

## FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Jose Otavio Rosa (IC), Roberto S. Nobuyasu Júnior (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá

**Palavras-chave:** Espectroscopia. Fluorescência. Materiais orgânicos.

### Introdução

A fluorescência é um fenômeno que ocorre em muitos materiais. Devido à sua especificidade para cada comprimento de onda e também constituição do material, faz-se possível caracterizar materiais por meio da obtenção de dados referentes à análise de seus espectros de emissão e absorção de luz<sup>[1]</sup>. Essa área é chamada de espectroscopia de fluorescência.

Nesse trabalho será apresentado uma análise qualitativa do ponto de vista da mecânica quântica quanto às transições eletrônicas que regem os processos de absorção e emissão de luz. Assim como a introdução do conceito de Eficiência Quântica de Fotoluminescência (PLQY) que, de modo geral, fornece informação da quantidade de elétrons excitados que decaem emitindo luz (fluorescência).

Também será aplicado esses conceitos no estudo de onze moléculas orgânicas denominadas série MSJP, que são compostas por um fenil ligado a uma cadeia maior formada pela combinação de imidazol, pirazolo e pirimidinas na forma "7-aryl-2,7-di-hidro-3H-imidazo[1,2-c]pirazolo[4,3-e]pirimidinas"<sup>[2]</sup>. Estas se diferenciam por alterações de substituintes no fenil. A figura 1 e a tabela 1 esquematizam a estrutura das moléculas:

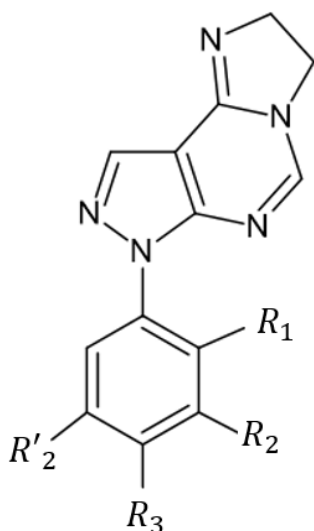


Figura 1: Estrutura das moléculas da série MSJP

Tabela 1: Substituintes da série MSJP

Material	Substituinte
MSJP02	$R_2 = Cl$
MSJP03	$R_1 = R_3 = Cl$
MSJP04	$R_2 = R'_2 = Cl$
MSJP05	$R_2 = R_3 = Cl$
MSJP07	$R_3 = Cl$
MSJP10	$R_3 = F$
MSJP11	$R_2 = F$
MSJP13	$R_3 = Br$
MSJP14	$R_2 = Br$
MSJP20	$R_3 = OCH_3$
MSJP26	$R_1 = R_2 = Cl$

As posições não mencionadas possuem Hidrogênio.

Por fim será apresentado as perspectivas futuras quanto ao estudo dos efeitos na fluorescência com a adição de diferentes sais na solução dessas moléculas. Como ainda é um trabalho em andamento, estão sendo feitas medidas e análises nesse sentido, está sendo utilizado sais como  $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $CoCl_2$ , etc.

### Metodologia

O estudo teórico necessário para fundamentar os experimentos realizados foi realizado buscando na literatura por condições semelhantes às encontradas no laboratório.

Quanto aos métodos de caracterização, a determinação da PLQY foi feita por comparação com uma referência, em solução<sup>[3]</sup>.

$$\Phi_{F(x)} = \left(\frac{A_s}{A_x}\right) \left(\frac{F_x}{F_s}\right) \left(\frac{n_x}{n_s}\right)^2 \Phi_{F(s)} \quad (1)$$

Onde  $\Phi_F$  representa a eficiência quântica de fluorescência,  $A$  é a medida da absorção na frequência de excitação,  $F$  é a quantidade de fótons emitidos, expressa como a área sob a curva de emissão corrigida, e  $n$  é o índice de refração dos solventes utilizados. Os subscritos

"s" e "x" indicam a referência e o desconhecido, respectivamente. Nesta equação, a absorbância  $A$  refere-se à quantidade de fótons absorvidos, enquanto a área  $F$  representa a quantidade de fótons emitidos.

Controlando a concentração das soluções é possível obter uma absorbância comum entre o material de interesse e a referência, feito isso e com os índices de refração bem conhecidos [4], sendo esses DMSO para a série MSJP e água para a fluoresceína, que foi a referência utilizada. A PLQY da fluoresceína é bem documentada [5], e pode ser trabalhada na forma de solução assim como os materiais de interesse, justificando sua escolha como referência.

Assim, com as constantes bem definidas na equação (1), basta calcular a área sob as curvas de emissão para determinar a PLQY da série MSJP. Como a absorbância foi determinada previamente pela concentração, basta ter o cuidado de manter as mesmas condições entre as medidas.

A análise dos efeitos na fluorescência dos materiais devido à adição de sais, foi feita por meio da obtenção do espectro de emissão com a adição gradual do sal em solução, até uma proporção um pra um em mols.

## Resultados e discussão

Quanto ao espectro de emissão em solução, não se observou nenhuma diferença relevante quanto ao formato da curva entre os diferentes componentes da série MSJP, conforme se vê na figura 2. Essencialmente, o espectro apresenta duas gaussianas (centradas em 425 nm e 480 nm), mostrando uma cor ciano como resultado.

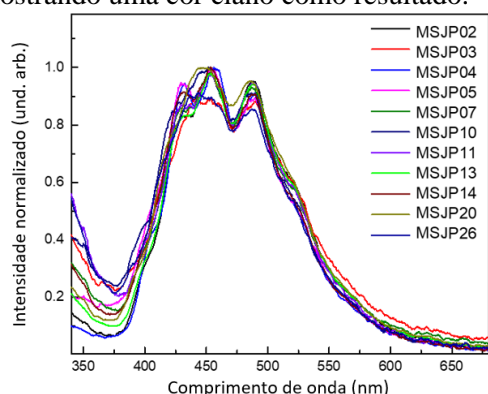


Figura 21: Emissão em solução (DMSO). Excitação em 280 nm.

Os valores obtidos para a PLQY são exibidos na tabela 2 percebe-se valores relativamente baixos, em torno de 4%. Isso se dá principalmente ao anel fenil que se encontra "livre" para rotacionar, o que propicia perdas vibracionais. No entanto, ainda é possível notar uma tendência para explicar a menor eficiência, em torno de

2,5%. A fotoluminescência é inibida quando há um substituinte clorado nas posições orto e/ou meta, nos compostos MSJP02, MSJP03, MSJP 04, MSJP 05 e MSJP26, excluindo o composto MSJP07, que possui um cloro na posição para. Os compostos fluorados (MSJP10 e MSJP11) e bromados (MSJP13 e MSJP14) parecem ser indiferentes em relação à eficiência, o que facilitaria aos pesquisadores identificar a eficácia da fluorescência para esses grupos funcionais.

Tabela 2: Eficiência quântica de fotoluminescência da série MSJP.

Molécula	PLQY (%) $\pm$ 0,6	Molécula	PLQY (%) $\pm$ 0,6
MSJP02	2,4	MSJP11	3,0
MSJP03	2,5	MSJP13	4,0
MSJP04	2,4	MSJP14	3,3
MSJP05	2,7	MSJP20	3,9
MSJP07	3,9	MSJP26	2,6
MSJP10	3,8		

A adição de sais nos materiais apresentou resultados promissores, a figura 3 mostra como a curva de emissão do MSJP foi afetada pela adição de Nitrato de Zinco, o aumento da intensidade da emissão é consideravelmente alto, sendo claramente visto a olho nu.

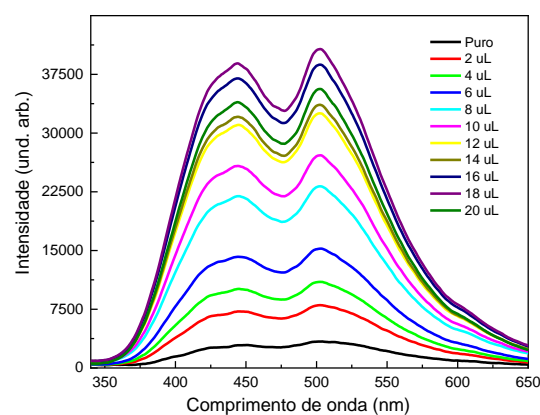


Figura 32: Efeito da adição gradual de Nitrato de Zinco no material MSJP20 em solução, a última adição (20 uL) se refere à proporção um pra um em mols. Solução em THF e excitação em 280 nm.

O material MSJP20 mostra diferentes interações para os sais utilizados. Conforme pode ser visto na figura 4, enquanto o Nitrato de Zinco aumenta consideravelmente a luminescência, o Cloreto de Cobalto a diminui.

### Comparação do efeito na intensidade da luminescência na adição de diferentes sais no MSJP20

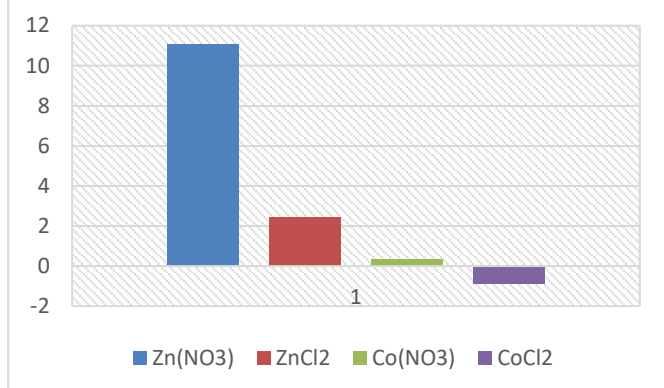


Figura 4: Efeito de diferentes sais no material MSJP20, a comparação é feita na proporção um pra um em mols, e o zero se refere ao MSJP20 puro.

### Conclusões

Os resultados obtidos na caracterização fotofísica da série MSJP foram publicados como um artigo na revista *Journal of Molecular Structure*<sup>[2]</sup>. Apesar de a eficiência quântica de fotoluminescência ter se mostrado relativamente baixa, os materiais se mostraram interessantes para a compreensão dos fenômenos de absorção e emissão de luz nos cromóforos imidazol, pirazolo e pirimidinas. Além disso, a continuação dos trabalhos no estudo dos efeitos da adição de sais na fluorescência se mostrou promissora, devido à seletividade que os materiais aparentam possuir.

Assim, esses resultados representam uma contribuição significativa para o entendimento da fotofísica destes materiais e podem ter implicações importantes no desenvolvimento de novas aplicações como o desenvolvimento de sensores, bem como contribuir com pesquisas futuras sobre as propriedades fotofísicas em materiais similares.

### Agradecimentos

Agradeço primeiramente meu orientador Prof. Roberto pela confiança em me admitir como aluno, pelo apoio e conhecimentos passados. Agradeço meus colegas de laboratório pela ajuda ao decorrer dessa pesquisa, ao CNPq, pelo apoio por meio de uma bolsa que possibilitou

a realização desta pesquisa e à UNIFEI pela disponibilização dos laboratórios e locais onde o trabalho foi feito.

### Referências

1. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. Sausalito, California University Science Books, 1991.
2. Pereira, C. N., Rosa, J. O., da Silva Lara, L., Orlando, L. M. R., da Silva Figueiredo, N., de Souza Pereira, M. C., Junior, R. S. N. & dos Santos, M. S. Synthesis by microwave irradiation of new pyrazole-imidazoline-pyrimidine analogs: Physicochemical and photophysical properties and their biological activity against *Trypanosoma cruzi*. *J Mol Struct* **1290**, 135899 (2023).
3. Fery-Forgues, S. & Lavabre, D. Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products. *J Chem Educ* **76**, 1260 (1999).
4. Saunders, J. E., Sanders, C., Chen, H. & Loock, H.-P. Refractive indices of common solvents and solutions at 1550 nm. *Appl. Opt.* **55**, 947–953 (2016).
5. Sjöback, R., Nygren, J. & Kubista, M. Absorption and fluorescence properties of fluorescein. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **51**, L7–L21 (1995).