



UNIVERSIDADE D  
**COIMBRA**

Gil A. Ferreira

**ESTUDO DE NITRILIMINAS EM MATRIZES CRIOGÉNICAS  
GERAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE POR EXCITAÇÃO  
ELETRÓNICA E VIBRACIONAL**

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de especialização em Química Avançada e Industrial, variante de Química-Física Experimental e Teórica, orientada pelo Professor Doutor Rui Fausto Martins Ribeiro da Silva Lourenço e pelo Doutor Cláudio Manaia Nunes, e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.**

Fevereiro de 2022



*“It is the mark of an educated mind to be able to entertain a thought  
without accepting it.”*

Lowell L. Bennion



# Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado é fruto do trabalho desenvolvido nos últimos meses, e não teria sido possível - pelo menos, não desta forma - sem a intervenção de um conjunto de pessoas e entidades com quem partilho o mérito deste trabalho, e a quem devo uma palavra de agradecimento.

Ao Professor Dr. Rui Fausto, líder do grupo de investigação do Laboratório de Crio-espectroscopia e Bio-espectroscopia Moleculares (LMCB) do Departamento de Química da Universidade de Coimbra e orientador deste projeto, deixo uma palavra de agradecimento por me acolher novamente no seu grupo, no qual foi um prazer desenvolver investigação, e pelo auxílio prestado na concetualização e desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr. Cláudio Manaia Nunes, orientador deste projeto, com quem tive oportunidade de trabalhar desde a licenciatura, e que acompanhou de perto o trabalho desenvolvido ao longo de todo o projeto, expresso a minha gratidão pela confiança depositada, pela constante disponibilidade demonstrada, e por todo o apoio, ensinamentos e conselhos que me transmitiu durante este percurso.

Ao Professor Dr. João Sérgio Seixas de Melo, agradeço a disponibilização do laboratório do Grupo de Fotoquímica do Centro de Química de Coimbra (CQC), e ao Dr. Nelson António Melo Pereira, o acompanhamento nas experiências de síntese lá realizadas, apesar da sua descrição não constar na presente dissertação, em virtude da alteração do projeto inicialmente delineado.

Agradeço, ainda, o Projeto POCI-01-0145-FEDER-028973, financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Portugal 2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) - e por Fundos Nacionais (OE – Orçamento de Estado), através da FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P.

À minha família, amigos de Ourém, da faculdade e à Estudantina Universitária de Coimbra, agradeço pelo ânimo que não deixaram esmorecer e pelos momentos que passámos.

Ao Adelino Gama, agradeço todo o apoio, ensinamentos e oportunidades que me proporcionou.

Por último, agradeço ao meu pai, João Luís Correia Ferreira, que o céu infelizmente já levou, e à minha mãe, Anabela da Graça Almeida, que desde então foi para mim pai e mãe. A eles dedico este trabalho.

Obrigado.

A handwritten signature in black ink, reading "Gil Ferreira". The signature is written in a cursive style, with the first name "Gil" on the top line and the last name "Ferreira" on the bottom line, both connected by a continuous line.

# Índice

Índice de Esquemas .....	iii
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	ix
Abreviaturas .....	xi
Resumo .....	xiii
Abstract .....	xv
Capítulo 1 – Introdução .....	1
1.1. Nitriliminas .....	1
1.2. Fotoisomerização induzida por excitação vibracional .....	4
1.3. Objetivos do projeto de mestrado .....	6
Capítulo 2 - Materiais e Métodos .....	11
2.1. Métodos computacionais .....	11
2.2. Métodos experimentais .....	11
Capítulo 3 – Estudo da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina .....	17
3.1. Geração de C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina 2 via 5-(3-hidroxifenil)-tetrazol 1 – análise teórica .....	17
3.2 Caracterização vibracional do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole 1 isolado em matrizes criogénicas .....	23
3.3 Fotoquímica do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole 1 isolado em matrizes criogénicas.....	25
3.4 Caracterização vibracional e reatividade da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina 2 em matrizes criogénicas .....	27
3.4.1 Caracterização espectroscópica da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina 2 e produtos de excitação eletrónica.....	27
3.4.2 Irradiação IV – efeito da excitação vibracional nos isómeros alénico e propargílico da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina 2 .....	36

<b>Capítulo 4 – Estudo da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina .....</b>	<b>43</b>
<i>4.1 Geração de C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' via 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole 1' – análise teórica .....</i>	<i>43</i>
<i>4.2 Caracterização vibracional do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole 1' isolado em matrizes criogénicas .....</i>	<i>45</i>
<i>4.3 Fotoquímica do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole 1' isolado em matrizes criogénicas .....</i>	<i>47</i>
<i>4.4 Caracterização vibracional e reatividade da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' em matrizes criogénicas .....</i>	<i>49</i>
<i>4.4.1 Caracterização espectroscópica da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' e produtos de excitação eletrónica .....</i>	<i>49</i>
<i>4.4.2 Estudos de excitação vibracional da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' .....</i>	<i>57</i>
<b>Capítulo 5 – Conclusão e Considerações Finais .....</b>	<b>61</b>

# Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.1.</b> Reatividade térmica e fotoquímica de nitriliminas formadas a partir de <i>2H</i> -tetrazóis ( <b>1</b> ) (adaptado da referência [13]).	2
<b>Esquema 3.1.</b> Estruturas dos confórmeros do tautómero <i>2H</i> do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> . Os números a negrito são as energias eletrônicas relativas dos confórmeros, calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) (kJ mol <sup>-1</sup> , energia vibracional de ponto zero (ZPE) incluída) e os números cinza são as energias das barreiras de isomerização conformacional indicadas pelas setas.	21
<b>Esquema 5.1.</b> Sumário das observações experimentais relativas à fotoquímica dos compostos 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> e 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole <b>1'</b> em matrizes de árgon.	65



# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Principais estruturas de ressonância das nitriliminas .....	1
<b>Figura 1.2.</b> Estrutura dos isômeros de valência alênico (esquerda) e propargílico (direita) da C-fenil-nitrilimina. <sup>36</sup> .....	4
<b>Figura 3.1.</b> Superfície de energia potencial dos isômeros <b>1''-aa</b> e <b>1''-as</b> do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> em função do ângulo diedro C=C-O-H (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....	20
<b>Figura 3.2.</b> Superfície de energia potencial dos isômeros <b>1''-as</b> e <b>1''-ss</b> do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> em função do ângulo diedro C=C-C=N (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....	20
<b>Figura 3.3.</b> Superfície de energia potencial dos isômeros <b>2A-sa</b> e <b>2A-ss</b> da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2</b> em função do ângulo diedro C=C-O-H (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....	22
<b>Figura 3.4.</b> Superfície de energia potencial dos isômeros <b>2A-aa</b> e <b>2A-sa</b> da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2</b> em função do ângulo diedro C=C-C=N (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....	23
<b>Figura 3.5.</b> (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies <b>1''-as</b> e <b>1''-ss</b> assumindo a proporção 53:41. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> isolado em matriz de árgon a 14 K. Os asteriscos identificam bandas de impurezas não identificadas presentes na matriz e que não reagem após irradiação. ....	24
<b>Figura 3.6.</b> (a) Espectros teóricos na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies <b>1''-as</b> (azul) e <b>1''-ss</b> (vermelho) com intensidades relativas escaladas por 0.53 e 0.41, respectivamente. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> isolado em matriz de árgon a 14 K. Os círculos abertos azuis e vermelhos identificam bandas específicas dos confórmeros <b>1''-as</b> e <b>1''-ss</b> , respectivamente. ....	25
<b>Figura 3.7.</b> Espectros experimentais diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas em <b>1</b> isolado em matriz de árgon a 14 K após: (a) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 10 min; (b) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 100 min. As bandas negativas correspondem ao consumo de <b>1</b> . As bandas positivas correspondem ao aparecimento dos fotoprodutos <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> e <b>D</b> , estando as suas bandas mais características identificadas com estas designações. ....	26
<b>Figura 3.8.</b> (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (17 mW) durante 30 min subsequente à irradiação de <b>1</b> a 230 nm (ver Figura 3.7). (b) Espectro teórico na região do infravermelho médio da nitrilimina propargílica <b>2P-sa</b> calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). (c) Espectro	

experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (13 mW) durante 30 min subsequente a 30 minutos de irradiação nas mesmas condições, perfazendo no total 60 min de irradiação. (d) Espectro teórico na região do infravermelho médio da nitrilimina alénica **2A-ss** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). As bandas negativas assinaladas com círculos azul-escuros e círculos azul-claros resultam do consumo dos fotoprodutos primários **A** e **B**, identificados como sendo as nitriliminas **2P-sa** e **2A-ss**, respetivamente. .... 28

**Figura 3.9.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1** isolado em argón a 14 K após irradiação a 230 nm (15 mW) durante 10 min. (b) Frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) das nitriliminas **2A-ss** (círculos azul-claros) e **2P-sa** (círculos azul-escuros). (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm durante 60 min (15 mW) subsequente à irradiação de **1** a 230 nm (ver Figura 3.7). As bandas assinaladas com círculos azul-claros e azul-escuros dizem respeito às nitriliminas **2A-ss** **2P-sa**, respetivamente. .... 30

**Figura 3.10.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio da carbodiimida **4-as** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (13 mW) durante 45 min subsequente à irradiação de **2A-ss** e **2P-sa** a 330 nm (ver Figura 3.8). (c) Espectro teórico na região do infravermelho médio da 1*H*-diazirina **3-as** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo do fotoproducto **C**, identificado como sendo a 1*H*-diazirina **3-as**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento do fotoproducto **D**, identificado como sendo a carbodiimida **4-as**. .... 34

**Figura 3.11.** (a) Frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da carbodiimida **4-as**. (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (13 mW) durante 45 min, subsequente à irradiação de **2A-ss** e **2P-sa** a 330 nm (ver Figura 3.8). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo de **3-as**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento de **4-as**. (c) Frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da 1*H*-diazirina **3-as**. .... 35

**Figura 3.12.** (a) Frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $2\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $2\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies **1''-as** (círculos abertos azuis, intensidade multiplicada por -1), **1''-ss** (círculos abertos vermelhos, intensidade multiplicada por -1), **2A-ss** (círculos azul-claros), **2P-sa** (círculos azul-escuros) e **4-as** (círculos vermelhos). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho próximo mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1** isolado em argón a 14 K após irradiação a 230 nm (10 mW) durante 2 min. (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1** isolado em argón a 14 K

após irradiação a 230 nm (10 mW) durante 62 min. As bandas assinaladas com círculos azul-claros, azul-escuros e vermelhos dizem respeito às espécies **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as**, respetivamente. As bandas dos modos  $2\nu(\text{OH})$  de **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as** estão praticamente sobrepostas com a banda de consumo de **1** do mesmo modo vibracional (sobreposição assinalada com “ov”). .....37

**Figura 3.13** (a) Espectro teórico diferença na região do infravermelho médio calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) assumindo transformação quantitativa de **2A-ss** em **2P-sa** (obtido pela diferença entre os espectros **2P-sa** e **2A-ss**, respetivamente). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas numa matriz de árgon a 14 K com **2A-ss** e **2P-sa** (produzidas por irradiação a 230 nm de **1** previamente depositado na matriz; ver Figura 3.7) após exposição à fonte global do espectrómetro FTIR (24, 48 e 72h). .....39

**Figura 4.1.** Superfície de energia potencial dos isómeros **1''-s** e **1''-a** do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** em função do ângulo diedro C=C-O-H ( $^{\circ}$ ) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....44

**Figura 4.2.** Superfície de energia potencial do isómeros **2'A-a** e **2'A-s** da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** em função do ângulo diedro C=C-C=N ( $^{\circ}$ ) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....45

**Figura 4.3.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies **1''-a** e **1'-a** do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** assumindo a proporção 96:4. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matriz de árgon a 15 K. ....46

**Figura 4.4.** (a) Espectros teóricos na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies **1''-a** (azul) e **1'-a** (vermelho) com intensidades relativas escaladas por 0.96 e 0.04, respetivamente. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matriz de árgon a 15 K. Os círculos abertos azuis e vermelhos identificam bandas específicas dos tautómeros **1''-a** e **1'-a**, respetivamente. ....47

**Figura 4.5.** Espectros experimentais diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1'** isolado em árgon a 15 K após: (a) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 1 min; (b) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 60 min. As bandas negativas correspondem ao consumo de **1'**. As bandas positivas correspondem ao aparecimento dos fotoprodutos **B'**, **C'** e **D'**, estando as suas bandas mais características identificadas com estas designações. ....48

**Figura 4.6.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (12 mW) durante 10 min, subsequente à irradiação de **1'** a 230 nm (ver Figura 4.5). As bandas negativas assinaladas com círculos azul-claros resultam do consumo do fotoproduto primário **B'**, identificado como sendo a nitrilimina alénica **2'A-a**. (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (12 mW) durante 50 min, subsequente à irradiação de **1'** a 230 nm. (c) Espectro teórico na região do infravermelho médio da nitrilimina alénica **2'A-a** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). .....50

**Figura 4.7.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1'** em árgon a 15 K após irradiação a 230 nm (15 mW) durante 1 min. (b) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos de elongação  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da nitrilimina alénica **2'A-a** (círculos azul-claros). (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm durante 50 min (12 mW) subsequente à irradiação de **1'** a 230 nm (ver Figura 4.5). As bandas assinaladas com círculos azul-claros dizem respeito à nitrilimina **2'A-a**. ..... 51

**Figura 4.8.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio da carbodiimida **4'-a** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (10 mW) durante 20 min subsequente à irradiação de **2'A-a** a 330 nm (ver Figura 4.6). (c) Espectro teórico na região do infravermelho médio da 1*H*-diazirina **3'-s** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo do fotoproduto **C'**, identificado como sendo a 3-(4-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3'-s**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento do fotoproduto **D'**, identificado como sendo a (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'-a**. ..... 54

**Figura 4.9.** (a) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da carbodiimida **4'-a**. (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (10 mW) durante 20 min, subsequente à irradiação de **2'A-a** a 330 nm (ver Figura 4.6). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo de **3'-s**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento de **4'-a**. (c) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da diazirina **3'-s**. ..... 56

**Figura 4.10.** (a) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $2\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $2\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies **1''-a** (círculos abertos azuis, intensidade multiplicada por -1), **2'A-a** (círculos azul-claros), **3'-s** (círculos verdes) e **4'-a** (círculos vermelhos). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho próximo mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1'** isolado em árgon a 15 K após irradiação a 230 nm (15 mW) durante 60 min. (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1'** isolado em árgon a 15 K após irradiação a 330 nm (12 mW) durante 50 min. As bandas assinaladas com círculos azul-claros, verdes e vermelhos dizem respeito às espécies **2'A-a**, **3'-s** e **4'-a**, respetivamente. As bandas dos modos  $2\nu(\text{OH})$  das espécies **2'A-a**, **3'-s** e **4'-a** estão praticamente sobrepostas com a banda de consumo de **1'** do mesmo modo vibracional (sobreposição assinalada com “ov”). ..... 58

**Figura 5.1.** Superfície de energia potencial dos compostos C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** (quadrados azúis) e C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** (círculos vermelhos) em função do ângulo CCN ( $^\circ$ ) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). ..... 63

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 3.1.</b> Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2A</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3. <sup>a</sup> .....	17
<b>Tabela 3.2.</b> Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2P</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3. <sup>a</sup> .....	18
<b>Tabela 3.3.</b> Energias de Gibbs relativas a 298.15 K ( $\Delta G_{298.15}$ , $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos principais isômeros do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole <b>1</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3, e respectivas populações relativas na fase gasosa ( $\text{Pop}_{298.15}$ , %). <sup>a</sup> .....	19
<b>Tabela 3.4.</b> Espectro de infravermelho experimental (matriz de árgon a 14 K), frequências vibracionais ( $\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) e respectivas intensidades absolutas ( $A$ , $\text{km mol}^{-1}$ ) calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e atribuição vibracional aproximada do isômero alénico <b>2A-ss</b> e propargílico <b>2P-sa</b> da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2</b> . <sup>a</sup> .....	31
<b>Tabela 3.5.</b> Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da 3-(3-hidroxifenil)-1 <i>H</i> -diazirina <b>3</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3. <sup>a</sup> .....	32
<b>Tabela 3.6.</b> Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros da (3-hidroxifenil)-carbodiimida <b>4</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3. <sup>a</sup> .....	33
<b>Tabela 4.1.</b> Energias de Gibbs relativas a 298.15 K ( $\Delta G_{298.15}$ , $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos principais isômeros do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole <b>1'</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3 e respectivas populações relativas na fase gasosa ( $\text{Pop}_{298.15}$ , em %). <sup>a</sup> .....	43
<b>Tabela 4.2.</b> Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2'A</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3. <sup>a</sup> .....	45
<b>Tabela 4.3.</b> Espectro de infravermelho experimental (matriz de árgon a 14 K), frequências vibracionais ( $\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) e respectivas intensidades absolutas ( $A$ , $\text{km mol}^{-1}$ ) calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e atribuição vibracional aproximada do isômero alénico <b>2'A-a</b> da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina <b>2'</b> . <sup>a</sup> .....	52
<b>Tabela 4.4.</b> Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da 3-(4-hidroxifenil)-1 <i>H</i> -diazirina <b>3'</b> , calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3. <sup>a</sup> .....	53

**Tabela 4.5.** Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros da (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup> ..... 53

# Abreviaturas

UV – Ultravioleta

OPO – “Optical Parametric Oscillator”

LMCB – “Laboratory for Molecular Cryospectroscopy and Biospectroscopy”

Nd:YAG – “Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet”

ZPE – “Zero-Point Energy”

IV – Infravermelho



# Resumo

O trabalho apresentado na presente dissertação centrou-se no estudo de nitriliminas por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes criogénicas, com o objetivo de identificar e caracterizar experimentalmente diferentes isómeros de valência de nitriliminas, e avaliar a possibilidade de fotoisomerização entre eles através de excitação vibracional por irradiação com luz laser na gama do infravermelho próximo.

Neste estudo exploraram-se as superfícies de energia potencial das nitriliminas C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** e C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** através de cálculos mecânico-quânticos aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3, tendo sido previstos isómeros de valência alénicos e propargílicos para a nitrilimina **2** e apenas estruturas de carácter alénico para a nitrilimina **2'**. Ao mesmo nível de teoria, efetuou-se a análise conformacional e tautomérica dos precursores 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** e 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'**, que se revelaram compostos promissores para a geração fotoquímica das nitriliminas **2** e **2'** em matrizes criogénicas.

O 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** foi isolado numa matriz de árgon a 14 K e os seus principais isómeros **1''-as** e **1''-ss** (2*H*-tetrazóis) foram caracterizados por espectroscopia vibracional. A fotoquímica destes tetrazóis foi induzida com radiação UV com comprimento de onda de 230 nm e produziu, como fotoprodutos primários, as nitriliminas alénica **2A-ss** e propargílica **2P-sa**. A excitação eletrónica de **2A-ss** e **2P-sa** a 330 nm levou à formação da 1*H*-diazirina **3-as** e a irradiação desta a 308 nm resultou na sua isomerização para a carbodiimida **4-as**. A caracterização por espectroscopia vibracional destes fotoprodutos foi feita com auxílio de cálculos computacionais harmónicos ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e anarmónicos ao nível B3LYP/SNSD. Na região do infravermelho próximo, foram identificadas as bandas do primeiro sobretom do modo de alongação NH [ $2\nu(\text{NH})$ ] das espécies **1''-as/1''-ss**, **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as** e do primeiro sobretom da alongação OH [ $2\nu(\text{OH})$ ] de **1**. Adicionalmente, a exposição de uma matriz contendo as nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** à radiação infravermelha de banda larga proveniente da fonte luminosa do espectrómetro ( $7400 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ) forneceu evidências espectrais que sugerem ter induzido a isomerização da nitrilimina alénica **2A-ss** para isómero de valência propargílico **2P-sa**, em virtude da excitação vibracional de modos normais de vibração não identificados.

A fotoquímica do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matrizes de árgon a 15 K foi induzida por irradiação UV a 230 nm, produzindo *in situ* o isómero de carácter alénico **2'A-a** da C-

(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**. A excitação eletrónica desta nitrilimina resultou na formação da diazirina **3'-s** e a irradiação subsequente a 308 nm induziu a isomerização para a carbodiimida **4'-a**. Com base em cálculos aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/SNSD, procedeu-se à caracterização vibracional das espécies observadas e à identificação das bandas do modo de elongação  $2\nu(\text{NH})$  das espécies **1''-a**, **2'A-a**, **3'-s** e **4'-a** e do modo de elongação  $2\nu(\text{OH})$  do tetrazole **1''-a** e da nitrilimina alénica **2'A-a**.

Por último, iniciou-se o estudo das nitriliminas C-(3-aminofenil)-nitrilimina e C-(4-aminofenil)-nitrilimina através de cálculos teóricos computacionais, que previram isómeros de valência alénicos e propargílicos para a C-(3-aminofenil)-nitrilimina e apenas estruturas alénicas para a C-(4-aminofenil)-nitrilimina. Os ensaios experimentais preliminares conduzidos parecem suportar estas previsões teóricas.

# Abstract

The work presented in this master's thesis focused on the study of nitrile imines by infrared (IR) spectroscopy in cryogenic matrices, with the intent to experimentally identify and characterize different nitrile imine's bond-shift isomers (a particular case of valence isomers) and assess the possibility of their interconversion by vibrational excitation with near-infrared irradiation.

In this study, we explored the potential energy surfaces of C-(3-hydroxyphenyl) (**2**) and C-(4-hydroxyphenyl) (**2'**) nitrile imines using quantum mechanical calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) and CBS-QB3 levels of theory, which predicted the existence of allenic and propargylic bond-shift isomers for nitrile imine **2** and exclusively allenic structures for nitrile imine **2'**. Tautomeric and conformational analysis of 5-(3-hydroxyphenyl) (**1**) and 5-(4-hydroxyphenyl) (**1'**) tetrazoles at the same level of theory revealed them to be suitable candidates for the photochemical generation of nitrile imines **2** and **2'** in cryogenic matrices.

5-(3-hydroxyphenyl)-tetrazole **1** was isolated in an argon matrix at 14 K and its main isomers (*2H*-tetrazoles **1''-as** and **1''-ss**) were characterized by IR spectroscopy. Their photochemistry was induced by UV irradiation at 230 nm and produced allenic **2A-ss** and propargylic **2P-sa** nitrile imines as primary photoproducts. The electronic excitation of these species at 330 nm led to the formation of *1H*-diazirine **3-as** and its irradiation at 308 nm induced isomerization to carbodiimide **4-as**. The IR spectral characterization of these photoproducts was supported by harmonic and anharmonic calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) and B3LYP/SNSD levels of theory, respectively. In the near-infrared region, we identified the first NH stretching overtone bands [ $2\nu(\text{NH})$ ] of species **1''-as/1''-ss**, **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as** and the first OH stretching overtone [ $2\nu(\text{NH})$ ] of tetrazole **1**. Additionally, the exposure of nitrile imines **2A-ss** and **2P-sa** to the broadband infrared radiation emitted by the spectrometer's light source ( $7400 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ) provided spectral evidence which suggest the occurrence of isomerization of allenic **2A-ss** to propargylic **2P-sa**, as a result of vibrational excitation of an unidentified normal mode.

The photochemistry of 5-(4-hydroxyphenyl)-tetrazole **1'** isolated in argon matrices at 15 K was induced by UV laser irradiation at 230 nm, producing the allenic isomer **2'A-a** of C-(4-hydroxyphenyl)-nitrile imine **2'**. The electronic excitation of this nitrile imine resulted in the formation of **3'-s** diazirine, and the subsequent irradiation at 308 nm induced its isomerization to carbodiimide **4'-a**. Supported by calculations at B3LYP/6-311++G(d,p) and B3LYP/SNSD levels

of theory, we performed the vibrational characterization of the observed species, the identification of the  $2\nu(\text{NH})$  stretching overtone bands of **1''-a**, **2'A-a**, **3'-s** and **4'-a** species and the  $2\nu(\text{OH})$  stretching overtone bands of tetrazole **1''-a** and nitrile imine **2'A-a**.

Finally, we began investigating C-(3-aminophenyl) and C-(4-aminophenyl) nitrile imines by theoretical calculations, which predicted both allenic and propargylic bond-shift isomers for C-(3-aminophenyl)-nitrile imine and only allenic structures for C-(4-aminophenyl)-nitrile imine. Preliminary matrix isolation experiments seem to confirm these theoretical predictions.

# CAPÍTULO 1

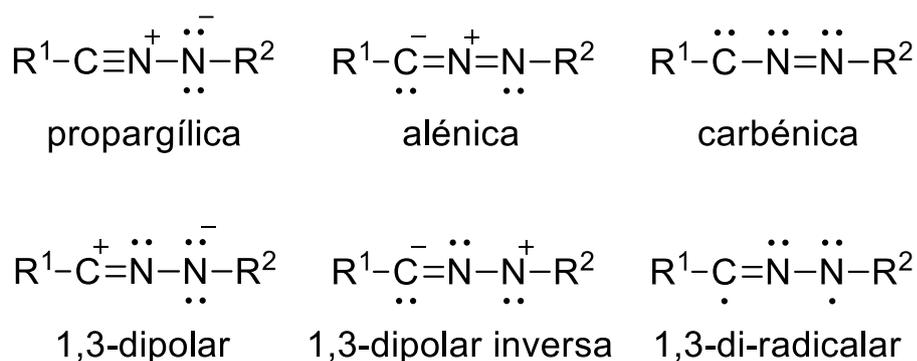
## INTRODUÇÃO



## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1. Nitriliminas

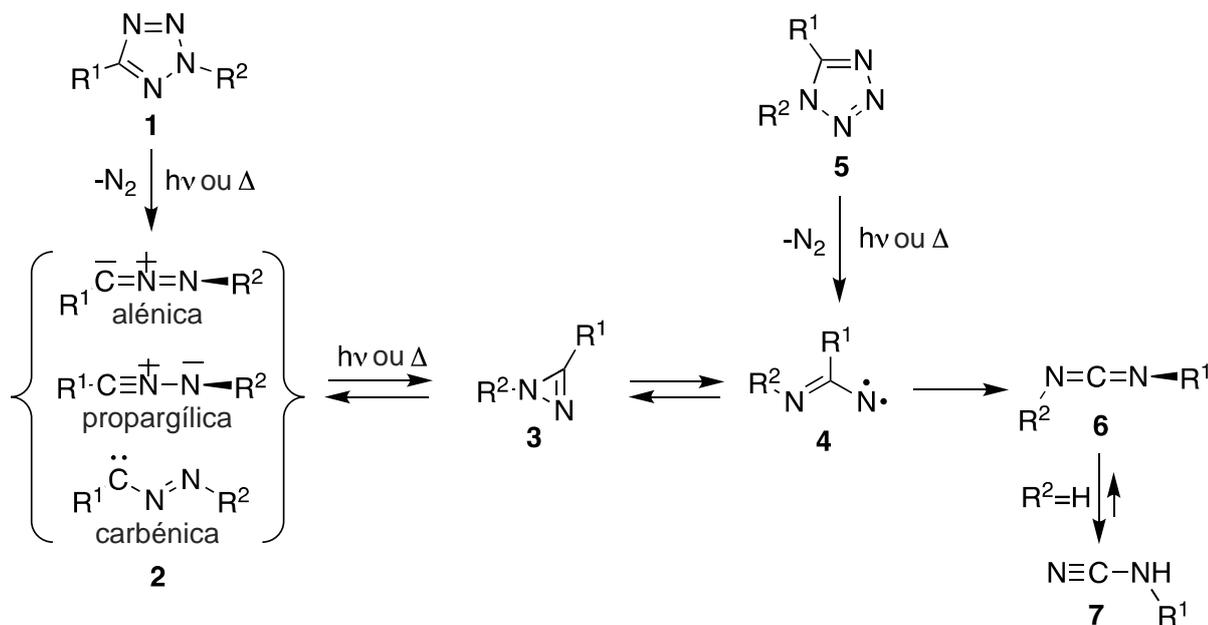
As nitriliminas são compostos 1,3-dipolares de estrutura genérica  $R^1\text{-CNN-R}^2$  com aplicações nas áreas de síntese química,<sup>1-3</sup> química biológica<sup>4-6</sup> e química de materiais.<sup>7-9</sup> Possuem quatro elétrons distribuídos pelo sistema  $\pi$  do fragmento CNN e são tipicamente descritas com base nas estruturas de ressonância da Figura 1.1. Tomam particular relevância as estruturas de ressonância alénica,<sup>10</sup> propargílica<sup>11</sup> e carbénica,<sup>12</sup> sendo uma delas geralmente dominante.<sup>13</sup> Tidas inicialmente apenas como intermediários reativos, a primeira evidência experimental da existência de nitriliminas surgiu em 1959, com a observação indireta das espécies  $C_6H_5\text{-CNN-C}_6H_5$  e  $C_6H_5\text{-CNN-CH}_3$  por R. Huisgen *et al.*<sup>14</sup> No entanto, só quase 30 anos mais tarde foi publicada a primeira descrição de nitriliminas estáveis à temperatura ambiente, em 1988, por C. Bertand *et al.*<sup>15</sup>



**Figura 1.1.** Principais estruturas de ressonância das nitriliminas.

A estrutura, reatividade e estabilidade das nitriliminas são fortemente influenciadas pelos seus substituintes, estando esta relação no cerne do crescente número de estudos teóricos e mecanísticos em torno destas espécies.<sup>16-21</sup> As nitriliminas são frequentemente produzidas por pirólise ou fotólise de tetrazóis, e, dada a sua natureza reativa, têm sido estudadas, entre outras técnicas, por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes criogénicas, em conjugação com cálculos de estrutura eletrónica.<sup>22-32</sup> A reatividade térmica e fotoquímica genérica das nitriliminas encontra-se sistematizada no Esquema 1.1.<sup>13</sup> Como indicado, apenas os 2*H*-tetrazóis (**1**) produzem diretamente nitriliminas por extrusão de  $N_2$ , que posteriormente sofrem

rearranjo para diazirinas (**3**), imidoilnitrenos (**4**), carbodiimidias (**6**) e, eventualmente, cianamidas (**7**), nos casos em que um dos substituintes seja um átomo de hidrogénio.<sup>25,33,34</sup> No entanto, como o estado fundamental dos imidoilnitrenos é tripleto e o primeiro estado eletrónico excitado é singlete, e porque as barreiras energéticas entre os imidoilnitrenos no estado excitado e as correspondentes carbodiimidias (**6**) são particularmente pequenas – entre 12 e 20 kcal mol<sup>-1</sup> – é frequente não se observarem imidoilnitrenos (**4**) na fotoquímica de tetrazóis, mesmo em condições de isolamento em matrizes criogénicas.<sup>13,34</sup>



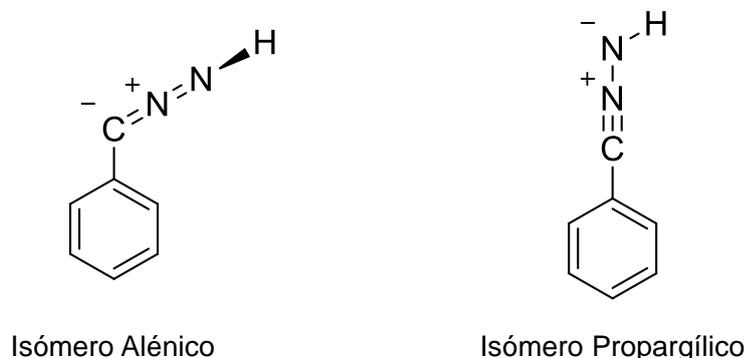
**Esquema 1.1.** Reatividade térmica e fotoquímica de nitriliminas formadas a partir de 2H-tetrazóis (**1**) (adaptado da referência [13]).

A espectroscopia de infravermelho adquire particular interesse na caracterização estrutural de nitriliminas, pois permite fazer a distinção entre estruturas com diferentes contribuições das várias formas de ressonância. Como a frequência de determinado modo vibracional depende da constante de força de ligação dos átomos envolvidos na vibração, e dado que a estrutura de determinada nitrilimina está diretamente relacionada com o carácter das suas ligações CN e NN, nitriliminas com estruturas diferentes exibem bandas associadas ao fragmento CNN a frequências diferentes.<sup>9</sup> Este efeito é particularmente exacerbado nas bandas do modo de alongação assimétrica  $\nu(CNN)_{as}$ , que surge tipicamente entre 2250 e 2000 cm<sup>-1</sup>. As nitriliminas predominantemente propargílicas caracterizam-se tendencialmente por ligações CN de carácter triplo e ligações NN de carácter simples, apresentando bandas  $\nu(CNN)_{as}$  a frequências superiores a 2150 cm<sup>-1</sup>. As

nitriliminas predominantemente alénicas, com ligações duplas cumulativas, possuem geralmente bandas  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  a frequências inferiores.<sup>23,25-27,35,36</sup> No entanto, podem existir nitriliminas com contribuição significativa de ambas as estruturas alénica e propargílica, sendo que estas exibem bandas  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  entre 2200 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>22</sup> Estruturas predominantemente carbénicas, apesar de previstas por cálculos de estrutura eletrónica, não foram ainda descritas experimentalmente. Existem, contudo, nitriliminas com contribuições relevantes da estrutura carbénica, que são caracterizadas por bandas de alongação  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  menos intensas e a frequências menores, abaixo de 2000  $\text{cm}^{-1}$  (devido a um menor carácter cumulénico).<sup>12,27,32</sup> As diferenças estruturais entre os tipos de nitriliminas discutidas prendem-se com a natureza dos substituintes ligados aos seus átomos de carbono e nitrogénio terminais. Estes substituintes determinam a contribuição das várias formas de ressonância para a estrutura da nitrilimina, sendo tipicamente observado que substituintes eletronegativos com pares de eletrões de valência não ligantes (como OR, NR<sub>2</sub> ou F) aumentam a contribuição da forma carbénica e substituintes heteroatómicos do tipo BR<sub>2</sub>, SiR<sub>3</sub> ou AlR<sub>3</sub> favorecem estruturas propargílicas.<sup>11,12,16,22,25,27,32,37-39</sup> No caso das nitriliminas com substituintes aromáticos, as estruturas descritas na literatura têm geralmente maior carácter alénico ou propargílico.<sup>22,23,25,36</sup> A relação entre a estrutura, substituintes e reatividade das nitriliminas ainda não é completamente compreendida, continuando a ser objeto de discussão frequente.<sup>25,27</sup>

Os trabalhos reportados na literatura científica descrevem as nitriliminas como espécies monoisoméricas, caracterizadas por superfícies de energia potencial de poço único. A exceção a este paradigma surge em 2012 num estudo conduzido por Wentrup *et al.*, que, com base em cálculos de estrutura eletrónica, sugere a existência de uma nitrilimina com duas estruturas distintas, representada por uma superfície de energia potencial de poço duplo.<sup>25</sup> Estas espécies, que exibem a mesma conectividade atómica mas geometrias distintas, caracterizadas por diferentes contribuições das formas de ressonância, são consideradas isómeros de valência (mais especificamente “bond-shift isomers”, em Inglês). A demonstração experimental deste fenómeno ocorre três anos mais tarde, no Laboratório de Crioespectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares (LMCB) da Universidade de Coimbra, com a observação direta de dois isómeros de valência da C-fenil-nitrilimina isolados em matrizes criogénicas.<sup>35</sup> As duas espécies observadas (Figura 1.2), uma com estrutura predominantemente alénica e outra propargílica, são praticamente isoenergéticas, com diferenças de energia e barreiras de conversão calculadas inferiores a 1  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Estes isómeros demonstraram cinéticas de fotoisomerização distintas e assinaturas espectrais diferentes, destacando-se, em particular, as bandas do modo de alongação  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$ , observadas a

2070  $\text{cm}^{-1}$  para a nitrilimina tipo alénica e a 2239  $\text{cm}^{-1}$  a nitrilimina tipo propargílica. Este estudo pioneiro constitui, até à data, a única demonstração experimental de isómeros de valência duma nitrilimina.



**Figura 1.2.** Estrutura dos isómeros de valência alénico (esquerda) e propargílico (direita) da C-fenil-nitrilimina.<sup>35</sup>

### 1.2. Fotoisomerização induzida por excitação vibracional

A radiação ultravioleta é frequentemente usada na indução de transformações moleculares por excitação eletrónica, permitido fornecer energia entre aproximadamente 300 e 1200  $\text{kJ mol}^{-1}$ . No entanto, quando o objetivo é estudar transformações com baixas barreiras de ativação (por exemplo isomerizações conformacionais) em sistemas moleculares com outras vias reacionais competitivas, a excitação eletrónica pode induzir reações indesejadas (tautomerização, fotólise, etc.). A utilização, nestes casos, de radiação menos energética como a infravermelha (tipicamente usa-se radiação entre 7200 e 6200  $\text{cm}^{-1}$ , com energias entre 75 e 85  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) permite estudar reações com energias de ativação pequenas sem induzir outros tipos de reatividade.

O estudo de isomerizações fotoinduzidas por excitação vibracional através de irradiações com luz infravermelha teve início na década de 60, com estudos de isomerização conformacional em moléculas de ácido nitroso isoladas em matrizes criogénicas, por G. C. Pimentel *et al.*<sup>40,41</sup> Estes estudos demonstraram que a excitação vibracional do modo de elongação OH dos isómeros do ácido nitroso com radiação infravermelha de banda larga induzia a rotação do fragmento OH em torno da ligação N-O. Esta observação constituiu a primeira demonstração duma isomerização fotoinduzida por excitação vibracional.<sup>42</sup> Desde aí, e com o desenvolvimento de equipamentos capazes de produzir feixes de radiação infravermelha monocromática, designadamente lasers,

foram descritos na literatura inúmeros casos de isomerização conformacional em matrizes criogénicas envolvendo rotamerização de fragmentos OH, SH, aldeído, hidroximetilo, etc., em moléculas tão diversas como álcoois, ácidos carboxílicos, aminoácidos, bases azotadas de ADN, entre outras.<sup>43-67</sup> Para além de isomerizações conformacionais, existem também descritas na literatura reações de quebra e formação de ligações induzidas por excitação vibracional.<sup>68-74</sup> No caso deste último tipo de processos químicos, encontram-se descritos apenas dois exemplos em condições de isolamento em matriz, ambos produzidos no LMCB: a tautomerização bidirecional da tiotropolona (migração de protão),<sup>75</sup> através da excitação dos primeiros sobretons ou modos de combinação de dois quanta das elongações CH dos tautómeros, e a reação de expansão de anel da 2,6-difluoro-4-hidroxi-2*H*-benzazirina para a correspondente cetenimina cíclica,<sup>76</sup> através da irradiação do segundo sobreton do modo de elongação OH da benzazirina.

As isomerizações por excitação vibracional em matrizes criogénicas são frequentemente induzidas por excitação dos primeiros sobretons dos modos de elongação OH e NH, e as alterações produzidas afetam tipicamente os fragmentos irradiados ou as ligações adjacentes.<sup>46,53,61-65,75</sup> Ao longo da última década, no entanto, têm sido publicados trabalhos nos quais a energia vibracional é depositada nos sistemas moleculares através da excitação de modos afetos a grupos funcionais conectivamente distantes da coordenada reacional envolvida na isomerização, separados por até oito ligações covalentes.<sup>43,44,47,55,66,67,76</sup> Estes fragmentos remotos que intermedeiam a introdução de energia nas moléculas receberam a designação “antena”, termo cunhado R. Fausto *et al.*<sup>43</sup> A utilização dos primeiros sobretons dos modos de elongação OH e NH para induzir excitação vibracional em detrimento de modos fundamentais deve-se ao facto de permitirem introduzir mais energia nas moléculas, dando acesso a transformações com energias de ativação maiores. Além disso, estes modos vibracionais exibem frequentemente elevada anarmonicidade, caracterizando-se por coeficientes de absorção relativamente elevados, o que, por um lado, facilita a sua identificação espectral e, por outro, torna o processo de introdução de energia na molécula mais eficiente.<sup>43,63-65</sup> Do ponto de vista mecanístico, a excitação de determinado modo vibracional promove a molécula a um estado vibracional excitado (dentro do estado eletrónico fundamental). Posteriormente, a molécula no estado excitado decai por um processo de redistribuição intramolecular de energia vibracional (IVR), em que a molécula relaxa para níveis vibracionais sucessivamente mais baixos. Quando neste processo é populado um estado vibracional excitado associado a uma coordenada reacional (*e.g.* um modo torsional acoplado a uma rotação interna em torno de uma ligação), a dissipação de energia resulta numa isomerização.<sup>77,78</sup>

### 1.3. *Objetivos do projeto de mestrado*

O trabalho apresentado nesta dissertação surge no seguimento do estudo pioneiro referido na secção 1.1, realizado no Laboratório de Crio-espectroscopia e Bioespectroscopia Moleculares (LMCB) da Universidade de Coimbra, no qual se isolaram e caracterizaram pela primeira vez dois isómeros de valência da C-fenil-nitrilimina por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes criogénicas.<sup>35</sup> Esse estudo constitui a única observação experimental da coexistência de isómeros de valência de uma espécie 1,3-dipolar (neste caso uma nitrilimina), pelo que se torna necessário realizar investigação adicional nestes sistemas moleculares para melhor compreender os fundamentos que governam este tipo de isomerismo.

Partindo das observações apresentadas na referência [36], e tendo em consideração a recém-descoberta possibilidade de indução de reações de quebra e formação de ligações por excitação vibracional em matrizes criogénicas,<sup>75,76</sup> especulou-se sobre a possibilidade de induzir a conversão entre isómeros de valência de uma nitrilimina isolada numa matriz criogénica através da sua excitação com radiação infravermelha. Para avaliar esta hipótese, selecionaram-se como alvos de estudo os derivados hidróxi-substituídos nas posições *meta* e *para* da C-fenil-nitrilimina-compostos C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** e C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**, respetivamente. Estas nitriliminas foram escolhidas por serem estruturalmente próximas da C-fenil-nitrilimina e possuírem um grupo OH que serve de antena para a introdução de energia vibracional nas moléculas, sem estabelecer interações estéreas com o fragmento nitrilimina, que poderiam surgir no caso do isómero *orto*-substituído.

O projeto delineado iniciou-se com uma abordagem teórica preliminar, na qual as estruturas e superfícies de energia potencial das nitriliminas **2** e **2'** foram estudadas através de cálculos mecânico-quânticos. Nesta primeira análise investigou-se a existência de mínimos nas superfícies de energia potencial correspondentes a isómeros valência. Os precursores 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** e 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** foram avaliados, com recurso a cálculos de estrutura eletrónica, quanto à sua viabilidade para produzir fotoquimicamente as nitriliminas **2** e **2'** em condições criogénicas.

Na parte experimental do projeto, as nitriliminas **2** e **2'** foram produzidas em matrizes criogénicas e a sua fotoquímica induzida por excitação eletrónica foi investigada por espectroscopia vibracional. Os isómeros de valência observados demonstraram cinéticas de fotoisomerização para a correspondente diazirina distintas, o que possibilitou a sua caracterização espectroscópica

individual. A subsequente irradiação das diazirinas **3** e **3'** levou à formação das carbodiimidias **4** e **4'**, cuja caracterização vibracional também foi efectuada. Os primeiros sobretons dos modos de alongação OH e NH das espécies observadas foram tentativamente identificados. A excitação destes modos vibracionais das nitriliminas observadas foi posteriormente efectuada por irradiação laser, a fim de averiguar a possibilidade de fotoindução de isomerizações de valência.



# CAPÍTULO 2

## MATERIAIS E MÉTODOS



## Capítulo 2 - Materiais e Métodos

### 2.1. Métodos computacionais

Os cálculos teóricos foram realizados com recurso ao programa Gaussian 16 (Revisão B.01).<sup>79</sup> Cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais harmónicas para as diferentes espécies foram feitos aos níveis de teoria B3LYP/6-311++G(d,p)<sup>80-84</sup> e CBS-QB3.<sup>85</sup> Ao mesmo nível de teoria foram também calculadas as geometrias dos estados de transição entre isómeros conformacionais e respetivas energias e frequências vibracionais harmónicas. A natureza dos estados estacionários, como mínimos da superfície de energia potencial ou estados de transição de 1ª ordem, foi verificada por análise das matrizes Hessianas correspondentes. Para corrigir o tratamento incompleto da correlação eletrónica, as limitações da base de funções, a não consideração dos efeitos da anarmonicidade e eventuais desvios inerentes ao método de isolamento em matriz, as frequências vibracionais harmónicas foram multiplicadas por um fator de correção de 0.980, excetuando as frequências superiores a 2000 cm<sup>-1</sup>, dos modos de elongação  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  das nitriliminas e  $\nu(\text{NCN})_{\text{as}}$  das carbodiimidias, tipicamente mais anarmónicos, que foram escaladas por um fator de 0.950.<sup>26,35</sup> Os valores das frequências escaladas e das respetivas intensidades foram submetidos a convolução com funções Lorentzianas de largura a meia altura de 2 cm<sup>-1</sup>, produzindo assim os espectros teóricos das várias espécies.<sup>86</sup> As frequências dos modos de elongação  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{NH})$  das diferentes espécies e os respetivos primeiros sobretons foram ainda obtidos por cálculos anarmónicos ao nível B3LYP/SNSD.<sup>87</sup> A atribuição dos modos vibracionais foi feita por análise de animações das vibrações moleculares produzidas com o programa Chemcraft.<sup>88</sup>

### 2.2. Métodos experimentais

O material de partida utilizado nas experiências de isolamento em matriz foi o 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole (**1**, Alfa Aesar, pureza de 97%) e o 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole (**1'**, Alfa Aesar, pureza de 97%). O gás suporte utilizado foi árgon (Air Liquid, N60, pureza de 99.999%). Uma pequena porção de composto de partida foi introduzida num forno acoplado à câmara de vácuo do criostato de ciclo fechado a hélio (APD Cryogenics, com um expansor DE-202A) e o sistema foi bombeado à temperatura ambiente para remover gases e contaminantes voláteis eventualmente presentes. Durante este processo, o forno foi ligado de forma a permitir a

remoção de água da amostra sem sublimar o composto. Ao fim de aproximadamente 6 horas, desligou-se o forno, permitindo que este regressasse à temperatura ambiente antes de ligar o criostato. Quando a temperatura do sistema de criogenia estabilizou a aproximadamente 14 K, o forno foi ligado para sublimar o composto, que foi co-depositado com um largo excesso de argon numa janela ótica de iodeto de cézio (CsI), garantindo assim o seu isolamento na forma monomérica na matriz. A temperatura da janela foi medida com exatidão de 0.1 K por um sensor de díodo de silício ligado a um controlador digital (Scientific Instruments, modelo 9650-1). A deposição do gás de suporte na matriz foi regulada através de procedimentos manométricos padrão, usando uma linha de gases que opera a pressão subatmosférica. O processo de deposição de cada matriz durou sensivelmente 2 horas e foi monitorizado em tempo real através da recolha regular de espectros na região do infravermelho médio. A pressão no interior da câmara de vácuo do criostato foi de aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  mbar e as suas janelas externas, que integram o percurso ótico, são de brometo de potássio (KBr).

O espectrómetro usado nas experiências foi um Thermo Nicolet 6700 Fourier Transform Infrared (FTIR), equipado com um separador de feixe de brometo de potássio (KBr) e um detetor de sulfato de triglicina deuterada (DTGS), e os espectros na zona do infravermelho-médio ( $4000$  a  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ) foram recolhidos com uma resolução de  $0.5$   $\text{cm}^{-1}$  e 64 ou 128 scans (os espectros do *background* foram recolhidos com 128 scans). Os espectros na região do infravermelho próximo ( $7500$  a  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ) foram recolhidos uma resolução de  $1.0$   $\text{cm}^{-1}$  e 250 ou 500 scans (os espectros do *background* foram recolhidos com 500 scans), utilizando um separador de feixe de difluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e um detetor de arseneto de índio-gálio (InGaAs). Para evitar o surgimento de sinais espectrais da água e dióxido de carbono atmosféricos nos espectros recolhidos, o percurso ótico do sistema foi continuamente purgado com ar seco e filtrado.

As matrizes preparadas foram irradiadas através de uma janela de quartzo, presente no exterior da câmara de vácuo do criostato, com luz ultravioleta ou da região do infravermelho-próximo, produzida por um sistema composto por um oscilador paramétrico ótico (OPO) Quanta-Ray MOPO-SL (largura a meia altura de  $0.2$   $\text{cm}^{-1}$ ) e um laser Nd:YAG pulsado Quanta Ray Pro-230-10 (10 pulsos de 10 ns por segundo, 1-3 mJ) da Spectra Physics. Adicionalmente, explorou-se a possibilidade de ocorrência de transformações espontâneas na ausência de radiação (no escuro) e transformações induzidas pela radiação de banda larga produzida pela fonte luminosa do espectrómetro (ETC EverGlo;  $7400 - 50$   $\text{cm}^{-1}$ ). Para tal realizaram-se experiências em que se

utilizou uma placa metálica entre a fonte do espectrómetro e a matriz, para bloquear toda a radiação, e experiências sem qualquer obstáculo ótico, com a amostra exposta à fonte do espectrómetro.



## CAPÍTULO 3

### ESTUDO DA C-(3-HIDROXIFENIL)-NITRILIMINA

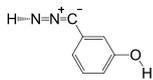
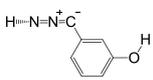
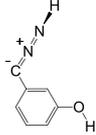
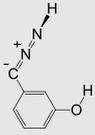


## Capítulo 3 – Estudo da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina

### 3.1. Geração de C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** via 5-(3-hidroxifenil)-tetrazol **1** – análise teórica

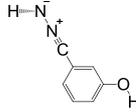
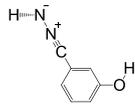
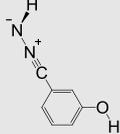
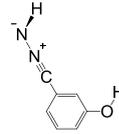
Para verificar a possibilidade da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** poder existir nas formas alénica e propargílica, fizeram-se cálculos de estrutura eletrónica ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), considerando vários isómeros possíveis, estando os resultados apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2. De acordo com os dados obtidos, prevê-se que a superfície de energia potencial da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** apresente mínimos de carácter essencialmente alénico e propargílico. Dada a elevada proximidade entre valores de energia de algumas estruturas, realizaram-se cálculos mais rigorosos a fim de confirmar a relação energética entre as espécies, designadamente ao nível CBS-QB3. Estes cálculos indicam que a estrutura alénica mais estável será a nitrilimina **2A-ss** e a estrutura propargílica mais estável será a nitrilimina **2P-sa**.

**Tabela 3.1.** Energias eletrónicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isómeros conformacionais da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2A**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

Estrutura				
Nome	<b>2A-aa</b>	<b>2A-as</b>	<b>2A-sa</b>	<b>2A-ss</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	0.6	0.0	1.1	0.1
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	0.9	0.2	1.3	0.0

<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **A** designa isómeros de valência de carácter alénico, **a** designa estruturas na conformação *anti* e **s** designa estruturas na conformação *syn*, sendo a primeira letra minúscula no nome das estruturas referente à orientação do fragmento nitrilimina relativamente ao anel aromático e a segunda à orientação do grupo hidroxilo.

**Tabela 3.2.** Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2P**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

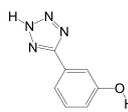
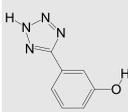
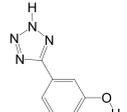
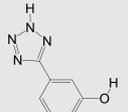
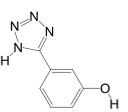
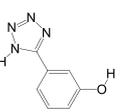
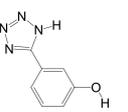
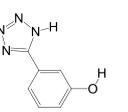
Estrutura				
Nome	<b>2P-aa</b>	<b>2P-as</b>	<b>2P-sa</b>	<b>2P-ss</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	0.3	0.0	0.0	0.6
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	0.4	0.0	0.0	0.5

<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **P** designa isômeros de valência de carácter propargílico, **a** designa estruturas na conformação *anti* e **s** designa estruturas na conformação *syn*, sendo a primeira letra minúscula no nome das estruturas referente à orientação do fragmento nitrilimina relativamente ao anel aromático e a segunda à orientação do grupo hidroxilo.

Após estas observações, definiu-se a estratégia para gerar a C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**. Uma das vias conhecidas de produção e isolamento de nitriliminas é através da fotólise de tetrazóis previamente depositados em matrizes criogénicas. Note-se, no entanto, que apenas tetrazóis na forma tautomérica *2H* produzem diretamente nitriliminas.<sup>24,25,28,35</sup> Assim, para avaliar se o composto 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** constitui um precursor promissor para a produção da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**, realizou-se uma análise computacional da estrutura e energética dos seus isômeros (Tabela 3.3).

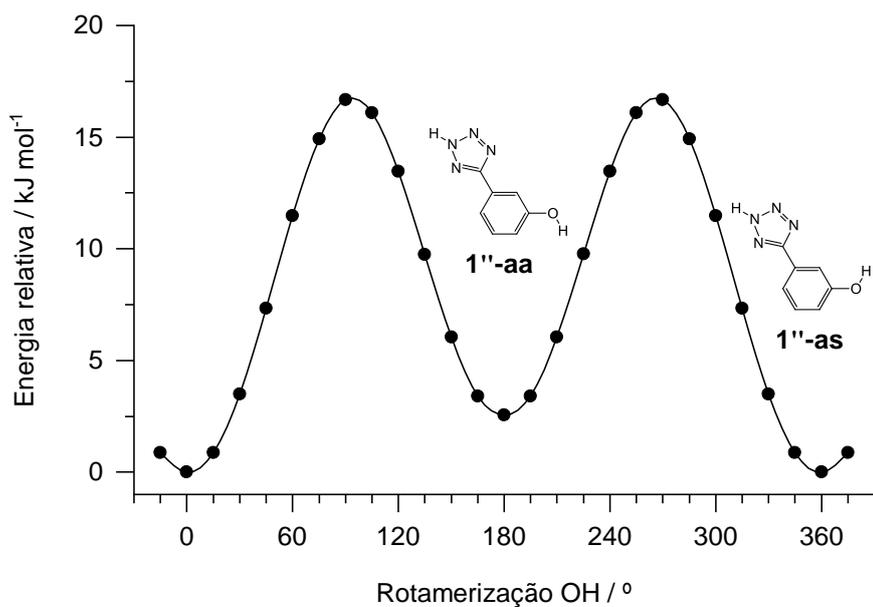
Na Tabela 3.3 são apresentadas as estruturas dos principais isômeros do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1**, as suas energias de Gibbs relativas calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3, e as respetivas populações relativas na fase gasosa a 298.15 K, estimadas assumindo uma distribuição de Boltzmann. Note-se que o forno usado para sublimar as amostras não incorpora nenhum sistema de medição de temperatura, pelo que o valor exato da temperatura do sublimado é desconhecido e foi, portanto, apenas estimado. Tendo sido necessário apenas um ligeiro aquecimento para volatilizar as amostras, a temperatura do sublimado pode ser aproximada à temperatura ambiente sem comprometer significativamente a estimativa das populações. Os valores calculados das populações relativas na fase gasosa são frequentemente usados para prever a abundância na matriz porque, tipicamente, a proporção isomérica existente no sublimado imediatamente antes da deposição é aproximadamente mantida após a deposição, quando as barreiras conformacionais são superiores a aproximadamente  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\sim 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e a temperatura da matriz se encontra entre 4 e 15 K.<sup>89,90</sup>

**Tabela 3.3.** Energias de Gibbs relativas a 298.15 K ( $\Delta G_{298.15}$ , kJ mol<sup>-1</sup>) dos principais isómeros do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3, e respectivas populações relativas na fase gasosa (Pop<sub>298.15</sub>, %).<sup>a</sup>

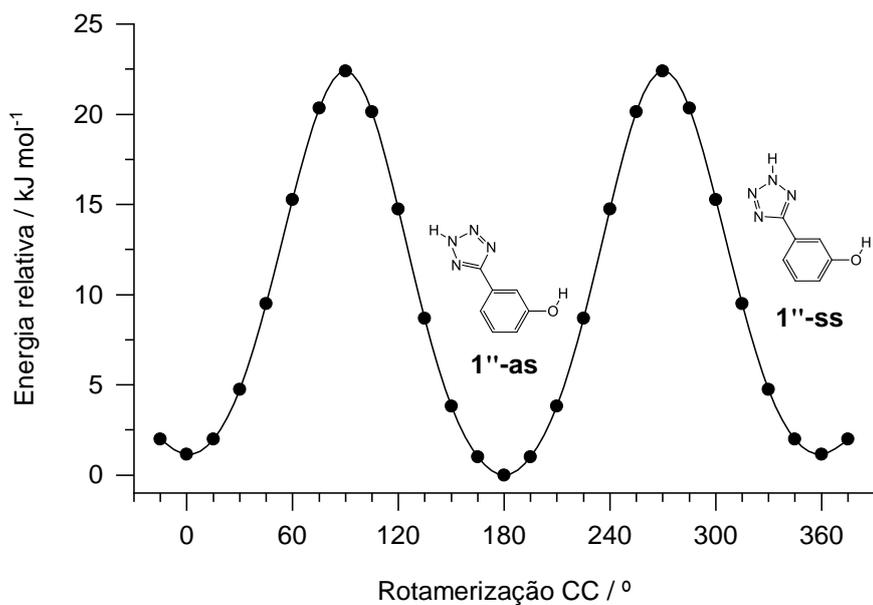
Estrutura								
Nome	<b>1''-aa</b>	<b>1''-as</b>	<b>1''-sa</b>	<b>1''-ss</b>	<b>1'-aa</b>	<b>1'-as</b>	<b>1'-sa</b>	<b>1'-ss</b>
$\Delta G_{298.15}$ (B3LYP)	1.7	0.0	1.3	0.7	12.3	7.4	10.5	14.4
$\Delta G_{298.15}$ (CBS-QB3)	2.0	0.0	1.6	1.2	7.2	7.2	7.9	12.5
Pop <sub>298.15</sub>	16.5 (0.0)	36.3 (52.8)	18.9 (0.0)	22.6 (41.4)	2.0 (0.0)	2.0 (4.0)	1.5 (1.7)	0.2 (0.0)

<sup>a</sup> As populações relativas na fase gasosa foram estimadas pela equação da distribuição de Boltzmann com base nos valores de  $\Delta G_{298.15}$  obtidos pelos cálculos ao nível CBS-QB3. Os valores entre parêntesis indicam as populações relativas assumindo que as estruturas com o grupo OH na conformação mais energética decaem para a conformação mais estável por efeito de túnel de átomo de hidrogénio. Na nomenclatura adotada, **1'** designa os tautómeros *1H* do tetrazole **1**, **1''** designa os tautómeros *2H*, **a** designa estruturas na conformação *anti* e **s** designa estruturas na conformação *syn*, sendo a primeira letra minúscula no nome das estruturas referente à orientação do fragmento tetrazole relativamente ao anel aromático e a segunda à orientação do grupo hidroxilo.

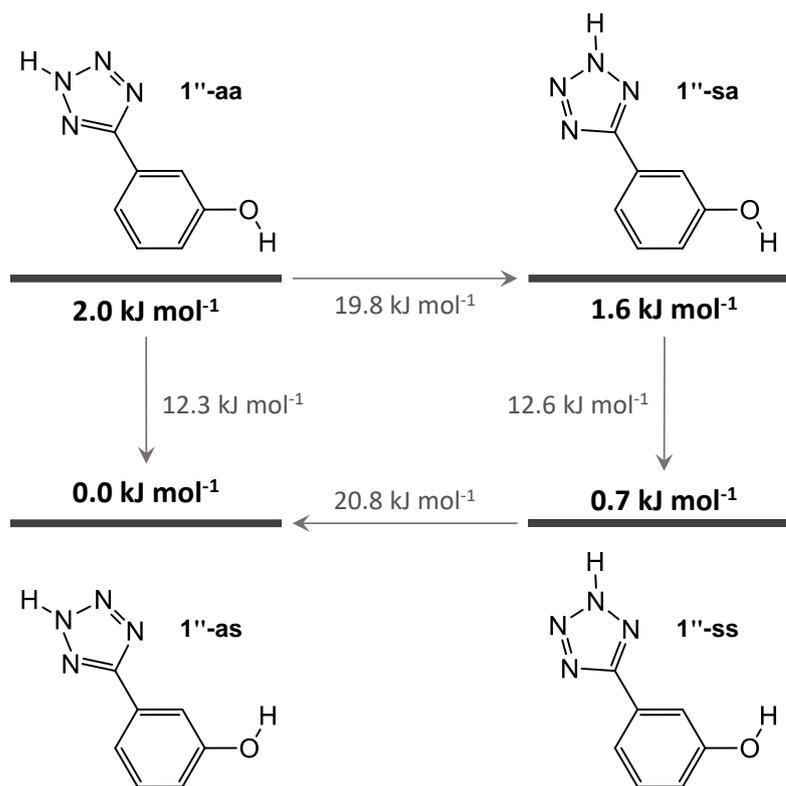
Note-se que, para além das questões clássicas de termodinâmicas e cinéticas expostas anteriormente, fenómenos quânticos podem também por vezes influenciar significativamente as espécies observadas na matriz e as suas populações relativas. Por exemplo, processos de isomerização conformacional envolvendo efeito de túnel de átomo de hidrogénio podem ocorrer espontaneamente.<sup>50,57,90–95</sup> Para entender este fenómeno e prever quantitativamente que influência terá nas populações existentes na matriz, é necessário analisar as barreiras energéticas entre as diferentes espécies envolvidas, uma vez que o perfil da barreira está relacionado com a probabilidade de ocorrência do efeito de túnel. Neste sentido, são apresentadas em seguida os perfis de energia potencial dos isómeros **1''-aa** e **1''-as** em função do ângulo diedro C=C-O-H (Figura 3.1), dos isómeros **1''-ss** e **1''-as** em função do ângulo diedro C=C-O-H (Figura 3.2) e, no Esquema 3.1, as energias relativas dos conformémeros do tautómero mais estável (*2H*) do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** e as barreiras conformacionais entre eles.



**Figura 3.1.** Superfície de energia potencial dos isômeros **1''-aa** e **1''-as** do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** em função do ângulo diedro C=C-O-H (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).



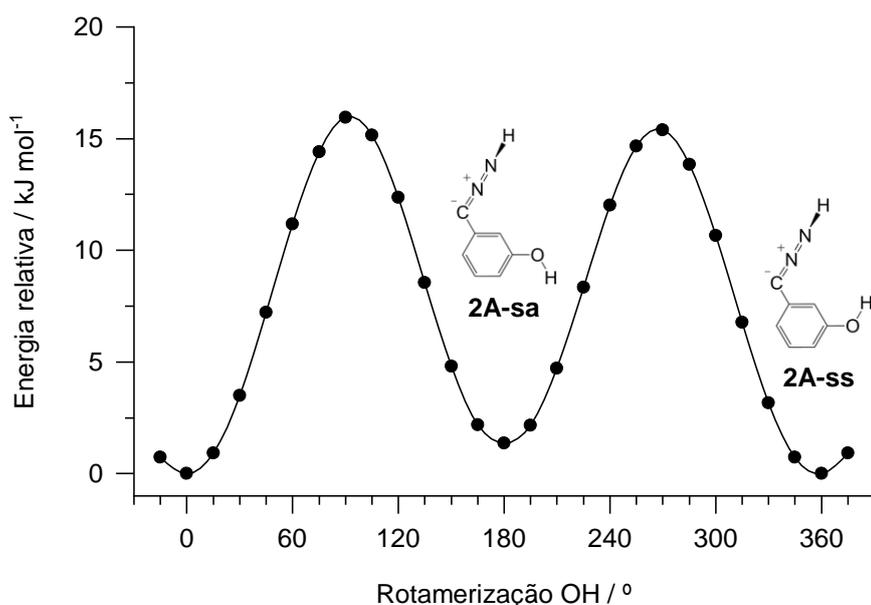
**Figura 3.2.** Superfície de energia potencial do isômeros **1''-as** e **1''-ss** do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** em função do ângulo diedro C=C-C=N (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).



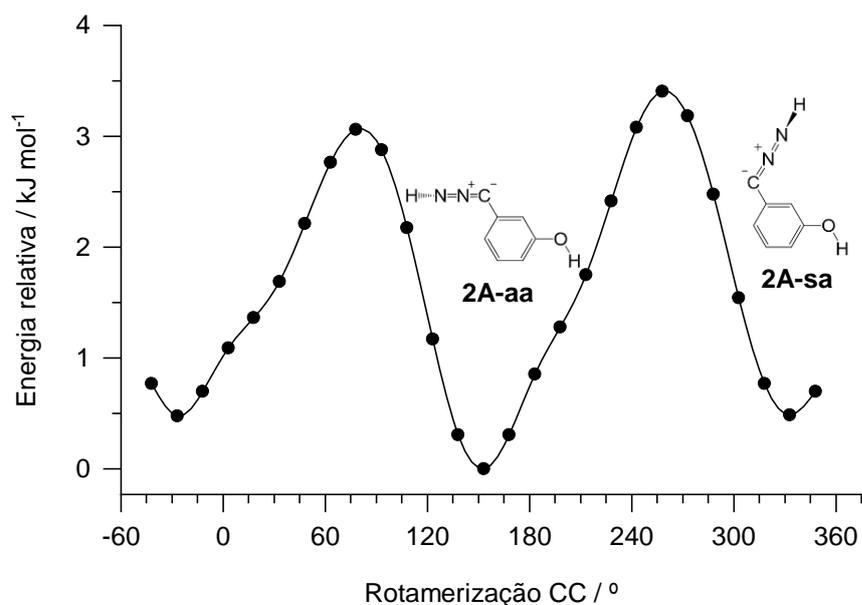
**Esquema 3.1.** Estruturas dos confórmeros do tautómero *2H* do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1**. Os números a negrito são as energias eletrônicas relativas dos confórmeros, calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) (kJ mol<sup>-1</sup>, energia vibracional de ponto zero (ZPE) incluída) e os números cinza são as energias das barreiras de isomerização conformacional indicadas pelas setas.

Como se observa no Esquema 3.1, as barreiras de rotamerização do fragmento tetrazole em relação ao anel aromático (de **1''-aa** para **1''-sa** e de **1''-ss** para **1''-as**) são relativamente elevadas, 19.8 e 20.8 kJ mol<sup>-1</sup>, enquanto as barreiras de rotamerização do grupo hidroxilo (**1''-sa** para **1''-ss** e de **1''-aa** para **1''-as**) são significativamente mais baixas, 12.6 e 12.3 kJ mol<sup>-1</sup>. Tipicamente, barreiras superiores a 1 kcal mol<sup>-1</sup> (~ 4.2 kJ mol<sup>-1</sup>) são suficientemente elevadas para que os confórmeros mais energéticos não decaiam termicamente (i.e., por processos envolvendo a transposição da barreira de energia) para os mais estáveis nas condições criogénicas de isolamento em matrizes. No entanto, em espécies com grupos hidroxilo com barreiras rotacionais inferiores a aproximadamente 15 kJ mol<sup>-1</sup> isoladas em matrizes de gases nobres (especialmente em argón), ocorre o rápido decaimento para os isómeros rotacionais mais estáveis por efeito de túnel de átomo de hidrogénio, impedindo a observação dos confórmeros mais energéticos.<sup>48,91,94</sup> Por este motivo, é espectável que, imediatamente após a deposição, os confórmeros **1''-sa** e **1''-aa** sofram

isomerização conformacional por rotação dos seus grupos hidroxilo. Como resultado, os únicos isômeros do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** que deverão ser observados na matriz são os conformêros **1''-as** e **1''-ss**, com populações relativas de 52.8 e 41.4 %, respetivamente (Tabela 3.3, valores entre parêntesis). Da mesma forma, caso da fotólise dos isômeros do tetrazole **1** resultem isômeros das nitriliminas **2A** e **2P** nas conformações OH mais energéticas, também estes deverão decair rapidamente para os isômeros conformacionais mais estáveis, uma vez que as barreiras são inferiores a  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $14.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a transformação de **2A-sa** em **2A-ss**; Figura 3.3). Adicionalmente, e porque a barreira rotacional do fragmento nitrilimina é inferior a  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  –  $2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a transformação de **2A-sa** em **2A-aa** (Figura 3.4) – os isômeros da nitrilimina **2A** (e **2P**, dada a sua semelhança estrutural) com o fragmento nitrilimina na conformação mais energética também deverão decair rapidamente para os conformêros mais estáveis.



**Figura 3.3.** Superfície de energia potencial dos isômeros **2A-sa** e **2A-ss** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** em função do ângulo diedro C=C-O-H ( $^\circ$ ) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

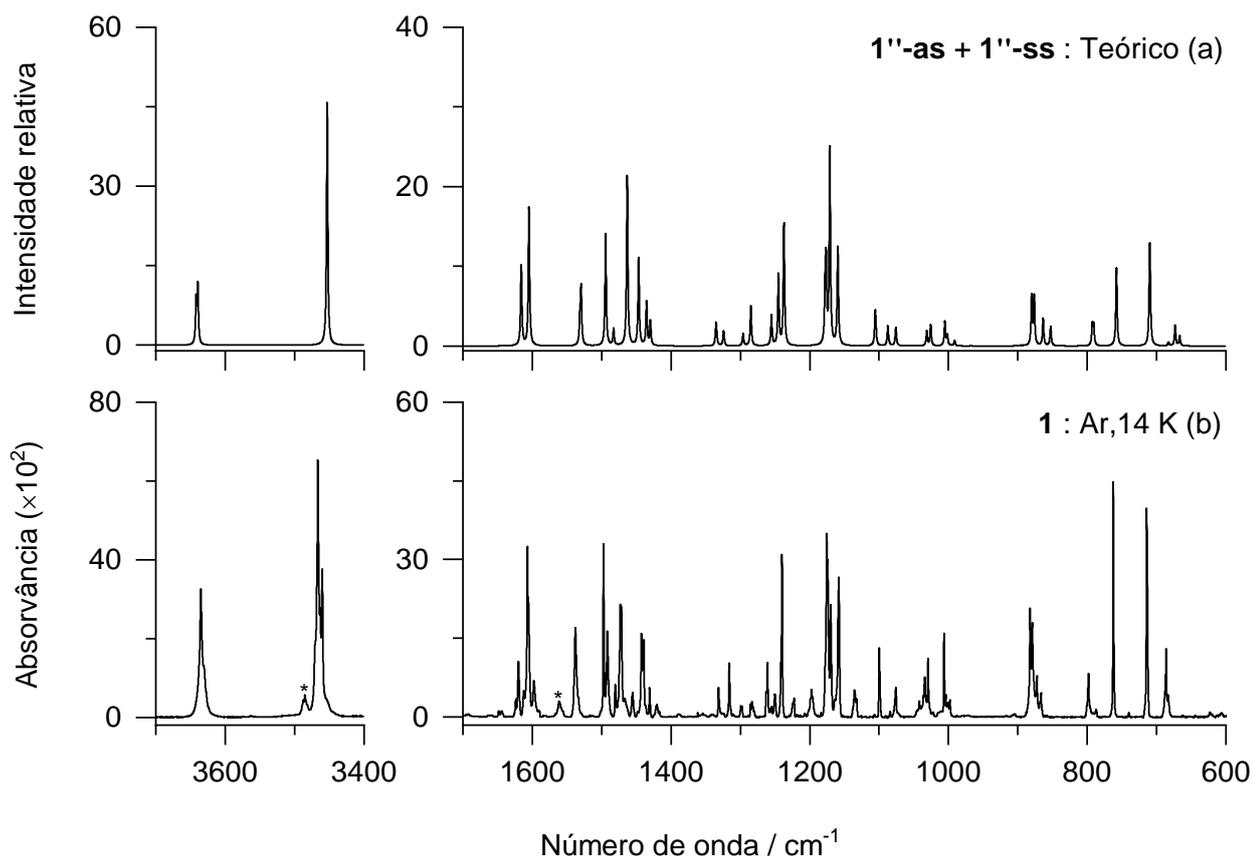


**Figura 3.4.** Superfície de energia potencial dos isômeros **2A-aa** e **2A-sa** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** em função do ângulo diedro C=C-C=N (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

Os resultados do estudo teórico descrito preveem assim que o composto 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1**, após a sua deposição, existirá essencialmente na forma tautomérica *2H*, sendo, portanto, um candidato promissor para gerar a C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** em condições de isolamento em matriz a baixas temperaturas. A observação dos dois isômeros de valência da nitrilimina previstos teoricamente dependerá da proporção em que forem gerados na fotólise do precursor tetrazole e da sua estabilidade na matriz criogénica.

### 3.2 Caracterização vibracional do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** isolado em matrizes criogénicas

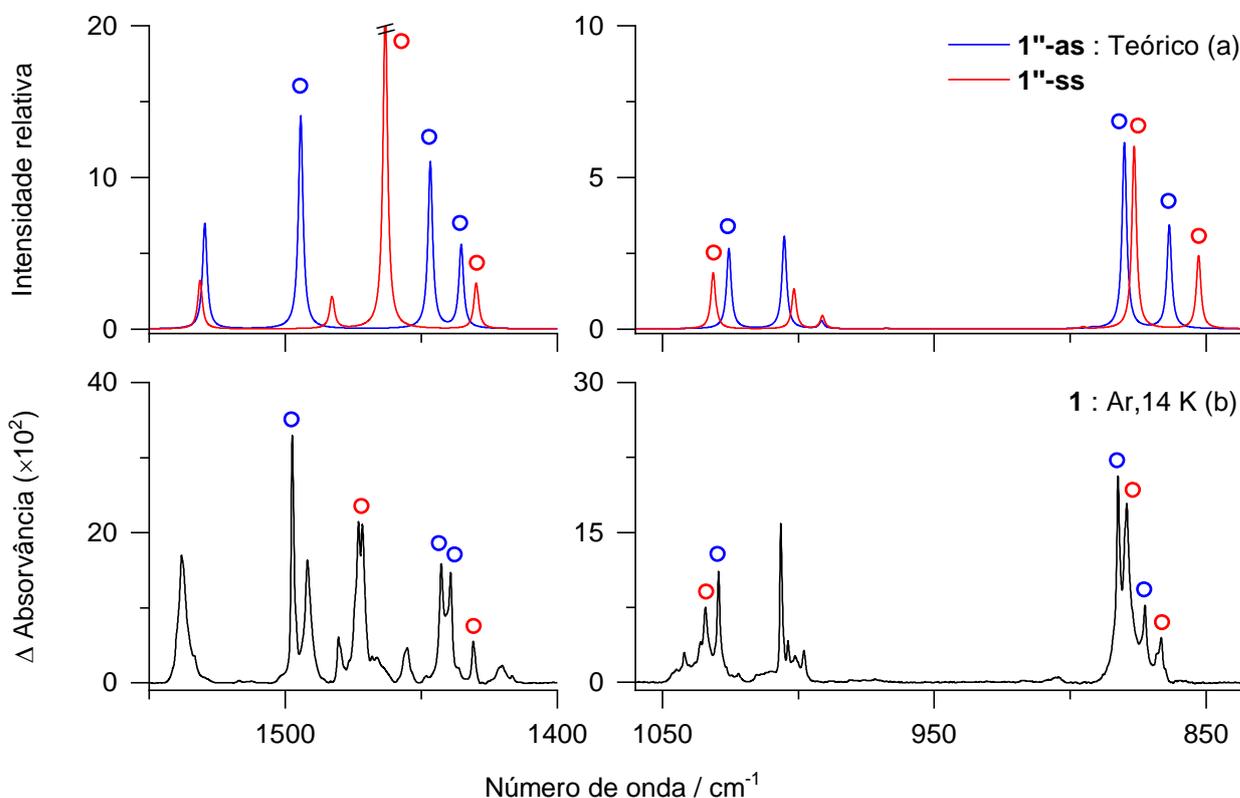
Na Figura 3.5 é apresentado o espectro experimental na região do infravermelho médio do composto 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** isolado em matriz de árgon a 14 K, juntamente com o seu espectro de infravermelho teórico, calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e considerando apenas a contribuição dos isômeros **1''-as** e **1''-ss** na proporção 53:41. A comparação dos espectros teórico e experimental revela um excelente grau de correspondência, confirmando que apenas o tautómero *2H* do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** está presente na matriz; mais especificamente os seus conformémeros **1''-as** e **1''-ss**, como previsto na secção anterior. A contribuição individual dos dois conformémeros é particularmente visível na Figura 3.6., nomeadamente nas bandas assinaladas



**Figura 3.5.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies **1''-as** e **1''-ss** assumindo a proporção 53:41. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** isolado em matriz de árgon a 14 K. Os asteriscos identificam bandas de impurezas não identificadas presentes na matriz e que não reagem após irradiação.

com um círculo azul a 1497, 1443, 1439, 1029, 882 e 872 cm<sup>-1</sup> no espectro experimental, previstas teoricamente para o isômero **1''-as** (e não para o **1''-ss**) a 1494 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$  (o subscrito “B” refere-se ao anel benzénico)], 1447 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{NH})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ ], 1435 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$  e  $\nu(\text{CC}_{\text{T}})$  ( $\text{C}_{\text{T}}$  refere-se ao carbono do fragmento)], 1026 [contribuição dos modos  $\nu(\text{NN})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{NH})$  e  $\delta(\text{anel})_{\text{T}}$  (o subscrito “T” refere-se ao anel tetrazole)], 880 [contribuição dos modos  $\delta(\text{anel})_{\text{B}}$  e  $\nu(\text{CO})$ ] e 864 cm<sup>-1</sup> [ $\gamma(\text{CH})$ ], respetivamente. Por outro lado, as bandas assinaladas com um círculo vermelho a 1473, 1431, 1034, 879 e 867 cm<sup>-1</sup> no espectro experimental, foram teoricamente previstas para o isômero **1''-ss** (e não para o **1''-as**) a 1463 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{CC}_{\text{T}})$ ,  $\nu(\text{CO})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ ], 1430 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{CC}_{\text{T}})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ ], 1031 [contribuição dos modos  $\delta(\text{anel})_{\text{T}}$  e  $\nu(\text{NN})$ ], 876 [contribuição dos modos  $\delta(\text{anel})_{\text{B}}$ ,

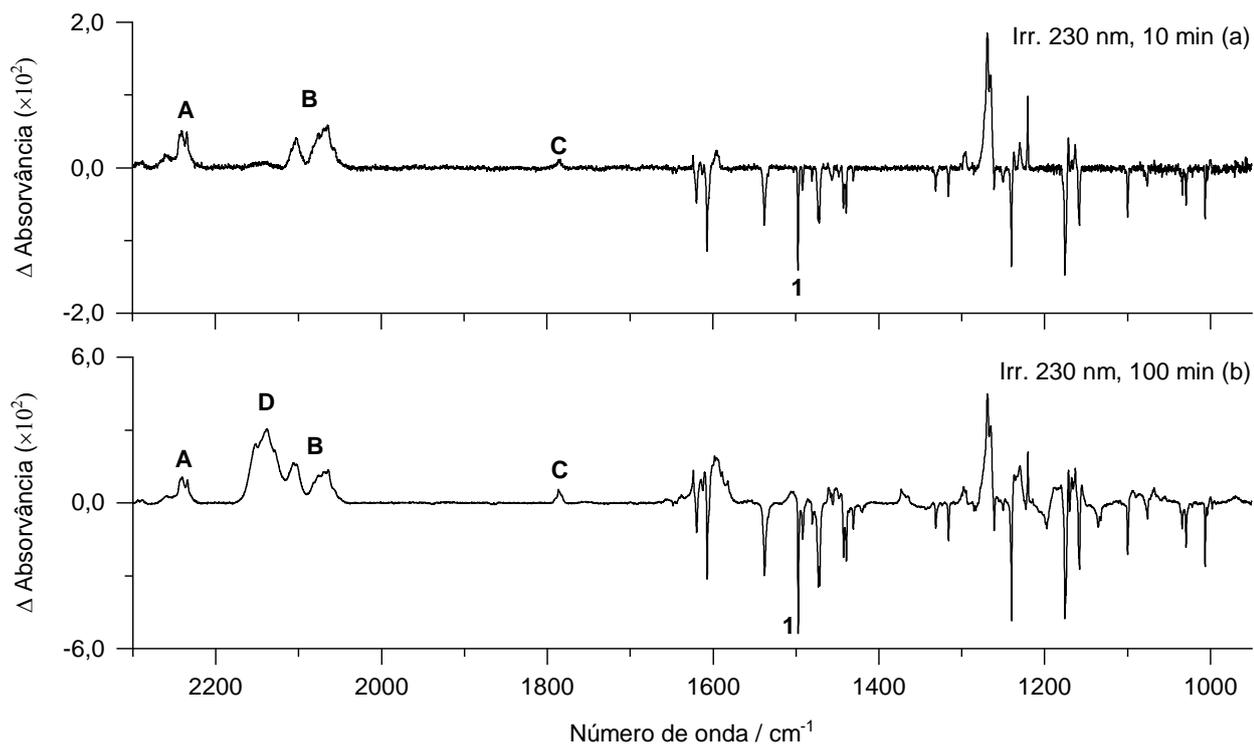
$\delta(\text{CH})$  e  $\nu(\text{CO})$ ] e  $853 \text{ cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{CH})$ ], respetivamente. Contrastando com a boa correspondência geral observada, destacam-se as bandas assinaladas com um asterisco (Figura 3.5), que resultam de impurezas existentes na matriz. Esta observação foi confirmada pelo facto do consumo de **1** via fotólise não resultar na diminuição da intensidade destas bandas.



**Figura 3.6.** (a) Espectros teóricos na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies **1''-as** (azul) e **1''-ss** (vermelho) com intensidades relativas escaladas por 0.53 e 0.41, respetivamente. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** isolado em matriz de árgon a 14 K. Os círculos abertos azuis e vermelhos identificam bandas específicas dos conformémeros **1''-as** e **1''-ss**, respetivamente.

### 3.3 Fotoquímica do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** isolado em matrizes criogénicas

A fotoquímica do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** isolado numa matriz de árgon a 14 K foi induzida usando radiação monocromática de comprimento de onda de 230 nm, estando os resultados destas irradiações apresentados na Figura 3.7. Este comprimento de onda foi selecionado por corresponder ao máximo de absorção UV do derivado 5-fenil-2*H*-tetrazole ( $\lambda_{\text{máx}} = 229.4 \text{ nm}$ , em etanol)<sup>96</sup> e por ter sido anteriormente utilizado para desencadear a fotoquímica desta espécie em experiências de isolamento em matrizes de árgon e cripton.<sup>35</sup>



**Figura 3.7.** Espectros experimentais diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas em **1** isolado em matriz de argônio a 14 K após: (a) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 10 min; (b) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 100 min. As bandas negativas correspondem ao consumo de **1**. As bandas positivas correspondem ao aparecimento dos fotoprodutos **A**, **B**, **C** e **D**, estando as suas bandas mais características identificadas com estas designações.

Nos espectros diferença apresentados, as bandas negativas denotam o consumo de **1** e as positivas o aparecimento de quatro fotoprodutos distintos, identificados com as designações **A** ( $2241\text{ cm}^{-1}$ ), **B** ( $2103$  e  $2065\text{ cm}^{-1}$ ), **C** ( $1784\text{ cm}^{-1}$ ) e **D** ( $2139$  e  $2107\text{ cm}^{-1}$ ). As bandas atribuídas às espécies **A** e **B** apresentam cinéticas muito semelhantes, exibindo um crescimento acentuado numa fase inicial da irradiação e parando de crescer à medida que o tempo de irradiação aumenta, o que sugere tratarem-se de fotoprodutos primários. Com base em exemplos já reportados de tetrazóis *2H* cujos fotoprodutos primários são nitriliminas<sup>25,27,28,35</sup> e nas evidências teóricas apresentadas na secção 3.1, é espectável que os fotoprodutos identificados como **A** e **B** sejam dois isómeros de valência da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**, correspondentes a estruturas de carácter propargílico e alénico, respetivamente. Para verificar esta hipótese, foram realizados estudos subsequentes para identificar e caracterizar estas espécies.

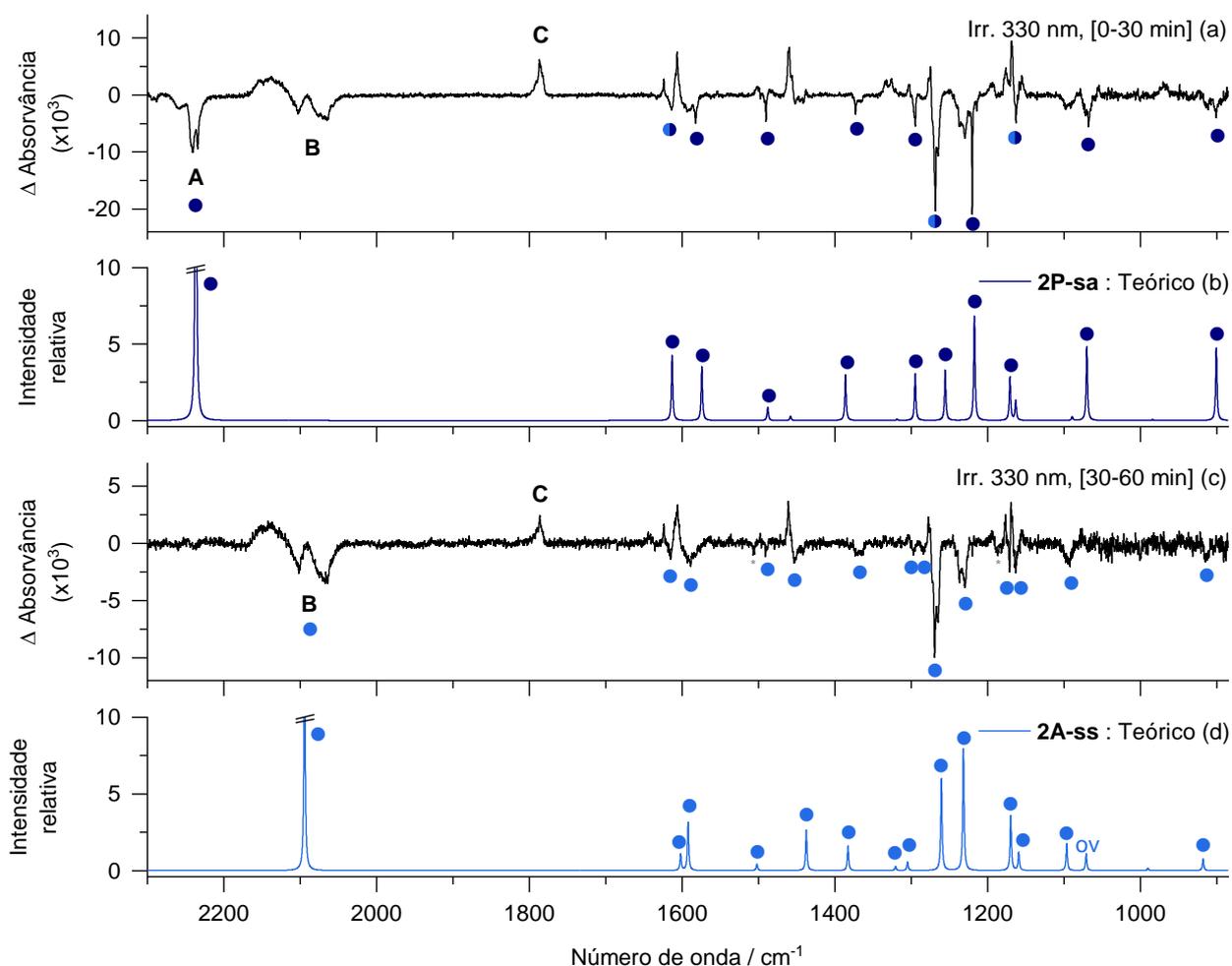
### **3.4 Caracterização vibracional e reatividade da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina 2 em matrizes criogénicas**

#### **3.4.1 Caracterização espectroscópica da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina 2 e produtos de excitação eletrónica**

Para confirmar a identidade dos fotoprodutos **A** e **B** e proceder à sua caracterização vibracional, procurou irradiar-se a matriz num comprimento de onda que induzisse o seu consumo seletivo. A Figura 3.8 mostra as alterações ocorridas na matriz após excitação eletrónica através da irradiação a 330 nm (Figuras 3.8-(a,c)), juntamente com os espectros teóricos das nitriliminas **2P-sa** e **2A-ss** (Figuras 3.8-(b,d)). As nitriliminas que se espera resultarem da irradiação dos tetrazóis isolados na matriz (**1''-as** e **1''-ss**) deverão, em virtude da geometria destas espécies e do mecanismo da extrusão de N<sub>2</sub>, ter os seus fragmentos nitrilimina e hidroxilo na mesma conformação que os fragmentos tetrazole e hidroxilo dos isómeros dos tetrazóis que lhes deram origem. Por este motivo, prevê-se que a fotólise dos tetrazóis **1''-as** e **1''-ss** produza as nitriliminas **2A-as**, **2P-as**, **2A-ss** e **2P-ss**, sendo espectável que as espécies **2A-as** e **2P-as** sofram rápido decaimento termodinâmico (“conformational cooling”, em inglês) para os confórmeros **2A-ss** e **2P-ss** por rotação do fragmento nitrilimina. Adicionalmente, prevê-se que a espécie **2P-ss** decaia rapidamente para o confórmero **2P-sa** por efeito de túnel de átomo de hidrogénio, pelas razões discutidas na secção anterior. Assim, após a fotólise de **1**, espera-se observar na matriz apenas os isómeros **2A-ss** e **2P-sa** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**.

Como se observa na Figura 3.8-(a), a irradiação neste comprimento de onda (330 nm) induz o consumo de **A** e **B**, levando ao aparecimento do fotoproducto **C**. Nos primeiros 30 minutos de irradiação, **A** é totalmente consumido, pelo que entre os 30 e os 60 minutos, as bandas negativas dizem respeito unicamente ao consumo de **B** (Figura 3.8-(c)). Estes resultados permitem diferenciar claramente os espectros experimentais de **A** e **B**, confirmando que se tratam de espécies químicas independentes.

Comparando os espectros experimentais (Figuras 3.8-(a,c)) com os espectros teóricos das espécies **2P-sa** e **2A-ss** (Figuras 3.8-(b,d)), torna-se evidente pela excelente correspondência espectral que **A** corresponde ao isómero propargílico **2P-sa** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** e que **B** corresponde ao isómero alénico **2A-ss**. Esta observação confirma a possibilidade da coexistência de duas estruturas diferentes duma nitrilimina - isómeros de valência com carácter

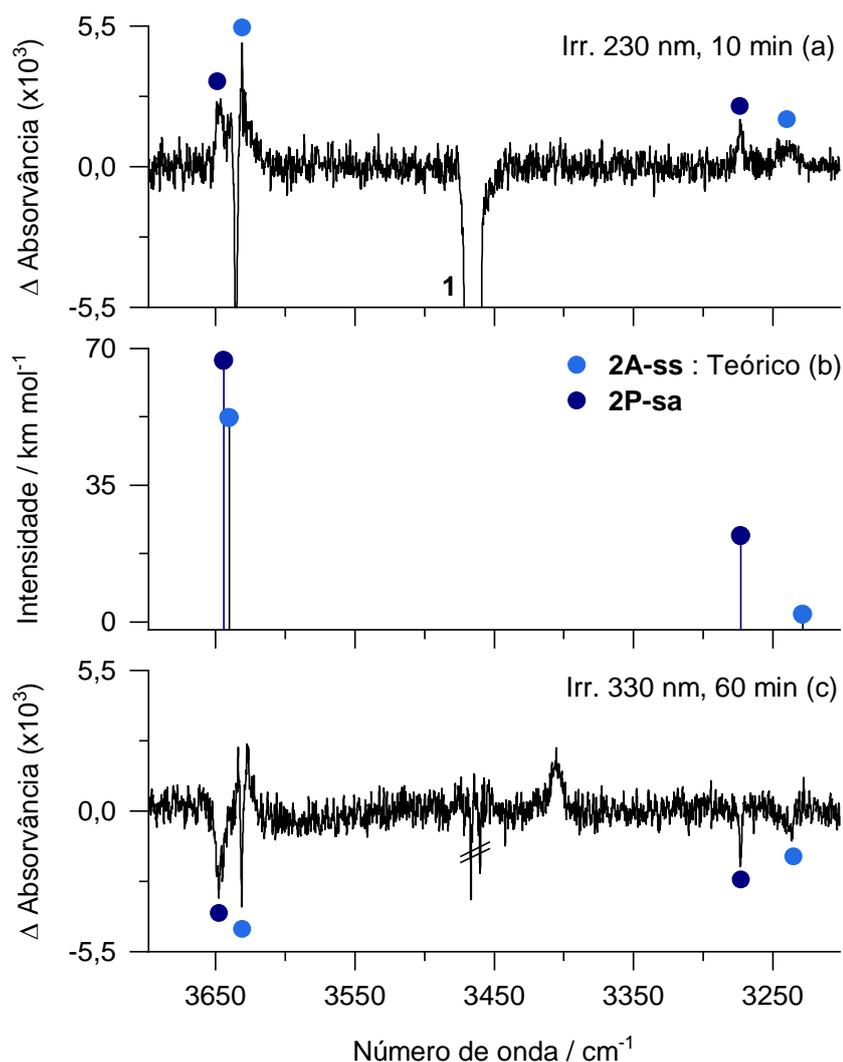


**Figura 3.8.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (17 mW) durante 30 min subsequente à irradiação de **1** a 230 nm (ver Figura 3.7). (b) Espectro teórico na região do infravermelho médio da nitrilimina propargílica **2P-sa** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (13 mW) durante 30 min subsequente a 30 minutos de irradiação nas mesmas condições, perfazendo no total 60 min de irradiação. (d) Espectro teórico na região do infravermelho médio da nitrilimina alénico **2A-ss** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). As bandas negativas assinaladas com círculos azul-escuros e círculos azul-claros resultam do consumo dos fotoprodutos primários **A** e **B**, identificados como sendo as nitriliminas **2P-sa** e **2A-ss**, respetivamente.

alénico ou propargílico - em linha com o estudo pioneiro que observou pela primeira vez este fenómeno para a C-fenil-nitrilimina.<sup>35</sup> Relativamente ao conformero alénico **2A-ss**, as bandas mais intensas foram previstas a 2094 [ $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$ ] e 1261  $\text{cm}^{-1}$  [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{NH})$  e  $\nu(\text{CO})$ ] e atribuídas, respetivamente, às bandas do espectro experimental a 2102/2064 e 1269/1265

$\text{cm}^{-1}$ . Relativamente ao confórmero **2P-sa**, as bandas de maior intensidade foram previstas a 2237 [ $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$ ] e 1217  $\text{cm}^{-1}$  [contribuição dos modos  $\delta(\text{NH})$ ,  $\delta(\text{OH})$ ,  $\delta(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{NN})$  e  $\nu(\text{CO})$ ] e atribuídas às bandas do espectro experimental a 2241/2234 e 1220  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente. Note-se que a principal diferença espectral entre os isómeros de valência da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** é o significativo desvio para maiores frequências da banda atribuída ao modo de alongação  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  dos isómero propargílico relativamente à banda do mesmo modo vibracional do isómero alénico. Isto deve-se à diferente natureza das suas ligações CNN: enquanto no isómero alénico estas ligações possuem um carácter mais próximo de ligações duplas cumulénicas, no isómero propargílico têm mais carácter de ligação tripla e simples ( $\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}$ ). Esta observação está em conformidade com as descrições de nitriliminas reportadas na literatura, em que a banda  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  de nitriliminas com carácter maioritariamente propargílico surge a frequências superiores, entre 2250 e 2150  $\text{cm}^{-1}$ , e em nitriliminas com carácter maioritariamente alénico surge a frequências inferiores, entre 2150 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>12,22,24–26,28,29,35,97,98</sup>

Os espectros da Figura 3.9 mostram as alterações ocorridas na matriz após irradiação a 230 nm (Figura 3.9-(a)) e subsequente irradiação a 330 nm (Figura 3.9-(c)) na região das bandas dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{NH})$ . O espectro da Figura 3.9-(b) mostra as frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas dos modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies **2A-ss** e **2P-sa** calculadas ao nível B3LYP/SNSD. Em concordância com a análise anterior, verifica-se que a irradiação de **1** a 230 nm levou à formação das nitriliminas alénica **2A-ss** e propargílica **2P-sa** e que a irradiação desta última a 330 nm levou ao seu consumo. Desta forma, a correlação das bandas positivas do espectro experimental diferença da Figura 3.9-(a) e das bandas negativas do espectro da Figura 3.9-(c) com as frequências teóricas da Figura 3.9-(b) permitiu identificar as bandas experimentais dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{NH})$  dos isómeros da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** presentes, apesar da sua elevada proximidade e sobreposição com as bandas dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  dos isómeros de **1**. Relativamente ao isómero alénico **2A-ss**, a banda do modo de alongação  $\nu(\text{NH})$  é prevista a 3229  $\text{cm}^{-1}$  e observada experimentalmente a 3237  $\text{cm}^{-1}$  (círculos azul-claros do lado direito), e a banda do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$  é prevista a 3640  $\text{cm}^{-1}$  e observada experimentalmente a 3631  $\text{cm}^{-1}$  (círculos azul-claros do lado esquerdo). Quanto ao isómero propargílico **2P-sa**, a banda do modo de alongação  $\nu(\text{NH})$  é prevista a 3277  $\text{cm}^{-1}$  e observada experimentalmente a 3274  $\text{cm}^{-1}$  (círculos azul-escuros do lado direito), e a banda do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$  é prevista a 3644  $\text{cm}^{-1}$  e observada experimentalmente a 3648  $\text{cm}^{-1}$  (círculos azul-escuros do lado esquerdo).



**Figura 3.9.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1** isolado em argônio a 14 K após irradiação a 230 nm (15 mW) durante 10 min. (b) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos de elongação  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) das nitriliminas **2A-ss** (círculos azul-claros) e **2P-sa** (círculos azul-escuros). (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm durante 60 min (15 mW) subsequente à irradiação de **1** a 230 nm (ver Figura 3.7). As bandas assinaladas com círculos azul-claros e azul-escuros dizem respeito às nitriliminas **2A-ss** **2P-sa**, respectivamente.

Na Tabela 3.4 são apresentadas as frequências e intensidades de absorção teóricas e experimentais dos principais isômeros da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** observados em matriz e uma descrição aproximada dos modos vibracionais correspondentes.

**Tabela 3.4.** Espectro de infravermelho experimental (matriz de árgon a 14 K), frequências vibracionais ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) e respectivas intensidades absolutas ( $A$ ,  $\text{km mol}^{-1}$ ) calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e atribuição vibracional aproximada dos isômeros alénico **2A-ss** e propargílico **2P-sa** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**.<sup>a</sup>

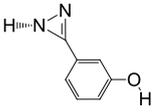
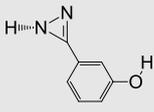
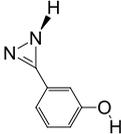
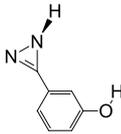
Matriz de árgon		Teórico		Atribuição aproximada <sup>b</sup>
$\tilde{\nu}$	$I$	$\tilde{\nu}$	$A$	
<b>2A-ss</b>				
7110-7088	(ov)	7109	4.5	2v(OH)
6307	vw	6286	14.8	2v(NH)
3631	vw (ov)	3640	52.2	v(OH)
3237	br	3229	2.0	v(NH)
2102/2064	vs	2094	479.2	v(CNN) <sub>as</sub>
1615	m (ov)	1602	34.3	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , v(CC <sub>N</sub> )
1589	m	1592	98.7	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1491	w	1502	13.4	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , v(CC <sub>N</sub> )
1454	w	1437	83.1	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1374/1370/1365	br	1383	50.4	$\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$ , v(CC <sub>N</sub> ), v(NN)
1297	w	1320	8.6	v(anel) <sub>B</sub> , $\rho(\text{CH})$
1284	w	1305	18.1	v(anel) <sub>B</sub> , $\rho(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{NH})$
1269/1265	s	1261	188.1	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$ , v(CO)
1237/1230	s	1232	249.7	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$ , v(CO), v(NN)
1171	m	1170	113.0	$\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$
1163	m	1159	36.8	$\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{NH})$
1092	m	1097	55.0	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , v(CC <sub>N</sub> ), v(NN)
1069	br	1071	34.8	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , v(NN)
913	br	918	23.7	$\delta(\text{anel})_B$ , v(CO), $\delta(\text{CH})$
-	-	840	26.8	$\gamma(\text{CH})$
788	vw	783	39.1	$\tau(\text{anel})_B$ , $\omega(\text{CH})$
<b>2P-sa</b>				
7110-7088	(ov)	7118	5.8	2v(OH)
6384	vw	6382	12.5	2v(NH)
3648	m(ov)	3644	83.4	v(OH)
3274	w(ov)	3277	34.7	v(NH)
2241/2234	vs	2237	1007.9	v(CNN) <sub>as</sub>
1614	m(ov)	1613	134.6	v(anel) <sub>B</sub> , v(CC <sub>N</sub> ), $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$
1582	m	1574	110.4	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1490	m	1488	27.9	v(anel) <sub>B</sub> , v(CC <sub>N</sub> ), $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{NH})$
-	-	1458	8.9	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$
1373	m	1386	93.8	v(CC <sub>N</sub> ), v(NN), $\delta(\text{NH})$ , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1295	m(ov)	1295	96.2	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{OH})$ , $\rho(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$
1268/1265	s(ov)	1256	102.7	$\delta(\text{NH})$ , v(CO), $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$
1220	s	1217	213.8	$\delta(\text{NH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$ , v(NN), v(CO)
1163	m(ov)	1171	89.1	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{NH})$
-	-	1163	40.9	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
-	-	1089	7.7	v(anel) <sub>B</sub> , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1072/1068	m	1070	152.2	$\delta(\text{CH})$ , v(CC <sub>N</sub> ), v(NN)
901	br	901	149.2	$\delta(\text{anel})_B$ , $\delta(\text{CH})$ , v(CO)
-	-	853	24.2	$\gamma(\text{CH})$

<sup>a</sup>Foram apenas incluídas bandas entre 2300 e 750  $\text{cm}^{-1}$  com intensidades superiores a 5  $\text{km mol}^{-1}$  e as bandas dos modos vibracionais v(NH), v(OH), 2v(NH) e 2v(OH) dos isômeros **2A-ss** e **2P-sa** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina. As frequências harmônicas inferiores a 2300  $\text{cm}^{-1}$  foram escaladas por 0.980, à exceção das frequências do modo v(CNN)<sub>as</sub>, nas quais o fator usado foi 0.950. As frequências dos modos vibracionais v(NH), v(OH), 2v(NH) e 2v(OH) e respectivas intensidades foram obtidas por cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD. <sup>b</sup>A Atribuição dos modos vibracionais foi realizada com recurso ao software ChemCraft. Abreviaturas: v, alongação;  $\delta$ , deformação angular no

plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\omega$ , deformação angular simétrica fora do plano;  $\rho$ , deformação angular simétrica no plano;  $\tau$ , torção; s, simétrico; as, assimétrico. Relativamente à intensidade das bandas experimentais (*I*): w, baixa; vw, muito baixa; m, média; s, elevada; vs, muito elevada; br, larga; ov, sobreposta. C<sub>N</sub> refere-se ao carbono do fragmento nitrilimina e o subscrito <sub>B</sub> ao anel benzénico.

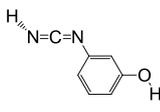
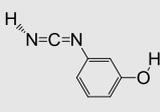
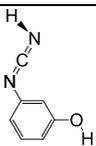
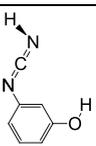
Para melhor identificar o fotoproduto **C** gerado através de excitação eletrónica da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** após a irradiação a 330 nm (Figura 3.8), foram realizadas irradiações noutros comprimentos de onda, com o objetivo de promover o seu consumo. A irradiação da matriz com radiação de comprimento de onda de 308 nm resultou no consumo de **C** e formação do fotoproduto **D**. Com base noutros exemplos da literatura da fotoquímica de tetrazóis *2H*, especula-se que as espécies designadas **C** e **D** correspondam à 3-(3-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3** e à (3-hidroxifenil)-carbodiimida **4**, respetivamente.<sup>25,27,28,35</sup> Os principais conformémeros destes compostos e respetivas energias relativas são apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6. De acordo com os resultados dos cálculos B3LYP e CBS-QB3, identificaram-se as estruturas **3-as** e **4-as** como os conformémeros mais estáveis da 3-(3-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3** e da (3-hidroxifenil)-carbodiimida **4**, respetivamente.

**Tabela 3.5.** Energias eletrónicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em kJ mol<sup>-1</sup>) dos isómeros conformacionais da 3-(3-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

Estrutura				
Nome	<b>3-aa</b>	<b>3-as</b>	<b>3-sa</b>	<b>3-ss</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	1.3	0.0	1.3	0.4
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	1.5	0.0	1.2	0.4

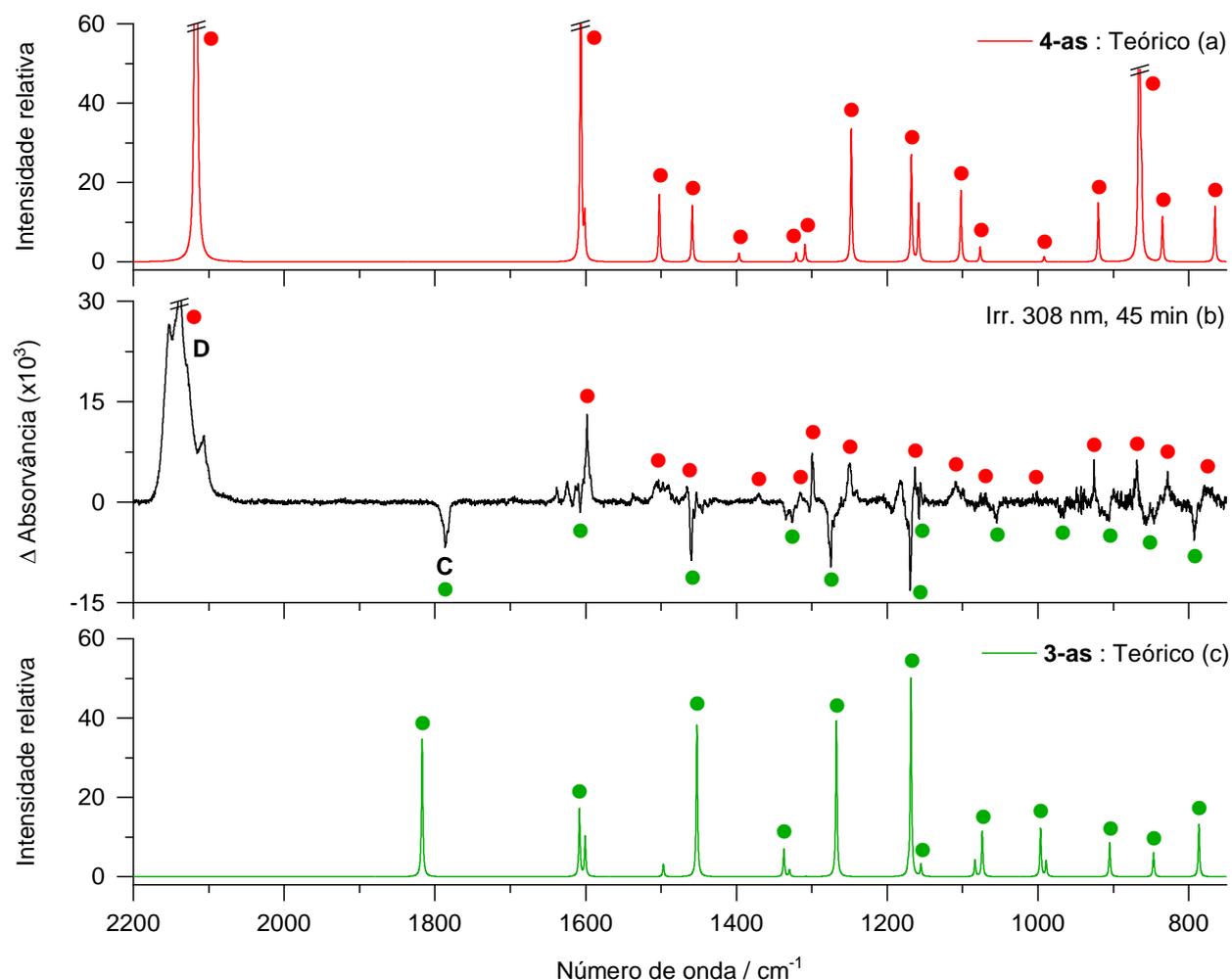
<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **a** designa estruturas na conformação *anti* e **s** designa estruturas na conformação *syn*, sendo a primeira letra minúscula no nome das estruturas referente à orientação do fragmento diazirina relativamente ao anel aromático e a segunda à orientação do grupo hidroxilo.

**Tabela 3.6.** Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isómeros da (3-hidroxifenil)-carbodiimida **4**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

Estrutura				
Nome	<b>4-aa</b>	<b>4-as</b>	<b>4-sa</b>	<b>4-ss</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	0.8	0.0	0.7	1.2
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	0.3	0.0	0.4	0.7

<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **a** designa estruturas na conformação *anti* e **s** designa estruturas na conformação *syn*, sendo a primeira letra minúscula no nome das estruturas referente à orientação do fragmento carbodiimida relativamente ao anel aromático e a segunda à orientação do grupo hidroxilo.

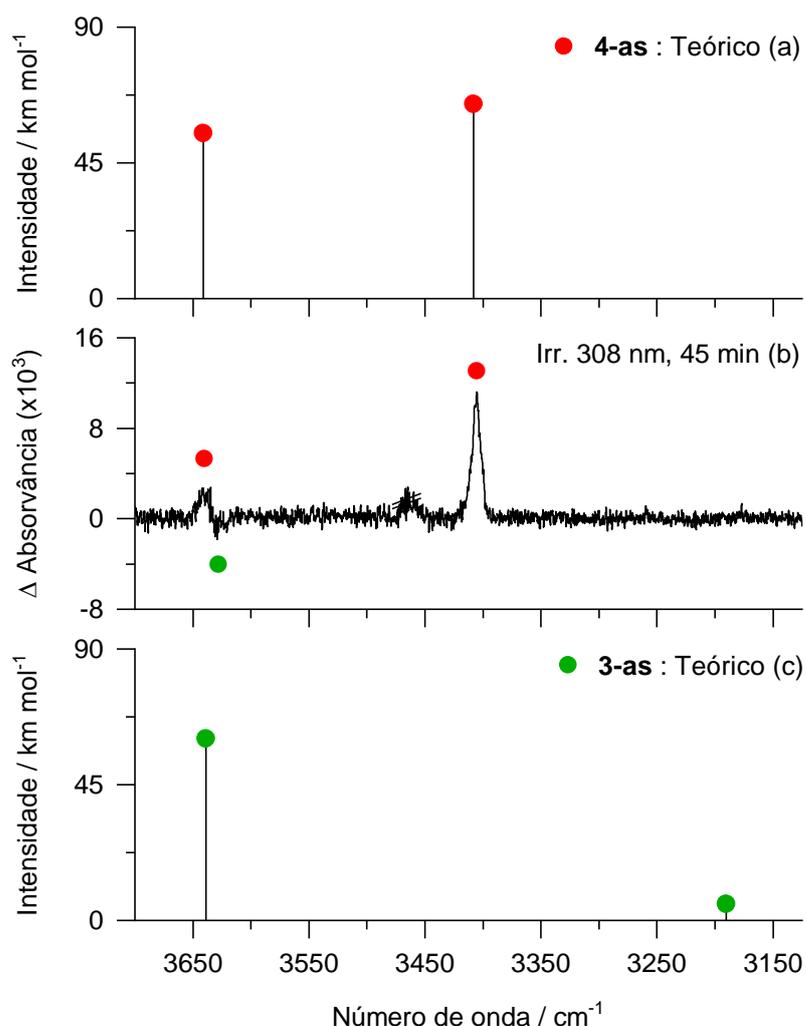
A Figura 3.10 apresenta resultados da irradiação a 308 nm juntamente com os espectros teóricos destas duas espécies. O espectro teórico da 1*H*-diazirina mais estável **3-as** representa com elevada exatidão a parte negativa do espectro diferença (bandas assinaladas com círculos verdes) e o da carbodiimida **4-as** a parte positiva (bandas assinaladas com círculos vermelhos), confirmando que **C** corresponde, de facto, à 3-(3-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3** e **D** à (3-hidroxifenil)-carbodiimida **4**. As principais bandas da diazirina **3-as** são previstas a 1817 [ $\nu(\text{C}=\text{N})$ , banda particularmente característica desta espécie], 1453 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ ], 1267 [contribuição dos modos  $\delta(\text{anel})_{\text{B}}$ ,  $\delta(\text{CH})$  e  $\delta(\text{NH})$ ] e 1169  $\text{cm}^{-1}$  [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$  e  $\delta(\text{OH})$ ] e são atribuídas às bandas negativas do espectro experimental (assinaladas com círculos verdes) a 1787 (observada a 1789  $\text{cm}^{-1}$  no caso da 3-fenil-1*H*-diazirina isolada em matriz de argón<sup>35</sup>), 1460, 1275 e 1170  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente (Figura 3.10-(c)). As bandas de maior intensidade da carbodiimida **4-as** foram teoricamente previstas a 2117 [ $\nu(\text{NCN})_{\text{as}}$ , banda particularmente característica desta espécie], 1607 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ ], 1309 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$  e  $\delta(\text{OH})$ ], 1248 [contribuição dos modos  $\delta(\text{anel})_{\text{B}}$ ,  $\delta(\text{CH})$  e  $\nu(\text{CO})$ ] e 1102  $\text{cm}^{-1}$  [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$  e  $\nu(\text{CN})$ ] e são observadas no espectro experimental a 2138 (observada a 2167/2130  $\text{cm}^{-1}$  no caso da 3-fenil-carbodiimida isolada em matriz de argón),<sup>35</sup> 1598, 1300, 1250 e 1110  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente (bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos).



**Figura 3.10.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio da carbodiimida **4-as** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (13 mW) durante 45 min subsequente à irradiação de **2A-ss** e **2P-sa** a 330 nm (ver Figura 3.8). (c) Espectro teórico na região do infravermelho médio da *1H*-diazirina **3-as** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo do fotoproduto **C**, identificado como sendo a *1H*-diazirina **3-as**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento do fotoproduto **D**, identificado como sendo a carbodiimida **4-as**.

O espectro da Figura 3.11-(b) mostra as alterações ocorridas na matriz após irradiação a 308 nm (subsequente à irradiação a 330 nm, Figura 3.8) na região das bandas dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{NH})$ . As Figuras 3.11-(a,c) mostram as frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas dos modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies **3-as** e **4-as** calculadas ao nível B3LYP/SNSD. Relativamente à *1H*-diazirina **3-as**, a banda do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$  é prevista a  $3639\text{ cm}^{-1}$  e observada a  $3629\text{ cm}^{-1}$  (círculo verde do lado esquerdo),

enquanto a banda do modo de alongação  $\nu(\text{NH})$  (círculo verde do lado direito) é prevista com uma intensidade muito baixa, pelo que não é observada experimentalmente. Quanto à carbodiimida **4**, a banda do modo de alongação  $\nu(\text{NH})$  é prevista a  $3408\text{ cm}^{-1}$  e observada no espectro experimental a  $3405\text{ cm}^{-1}$  (círculo vermelho do lado direito) e a do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$  é prevista a  $3641\text{ cm}^{-1}$  e observada a  $3642/3635\text{ cm}^{-1}$  (círculo vermelho do lado esquerdo).



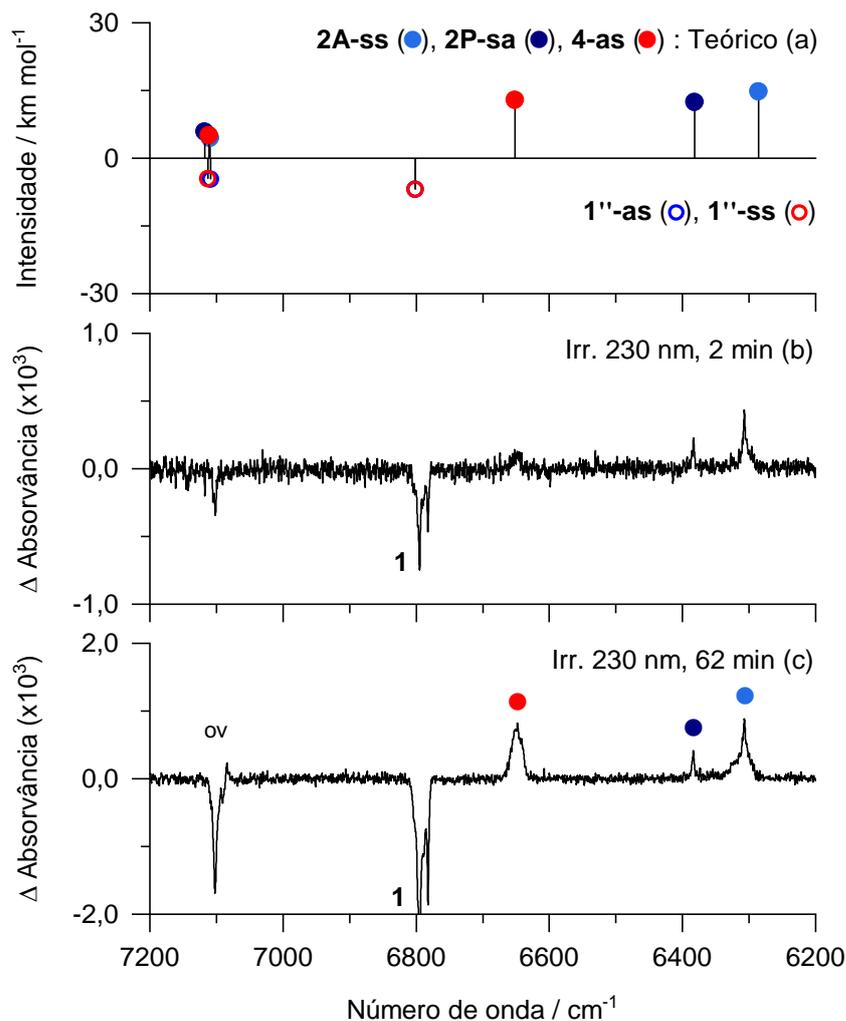
**Figura 3.11.** (a) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da carbodiimida **4-as**. (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a  $308\text{ nm}$  ( $13\text{ mW}$ ) durante  $45\text{ min}$ , subsequente à irradiação de **2A-ss** e **2P-sa** a  $330\text{ nm}$  (ver Figura 3.8). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo de **3-as**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento de **4-as**. (c) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da  $1H$ -diazirina **3-as**.

### 3.4.2 Irradiação IV – efeito da excitação vibracional nos isómeros alénico e propargílico da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**

Para além das experiências descritas nas secções anteriores (excitação eletrónica), foi ainda realizado um conjunto de experiências com o objetivo de avaliar a possibilidade de induzir a conversão entre os isómeros alénico e propargílico da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** por irradiação na região do infravermelho próximo (excitação vibracional), em particular através da excitação seletiva dos primeiros sobretons dos seus modos de elongação OH e NH. A barreira da isomerização de C-nitriliminas para as correspondentes diazirinas é tipicamente elevada (188.3, 217.6 e 231.4 kJ mol<sup>-1</sup> para a C-amino-nitrilimina<sup>34</sup>, C-fenil-nitrilimina<sup>99</sup> e C-(2-piridil)-nitrilimina)<sup>13</sup> e, por este motivo, não é acessível com a energia fornecida por irradiações nestes comprimentos de onda (75 - 85 kJ mol<sup>-1</sup>). No entanto, a barreira energética entre os isómeros de valência alénicos **2A** e propargílicos **2P** deverá ser significativamente mais pequena (inferior a 5 kJ mol<sup>-1</sup> para a C-fenil-nitrilimina aos níveis B3LYP/6-31G\*, B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/aug-cc-pVTZ),<sup>25,35</sup> permitindo especular sobre a possibilidade de indução desta isomerização através de excitação vibracional. Assim, produziram-se a nitriliminas **2A** e **2P** por irradiação do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1**, de acordo com a metodologia já descrita, e procurou-se numa primeira fase identificar a bandas correspondentes aos primeiros sobretons do modo de elongação OH [2v(OH)] e NH [2v(NH)], com recurso a espectroscopia vibracional na região do infravermelho próximo e cálculos computacionais anarmónicos.

Na Figura 3.12-(a) são apresentadas as frequências dos cálculos anarmónicos dos tetrazóis **1''-as** (círculos abertos azuis) e **1''-ss** (círculos abertos vermelhas), das nitriliminas **2A-ss** (círculos azul-claros) e **2P-sa** (azul-escuro) e da carbodiimida **4-as** na região dos primeiros sobretons dos modos de elongação OH (esquerda) e NH (direita). Na Figura 3.12-(b) e 3.12-(c) constam os espectros experimentais diferença da mesma região que traduzem as alterações verificadas na matriz de **1** isolado em árgon a 14 K após 2 e 62 minutos de irradiação a 230 nm, respetivamente. Apesar das frequências fundamentais da elongação OH das espécies **1''-as**, **1''-ss**, **2A-ss**, **2P-sa**, **3-as** e **4-as** terem sido identificadas na secção anterior e da separação dos primeiros sobretons ser tipicamente superior à dos respetivos modos fundamentais, a proximidade das dos primeiros sobretons da elongação OH destas espécies revelou-se significativamente elevada, dificultando a sua identificação. A bandas em questão foram previstas a 7109, 7113, 7109, 7112 e 7111 cm<sup>-1</sup> para as espécies **1''-as**, **1''-ss**, **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as** (Figura 3.12-(a)) e surgem sobrepostas nos espectros

experimentais entre 7110 e 7084  $\text{cm}^{-1}$  (Figuras 3.12-(b,c)). Os sobretoms de elongação NH das espécies **1''-as** e **1''-ss**, previstos a 6801 e 6802  $\text{cm}^{-1}$ , surgem no espectro experimental a 6795/6788/6782  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, as bandas do sobretom da elongação NH das espécies **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as** são previstas com grande separação a 6286, 6386 e 6652  $\text{cm}^{-1}$ , sendo experimentalmente observadas a 6307, 6384 e 6648  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.12.** (a) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $2\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $2\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies **1''-as** (círculos abertos azuis, intensidade multiplicada por -1), **1''-ss** (círculos abertos vermelhos, intensidade multiplicada por -1), **2A-ss** (círculos azul-claros), **2P-sa** (círculos azul-escuros) e **4-as** (círculos vermelhos). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho próximo mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1** isolado em argônio a 14 K após irradiação a 230 nm (10 mW) durante 2 min. (c) Espectro experimental diferença na região do

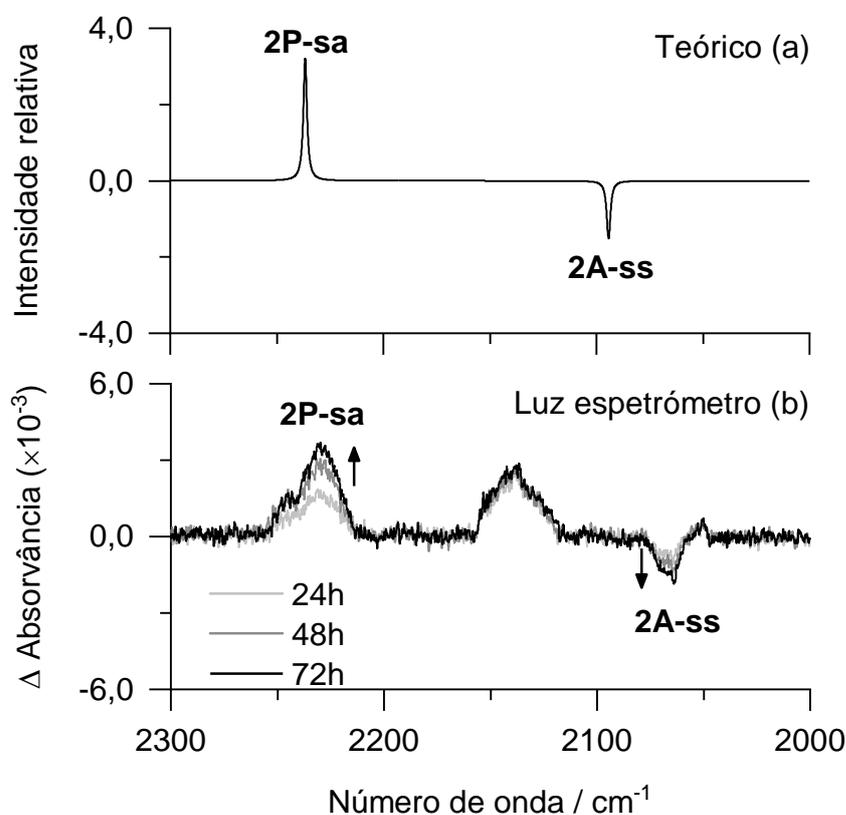
infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1** isolado em árgon a 14 K após irradiação a 230 nm (10 mW) durante 62 min. As bandas assinaladas com círculos azul-claros, azul-escuros e vermelhos dizem respeito às espécies **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as**, respetivamente. As bandas dos modos  $2\nu(\text{OH})$  de **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as** estão praticamente sobrepostas com a banda de consumo de **1** do mesmo modo vibracional (sobreposição assinalada com “ov”).

Na impossibilidade de identificar experimentalmente e com exatidão as frequências dos primeiros sobretons do modo de alongação OH [ $2\nu(\text{OH})$ ] das nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa**, fez-se uma estimativa utilizando as frequências experimentais e teóricas dos primeiros sobretons do modo de alongação OH dos confórmeros do tetrazole **1**. Para isso, multiplicou-se as frequências anarmónicas dos primeiros sobretons do modo de alongação OH das nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** (7109 e 7118  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente) pela média das razões entre as frequências experimentais e teóricas do mesmo modo vibracional dos confórmeros do tetrazole **1**. Obteve-se como estimativa dos valores experimentais das frequências do modo vibracional  $2\nu(\text{OH})$  das nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** os valores 7100 e 7109  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente. Com o objetivo de excitar vibracionalmente as nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** e investigar a possibilidade da sua interconversão, realizou-se uma série de irradiações na proximidade dos valores estimados, designadamente a 7110, 7105, 7100, 7095, 7090 e 7085  $\text{cm}^{-1}$ , na tentativa de fazer coincidir a frequência da radiação do laser com a frequência de absorção dos primeiros sobretons do modo de alongação OH [ $2\nu(\text{OH})$ ] das nitriliminas. No entanto estas irradiações não produziram alterações significativas na matriz. Foram também efetuadas irradiações na região das bandas do primeiro sobretom do modo de alongação NH das espécies **2A-ss** e **2P-sa**, nomeadamente a 6384, 6307 e 6305  $\text{cm}^{-1}$ , mas também aqui a matriz manteve-se inalterada.

Numa outra experiência, após a produção das nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** pela metodologia descrita anteriormente, a matriz foi exposta à radiação infravermelha de banda larga proveniente da fonte luminosa do espectrómetro (7400 – 50  $\text{cm}^{-1}$ ) durante 96 horas, tendo sido recolhidos espetros a cada 24 horas. A análise dos espetros experimentais da Figura 3.13-(b) parece indicar o consumo de **2A-ss** (bandas negativas assinaladas com uma seta descendente) e a produção de **2P-sa** (bandas positivas assinaladas com uma seta ascendente) ao longo do tempo de exposição. Esta observação sugere que a excitação vibracional da nitrilimina alénica **2A-ss**, resultante da sua exposição à radiação infravermelha de banda larga do espectrómetro, induz a sua conversão na nitrilimina propargílica **2P-sa**. Note-se que as nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** revelaram-se estáveis na matriz na ausência de qualquer radiação por, pelo menos, 24 horas, numa experiência em que a

interface ótica do criostato foi coberta com uma placa metálica, bloqueando qualquer radiação proveniente da fonte luminosa do espectrômetro ou do exterior. Assim, a transformação observada após exposição da matriz à fonte luminosa do espectrômetro não poderá ter ocorrido por decaimento termodinâmico nem por efeito de túnel.

Para replicar o fenômeno observado, realizou-se uma experiência similar utilizando outra fonte de radiação infravermelha de banda larga, designadamente uma resistência elétrica com filamento de tungstênio. Após a produção das nitrilimas **2A-ss** e **2P-sa**, a fonte de alimentação da resistência foi ligada e a matriz exposta à radiação proveniente do filamento incandescente durante 135 minutos. No entanto, contrastando com a experiência anterior, não foram observadas alterações significativas.



**Figura 3.13** (a) Espectro teórico diferença na região do infravermelho médio calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) assumindo transformação quantitativa de **2A-ss** em **2P-sa** (obtido pela diferença entre os espectros **2P-sa** e **2A-ss**, respetivamente). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas numa matriz de argon a 14 K com **2A-ss** e **2P-sa** (produzidas por irradiação a 230 nm de **1** previamente depositado na matriz; ver Figura 3.7) após exposição à fonte global do espectrômetro FTIR (24, 48 e 72h).



CAPÍTULO 4  
ESTUDO DA C-(4-HIDROXIFENIL)-NITRILIMINA

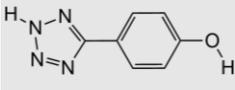
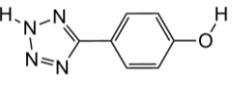
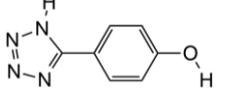
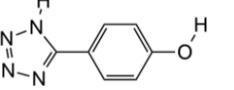


## Capítulo 4 – Estudo da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina

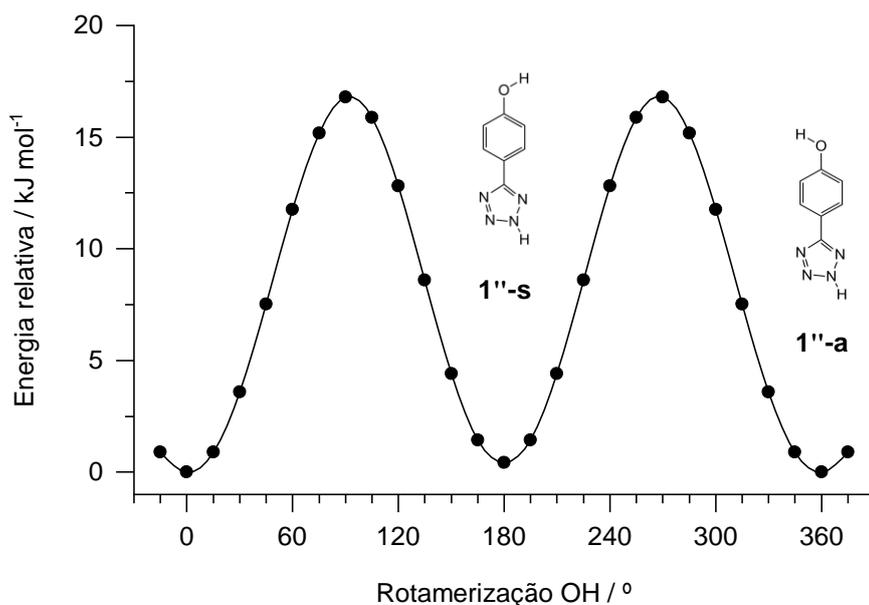
### 4.1 Geração de C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' via 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole 1' – análise teórica

Após a confirmação experimental da possibilidade de coexistência de dois isómeros de valência da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** e o estudo da fotoquímica do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1**, procurou fazer-se uma abordagem semelhante com seu o isómero estrutural substituído na posição *para*. Como mencionado anteriormente, apenas os tautómeros *2H* dos tetrazóis produzem diretamente nitriliminas por fotólise, pelo que o estudo do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** começou com uma análise teórica do seu perfil estrutural e energético, tendo por base cálculos de estrutura eletrónica dos seus principais isómeros aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3 (Tabela 4.1). Estes dados indicam que a espécie mais estável do tautómero *2H* será o isómero **1''-a** e que a mais estável da forma tautomérica *1H* será o isómero **1'-a**. Sendo a barreira conformacional entre os isómeros **1''-s** e **1''-a** da ordem de 15 kJ mol<sup>-1</sup> (16.4 kJ mol<sup>-1</sup>, Figura 4.1), é espectável, pelas razões apresentadas na secção 3.1, que, imediatamente após a deposição de 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** na matriz, o confórmeros mais energéticos - **1''-s** e **1'-s** - decaiam para os mais estáveis por efeito de túnel de átomo de hidrogénio (a barreira conformacional entre as espécies **1'-s** e **1'-a** deverá ser próxima da barreira entre **1''-s** e **1''-a**). Desta forma, prevê-se observar na matriz apenas os tetrazóis **1''-a** e **1'-a** na proporção 96:4 (Tabela 4.1; valores entre parêntesis, arredondados), respetivamente.

**Tabela 4.1.** Energias de Gibbs relativas a 298.15 K ( $\Delta G_{298.15}$ , kJ mol<sup>-1</sup>) dos principais isómeros do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3 e respetivas populações relativas na fase gasosa (Pop<sub>298.15</sub>, em %).<sup>a</sup>

Estrutura				
Nome	<b>1''-a</b>	<b>1''-s</b>	<b>1'-a</b>	<b>1'-s</b>
$\Delta G_{298.15}$ (B3LYP)	0.0	0.3	9.0	10.3
$\Delta G_{298.15}$ (CBS-QB3)	0.0	0.3	7.5	8.1
Pop <sub>298.15</sub>	50.7 (95.6)	44.9 (0)	2.5 (4.4)	2.0 (0)

<sup>a</sup> As populações relativas na fase gasosa foram estimadas pela equação da distribuição de Boltzmann com base nos valores de  $\Delta G_{298.15}$  obtidos pelos cálculos ao nível CBS-QB3. Os valores entre parêntesis indicam as populações relativas assumindo que as estruturas com o grupo OH na conformação mais energética decaem para a conformação mais estável por efeito de túnel de átomo de hidrogénio. Na nomenclatura adotada, **1'** designa os tautómeros *1H* do tetrazole **1'**, **1''** designa os tautómeros *2H*, **a** designa estruturas em que os fragmentos tetrazole e hidroxilo estão na conformação *anti* relativamente ao anel aromático e **s** designa estruturas em que os fragmentos tetrazole e hidroxilo estão na conformação *syn*.

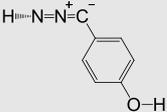
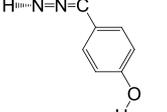


**Figura 4.1.** Superfície de energia potencial dos isômeros **1''-s** e **1''-a** do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** em função do ângulo diedro C=C-O-H (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

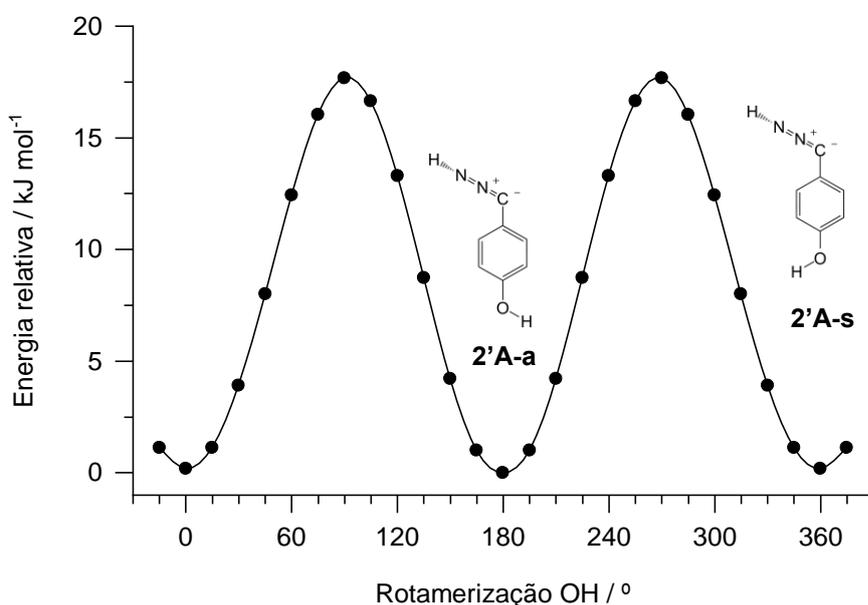
Prevista a existência do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** prevalentemente na forma tautomérica *2H* e, portanto, a capacidade de gerar nitriliminas em matriz, fizeram-se cálculos computacionais aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3 sobre as estruturas dos principais isômeros da nitrilimina correspondente C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**, estando os resultados apresentados na Tabela 4.2. Neste caso, ao contrário da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**, foram apenas localizadas estruturas de caráter alénico na superfície de energia potencial, sendo **2'A-a** o conformero mais estável. Dada a baixa energia da barreira conformacional entre os isômeros **2'A-s** e **2'A-a** (17.5 kJ mol<sup>-1</sup>, Figura 4.2), qualquer **2'A-s** produzido durante a fotólise de **1'** deverá decair rapidamente para o conformero mais estável, sendo, portanto, espectável que apenas a espécie **2'A-a** seja observada.

Apesar da abordagem teórica descrita não ter previsto a existência de isômeros da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** com caráter propargílico, previu a existência de isômeros de caráter alénico e que o 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** é um composto promissor para gerar estas espécies em matrizes criogénicas, pelo que se prosseguiu com a abordagem experimental detalhada nas secções seguintes.

**Tabela 4.2.** Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'A**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

Estrutura		
Nome	<b>2'A-a</b>	<b>2'A-s</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	0.0	0.0
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	0.0	0.1

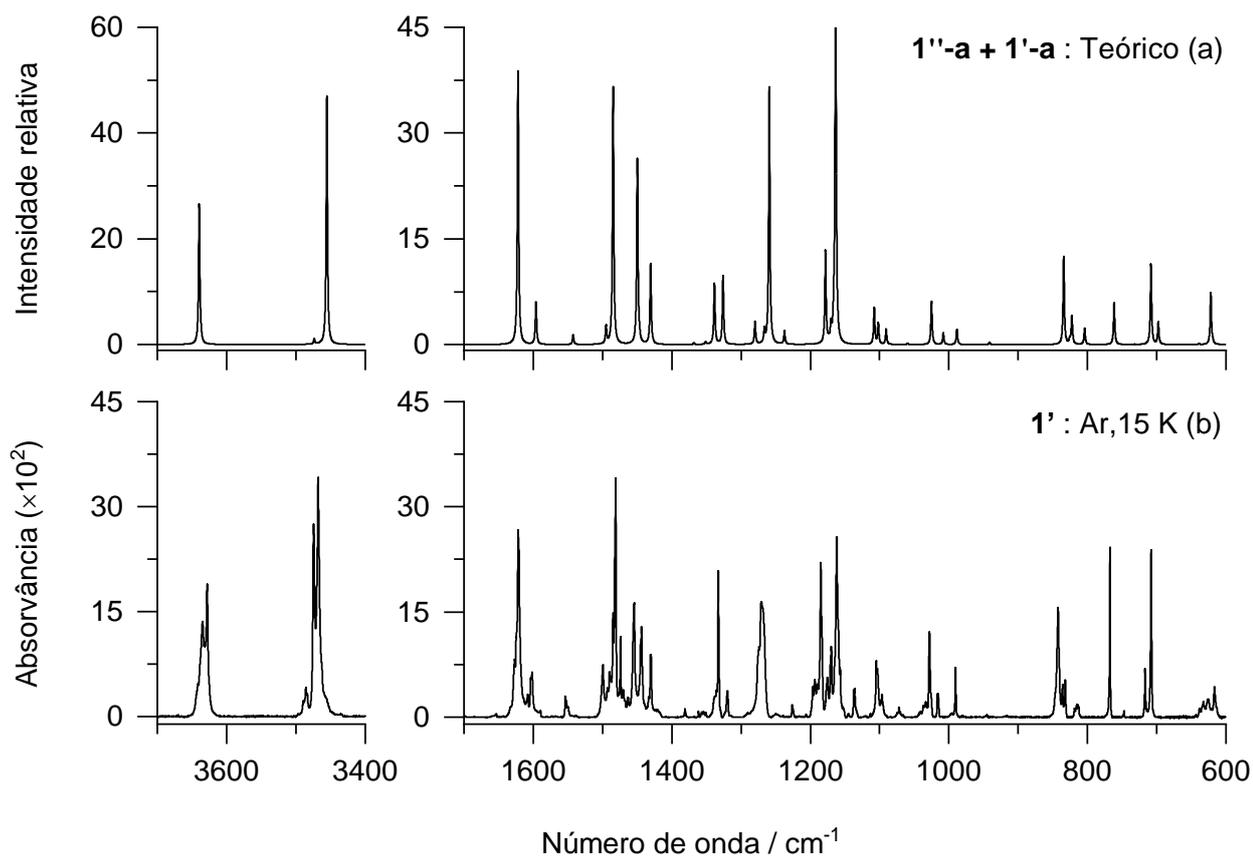
<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **A** designa isômeros de valência de carácter alénico, **a** designa estruturas em que os fragmentos nitrilimina e hidroxilo estão na conformação *anti* relativamente ao anel aromático e **s** designa estruturas em que os fragmentos tetrazole e hidroxilo estão na conformação *syn*.



**Figura 4.2.** Superfície de energia potencial do isômeros **2'A-a** e **2'A-s** da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** em função do ângulo diedro C=C-C=N (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

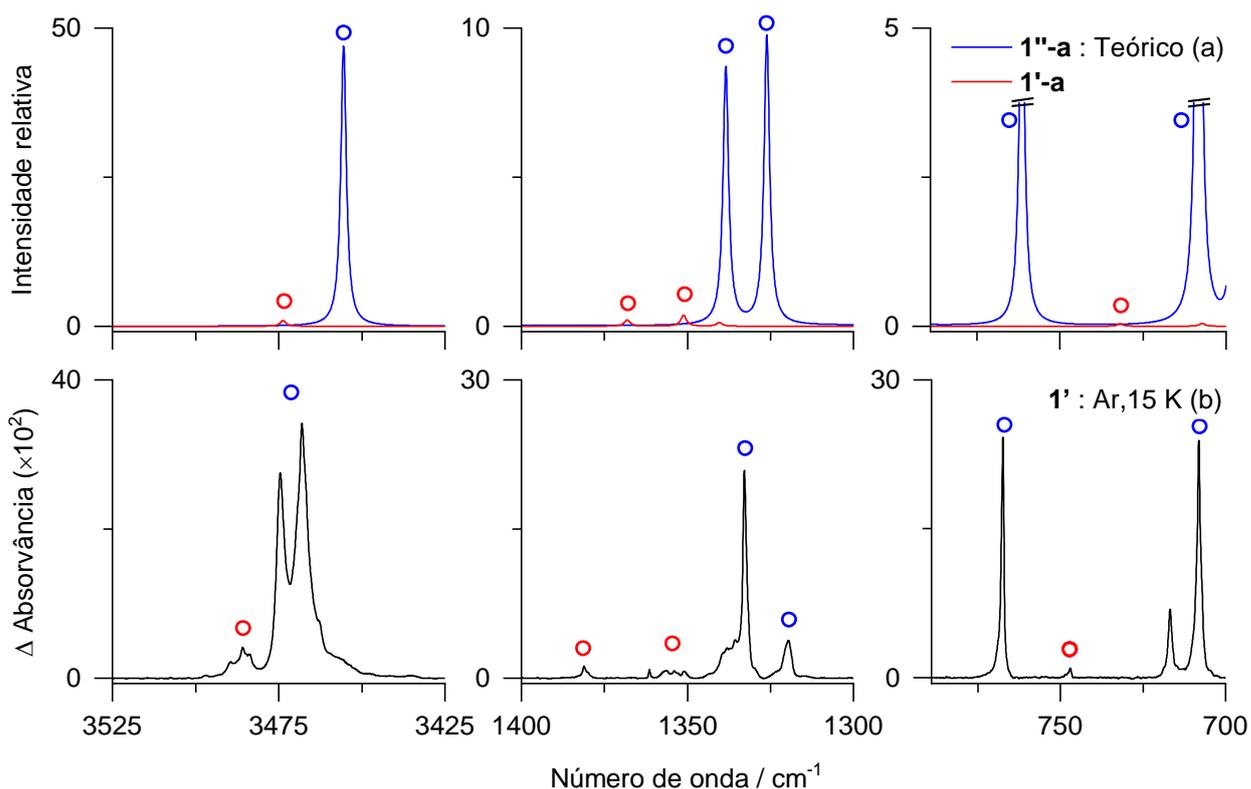
#### 4.2 Caracterização vibracional do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matrizes criogénicas

O composto 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** foi depositado numa matriz de árgon a 15 K e o seu espectro de absorção na região do infravermelho médio recolhido, sendo apresentado na Figura 4.3 juntamente com o espectro teórico dos seus isômeros **1''-a** e **1'-a**, calculados ao nível B3LYP/6-311++G(d,p), na proporção 96:4. A excelente correspondência espectral entre os espectros



**Figura 4.3.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies **1''-a** e **1'-a** do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** assumindo a proporção 96:4. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matriz de árgon a 15 K.

teórico e experimental confirma que a previsão teórica das espécies e respectivas abundâncias relativas feita na secção anterior se verifica experimentalmente. Isto é particularmente evidente na Figura 4.4, nomeadamente nas bandas previstas para o isómero mais abundante **1''-a** a 3456 [ $\nu(\text{NH})$ ], 1338 [contribuição dos modos  $\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ ,  $\rho(\text{CH})$  e  $\delta(\text{OH})$ ], 1326 [contribuição dos modos  $\rho(\text{CH})$  e  $\delta(\text{NH})$ ], 762 [contribuição dos modos  $\tau(\text{anel})_{\text{T}}$  e  $\omega(\text{CH})$ ] e  $708 \text{ cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{NH})$ ], atribuídas às bandas experimentais de grande intensidade observadas a 3475/3468, 1333, 1320, 767 e  $708 \text{ cm}^{-1}$  (assinaladas com círculos abertos azuis). Por outro lado, as bandas do isómero de menor abundância relativa **1'-a**, previstas teoricamente a 3474 [ $\nu(\text{NH})$ ], 1368 [contribuição dos modos  $\nu(\text{NCN})_{\text{as}}$ ,  $\delta(\text{NH})$  e  $\rho(\text{CH})$ ], 1351 [contribuição dos modos  $\delta(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CCN})$  e  $\nu(\text{anel})_{\text{T}}$ ] e  $732 \text{ cm}^{-1}$  [contribuição dos modos  $\tau(\text{anel})$ ,  $\gamma(\text{NH})$  e  $\omega(\text{CH})$ ], apresentam também um bom grau de correspondência com as bandas experimentais de baixa intensidade observadas a 3486, 1381, 1361/1356/1351 e  $747 \text{ cm}^{-1}$  (assinaladas com círculos abertos vermelhos).

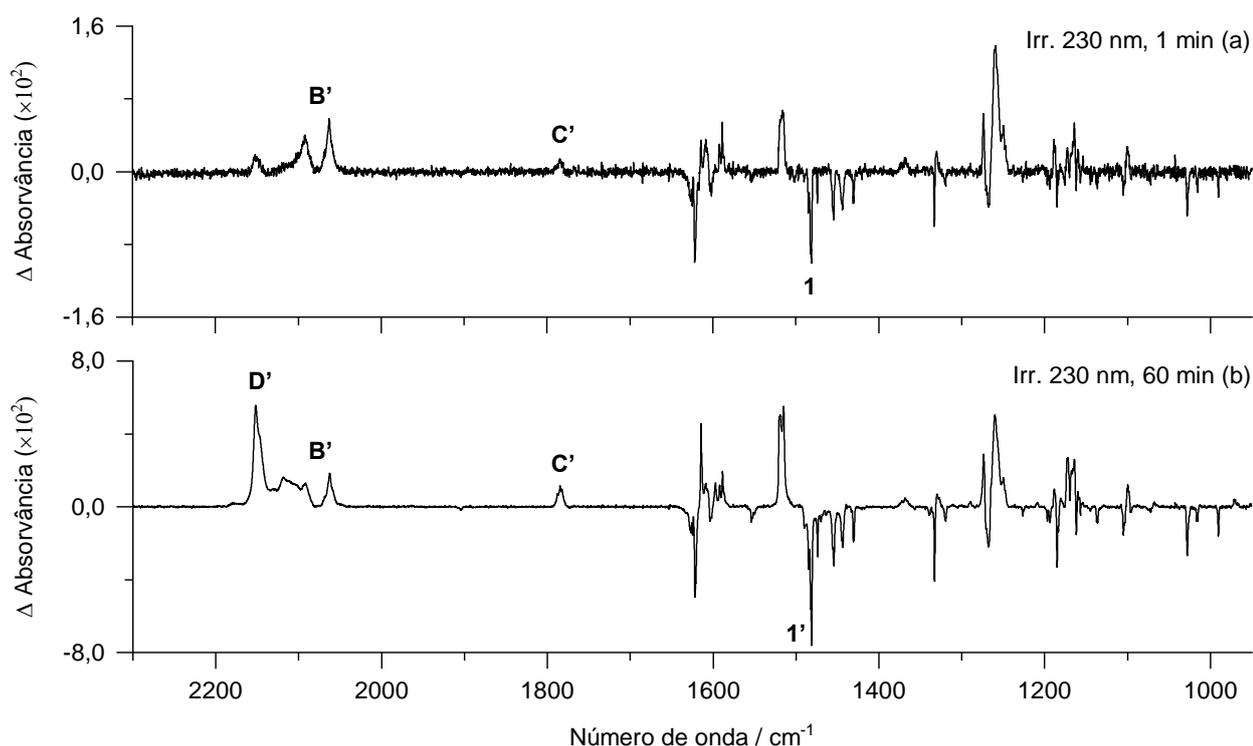


**Figura 4.4.** (a) Espectros teóricos na região do infravermelho médio ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) das espécies **1''-a** (azul) e **1'-a** (vermelho) com intensidades relativas escaladas por 0.96 e 0.04, respectivamente. (b) Espectro experimental na região do infravermelho médio do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matriz de árgon a 15 K. Os círculos abertos azuis e vermelhos identificam bandas específicas dos tautômeros **1''-a** e **1'-a**, respectivamente.

### 4.3 Fotoquímica do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** isolado em matrizes criogênicas

À semelhança do isômero *meta*-substituído abordado anteriormente, o estudo da fotoquímica do 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** começou com a sua co-deposição numa matriz de árgon a 15 K e subsequente irradiação a 230 nm. O comprimento de onda usado para desencadear a fotólise de **1'** foi o mesmo que se utilizou para **1** devido à elevada proximidade estrutural dos compostos. Os espectros que traduzem as alterações observadas na matriz são apresentados na Figura 4.5. A análise revela que a irradiação de **1'** a 230 nm resulta no seu consumo, evidenciado pelas bandas de intensidade negativa, e surgimento de três fotoprodutos distintos, cujas bandas mais características surgem a 2092/2063, 1785 e 2152/2119 cm<sup>-1</sup> e estão identificadas com as designações **B'**, **C'** e **D'**, respectivamente. As três espécies apresentam cinéticas distintas, surgindo em primeiro lugar **B'**, que será um fotoproduto primário, seguido de **C'** (Figura 4.5-(a)) e, por fim

**D'** (Figura 4.5-(b)). Com base na análise teórica da Secção 4.1 e tendo em conta que a fotólise de tetrazóis na forma tautomérica *2H* tende a produzir, como fotoprodutos primários, as respectivas nitriliminas, como se observou na Secção 3.3 e na literatura,<sup>25,27,28,35</sup> é espectável que o fotoproduto primário **B'** seja um isómero da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** com carácter predominantemente alénico, designadamente a espécie **2'A-a**. Para avaliar esta hipótese, realizaram-se irradiações subsequentes a 330 nm, à semelhança do procedimento seguido com os isómeros *meta*-substituídos.



**Figura 4.5.** Espectros experimentais diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1'** isolado em árgon a 15 K após: (a) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 1 min; (b) irradiação a 230 nm (15 mW) durante 60 min. As bandas negativas correspondem ao consumo de **1'**. As bandas positivas correspondem ao aparecimento dos fotoprodutos **B'**, **C'** e **D'**, estando as suas bandas mais características identificadas com estas designações.

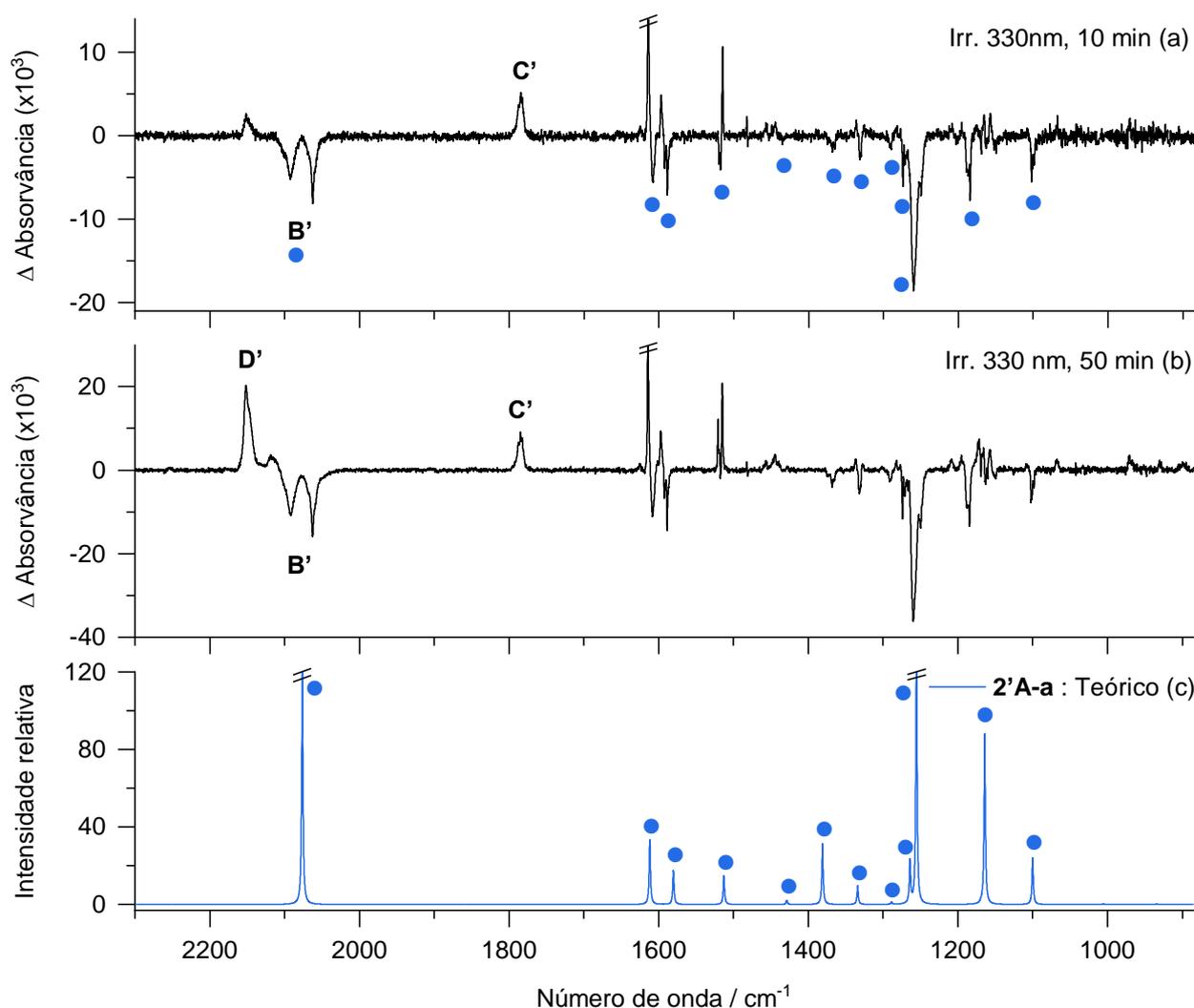
#### ***4.4 Caracterização vibracional e reatividade da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' em matrizes criogénicas***

##### ***4.4.1 Caracterização espectroscópica da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2' e produtos de excitação eletrónica***

A identificação e caracterização do fotoproduto **B'** foi obtida através da sua excitação eletrónica por irradiação a 330 nm, que induziu o seu consumo. A Figura 4.6 traduz as alterações ocorridas na matriz após a irradiação a 330 nm por 10 (Fig. 4.6-(a)) e 50 minutos (Fig. 4.6-(b)), juntamente com o espectro teórico da nitrilimina alénica **2'A-a** (Fig. 4.6-(c)), o único confórmero da nitrilimina **2'** que se espera observar na matriz, como referido na Secção 4.1.

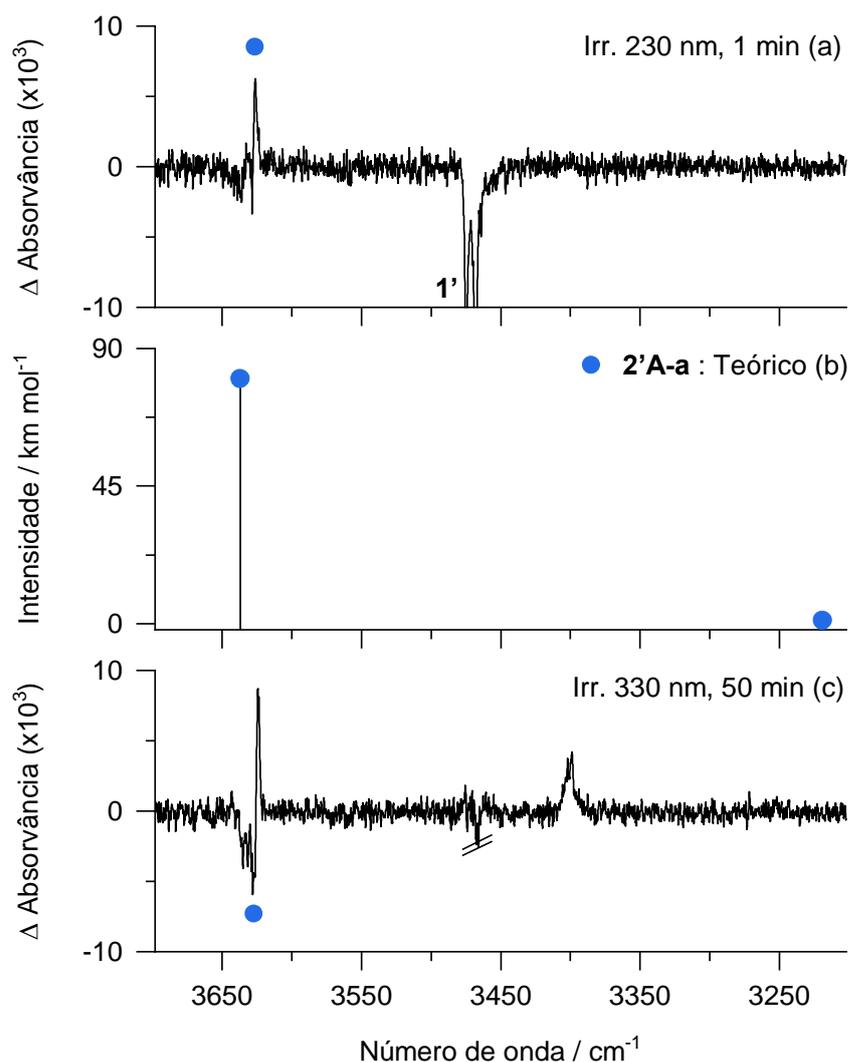
Observando a Figura 4.6-(a,b), conclui-se que a irradiação a 330 nm induz o consumo de **B'** (bandas negativas), permitindo obter o seu espectro experimental individual, e a produção das espécies **C'** e **D'**. Em particular, observa-se que a extensão da formação de **D'** exibe um aumento significativo ao longo da irradiação relativamente à produção de **C'** e ao consumo de **B'**, o que sugere que a irradiação neste comprimento de onda também induz a transformação de **C'** em **D'**.

A comparação do espectro experimental de **B'** – bandas negativas assinaladas com círculos azul-claros – com o espectro teórico da nitrilimina alénica **2'A-a** releva um elevado grau de correspondência espectral, permitindo a identificação clara desta espécie. As suas bandas de maior intensidade foram previstas a 2076 [ $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$ ] e 1255  $\text{cm}^{-1}$  [contribuição dos modos  $\delta(\text{NH})$  e  $\nu(\text{NN})$ ] e surgem no espectro experimental a 2092/2062 e 1260/1250  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente. Como era espectável, e à semelhança do isómero alénico **2A-ss** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**, cuja banda da elongação  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  foi observada a 2085  $\text{cm}^{-1}$ , também a banda  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$  da nitrilimina **2'A-a** surge no intervalo 2150 - 2000  $\text{cm}^{-1}$ , como é tipicamente o caso das nitriliminas de carácter essencialmente alénico.<sup>12,22,24–26,28,29,35,97,98</sup>



**Figura 4.6.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (12 mW) durante 10 min, subsequente à irradiação de **1'** a 230 nm (ver Figura 4.5). As bandas negativas assinaladas com círculos azuis resultam do consumo do fotoproduto primário **B'**, identificado como sendo a nitrilimina alénica **2'A-a**. (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm (12 mW) durante 50 min, subsequente à irradiação de **1'** a 230 nm. (c) Espectro teórico na região do infravermelho médio da nitrilimina alénica **2'A-a** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

A Figura 4.7 mostra as alterações verificadas na matriz após irradiação de **1'** a 230 nm (Figura 4.7-(a)) e após subsequente irradiação a 330 nm (Figura 4.7-(c)), juntamente com as frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da nitrilimina alénica **2'A-a** calculadas ao nível B3LYP/SNSD (Figura 4.7-(b)).



**Figura 4.7.** (a) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de **1'** em argônio a 15 K após irradiação a 230 nm (15 mW) durante 1 min. (b) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos de elongação  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da nitrilimina alénica **2'A-a** (círculos azul-claros). (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 330 nm durante 50 min (12 mW) subsequente à irradiação de **1'** a 230 nm (ver Figura 4.5). As bandas assinaladas com círculos azul-claros dizem respeito à nitrilimina **2'A-a**.

Apesar da sobreposição parcial das bandas do modo de elongação  $\nu(\text{OH})$  do tetrazole **1'** e da nitrilimina **2'A-a**, a correlação do espectro diferença da Figura 4.7-(a) (no qual **2'A-a** é produzida) com o espectro diferença da Figura 4.7-(c) (onde **2'A-a** é consumida) permitiu identificar a sua banda do modo de elongação  $\nu(\text{OH})$ , que foi prevista a  $3637 \text{ cm}^{-1}$  e é observada experimentalmente a  $3631/3627 \text{ cm}^{-1}$  (círculos azul-claros do lado esquerdo). A banda do modo

de alongação  $\nu(\text{NH})$  foi prevista a  $3219 \text{ cm}^{-1}$  mas não foi observada experimentalmente, dada a sua baixa intensidade, cujos cálculos previram ser aproximadamente 75 vezes inferior à intensidade da banda do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$ .

Na Tabela 4.3 são apresentadas as frequências e intensidades de absorção teóricas e experimentais do isômero **2'A-a** da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** e uma descrição aproximada dos modos vibracionais correspondentes.

**Tabela 4.3.** Espectro de infravermelho experimental (matriz de árgon a 14 K), frequências vibracionais ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) e respectivas intensidades absolutas ( $A$ ,  $\text{km mol}^{-1}$ ) calculadas ao nível B3LYP/6-311++G(d,p) e atribuição vibracional aproximada do isômero alénico **2'A-a** da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**.<sup>a</sup>

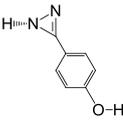
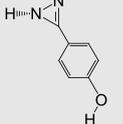
Matriz de árgon		Teórico		Atribuição aproximada <sup>b</sup>
$\tilde{\nu}$	$I$	$\tilde{\nu}$	$A$	
<b>2'A-a</b>				
7087/7083	vw (ov)	7103	6.8	2 $\nu(\text{OH})$
6301	vw	6265	16.0	2 $\nu(\text{NH})$
3631/3627	m (ov)	3637	80.2	$\nu(\text{OH})$
2092/2062	vs	2076	383.6	$\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$
1608	s (ov)	1612	105.0	$\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1589	m	1580	55.1	$\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1518	m (ov)	1513	47.3	$\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{CC}_{\text{N}})$ , $\nu(\text{CO})$
1435	vw (ov)	1429	6.9	$\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1368	w	1381	98.0	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$ , $\nu(\text{CC}_{\text{N}})$ , $\nu(\text{NN})$
1332	w	1334	30.4	$\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\rho(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$
1291	vw	1289	3.7	$\nu(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\rho(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$
1274/1271	w	1264	69.2	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{NH})$ , $\nu(\text{CO})$ , $\nu(\text{NN})$
1260/1250	vs	1255	410.3	$\delta(\text{NH})$ , $\nu(\text{NN})$
1184	s	1164	277.0	$\delta(\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$
1102/1198	w	1100	75.6	$\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{CC}_{\text{N}})$ , $\nu(\text{NN})$
836	m	831	51.3	$\omega(\text{CH})$
		829	9.7	$\delta(\text{anel})_{\text{B}}$ , $\nu(\text{CO})$
809	vw	801	10.2	$\gamma(\text{CH})$

<sup>a</sup>Foram apenas incluídas bandas entre  $2300$  e  $750 \text{ cm}^{-1}$  com intensidades superiores a  $2 \text{ km mol}^{-1}$  e as bandas dos modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$ ,  $2\nu(\text{NH})$  e  $2\nu(\text{OH})$ . As frequências harmónicas inferiores a  $2300 \text{ cm}^{-1}$  foram escaladas por 0.980, à exceção das frequências do modo  $\nu(\text{CNN})_{\text{as}}$ , nas quais o fator usado foi 0.950. As frequências dos modos vibracionais  $\nu(\text{OH})$ ,  $2\nu(\text{NH})$  e  $2\nu(\text{OH})$  e respectivas intensidades foram obtidas por cálculos anarmónicos ao nível B3LYP/SNSD. <sup>b</sup>A atribuição dos modos vibracionais foi realizada com recurso ao software ChemCraft. Abreviaturas:  $\nu$ , alongação;  $\delta$ , deformação angular no plano;  $\gamma$ , deformação angular fora do plano;  $\omega$ , deformação angular simétrica fora do plano;  $\rho$ , deformação angular simétrica no plano;  $\tau$ , torção; s, simétrico; as, assimétrico. Relativamente à intensidade das bandas experimentais ( $I$ ): w, baixa; vw, muito baixa; m, média; s, elevada; vs, muito elevada; br, larga; ov, sobreposta.  $\text{C}_{\text{N}}$  refere-se ao carbono do fragmento nitrilimina e o subscrito  $\text{B}$  ao anel benzénico.

Para identificar os fotoprodutos **C'** e **D'**, prosseguiu-se a experiência realizando irradiações da matriz a  $308 \text{ nm}$ , à semelhança do procedimento adotado com as espécies *meta*-substituídas.

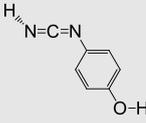
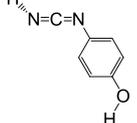
Com base nessas experiências e na literatura,<sup>25,27,28,35</sup> prevê-se que as espécies **C'** e **D'** correspondam a isômeros dos compostos 3-(4-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3'** e (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'**, designadamente aos seu isômeros mais estáveis **3'-s** e **4'-a**, respetivamente (Tabelas 4.4 e 4.5). Como referido anteriormente, é espectável que os isômeros com conformações OH mais energéticas, quando produzidos na irradiação, decaiam rapidamente para as espécies com conformações OH mais estáveis. O espectro diferença que traduz as alterações observadas na matriz após as irradiações a 308 nm é apresentado na Figura 4.8, juntamente com os espectros teóricos correspondentes à região do infravermelho médio das espécies **3'-s** e **4'-a**. A comparação do espectro da Figura 4.8-(c) com a parte negativa do espectro da Figura 4.8-(b) (bandas assinaladas com círculos verdes) revela um elevado grau de correspondência espectral, indicando que o

**Tabela 4.4.** Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros conformacionais da 3-(4-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3'**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

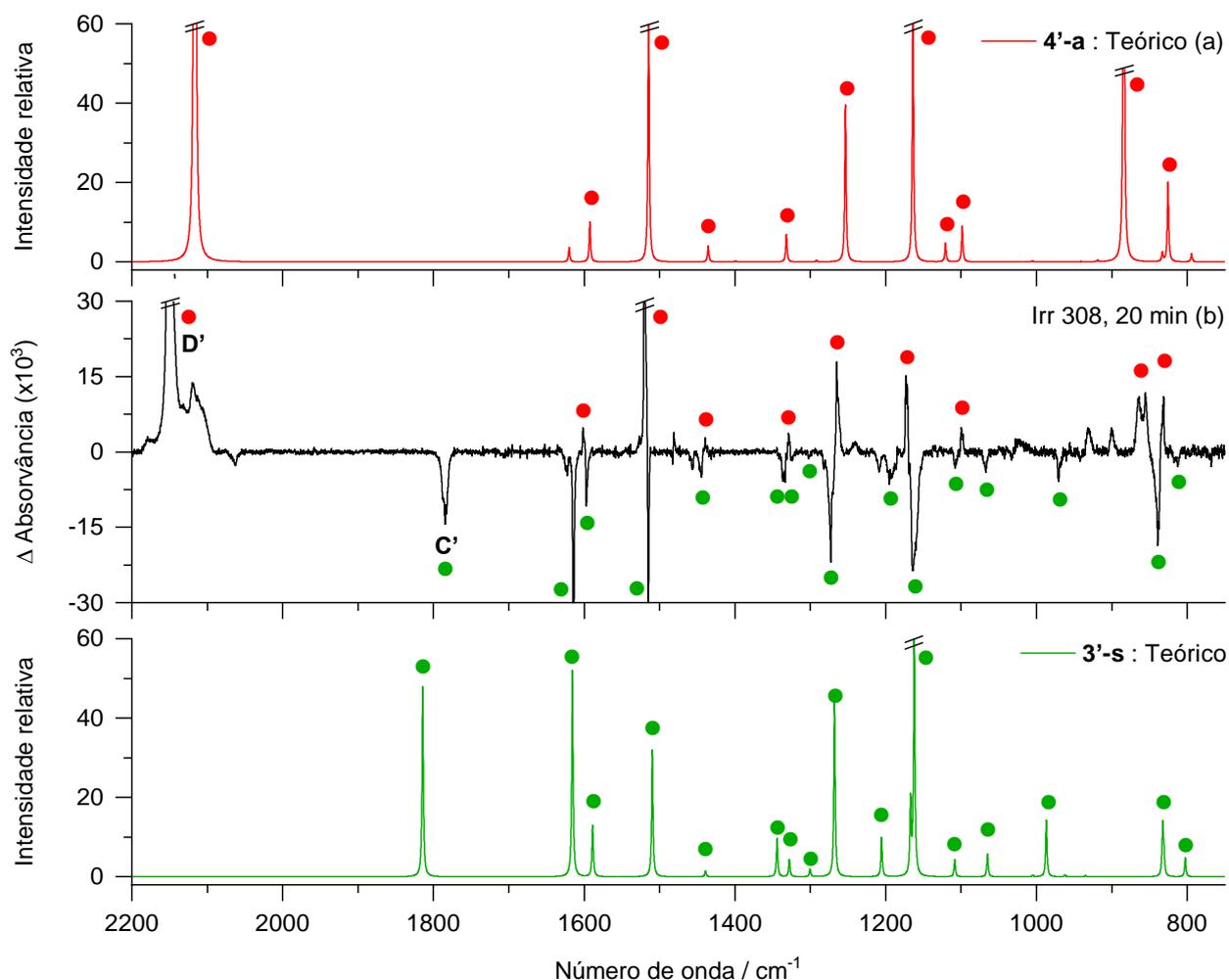
Estrutura		
Nome	<b>3'-a</b>	<b>3'-s</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	0.1	0.0
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	0.1	0.0

<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **a** designa estruturas em que os fragmentos diazirina e hidroxilo estão na conformação *anti* relativamente ao anel aromático e **s** designa estruturas em que os fragmentos diazirina e hidroxilo estão na conformação *syn*.

**Tabela 4.5.** Energias eletrônicas relativas com correção da energia vibracional de ponto zero ( $\Delta E_0$ , em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dos isômeros da (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'**, calculadas aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3.<sup>a</sup>

Estrutura		
Nome	<b>4'-a</b>	<b>4'-s</b>
$\Delta E_0$ (B3LYP)	0.0	0.3
$\Delta E_0$ (CBS-QB3)	0.0	0.2

<sup>a</sup> Na nomenclatura adotada, **a** designa estruturas em que os fragmentos carbodiimida e hidroxilo estão na conformação *anti* relativamente ao anel aromático e **s** designa estruturas em que os fragmentos carbodiimida e hidroxilo estão na conformação *syn*.



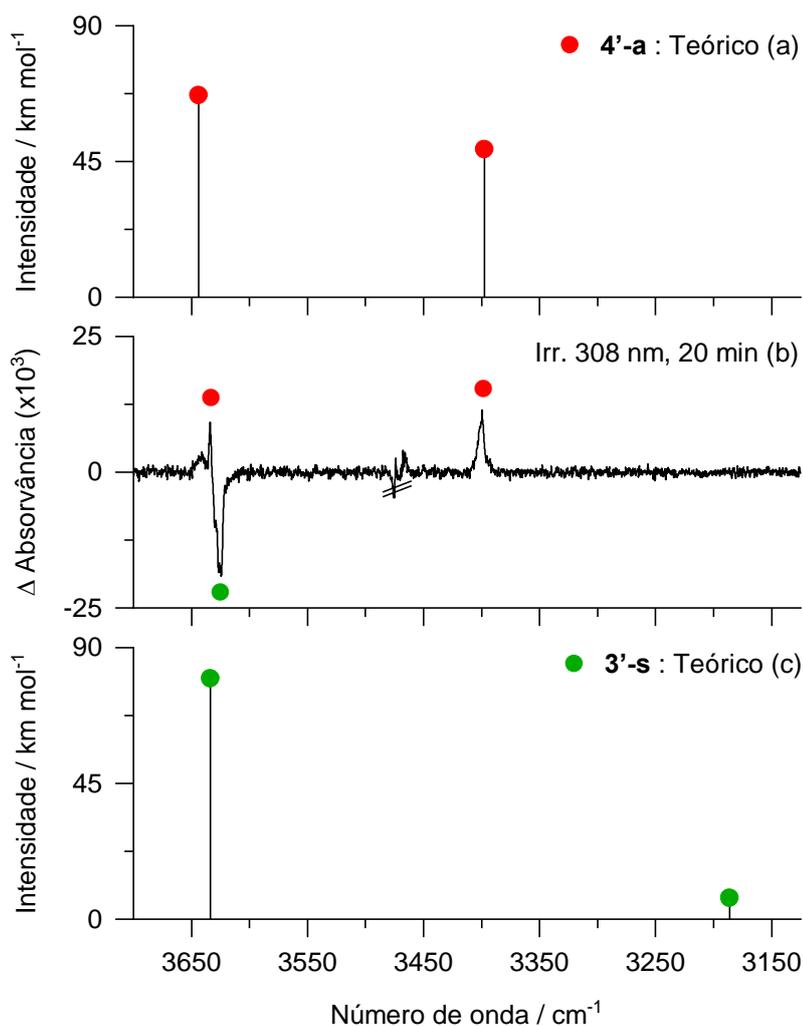
**Figura 4.8.** (a) Espectro teórico na região do infravermelho médio da carbodiimida **4'-a** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (10 mW) durante 20 min subsequente à irradiação de **2'A-a** a 330 nm (ver Figura 4.6). (c) Espectro teórico na região do infravermelho médio da 1*H*-diazirina **3'-s** calculado ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo do fotoproduto **C'**, identificado como sendo a 3-(4-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3'-s**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento do fotoproduto **D'**, identificado como sendo a (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'-a**.

fotoproduto **C'**, consumido durante a irradiação a 308 nm, corresponde, como previsto, ao isómero **3'-s** da 3-(4-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3'**. Da mesma forma, a excelente representação da parte positiva do espectro diferença da Figura 4.8-(b) (bandas assinaladas com círculos vermelhos) pelo espectro teórico da Figura 4.8-(a) confirma que o fotoproduto **D'** corresponde, de facto, ao isómero **4'-a** da (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'**. As principais bandas da 1*H*-diazirina **3'-s** foram previstas

a 1759 [banda particularmente característica desta espécie,  $\nu(\text{C}_\text{N}=\text{N})$ ], 1616 [contribuição dos modos  $\nu(\text{anel})_\text{B}$  e  $\delta(\text{CH})$ ], 1510 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\nu(\text{anel})_\text{B}$ ,  $\nu(\text{CO})$  e  $\nu(\text{CC}_\text{D})$ ; “ $\text{C}_\text{D}$ ” refere-se ao carbono do fragmento diazirina], 1268 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$  e alongação  $\nu(\text{CO})$ ], 1162 [contribuição dos modos  $\delta(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{OH})$  e  $\delta(\text{NH})$ ] e  $833\text{ cm}^{-1}$  [ $\omega(\text{CH})$ ] observadas no espectro experimental a 1785, 1615, 1515, 1273, 1163 e  $839\text{ cm}^{-1}$ , respetivamente. Relativamente à carbodiimida **4'-a**, as bandas de maior intensidade foram previstas a 2117  $\nu(\text{NCN})$ as], 1515 [contribuição dos modos  $\nu(\text{anel})_\text{B}$  e  $\delta(\text{CH})$ ], 1253 [contribuição dos modos  $\nu(\text{CO})$  e  $\delta(\text{CH})$ ], 1164 [contribuição dos modos  $\delta(\text{OH})$  e  $\delta(\text{CH})$ ] e  $884\text{ cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{NH})$ ] e observadas no espectro experimental a 2152/2119, 1520, 1265, 1171 e  $864/855\text{ cm}^{-1}$ , respetivamente.

A Figura 4.9 mostra as alterações observadas na matriz após a irradiação a 308 nm na região das bandas dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{NH})$  juntamente com as frequências vibracionais anarmónicas e respetivas intensidades absolutas dos modos de alongação  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies **3'-s** (Figura 4.9-(c)) e **4'-a** (Figura 4.9-(a)) calculadas ao nível B3LYP/SNSD.

As bandas do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$  da diazirina **3'-s** e carbodiimida **4'-a** foram previstas a  $3635$  e  $3644\text{ cm}^{-1}$  e apresentam boa correspondência com as respetivas bandas experimentais observadas a  $3627/3624\text{ cm}^{-1}$  (círculos verdes do lado esquerdo) e a  $3634\text{ cm}^{-1}$  (círculos vermelhos do lado esquerdo). Relativamente à banda do modo de alongação  $\nu(\text{NH})$ , esta foi prevista a  $3395\text{ cm}^{-1}$  para a carbodiimida **4'-a** (círculos vermelhos do lado direito) e observada a  $3400\text{ cm}^{-1}$ . A banda da alongação  $\nu(\text{NH})$  da diazirina **3'-s** não foi observada experimentalmente devido à baixa intensidade de absorção associada a este modo, que se calculou ser 11.4 vezes menos intensa que a banda do modo de alongação  $\nu(\text{OH})$  da mesma espécie.

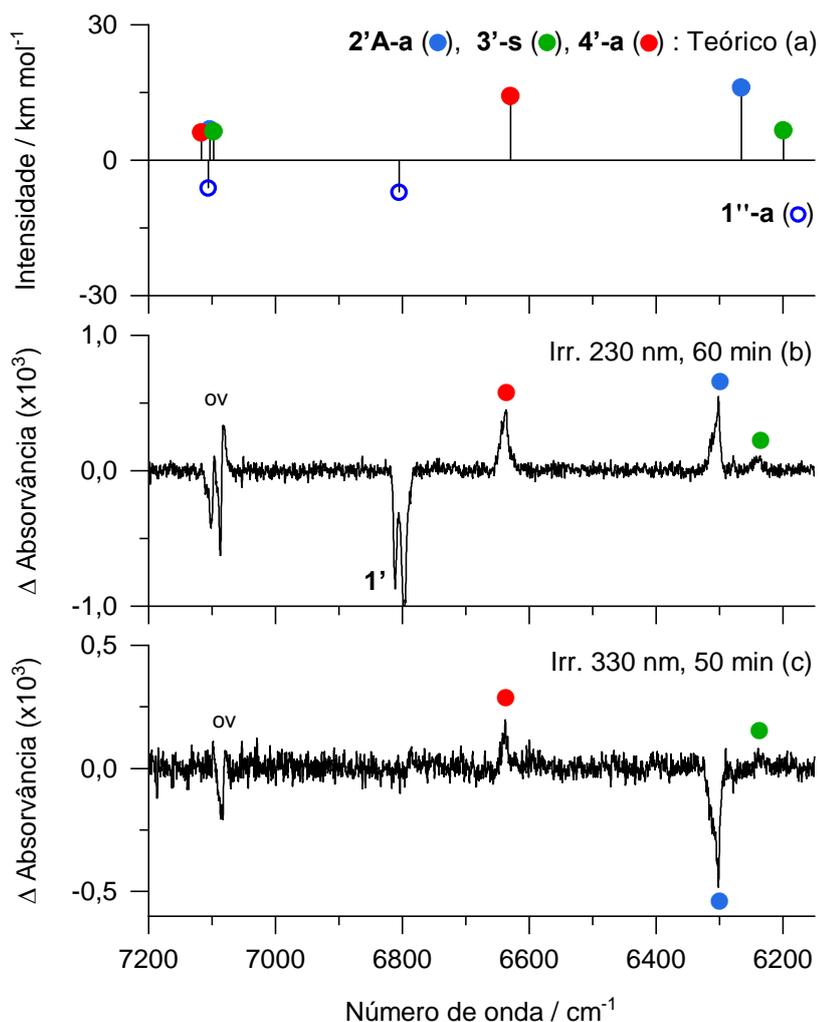


**Figura 4.9.** (a) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da carbodiimida **4'-a**. (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas após irradiação da matriz a 308 nm (10 mW) durante 20 min, subsequente à irradiação de **2'A-a** a 330 nm (ver Figura 4.6). As bandas negativas assinaladas com círculos verdes correspondem ao consumo de **3'-s**. As bandas positivas assinaladas com círculos vermelhos correspondem ao aparecimento de **4'-a**. (c) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $\nu(\text{NH})$  (direita) da diazirina **3'-s**.

#### 4.4.2 Estudos de excitação vibracional da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina 2'

Para caracterizar na região do primeiro sobretom do modo de alongação OH [ $2\nu(\text{OH})$ ] o confórmero **2'A-a** da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**, produzido na matriz após a fotólise de **1'** por irradiação a 230 nm e consumido após irradiação a 330 nm, os espectros experimentais que traduzem estas duas transformações são apresentados na Figura 4.10-(b,c). Na Figura 4.10-(a) constam as frequências anarmónicas dos primeiros sobretons dos modos de alongação OH (esquerda) e NH (direita) do tetrazole e **1''-a** (círculos abertos azuis), da nitrilimina **2'A-a** (círculos azuis), da 1*H*-diazirina **3'-s** (círculos verdes) e da carbodiimida **4'-a** (círculos vermelhos), calculadas ao nível B3LYP/SNSD. As bandas do primeiro sobretom da alongação NH ( $2\nu(\text{NH})$ , direita) das espécies **1''-a**, **2'A-a**, **3'-s** e **4'-a** foram teoricamente previstas a 6805, 6265, 6199 e 6629  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.10-(a)) e observadas experimentalmente a 6811/6798, 6301, 6245/6242/6236 e 6636  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente (Figura 4.10-(b)). Relativamente às bandas do primeiro sobretom do modo de alongação OH ( $2\nu(\text{OH})$ , esquerda), previstas a 7106, 7103, 7097 e 7117  $\text{cm}^{-1}$  para a espécies **1''-a**, **2'A-a**, **3'-s** e **4'-a**, respetivamente, surgem sobrepostas na região de 7128 a 7061  $\text{cm}^{-1}$  do espectro experimental. Devido à elevada proximidade das bandas e à baixa razão sinal-ruído nesta região do espectro, identificaram-se apenas os sobretons do modo de alongação OH ( $2\nu(\text{OH})$ ) das espécies **1''-a** e **2'A-a**, observadas a 7101/7087 e 7087/7083  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente.

Após a identificação das bandas do primeiro sobretom da alongação OH ( $2\nu(\text{OH})$ ) da espécie **2'A-a**, foram feitas irradiações infravermelho nessas frequências, à semelhança do procedimento seguido com os compostos *meta*-substituídos (Secção 3.4), para avaliar a possibilidade de induzir transformações em **2'A-a** por excitação vibracional. Para isso gerou-se a nitrilimina **2'A-a** numa matriz de árgon, segundo a metodologia descrita nas secções 4.2 e 4.3, e fizeram-se se irradiações a 7087 e 7102  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, não se verificaram alterações na matriz. A matriz foi ainda exposta à radiação de banda larga infravermelha da fonte do espectrómetro durante um período de 12 horas mas, ao contrário do que se observou na experiência análoga descrita na secção 3.4 (na qual surgiram indícios de isomerização da nitrilimina **2**, designadamente do isómero alénico em propargílico), a matriz manteve-se praticamente inalterada.



**Figura 4.10.** (a) Frequências vibracionais anarmônicas e respectivas intensidades absolutas calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos  $2\nu(\text{OH})$  (esquerda) e  $2\nu(\text{NH})$  (direita) das espécies  $1''\text{-a}$  (círculos abertos azuis, intensidade multiplicada por -1),  $2'A\text{-a}$  (círculos azul-claros),  $3'\text{-s}$  (círculos verdes) e  $4'\text{-a}$  (círculos vermelhos). (b) Espectro experimental diferença na região do infravermelho próximo mostrando as alterações ocorridas na matriz de  $1'$  isolado em argônio a 15 K após irradiação a 230 nm (15 mW) durante 60 min. (c) Espectro experimental diferença na região do infravermelho médio mostrando as alterações ocorridas na matriz de  $1'$  isolado em argônio a 15 K após irradiação a 330 nm (12 mW) durante 50 min. As bandas assinaladas com círculos azul-claros, verdes e vermelhos dizem respeito às espécies  $2'A\text{-a}$ ,  $3'\text{-s}$  e  $4'\text{-a}$ , respetivamente. As bandas dos modos  $2\nu(\text{OH})$  das espécies  $2'A\text{-a}$ ,  $3'\text{-s}$  e  $4'\text{-a}$  estão praticamente sobrepostas com a banda de consumo de  $1'$  do mesmo modo vibracional (sobreposição assinalada com "ov").

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS



## Capítulo 5 – Conclusão e Considerações Finais

Com o intuito de investigar a existência de isomerismo de valência em nitriliminas isoladas em matrizes criogênicas, o 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** foi avaliado como potencial precursor fotoquímico da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** através de cálculos de estrutura eletrônica. Cálculos aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3 previram a existência de **1**, em condições criogênicas, predominantemente na forma tautomérica *2H* (condição necessária para a formação direta, por via fotoquímica, da correspondente fenilnitrilimina). Esta previsão foi experimentalmente confirmada por experiências de isolamento em matrizes de argônio a 14 K, onde se verificou a existência do 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** essencialmente nas formas conformacionais **1''-as** e **1''-ss**.

A fotólise do composto **1** foi induzida por radiação UV com comprimento de onda de 230 nm, tendo produzido, como fotoprodutos primários, os isômeros de valência **2A-ss** (alénico) e **2P-sa** (propargílico) da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**, formados por extrusão de N<sub>2</sub>. A sua reatividade induzida por excitação eletrônica foi investigada através de irradiações subsequentes a 330 e 308 nm, que levaram à formação dos isômeros **3-as** da 3-(3-hidroxifenil)-1*H*-diazirina **3** e **4-as** da (3-hidroxifenil)-carbodiimida **4**, resultante da abertura de anel fotoinduzida da diazirina **3-as**. Estas experiências permitiram concluir que a excitação eletrônica a 230 nm induziu a transformação de **1** em **2**, de **2** em **3** e de **3** em **4**; que a excitação eletrônica a 330 nm induziu a transformação de **2** em **3** e de **3** em **4**, e que a excitação eletrônica de **3** a 308 nm resultou na sua isomerização para **4**. As espécies observadas foram vibracionalmente caracterizadas com recurso a cálculos computacionais aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e B3LYP/SNSD, tendo sido identificadas as bandas da elongação 2ν(NH) das espécies **1''-as/1''-ss**, **2A-ss**, **2P-sa** e **4-as**, e da elongação 2ν(OH) de **1**. As frequências das bandas da elongação 2ν(OH) das nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** foram estimadas com base em valores teóricos e empíricos, tendo sido obtidos os valores 7100 e 7109 cm<sup>-1</sup>, respetivamente.

Após a produção das nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** em matriz, foram feitas irradiações de bandas na região dos primeiros sobretons dos modos de elongação OH e NH com radiação laser, não tendo sido observadas quaisquer alterações nas populações dos isômeros **2A-ss** e **2P-sa** da C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2**. Não obstante, a exposição da matriz a radiação infravermelha de banda larga proveniente da fonte luminosa do espectrómetro (7400 - 50 cm<sup>-1</sup>) sugeriu a possibilidade de indução da isomerização da nitrilimina alénica **2A-ss** para o correspondente

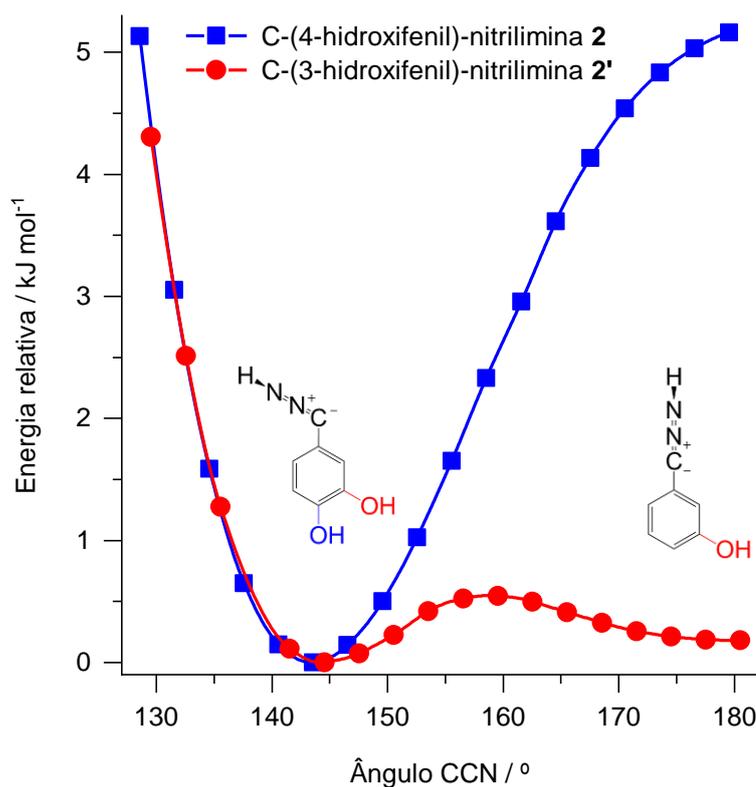
isômero propargílico **2P-sa**, indicando que a excitação de um modo vibracional na região do infravermelho próximo ainda por identificar poderá despoletar a isomerização de valência observada. Numa outra experiência, as nitriliminas **2A-ss** e **2P-sa** foram geradas e expostas a radiação infravermelha de banda larga de uma fonte luminosa externa, constituída por uma resistência de tungstênio incandescente, com o objetivo de reproduzir as transformações observadas na experiência com radiação da fonte do espectrômetro. Contudo, após 135 minutos de irradiação, não se observaram alterações significativas na matriz.

Foi usada uma abordagem análoga para estudar o composto 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'**, isômero estrutural *para*-substituído de **1**. Cálculos teóricos aos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e CBS-QB3 previram a existência de **1'** em matrizes criogênicas essencialmente na forma tautomérica *2H*, com uma população do confórmero **1''-a** de 96%. O composto **1'** foi depositado em matrizes de argon a 15 K e caracterizado vibracionalmente com recurso a cálculos teóricos ao nível B3LYP/6-311++G(d,p). A sua fotólise, desencadeada por excitação eletrônica a 230 nm, resultou no aparecimento de um fotoproduto primário e dois secundários, identificados nas irradiações subsequentes (a 330 e 308 nm) como sendo o isômero alênico **2A-a** da C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**, o isômero **3-s** da 3-(4-hidroxifenil)-*1H*-diazirina **3'** e o isômero **4-a** da (4-hidroxifenil)-carbodiimida **4'**. Com o auxílio de cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD, fez-se ainda uma caracterização vibracional na região do infravermelho próximo, na qual se identificaram as frequências das bandas do modo de elongação  $2\nu(\text{NH})$  das espécies **1''-a**, **2A-a**, **3-s** e **4-a** e do modo de elongação  $2\nu(\text{OH})$  do feniltetrazole **1''-a** e da nitrilimina alênica **2A-a**.

A nitrilimina **2A-a** foi novamente gerada em matriz e submetida a irradiações monocromáticas na região dos primeiros sobretons do modo de elongação  $2\nu(\text{OH})$ , não tendo sido verificadas alterações na matriz. A matriz foi ainda exposta à radiação infravermelha de banda larga proveniente da fonte luminosa do espectrômetro mas, novamente, não surgiram quaisquer indícios de isomerização para outro isômero de valência, como acontecera com o análogo *meta*-substituído **2A-ss**.

Os resultados das experiências descritas estão em concordância com os cálculos teóricos preliminares, que previram a existência de dois isômeros de valência para a C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** mas apenas um para a C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**. Como se observa na Figura 5.1, ambas as superfícies de energia potencial das nitriliminas **2** e **2'** exibem um mínimo em que o ângulo CCN é aproximadamente  $144^\circ$ , o que corresponde a uma estrutura predominantemente alênica. No entanto, a C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** apresenta ainda um segundo mínimo na

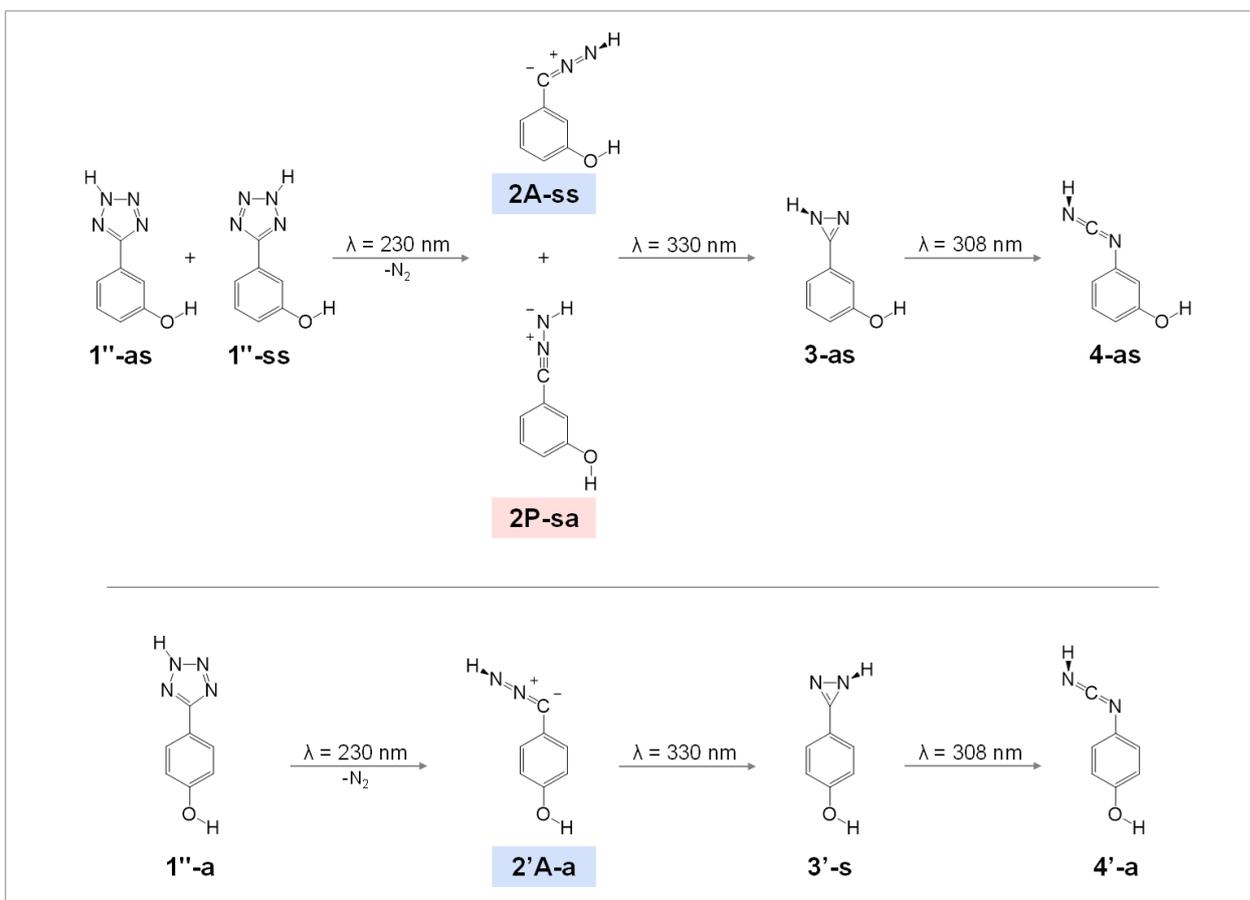
região em que a coordenada CCN se aproxima dos 180°, geometria que corresponde a uma nitrilimina propargílica. A estabilidade exibida pelos isômeros de valência em matrizes de argon em condições de desequilíbrio termodinâmico é incompatível com a baixa barreira energética calculada ( $> 1$  kcal). Esta inconsistência poderá dever-se a dois motivos: por um lado, a limitações intrínsecas do método computacional, que impossibilitem o cálculo da superfície de energia potencial da nitrilimina com o mínimo de exatidão necessária (*i. e.*, produzindo valores razoáveis); por outro lado, como o cálculo computacional considera as moléculas isoladas no vácuo, ignora eventuais interações entre a molécula hospede e a matriz, que podem resultar num aumento da barreira energética entre os isômeros. O estabelecimento de interações dipolo permanente-dipolo induzido entre o fragmento nitrilimina e a rede de átomos de argon da matriz poderá ter um efeito estabilizador nos isômeros de valência da nitrilimina, aumentando efetivamente a barreira energética entre eles. Este fenómeno é por vezes observado em experiências de isolamento em matrizes criogénicas.<sup>35,100–102</sup>



**Figura 5.1.** Superfície de energia potencial dos compostos C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** (quadrados azuis) e C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'** (círculos vermelhos) em função do ângulo CCN (°) calculada ao nível B3LYP/6-311++G(d,p).

Adicionalmente, foi iniciado o estudo dos compostos 5-(3-aminofenil)-tetrazole e 5-(4-aminofenil)-tetrazole (derivados amino-substituídos dos tetrazóis **1** e **1'**) e das correspondentes nitriliminas, diazirinas e carbodiimidas, através de cálculos de estrutura eletrônica. Estes cálculos preveem a existência de isómeros de valência com caráter alénico e propargílico para a fenilnitrilimina amino-substituída na posição *meta* (C-(3-aminofenil)-nitrilimina) e apenas isómeros de caráter alénico para o isómero estrutural *para*-substituído (C-(4-aminofenil)-nitrilimina), à semelhança do que se observou teórica e experimentalmente para os isómeros das nitriliminas **2** e **2'**. Os ensaios experimentais preliminares efectuados parecem confirmar estas previsões teóricas. A conclusão desta abordagem e o estudo, à luz da mesma metodologia, de sistemas moleculares semelhantes, nomeadamente dos isómeros hidróxi e amino-substituídos na posição *orto* (5-(2-hidroxifenil)-tetrazole e 5-(2-aminofenil)-tetrazole, respetivamente), são questões pertinentes a analisar em investigações futuras. Adicionalmente, a existência de isomerismo de valência nas fenilnitriliminas *meta*-substituídas e a ausência nas *para*-substituídas levanta questões sobre o papel dos substituintes na estabilização destas estruturas. A investigação deste efeito será também um interessante objeto de estudo do ponto de vista teórico.

Concluindo, este trabalho explorou a superfície de energia potencial e a fotoquímica induzida por excitação eletrônica das nitriliminas C-(3-hidroxifenil)-nitrilimina **2** e C-(4-hidroxifenil)-nitrilimina **2'**, dos seus precursores 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** e 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** e dos seus fotoprodutos - as correspondentes diazirinas e carbodiimidas. A caracterização destas espécies foi feita por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matrizes criogénicas e incidiu nas regiões do infravermelho médio e primeiros sobretons dos modos de elongação OH e NH. As nitrilimina observadas foram investigadas quanto à possibilidade de interconversão entre isómeros de valência por excitação destes modos vibracionais. O presente estudo, cujos principais resultados se encontram sistematizados no Esquema 5.1, constitui a segunda observação da coexistência de isómeros de valência numa nitrilimina, sendo o primeiro com evidências experimentais que sugerem a possibilidade de isomerização de valência por excitação vibracional.



**Esquema 5.1.** Sumário das observações experimentais relativas à fotoquímica dos compostos 5-(3-hidroxifenil)-tetrazole **1** e 5-(4-hidroxifenil)-tetrazole **1'** em matrizes de argon.



# BIBLIOGRAFIA



## Bibliografia

- (1) Jedlovská, E.; Fišera, L.; Liptaj, T. Regio- and Stereoselectivity of Aromatic and Heteroaromatic Nitrilimines in 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Chem. Pap.* **2005**, *59* (5), 354–361.
- (2) Shawali, A. S. Reactions of Heterocyclic Compounds with Nitrilimines and Their Precursors. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (8), 2731–2777.
- (3) Garofalo, A. W.; Jagodzinski, J. J.; Konradi, A. W.; Ng, R. A.; Semko, C. M.; Sham, H. L.; Sun, M.; Ye, X. M. Synthesis of Novel Tetrahydro-1H-Pyrazolo[4,3-c]Pyridines via Intramolecular Nitrilimine Cycloaddition. *Chem. Pharm. Bull.* **2012**, *60* (8), 1063–1066.
- (4) An, P.; Lewandowski, T. M.; Erbay, T. G.; Liu, P.; Lin, Q. Sterically Shielded, Stabilized Nitrile Imine for Rapid Bioorthogonal Protein Labeling in Live Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (14), 4860–4868.
- (5) Lim, R. K. V.; Lin, Q. Photoinducible Bioorthogonal Chemistry: A Spatiotemporally Controllable Tool to Visualize and Perturb Proteins in Live Cells. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (9), 828–839.
- (6) Wang, Y.; Song, W.; Hu, W. J.; Lin, Q. Fast Alkene Functionalization In Vivo by Photoclick Chemistry: HOMO Lifting of Nitrile Imine Dipoles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (29), 5330–5333.
- (7) Estupiñán, D.; Gegenhuber, T.; Blinco, J. P.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L. Self-Reporting Fluorescent Step-Growth RAFT Polymers Based on Nitrile Imine-Mediated Tetrazole-Ene Cycloaddition Chemistry. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (3), 229–234.
- (8) Barrejón, M.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Prieto, P.; Carrillo, J. R.; Rodríguez, A. M.; Abellán, G.; López-Escalante, M. C.; Gabás, M.; López-Navarrete, J. T.; Langa, F. Modulation of the Exfoliated Graphene Work Function through Cycloaddition of Nitrile Imines. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (42), 29582–29590.
- (9) Jamieson, C.; Livingstone, K. *The Nitrile Imine 1,3-Dipole*; Springer International Publishing, 2020.
- (10) Fauré, J.-L.; Réau, R.; Wong, M. W.; Koch, R.; Wentrup, C.; Bertrand, G. Nitrilimines: Evidence for the Allenic Structure in Solution, Experimental and Ab Initio Studies of the Barrier to Racemization, and First Diastereoselective [3 + 2]-Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (12), 2819–2824.
- (11) Emig, N.; Gabbai, F. P.; Krautscheid, H.; Réau, R.; Bertrand, G. The Azide-Nitrilimine Analogy in Aluminum Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37* (7), 989–992.
- (12) Bégué, D.; Wentrup, C. Carbenic Nitrile Imines: Properties and Reactivity. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (3), 1418–1426.
- (13) Bégué, D.; Dargelos, A.; Wentrup, C. Aryl Nitrile Imines and Diazo Compounds. Formation of Indazole, Pyridine N-Imine, and 2-Pyridyldiazomethane from Tetrazoles. *J.*

*Org. Chem.* **2020**, *85* (12), 7952–7958.

- (14) Huisgen, R.; Seidel, M.; Sauer, J.; McFarland, J.; Wallbillich, G. Communications: The Formation of Nitrile Imines in the Thermal Breakdown of 2,5-Disubstituted Tetrazoles. *J. Org. Chem.* **1959**, *24* (6), 892–893.
- (15) Granier, M.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. First Direct Evidence for Nitrile Imine-Diazo Isomerization. Synthesis of Relatively Stable N-Silylated Nitrile Imines. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (10), 1350–1351.
- (16) Mawhinney, R. C.; Muchall, H. M.; Peslherbe, G. H. The Electronic Structure of Nitrilimines Revisited *Chem. Commun.* **2004**, *5* (16), 1862.
- (17) Cargnoni, F.; Molteni, G.; Cooper, D. L.; Raimondi, M.; Ponti, A. The Electronic Structure of Nitrilimine: Absence of the Carbenic Form. *Chem. Commun.* **2006**, 1030–1032.
- (18) Ess, D. H.; Houk, K. N. Theory of 1,3-Dipolar Cycloadditions: Distortion/Interaction and Frontier Molecular Orbital Models. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (31), 10187–10198.
- (19) Braida, B.; Walter, C.; Engels, B.; Hiberty, P. C. A Clear Correlation between the Diradical Character of 1,3-Dipoles and Their Reactivity toward Ethylene or Acetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (22), 7631–7637.
- (20) Sexton, T. M.; Freindorf, M.; Kraka, E.; Cremer, D. A Reaction Valley Investigation of the Cycloaddition of 1,3-Dipoles with the Dipolarophiles Ethene and Acetylene: Solution of a Mechanistic Puzzle. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (42), 8400–8418.
- (21) Toyota, A.; Muramatsu, T.; Koseki, S. Multiconfiguration Self-Consistent Field Study on Formonitrile Imine and N-Substituted Nitrile Imines HCN<sub>2</sub>-R: Energy Component Analysis of the Pseudo-Jahn–Teller Effect. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (11), 2298–2310.
- (22) Bertrand, G.; Wentrup, C. Nitrile Imines: From Matrix Characterization to Stable Compounds. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (5), 527–545.
- (23) Wentrup, C. Flash Vacuum Pyrolysis of Azides, Triazoles, and Tetrazoles. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4562–4623.
- (24) Maier, G.; Eckwert, J.; Bothur, A.; Reisenauer, H. P.; Schmidt, C. Photochemical Fragmentation of Unsubstituted Tetrazole, 1,2,3-Triazole, and 1,2,4-Triazole: First Matrix-Spectroscopic Identification of Nitrilimine HCNNH. *Liebigs Ann.* **2006**, *1996* (7), 1041–1053.
- (25) Bégué, D.; Qiao, G. G.; Wentrup, C. Nitrile Imines: Matrix Isolation, IR Spectra, Structures, and Rearrangement to Carbodiimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (11), 5339–5350.
- (26) Pagacz-Kostrzewa, M.; Mucha, M.; Weselski, M.; Wierzejewska, M. Conformational Properties and Photochemistry of New Allyl Tetrazoles: Matrix Isolation FTIR and Computational Approach. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, *251*, 118–127.
- (27) Nunes, C. M.; Reva, I.; Rosado, M. T. S.; Fausto, R. The Quest for Carbenic Nitrile Imines: Experimental and Computational Characterization of C-Amino Nitrile Imine. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (34), 7484–7493.
- (28) Nunes, C. M.; Araujo-Andrade, C.; Fausto, R.; Reva, I. Generation and Characterization of

- a  $4\pi$ -Electron Three-Membered Ring 1H-Diazirine: An Elusive Intermediate in Nitrile Imine–Carbodiimide Isomerization. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (8), 3641–3646.
- (29) Pagacz-Kostrzewa, M.; Krupa, J.; Wierzejewska, M. Carboxylic Group and Its Tetrazolyl Isostere in One Molecule. Matrix Isolation FTIR and DFT Studies on Thermal Decomposition and Photochemistry of (Tetrazol-5-Yl)Acetic Acid. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (11), 2072–2082.
- (30) Pagacz-Kostrzewa, M.; Krupa, J.; Wierzejewska, M. Photochemical Transformations of 5-Methyltetrazole. Matrix Isolation FTIR and DFT Studies. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2014**, *277*, 37–44.
- (31) Frija, L. M. T.; Cristiano, M. L. S.; Gómez-Zavaglia, A.; Reva, I.; Fausto, R. Genesis of Rare Molecules Using Light-Induced Reactions of Matrix-Isolated Tetrazoles. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *18*, 71–90.
- (32) Baskir, E. G.; Platonov, D. N.; Tomilov, Y. V.; Nefedov, O. M. Infrared-Spectroscopic Study of Amino-Substituted Nitrilimines and Their Photochemical Transformations in an Argon Matrix. *Mendeleev Commun.* **2014**, *24* (4), 197–200.
- (33) Abe, M.; Bégué, D.; Santos-Silva, H.; Dargelos, A.; Wentrup, C. Direct Observation of an Imidoynitrene: Photochemical Formation of  $\text{PhC(=NMe)-N}$  and  $\text{Me-N}$  from 1-Methyl-5-Phenyltetrazole. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (12), 3212–3216.
- (34) Bégué, D.; Santos-Silva, H.; Dargelos, A.; Wentrup, C. Imidoynitrenes  $\text{R'C(=NR)-N}$ , Nitrile Imines, 1 H -Diazirines, and Carbodiimides: Interconversions and Rearrangements, Structures, and Energies at DFT and CASPT2 Levels of Theory. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (43), 8227–8235.
- (35) Nunes, C. M.; Reva, I.; Fausto, R.; Bégué, D.; Wentrup, C. Bond-Shift Isomers: The Co-Existence of Allenic and Propargylic Phenylnitrile Imines. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (79), 14712–14715.
- (36) Toubro, N. H.; Holm, A. Nitrilimines. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (6), 2093–2094.
- (37) Mawhinney, R. C.; Peslherbe, G. H.; Muchall, H. M. Characterizing Nitrilimines with Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (2), 650–655.
- (38) Wentrup, C.; Fischer, S.; Maquestiau, A.; Flammang, R. Nitrile Imines: Thermal Generation, Direct Observation, and Subsequent Trapping. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1985**, *24* (1), 56–57.
- (39) Muchall, H. M. Computational Insight into the Carbenic Character of Nitrilimines from a Reactivity Perspective. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (46), 13694–13705.
- (40) Baldeschwieler, J. D.; Pimentel, G. C. Light-Induced Cis-trans Isomerization of Nitrous Acid Formed by Photolysis of Hydrazoic Acid and Oxygen in Solid Nitrogen. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33* (4), 1008–1015.
- (41) Hall, R. T.; Pimentel, G. C. Isomerization of Nitrous Acid: An Infrared Photochemical Reaction. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38* (8), 1889–1897.

- (42) Frei, H.; Pimentel, G. C. Infrared Induced Photochemical Processes in Matrices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *36* (1), 491–524.
- (43) Lopes Jesus, A. J.; M. Nunes, C.; Fausto, R.; Reva, I. Conformational Control over an Aldehyde Fragment by Selective Vibrational Excitation of Interchangeable Remote Antennas. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (38), 4778–4781.
- (44) Lopes Jesus, A. J.; Reva, I.; Araujo-Andrade, C.; Fausto, R. Conformational Switching by Vibrational Excitation of a Remote NH Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (45), 14240–14243.
- (45) Reva, I.; Nunes, C. M.; Biczysko, M.; Fausto, R. Conformational Switching in Pyruvic Acid Isolated in Ar and N<sub>2</sub> Matrixes: Spectroscopic Analysis, Anharmonic Simulation, and Tunneling. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (11), 2614–2627.
- (46) Sharma, A.; Reva, I.; Fausto, R. Conformational Switching Induced by Near-Infrared Laser Irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8752–8753.
- (47) Halasa, A.; Lapinski, L.; Rostkowska, H.; Nowak, M. J. Intramolecular Vibrational Energy Redistribution in 2-Thiocytosine: SH Rotamerization Induced by Near-IR Selective Excitation of NH<sub>2</sub> Stretching Overtone. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (35), 9262–9271.
- (48) Lopes Jesus, A. J.; Nunes, C. M.; Reva, I.; Pinto, S. M. V.; Fausto, R. Effects of Entangled IR Radiation and Tunneling on the Conformational Interconversion of 2-Cyanophenol. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (20), 4396–4405.
- (49) Coussan, S.; Tarczay, G. Infrared Laser Induced Conformational and Structural Changes of Glycine and Glycine-water Complex in Low-Temperature Matrices. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *644*, 189–194.
- (50) Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. IR Spectrum of the Other Rotamer of Formic Acid, *Cis*-HCOOH. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (48), 11715–11716.
- (51) Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Fausto, R. NIR-Laser-Induced Selective Rotamerization of Hydroxy Conformers of Cytosine. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (33), 9615–9618.
- (52) Nunes, C. M.; Lapinski, L.; Fausto, R.; Reva, I. Near-IR Laser Generation of a High-Energy Conformer of L-Alanine and the Mechanism of Its Decay in a Low-Temperature Nitrogen Matrix. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (12), 125101.
- (53) Bazsó, G.; Najbauer, E. E.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. Near-Infrared Laser Induced Conformational Change of Alanine in Low-Temperature Matrixes and the Tunneling Lifetime of Its Conformer VI. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (9), 1952–1962.
- (54) Bazsó, G.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. Tunneling Lifetime of the Ttc /VIp Conformer of Glycine in Low-Temperature Matrices. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (43), 10539–10547.
- (55) Halasa, A.; Reva, I.; Lapinski, L.; Rostkowska, H.; Fausto, R.; Nowak, M. J. Conformers of Kojic Acid and Their Near-IR-Induced Conversions: Long-Range Intramolecular Vibrational Energy Transfer. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (17), 2647–2656.
- (56) Góbi, S.; Reva, I.; Csonka, I. P.; M. Nunes, C.; Tarczay, G.; Fausto, R. Selective

- Conformational Control by Excitation of NH Imino Vibrational Antennas. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (45), 24935–24949.
- (57) Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M. Rotational Isomerism in Acetic Acid: The First Experimental Observation of the High-Energy Conformer. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (52), 16188–16189.
- (58) Coussan, S.; Manca, C.; Ferro, Y.; Roubin, P. UV and IR Photoisomerizations of an Intramolecularly H-Bonded Molecule: Acetylacetone Trapped in Nitrogen Matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370* (1–2), 118–125.
- (59) Lapinski, L.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Fausto, R.; Nowak, M. J. Near-IR-Induced, UV-Induced, and Spontaneous Isomerizations in 5-Methylcytosine and 5-Fluorocytosine. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (11), 2831–2841.
- (60) Ryazantsev, S. V.; Feldman, V. I.; Khriachtchev, L. Conformational Switching of HOCO Radical: Selective Vibrational Excitation and Hydrogen-Atom Tunneling. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9551–9557.
- (61) Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M. Internal Rotation in Propionic Acid: Near-Infrared-Induced Isomerization in Solid Argon. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (16), 3617–3625.
- (62) Halasa, A.; Lapinski, L.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Fausto, R.; Nowak, M. J. Three Conformers of 2-Furoic Acid: Structure Changes Induced with Near-IR Laser Light. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (6), 1037–1047.
- (63) Halasa, A.; Lapinski, L.; Rostkowska, H.; Reva, I.; Nowak, M. J. Tunable Diode Lasers as a Tool for Conformational Control: The Case of Matrix-Isolated Oxamic Acid. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (11), 2203–2210.
- (64) Nunes, C. M.; Reva, I.; Fausto, R. Conformational Isomerizations Triggered by Vibrational Excitation of Second Stretching Overtones. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (45), 24993–25001.
- (65) Lapinski, L.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Lopes Jesus, A. J.; Vieira Pinto, S. M.; Fausto, R.; Nowak, M. J. Conformational Isomerizations by Rotation around C–C or C–N Bonds: A Comparative Study on Matrix-Isolated Glycolamide and N-Hydroxyurea Excited with Near-IR Laser Light. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (17), 3831–3839.
- (66) Lopes Jesus, A. J.; Reva, I.; Araujo-Andrade, C.; Fausto, R. Conformational Changes in Matrix-Isolated 6-Methoxyindole: Effects of the Thermal and Infrared Light Excitations. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (12), 124306.
- (67) Kovács, B.; Kuş, N.; Tarczay, G.; Fausto, R. Experimental Evidence of Long-Range Intramolecular Vibrational Energy Redistribution through Eight Covalent Bonds: NIR Irradiation Induced Conformational Transformation of E-Gluconic Acid. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (18), 3392–3400.
- (68) Yogev, A.; Benmair, R. M. J. Photochemistry in the Electronic Ground State. Quantitative Electrocyclic Isomerization Induced by Multiphoton Absorption of Infrared Laser Radiation. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46* (2), 290–294.

- (69) Jasinski, J. M.; Frisoli, J. K.; Moore, C. B. A [1,5] Sigmatropic Hydrogen Shift Induced by High Vibrational Overtone Excitation: The Isomerization of 2-Methylcyclopentadiene. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (12), 2209–2213.
- (70) Jasinski, J. M.; Frisoli, J. K.; Moore, C. B. High Vibrational Overtone Photochemistry of 1-Cyclopropylcyclobutene. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (20), 3826–3829.
- (71) Snavely, D. L.; Grinevich, O.; Hassoon, S.; Snavely, G. Vibrational Overtone Activation of Methylcyclopropene. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (15), 5845–5851.
- (72) Hassoon, S.; Rajapakse, N.; Snavely, D. L. Vibrational Overtone Activation of the Isomerization of Methyl Isocyanide. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (6), 2576–2581.
- (73) Schwebel, A.; Brestel, M.; Yogev, A. Site-Selective Liquid-Phase Vibrational Overtone Photochemistry of Hydroxyhexadiene. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *107* (6), 579–584.
- (74) Leytner, S.; Snavely, D. L.; Grinevich, O. Reversible Isomerization of Methylcyclopentadienes Directed by Selective Excitation of the Methyl Out-of-Plane Fourth Overtone Transition. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277* (5–6), 443–449.
- (75) Nunes, C. M.; Pereira, N. A. M.; Reva, I.; Amado, P. S. M.; Cristiano, M. L. S.; Fausto, R. Bond-Breaking/Bond-Forming Reactions by Vibrational Excitation: Infrared-Induced Bidirectional Tautomerization of Matrix-Isolated Thiotropolone. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11* (19), 8034–8039.
- (76) M. Nunes, C.; Pereira, N. A. M.; Viegas, L. P.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Fausto, R. Inducing Molecular Reactions by Selective Vibrational Excitation of a Remote Antenna with Near-Infrared Light. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (75), 9570–9573.
- (77) *Physics And Chemistry At Low Temperatures*; Khriachtchev, L., Ed.; Pan Stanford Publishing, 2011.
- (78) Karmakar, S.; Keshavamurthy, S. Intramolecular Vibrational Energy Redistribution and the Quantum Ergodicity Transition: A Phase Space Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (20), 11139–11173.
- (79) Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- (80) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.

- (81) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms,  $Z = 11-18$ . *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (10), 5639–5648.
- (82) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-type Basis Set for Second-row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (7), 3654–3665.
- (83) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650–654.
- (84) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (85) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (6), 2822–2827.
- (86) Irikura K. K., Program SYNSPEC, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA, 1995.
- (87) Barone, V.; Cimino, P.; Stendardo, E. Development and Validation of the B3LYP/N07D Computational Model for Structural Parameter and Magnetic Tensors of Large Free Radicals. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (5), 751–764.
- (88) Zhurko, G. A. ChemCraft, Versão 1.8. <http://www.chemcraftprog.com>, 2016. (acedido a 6 de fevereiro de 2022).
- (89) Klaeboe, P. Conformational Studies by Vibrational Spectroscopy: A Review of Various Methods. *Vib. Spectrosc.* **1995**, *9* (1), 3–17.
- (90) Akai, N.; Kudoh, S.; Nakata, M. Photoisomerization and Tunneling Isomerization of Tetrachlorohydroquinone in a Low-Temperature Argon Matrix. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (19), 3655–3659.
- (91) Akai, N.; Kudoh, S.; Takayanagi, M.; Nakata, M. Cis–Trans Isomerization Equilibrium in Hydroquinone in Low-Temperature Argon and Xenon Matrices Studied by FTIR Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356* (1–2), 133–139.
- (92) Nanbu, S.; Sekine, M.; Nakata, M. Hydrogen-Atom Tunneling in Isomerization Around the C–O Bond of 2-Chloro-6-Fluorophenol in Low-Temperature Argon Matrixes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (35), 9911–9918.
- (93) Pettersson, M.; Maçôas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Fausto, R.; Räsänen, M. Cis → Trans Conversion of Formic Acid by Dissipative Tunneling in Solid Rare Gases: Influence of Environment on the Tunneling Rate. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (20), 9095–9098.
- (94) Lopes Jesus, A. J.; Reva, I.; Nunes, C. M.; Roque, J. P. L.; Pinto, S. M. V.; Fausto, R. Kinetically Unstable 2–Isocyanophenol Isolated in Cryogenic Matrices: Vibrational Excitation, Conformational Changes and Spontaneous Tunneling. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *747*, 137069.

- (95) Lapinski, L.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Halasa, A.; Fausto, R.; Nowak, M. J. Conformational Transformation in Squaric Acid Induced by Near-IR Laser Light. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (25), 5251–5259.
- (96) Elpern, B.; Nachod, F. C. Absorption Spectra and Structure of Some Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (8), 3379–3382.
- (97) Wang, G.; Liu, X.; Huang, T.; Kuang, Y.; Lin, L.; Feng, X. Asymmetric Catalytic 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Nitrile Imines for the Synthesis of Chiral Spiro-Pyrazoline-Oxindoles. *Org. Lett.* **2013**, *15* (1), 76–79.
- (98) Bégué, D.; Dargelos, A.; Berstermann, H. M.; Netsch, K. P.; Bednarek, P.; Wentrup, C. Nitrile Imines and Nitrile Ylides: Rearrangements of Benzonitrile N-Methylimine and Benzonitrile Dimethylmethylyde to Azabutadienes, Carbodiimides, and Ketenimines. Chemical Activation in Thermolysis of Azirenes, Tetrazoles, Oxazolones, Isoxazolones, and. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (3), 1247–1253.
- (99) Bégué, D.; Dargelos, A.; Wentrup, C. Rearrangements of Nitrile Imines: Ring Expansion of Benzonitrile Imines to Cycloheptatetraenes and Ring Closure to 3-Phenyl-3H-Diazirines. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (13), 8668–8673.
- (100) Carra, C.; Nussbaum, R.; Bally, T. Experimental and Theoretical Study of 2,6-Difluorophenylnitrene, Its Radical Cation, and Their Rearrangement Products in Argon Matrices. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (6), 1268–1275.
- (101) Reva, I. .; Stepanian, S. .; Adamowicz, L.; Fausto, R. Missing Conformers. Comparative Study of Conformational Cooling in Cyanoacetic Acid and Methyl Cyanoacetate Isolated in Low Temperature Inert Gas Matrixes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374* (5–6), 631–638.
- (102) Sponsler, M. B.; Jain, R.; Coms, F. D.; Dougherty, D. A. Matrix-Isolation Decay Kinetics of Triplet Cyclobutanediyls. Observation of Both Arrhenius Behavior and Heavy-Atom Tunneling in Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (6), 2240–2252.