

De acordo com o nº 2 do artigo 8º que requer:

c) Sumário pormenorizado do seminário ou lição a que se refere a alínea c) do artigo 5.o: “c) Por um seminário ou lição sobre um tema dentro do âmbito do ramo do conhecimento ou especialidade em que são prestadas as provas, e sua discussão.”

anexa-se o sumário da lição que deverá ser apresentada para provas de agregação em química de João Sérgio Seixas de Melo, Professor Associado em Química da FCTUC.

### “Caraterização de Estados Eletrónicos Excitados de Moléculas Orgânicas”

Esta lição terá como principal tema a definição de situações e parâmetros que caraterizam um estado excitado e de como estes podem ser determinados. Dar-se-ão exemplos concretos de obtenção das energias dos estados electrónicos singuleto e triplete, dos seus rendimentos quânticos, seus tempos de vida e suas constantes de velocidade, numa perspetiva de desenho de um diagrama de Jablonsky completo. Serão feitas referências a situações clássicas, onde a determinação destes parâmetros é efetuada a partir dos espetros de absorção e emissão de fluorescência e fosforescência, apresentando-se também outras situações onde, pela ausência ou muito fraca natureza dos processos emissivos, são necessários métodos alternativos de obter as referidas grandezas. Equacionam-se posteriormente situações onde duas, três e quatro espécies, interconetadas no estado excitado, são adicionadas levando a uma complexidade no tratamento e determinação das constantes de velocidade dos processos envolvidos.

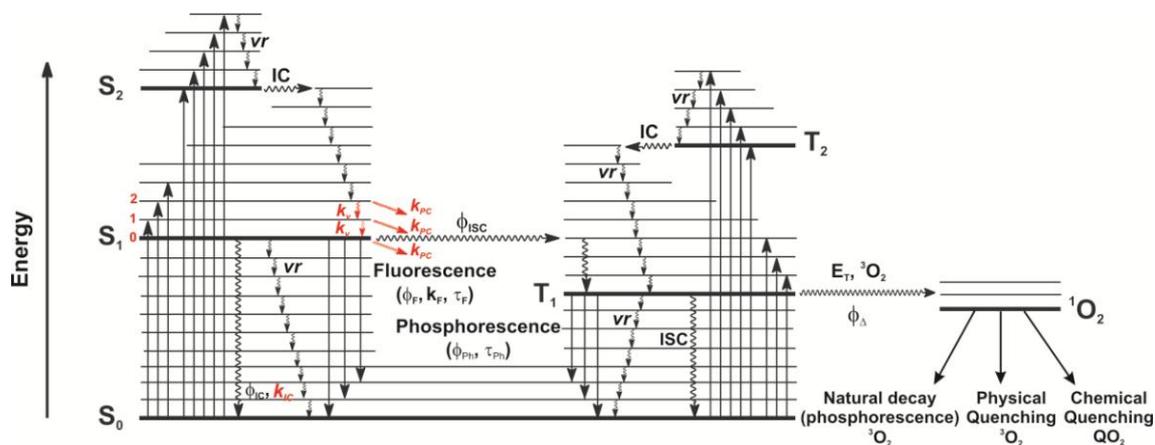
Mostra-se assim que o estudo de um sistema no estado excitado pode ter diferentes graus de complexidade, consoante o número de espécies presentes.

De seguida indicam-se os principais conteúdos da lição a ser apresentada.

Inicia-se com um muito breve resumo do que se propõe apresentar:

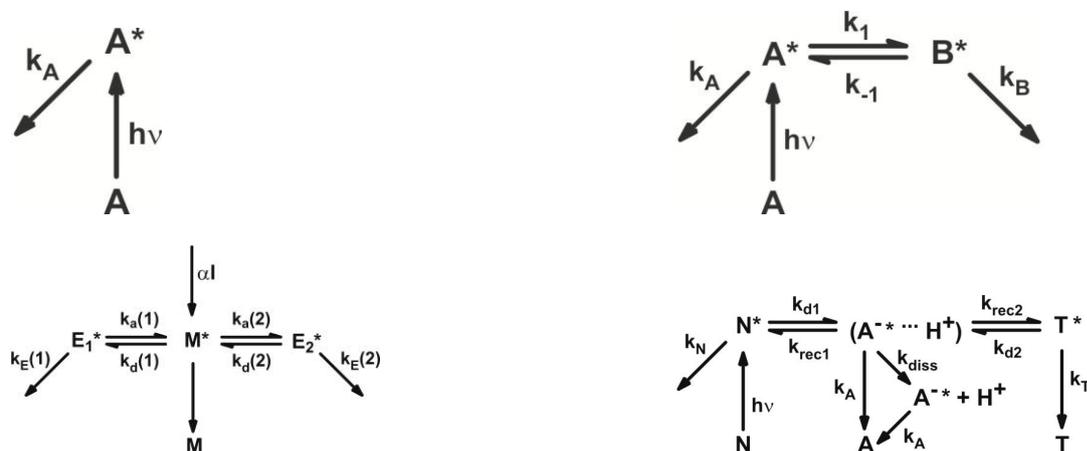
- ao investigar um estado excitado quais os parâmetros que são necessários equacionar e obter
- são apresentados os sistemas que irão ser estudadas, nomeadamente como se irão caraterizar os estados excitados do pireno (em polímeros), das hidroxycumarinas, do índigo (aqui em duas formas: ceto e leuco) e polímeros (e oligómeros) orgânicos conjugados.

Apresenta-se um diagrama de Jablonsky, identificando-se para uma molécula tipo como se obtêm os diferentes parâmetros; introduz-se (como indicado no diagrama em baixo) o ‘efeito vibrónico’ que é abordado de forma breve.



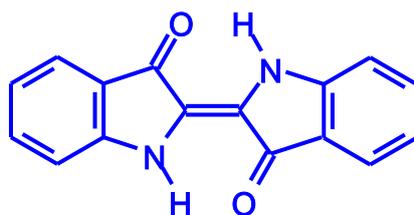
Introduz-se a este diagrama (apenas para uma espécie) a possibilidade de complexidade com adição de outras espécies interconetadas, para as quais a resolução implica a determinação de todas as constantes de velocidade.

Apresentam-se os diferentes sistemas, de uma a quatro espécies, no estado excitado, mostrando-se o aumento gradual da complexidade associada ao estudo destes sistemas.



Inicia-se com o exemplo mais simples, de uma espécie decaindo monoexponencialmente, mostrando-se, no entanto, que esta pode, por exemplo numa escala temporal dos ps, servir para calibrar de forma eficiente o instrumento de medição de tempos de vida, i.e., servir de padrão. Apresentam-se dois desses sistemas padrão utilizados no nosso laboratório.

Segue-se de imediato para o índigo que constitui uma molécula mítica, mas cuja caracterização dos estados eletrónicos excitados foi efetuada recentemente nos nossos laboratórios, apesar dos estudos que vinham (entre outros de George Wyman e de Luetke) já desde os anos de 1970.



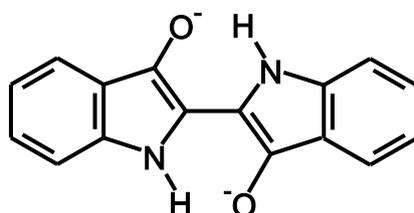
Mostra-se que esta molécula apresenta características muito peculiares, nomeadamente o facto da sua estrutura (envolvendo dois anéis aromáticos associados a duas metades de tipo indólico que se encontram ligadas através de uma ligação dupla) ter um comprimento de onda de absorção na região dos 590-620 nm, dependendo do solvente. Esta cor (ou o baixo hiato energético entre as orbitais HOMO e LUMO) é devida à especial orientação que os grupos N-H (doador) e C=O (aceitador) adquirem na molécula, e que foi designada por cromóforo-H. Para além destas características a molécula possui uma alta fotoestabilidade (aliás reconhecida pela sua longevidade) cujo mecanismo mais específico é apresentado.

Introduzem-se também as forma reduzida (leuco) e oxidada (dehidroíndigo) desta molécula que têm igualmente relevância como moléculas (também histórica), possuindo uma fotofísica

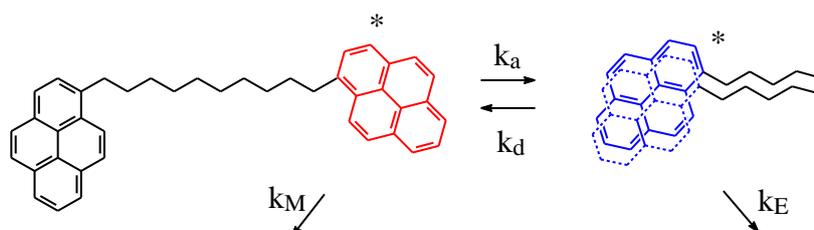


interna. Faz-se uma breve alusão a esta molécula e aos estudos efetuados envolvendo a UC, UNL e Museu da Ciência de Londres.

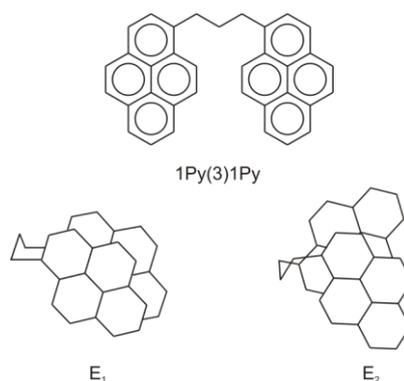
Apresenta-se a forma leuco do índigo, como um sistema com fotoisomerização envolvendo rotação entre a ligação central C-C; um também exemplo de uma cinética de duas espécies no estado excitado.



Aumenta-se a complexidade apresentando-se os casos de oligómeros e polímeros com pireno. Faz-se referência à cinética inter e intramolecular do pireno. Mostra-se agora que com oligómeros com longa cadeia entre dois pirenos a formação de excímero intramolecular dá origem a dois estados emissivos: monómero e excímero, mas com reversibilidade, ou seja com uma constante de associação ( $k_a$ ) e uma de dissociação ( $k_d$ ).



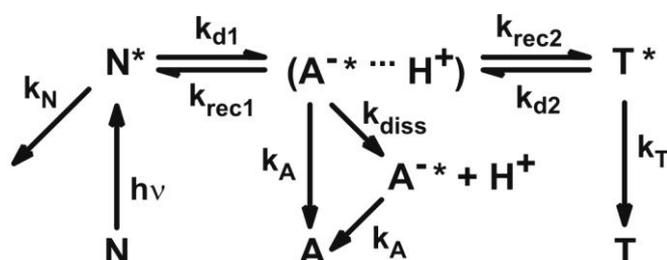
No caso de oligómeros de baixa cadeia (três átomos de carbono entre os dois pirenos) os decaimentos são tri-exponenciais indiciando a presença de um monómero e de dois excímeros.



Estes resultados são utilizados para introduzir a cinética de polímeros do poli(ácido acrílico), PAA, hidrofobicamente modificado com pireno (PAAMePy), onde dependendo do solvente se observam 3 ou 4 espécies no estado excitado. Mostra-se como uma cinética de 2 espécies com reversibilidade pode ser resolvida pelo designado esquema cinético de Birks, com base nos fatores pré-exponenciais e nos tempos de decaimento. Apresentam-se igualmente os sistemas

PAAMePy em função do meio (solvente), pH, tamanho da cadeia de PAA e do grau de marcação. Identifica-se a forma de resolução da cinética de estado excitado destes sistemas quando estão presentes 4 espécies (verdadeiramente o sistema analisado envolve 3 espécies uma vez que a 4ª é isolada) através da avaliação de 6 constantes de velocidade, dois fatores de sobreposição (devido à emissão de dois excímeros na mesma zona espectral) e de duas frações molares de fótons absorvidos por dímeros pré-formados. Os resultados obtidos para estas 6 constantes de velocidade são depois comparados para dois tipos de polímeros.

Retorna-se de novo a um sistema de duas espécies, mas agora envolvendo o equilíbrio ácido-base da 3-cloro-4-metilumbeliferona, uma 7-hidroxycumarina. Mostra-se que o  $pK_a$  é  $\sim 7$  e o  $pK_a^*$  de 0.15. Em água a cinética de estado excitado desta cumarina é de facto restrita (ao contrário da sua homóloga 4-metilumbeliferona, também referenciada nesta apresentação) ao equilíbrio ácido base entre uma forma neutra (N) e aniónica (A). No entanto, quando o sistema é estudado em misturas dioxano:água, existem dois regimes: um de em que os decaimentos são ajustados com três exponenciais (baixas frações de água) e outro em que os decaimentos são tetra-exponenciais (valores de  $x_{H_2O} > 0.5$ ). Este comportamento é depois discutido em termos do mecanismo de 'push-pull', envolvendo uma troca concertada de transferência de protão entre o grupos  $-OH$  e  $C=O$  através de uma ponte de água, e da formação e um par-iónico geminado, concluindo-se que o comportamento observado é compatível com este último. O sistema de quatro espécies envolvendo as formas neutra ( $N^*$ ), aniónica ( $A^*$ ), par iónico geminado ( $A^* \cdots H^+$ ) e tautomérica ( $T^*$ ) é depois resolvido obtendo-se as 8 constantes constantes do esquema cinético.



Finalmente abordam-se os processos de estado excitado de oligómeros e polímeros conjugados nomeadamente do para-fenileno-vinileno (PPV), polifluoreno (PF) e politiofeno (PT, na figura em baixo o P3HT).

Mostra-se que uma forma de diferenciar estes processos nos polímeros é efetuando estudos com oligómeros. Ilustra-se com o caso de trímeros do PPV (sistema detalhadamente estudado em função da viscosidade do solvente, temperatura, espectros resolvidos temporalmente, etc.) e seguidamente com a dependência com a viscosidade para um polifluoreno de elevado peso molecular, concluindo-se sobre o processo dominante neste sistema, relaxação conformacional, por contraponto a outros sistemas derivados do politiofeno, onde a transferência de energia é o processo dominante.

