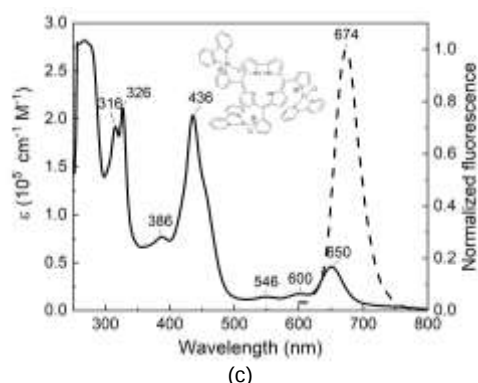


Figure 1 – Spectra of ϵ (solid line) and normalized fluorescence emission (dashed line) for samples h3 (a), Pd (b) and Pt (c) corrole

The absorption bands were found to be similar, with the difference being the additional absorption bands that emerge in the ultraviolet region due to the individual absorption of these peripheral groups. Nevertheless, the side groups do not appear to have a significant influence on the transitions originating from the central ring orbitals, as expected, since there is no conjugation between the ring and the peripheral groups. Similarly, the fluorescence spectrum remains virtually unchanged, reinforcing the idea that the side groups do not exert influence on the transition energies of the central ring. By conducting the remaining characterization experiments and determining τ_f , Φ_f , and all of the decay rates, the results are summarized in Table 1.

Table 1 – Values of quantum yields, fluorescence lifetime and decay rates for the studied corrole samples.

	Φ_f (%)	τ_f (ns)	Φ_T (%)	k_r ($10^7 s^{-1}$)	k_{nr} ($10^7 s^{-1}$)	k_{isc} ($10^7 s^{-1}$)
H3	40±4	0.9±0.2	38±3	0.44	111	42
Pd	40±3	0.7±0.2	21±2	0.57	142	30
Pt	30±3	0.8±0.2	20±2	0.38	125	25

The values of τ_f and Φ_f showed little change, indicating that the radiative decay process was minimally influenced by the side groups. However, when observing the k_{nr} and k_{isc} rates, it is possible to see that they exhibit opposite behaviors, with the former increasing and the latter decreasing. Therefore, the addition of

heavy metal peripheral groups favored the loss of energy through non-radiative pathways and hindered the formation of triplet states. The decrease in k_{isc} is unexpected, as heavy atoms typically enhance spin-orbit coupling, favoring intersystem crossing processes. On the other hand, the increase in k_{nr} is expected, as the side groups are large and likely to interact with the polar solvent, generating energy dissipation pathways. Given the nature of the changes in transition rates, it is likely that there is an energy transfer from the central ring to the side groups [3], stealing energy and making intersystem crossing more difficult while favoring non-radiative energy dissipation.

Conclusions

The results obtained demonstrate that the processes of absorption and radiative decay have little relationship with the side groups due to the lack of conjugation between the groups and the central ring. Substantial values of Φ_T were found; however, the addition of side groups led to a decrease in triplet formation and an increase in non-radiative decay, which can be attributed to charge transfer processes between the central ring and peripheral groups. In general, the molecules exhibited substantial photophysical properties, making them suitable for photodynamic or even photothermal applications.

Acknowledgements

Thank you to Rafael Garcia, Leonardo De Boni, André Romero, and all of the Photonics Group members.

References

- [1] Aviv, I.; et al. Corrole-based applications. **Chemical Communications**, (20), 1987
- [2] Gotardo, F.; et al. Investigating the intersystem crossing rate and triplet quantum yield of Protoporphyrin IX by means of pulse train fluorescence technique. **Chemical Physics Letters**, 674, 48–57. 2017
- [3] Photophysics of pyridylporphyrin Ru(II) adducts: heavy-atom effects and intramolecular decay pathways **Inorg. Chem.**, 40 2001