

**Título em Português:** Estudos de espectroscopia óptica estacionária e resolvida no tempo em novas moléculas de Corróis base livre

**Título em Inglês:** Stationary and time-resolved optical spectroscopy studies on new free base Corrol molecules

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

## Estudos de espectroscopia óptica estacionária e resolvida no tempo em novas moléculas de Corróis base livre

**Diego França de Oliveira**

**Leonardo De Boni**

Instituto de Física de São Carlos

diegofdeoliveira@usp.br

### Objetivos

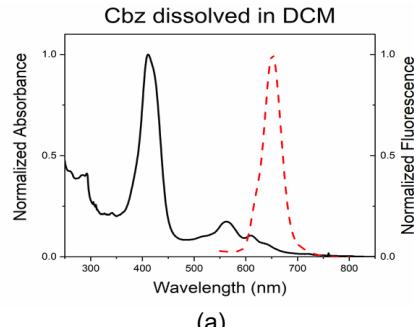
O projeto tem como objetivo a caracterização espectroscópica de uma dupla de corróis com dois ligantes laterais de pentafluorofenil, sendo distinguíveis por seu terceiro ligante característico, um com carbazol(Cbz-corrol) e outro com fenotiazina(Ptz-corrol). Compreender seu comportamento fotofísico é importante para descrever seus processos de conversão de energia e, dessa forma, descobrir o melhor tipo de aplicação para estas moléculas(1).

### Métodos e Procedimentos

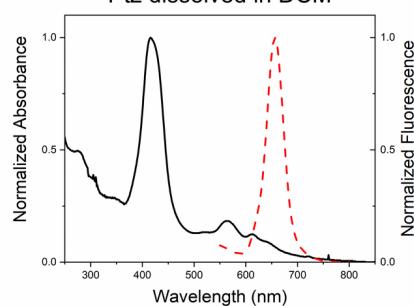
Primeiramente são estudados os comportamentos de absorção e fluorescência estacionária para as amostras dissolvidas em diclorometano(DCM) e dimetilsulfóxido(DMSO). Foi possível obter a eficiência quântica de fluorescência ( $\Phi_f$ ) para cada uma das amostras em solução. É feita análise dos tempos de vida da fluorescência( $\tau_f$ ), utilizando um laser de femtossegundos. Por fim, é utilizada uma técnica com excitação por duplo pulso laser a fim de observar a formação de estados tripletos entre os pulsos(2). Com todos os valores determinados, é possível calcular as taxas de decaimento das moléculas em solução.

### Resultados

Os espectros de absorção e fluorescência dos corróis em DCM e DMSO podem ser observados na figura 1.



(a)  
Ptz dissolved in DCM



(b)

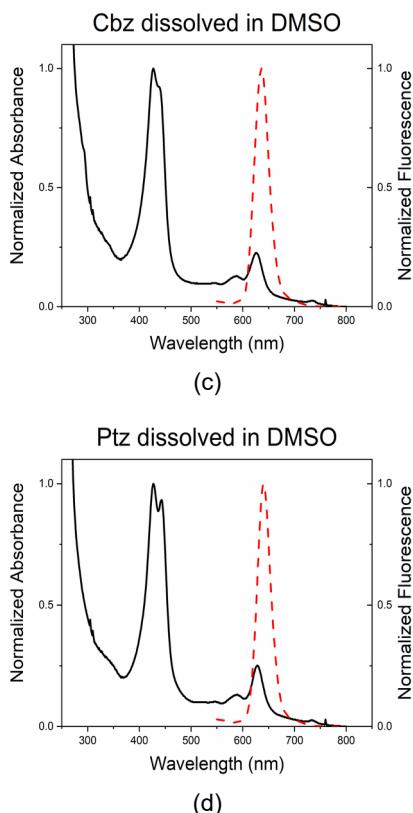


Figura 1: Espectros de absorbância normalizada (linha sólida) e fluorescência normalizada (linha tracejada) das amostras Cbz(a) e Ptz(b) dissolvidas em DCM, e de Cbz(c) e Ptz(d) dissolvidas em DMSO.

As bandas de absorção se mostram semelhantes, porém com algumas diferenças em seus picos de absorção. As moléculas dissolvidas em DMSO apresentam bipartição na banda de solet devido à tautomerização que ocorre em solução mais polar. O mesmo processo altera a configuração das bandas Q. O espectro de fluorescência se mostra praticamente inalterado entre diferentes amostras. No entanto, as amostras em DMSO apresentaram maior eficiência quântica de fluorescência que as amostras em DCM, o que pode ser visto na tabela 1. A tabela também mostra como os tempos de vida se mantiveram praticamente inalterados entre as amostras. A eficiência quântica de formação de triplete foi determinada, se mostrando maior no solvente menos polar. A partir dos valores obtidos foram determinadas as taxas de decaimento por conversão interna( $k_{ic}$ ), de decaimento

radiativo( $k_r$ ) e de cruzamento intersistemas triplete( $k_{isc}$ ). Todos esses dados foram condensados na Tabela 1.

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

	DCM	DMSO	
Cbz	Ptz	Cbz	Ptz
$\Phi_f (\%)$	2,4	1,8	4,4
$\tau_f (ns)$	3,7	3,8	3,9
$k_r (10^7 s^{-1})$	0,65	0,47	1,12
$\Phi_T$	36	24	7
$k_{isc} (10^7 s^{-1})$	9,7	6,3	1,8
$k_{ic} (10^7 s^{-1})$	16,7	19,6	22,7
			16,9

A partir das taxas encontradas é possível notar um aumento da emissão radiativa no solvente mais polar de DMSO, acompanhada de uma diminuição das taxas não radiativas. Isso pode ser atribuído aos grupos laterais do corrol, que são capazes de formar pontes de hidrogênio com o solvente e diminuir a dissipação de energia de forma não-radiativa(3).

## Conclusões

Os resultados mostram mostraram que a taxa radiativa da molécula é fortemente dependente da polaridade do solvente, graças aos grupos laterais que dissipam energia. Foram encontrados valores consideráveis de  $\Phi_T$ , com destaque à amostra Ptz-Corrol dissolvida em DMSO que demonstrou 30% de eficiência, o que demonstra um potencial para aplicação em terapia fotodinâmica.

## Referências Bibliográficas

- [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] Shivaprasadachary, B.; et al. Light induced intramolecular energy and electron transfer events in carbazole–corrole and phenothiazine–corrole dyads. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 24. 1-12. 2019.

## Stationary and time-resolved spectroscopy studies on new free-based corroles

Diego França de Oliveira

Leonardo De Boni

São Carlos Institute of Physics

diegofdeoliveira@usp.br

### Objectives

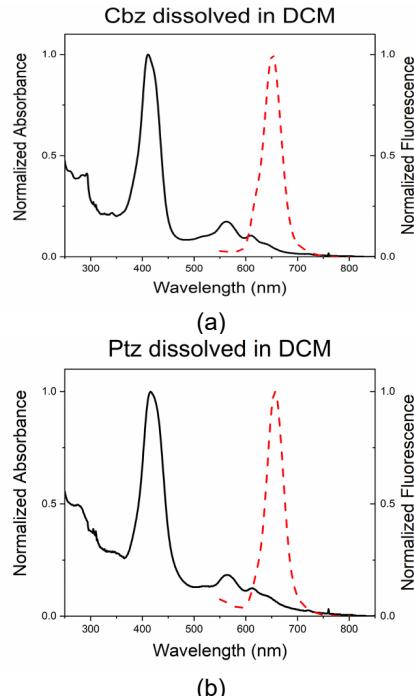
The project aims to perform spectroscopic characterization on a duo of corroles with two pentafluorophenyl ligands. Each of these molecules is distinguishable by their characteristic third ligand, one with carbazole (Cbz-corrol) and the other with phenothiazine (Ptz-corrol). Understanding its photophysical behavior will allow to describe its energy conversion processes, making it possible to predict its best application(1).

### Materials and Methods

First, the absorption and stationary fluorescence behavior for samples dissolved in dichloromethane (DCM) and dimethylsulfoxide (DMSO) are studied. It was possible to obtain the fluorescence quantum yield ( $\Phi_f$ ) for each of the solution samples. Analysis of the fluorescence lifetimes ( $\tau_f$ ) is performed using a femtosecond laser. Finally, a technique with dual pulse laser excitation is used in order to observe the formation of triplet states between pulses(2). With all the values determined, it is possible to calculate the decay rates of the solution samples.

### Results

Aborption and fluorescence spectrum of corrole samples dissolved in DCM and DMSO are shown in Figure 1.



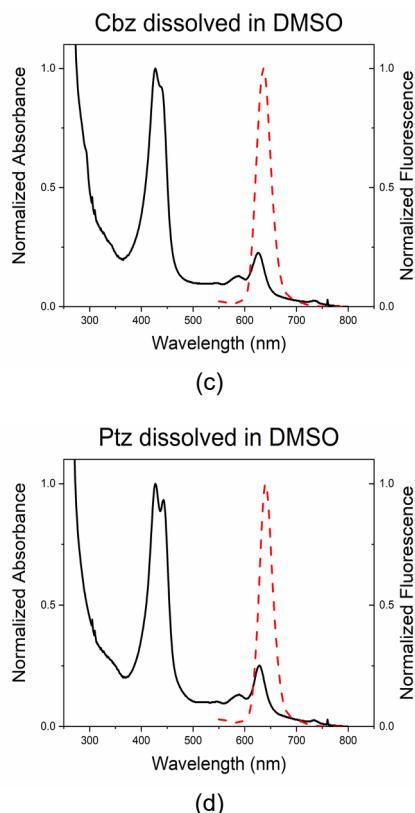


Figure 1: Normalized absorbance (solid line) and normalized fluorescence (dashed line) spectrum of Cbz(a) and Ptz(b) samples dissolved in DCM, and Cbz(c) and Ptz(d) samples dissolved in DMSO.

The absorption bands look similar, but with some differences in their peaks. Molecules dissolved in DMSO show a split in the soot band due to tautomerization that occurs in a more polar solution. The same process changes the configuration of the Q bands. The fluorescence spectrum is practically unchanged between different samples. However, the DMSO samples showed higher fluorescence quantum yield than the DCM samples, which can be seen in Table 1. The table also shows how the lifetimes remained practically unchanged between samples. Triplet quantum yield was determined, showing higher results in the less polar solvent. After all measures, decay rates were determined, including internal conversion rate( $k_{ic}$ ), radiative rate( $k_r$ ) and intersystem crossing rate( $k_{isc}$ ). All data were condensed and disposed in Table 1.

Table 1 – Fluorescence quantum yields, triplet quantum yields, fluorescence lifetimes and decay rates

	DCM		DMSO	
	Cbz	Ptz	Cbz	Ptz
$\Phi_f (\%)$	2,4	1,8	4,4	2,5
$\tau_f (ns)$	3,7	3,8	3,9	4,0
$k_r (10^7 s^{-1})$	0,65	0,47	1,12	0,62
$\Phi_T$	36	24	7	30
$k_{isc} (10^7 s^{-1})$	9,7	6,3	1,8	7,5
$k_{ic} (10^7 s^{-1})$	16,7	19,6	22,7	16,9

It is possible to notice an increase in radiative emission in the more polar solvent of DMSO, accompanied by a decrease in non-radiative rates. This can be attributed to the corrole side groups, which are able to form hydrogen bonds with the solvent and reduce energy dissipation through non-radiative channels(3).

## Conclusions

The results show that the radiative rate of the molecule is strongly dependent on the polarity of the solvent, thanks to the side groups that dissipate energy. Considerable values of  $\Phi_T$ , were found, with emphasis on the Ptz-Corrol sample dissolved in DMSO, which showed a 30% yield, showing potential for application in photodynamic therapy.

## 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] Shivaprasadachary, B.; et al. Light induced intramolecular energy and electron transfer events in carbazole–corrole and phenothiazine–corrole dyads. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**. 24. 1-12. 2019.