

Título em Português: Fluorescência induzida por absorção multifotônica em derivados de Benzotiadiazola: um estudo em misturas de solventes

Título em Inglês: Multiphoton absorption induced fluorescence in Benzotiadiazole derivatives: a study of solvents mixture.

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: CNPq - PIBIC

Aumento de fluorescência induzida por agregados em derivados de benzotiadiazolas: um estudo em misturas de solventes

Júlia Akiyama da Silva

Danyellen D. M. Galindo

Leonardo De Boni

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo

julia.akiyama@usp.br

Objetivos

Este trabalho teve como foco verificar mudanças nas propriedades fotofísicas de compostos orgânicos da classe das Benzotiadiazolas (BTD) através da formação de agregados. Tal efeito ocorre devido à disposição dos grupos livres para rotação ligados a núcleo das moléculas que podem evitar interações do tipo empilhamento π - π e determinar o grau de solubilidade para diferentes solventes, favorecendo o decaimento radiativo. Sendo assim, uma das investigações principais desse estudo estava em observar a influência de diferentes proporções de solventes na eficiência quântica de fluorescência de quatro moléculas BTD [1], duas com arquitetura ArO-BTD-Ar e duas análogas simétricas Ar-BTD-Ar. O estudo foi performedo através de técnicas espectroscópicas da óptica linear que envolvem absorção e fluorescência e medidas do tempo de vida de fluorescência.

Métodos e Procedimentos

A solubilidade pode alterar a distribuição de carga tanto no estado fundamental bem como no estado excitado, e devido a isso, acredita-se que a dinâmica de relaxação e as absorções desses compostos em seus diferentes estados eletrônicos também poderão ser fortemente influenciados. Entretanto, no caso dessas moléculas, a metodologia baseia-se no estudo

da solubilidade através do uso de diferentes proporções de dois solventes para cada amostra, acetona e água. Tal procedimento torna possível a descrição da restrição de movimentos que aumenta os efeitos de emissão de radiação. Nesse contexto, foram aplicadas técnicas espectroscópicas lineares de absorção e fluorescência utilizando um fluorímetro comercial e um espetrômetro para aferir sobre a formação de agregados nas misturas de solventes. Ademais, outra técnica para complementar estudos da eficiência quântica de fluorescência envolveu a fluorescência resolvida no tempo. Nessa técnica, o tempo de vida de fluorescência é medido usando um laser pulsado com largura temporal da ordem de 200 fs que bombeia um amplificador paramétrico que fornece radiação que é usado como feixe de excitação.

Resultados

Com o objetivo de verificar a influência desses diferentes grupos, foram feitas soluções mudando a polaridade do sistema com o acréscimo de água para que os estados agregados dessas moléculas fossem analisados. Além disso, foram utilizadas técnicas de fluorescência resolvida no tempo para quantificar os tempos de vida do estado excitado das soluções. O efeito de aumento do rendimento quântico foi observado em ambas as moléculas ArO-BTD-Ar. No estado agregado, portanto, os análogos simétricos formaram agregados, possivelmente do tipo C-

H- π , responsável pelas rotações livres no estado excitado desfavorecendo o decaimento radiativo, ao contrário do outro grupo, que possuíram aumento em cerca de 7 e 10 vezes na eficiência quântica de fluorescência. Medidas do tempo de vida de fluorescência mostraram aumento no tempo da molécula no seu estado agregado quando comparado com sua solução diluída, isto é, houve aumento do caminho radiativo como forma de relaxação dos elétrons do estado excitado

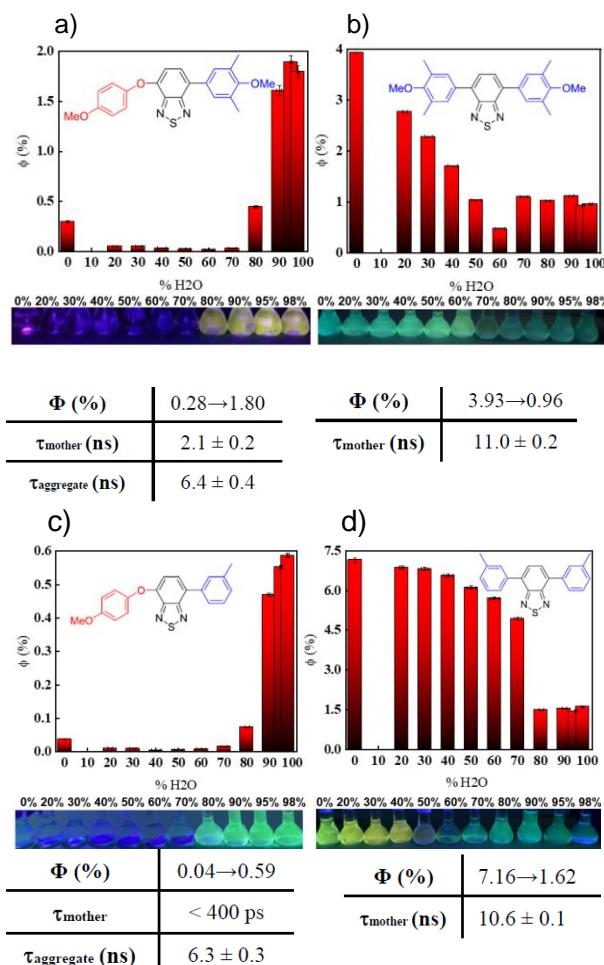


Figura 1: Representações das estruturas químicas ArO-BTD-Ar em a) e c) e Ar-BTD-Ar em b) e d) e seus respectivos comportamentos da eficiência quântica de fluorescência e abaixo de cada gráfico foto das soluções com diferentes porcentagens de água sob luz ultravioleta junto com os tempo de vida de fluorescência

Conclusões

Os estudos revelaram uma dependência das propriedades fotofísicas com o efeito da agregação devido aos grupos ligados ao núcleo da molécula, sendo que a inserção de grupos do tipo ariloxi descreveu o efeito chamado Aggregation Induced Emission, e o oposto, isto é, uma extinção de fluorescência foi visto nos seus similares análogos sem o grupo ariloxi. O resultado indica que possíveis aplicações podem ser realizadas, além do uso em medidas de fluorescência induzidas por absorção multifotônica, que tem chamado muita atenção para novas pesquisas [2]

Referências Bibliográficas

- [1] A. Pazini et al, Designing highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission, Dyes and Pigments, Volume 178, 2020
- [2] Chang Z-F et al. Rational design of asymmetric red fluorescent probes for live cell imaging with high AIE effects and large two-photon absorption cross sections using tunable terminal groups. Chem Sci 2016

Aggregation-Induced Emission on Benzothiadiazoles derivatives

Júlia Akiyama da Silva

Danyellen D. M. Galindo

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics – University of São Paulo

julia.akiyama@usp.br

Objectives

The present work proposes the use of spectroscopies techniques to describe photophysical process in function of different environments in organic compounds benzothiadiazoles (BTD) derivatives. Those changes occur due to free rotational groups, which can avoid detrimental π - π stacking and favor radiative decays. Thus, the main study was focused in observing the influence of different proportions of solvents, which is responsible in the change of solubility of solutions in function of fluorescence quantum yield. The study consisted in four molecules with BTD core, two with architectures ArO-BTD-Ar and two symmetric analogs Ar-BTD-Ar. The study was performed using linear optical spectroscopic techniques involving absorption and fluorescence and fluorescence lifetime measurements

Materials and Methods

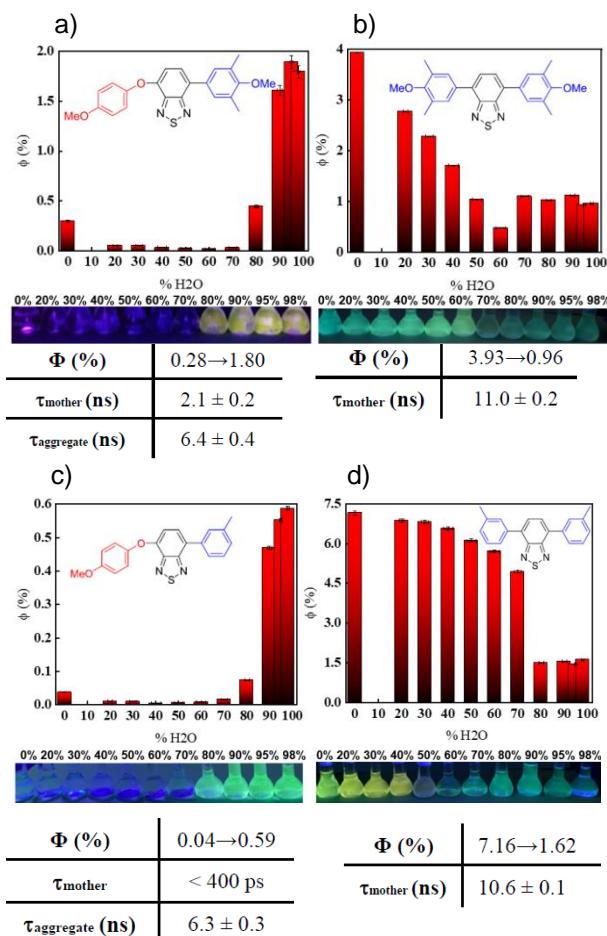
Solubility can alter charge distribution in both ground and excited states and, due to that, relaxation dynamics and those compound's absorptions are also strongly influenced. However, in the present work, the methodology rest on the study of solubility through different proportions of two solvents, water as a poor one and acetone, for each sample. Such procedure make qualifies the restriction of intramolecular motions that increases radiation emission effects. In this context, linear

absorption and fluoresce spectroscopic techniques were applied with a spectrometer and a commercial fluorimeter to assess the formation of aggregates in the solvent mixture. In addition, studies on the lifetime set a temporal window in which excited state process may amend emission and be detected. On account of this, another photophysical evaluation was focused on the fluorescence lifetime, through time resolved fluorescence technique. In this technique, time is measured using a laser, which delivers lasers pulses with a pulse width in the order of nanoseconds and repetition rate of 60 Hz.

Results

In order to verify the influence of these different groups, solutions were made by changing the polarity of the system with addition of water so that the aggregate stats of these molecules could be analyzed. In addition, time-resolved fluorescence techniques were used to quantify the excited state lifetimes of the solutions. The effect of increased quantum yield was observed in both ArO-BTD-Ar molecules. In the aggregate state, therefore, symmetric analogs aggregated possibly by interactions of the type C-H- π , which is responsible for free rotations on excited state disfavoring radiative decay, in contrast to the other group, which possesseed about 7 and 10 times increase in fluorescence quantum yield. Fluorescence lifetime measurements showed an increase in molecule's lifetime in its aggregate state when compared to its diluted solution, there was an

increase in the radiative path as a form of relaxation of electrons from the excited stated.



Picture 1: In a) and c) aryloxy-BTD-aryl and b) and d) aryl-BTD-aryl structures and their respective behavior of fluorescence quantum yield. Below each graph solutions with different percentages of water under UV light and their respective fluorescence lifetime

Conclusions

The studies revealed a dependence of the photophysical properties on the effect of aggregation due to the groups attached to the core of the molecule. The insertion of aryloxy type groups described the effect called Aggregation Induced Emission, and the opposite, a fluorescence quenching was seen in their similar analogues without the aryloxy group. The result indicates that possible applications can be realized, besides the use in multiphoton absorption induced fluorescence

measurements, which has drawn much attention for further research .

References

- [1] A. Pazini et al, Designing highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission, Dyes and Pigments, Volume 178, 2020
- [2] Chang Z-F et al. Rational design of asymmetric red fluorescent probes for live cell imaging with high AIE effects and large two-photon absorption cross sections using tunable terminal groups. Chem Sci 2016