



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

José Paulo Lopes Roque

ISOMERISMOS TAUTOMÉRICOS E CONFORMACIONAIS INDUZIDOS
FOTOQUIMICAMENTE EM COMPOSTOS HETEROAROMÁTICOS
ISOLADOS EM MATRIZES CRIOGÉNICAS

Dissertação no âmbito do mestrado em Química, área de especialização em Química Avançada e Industrial orientada pelo Professor Mário Túlio dos Santos Rosado e pelo Doutor Igor Reva, e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2019

José Paulo Lopes Roque

Isomerismos Tautoméricos e Conformacionais
Induzidos Fotoquimicamente em Compostos
Heteroaromáticos Isolados em Matrizes Criogénicas

Dissertação apresentada para provas do Mestrado em Química
Área de especialização em Química Avançada e Industrial

Orientação:

Professor Doutor Mário Túlio dos Santos Rosado

Doutor Igor Reva

Setembro 2019

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

A investigação apresentada nesta dissertação foi facilitada pela orientação e colaboração de várias pessoas, às quais eu dirijo as seguintes palavras:

Em primeiro lugar, e mais importante, aos meus orientadores - Professor Mário Rosado e Doutor Igor Reva - agradeço pela orientação ao longo de todo o processo, pela disponibilidade incondicional, pelos ensinamentos e conselhos, e pela visão crítica e minuciosa com que fazem ciência.

Ao Professor Rui Fausto pela ajuda na conceção do projeto, discussão de resultados e pelos valiosos conselhos durante os anos passados no seu grupo de investigação. Obrigado pela oportunidade e pelo voto de confiança. A todos os restantes membros do laboratório de crio-espectroscopia e bio-espectroscopia moleculares agradeço pelas palavras de incentivo e pela disponibilidade.

À Professora Manuela Ramos Marques da Silva pela realização das experiências de difração de raios X. Ao Professor Sérgio Seixas de Melo pela disponibilidade de realizar experiências no seu laboratório, e ao Doutor João Pina pela colaboração, simpatia, e por todos os ensinamentos. Ao Mestre Pedro Cruz pela colaboração nas experiências de RMN.

Aos meus amigos, de Leiria e de Coimbra, pela partilha. À Ariana por todo o carinho e compreensão.

Finalmente, um especial agradecimento aos meus pais, Maria Lopes e António Roque, e à minha irmã, Joana Roque, pelo apoio, confiança e amor incondicional.

A todos, o meu sincero obrigado.

“With every mistake we must surely be learning”

The Beatles

Índice

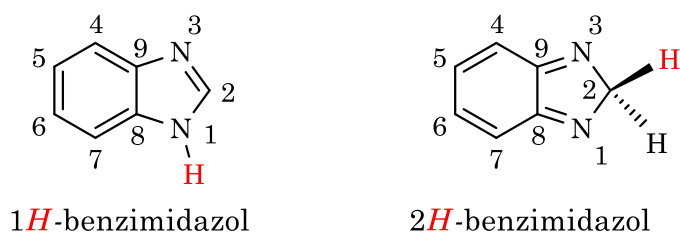
Agradecimentos	iii
Índice	vii
Nomenclatura e Abreviaturas	ix
Nomenclatura	ix
Abreviaturas	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Índice de Figuras	xvii
Índice de Esquemas	xxi
Índice de Tabelas	xxiii
Capítulo 1 - Introdução	3
1.1 - Compostos Heteroaromáticos	3
1.2 - Fotoquímica / Fotofísica.....	4
1.3 - Isomerismos Tautoméricos e Conformacionais	6
1.3.1 - Tautomerismo Fotoinduzido	7
1.3.2 - Isomerismo Conformacional Induzido por Excitação Vibracional.....	10
1.4 - Isolamento em Matriz.....	12
1.4.1 - Espectroscopia de Infravermelho acoplada ao Isolamento em Matriz.....	14
1.5 - Química Computacional	16
1.5.1 - Método Hartree-Fock.....	17
1.5.2 - Métodos Perturbacionais (Møller-Plesset de 2 ^a ordem).....	19
1.5.3 - Teoria do Funcional da Densidade	20
1.5.3 - Bases de Funções	22
1.6 - Objetivos da Dissertação	23
Capítulo 2 - Materiais e Métodos	27
2.1 - Materiais.....	27
2.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Isolamento em Matriz.....	28
2.2.1 - Preparação da Amostra	28
2.2.2 - Sistemas de Irradiação	29
2.2.3 - Cinéticas.....	30
2.3 - Métodos Computacionais.....	30
2.4 - Técnicas Diversas de Caracterização Estrutural, Espectroscópica e Fotofísica	31
2.4.1 - Espectroscopia de UV-Vis	31
2.4.2 - Espectroscopia de Fluorescência e Fosforescência	31
2.4.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	32
2.4.5 - Contagem de Monofotão Correlacionada Temporalmente	33

2.4.6 - Difração de Raios X de Cristal Único.....	33
Capítulo 3 - Caracterização das Propriedades Luminescentes.....	37
Capítulo 4 - Isomerismo Tautomérico do Benzimidazol	43
4.1 - Fotoquímica do Benzimidazol Isolado em Árgon.....	43
4.1.1 - Caracterização Estrutural e Vibracional do Benzimidazol	43
4.1.2 - Caracterização dos Fotoprodutos do Benzimidazol.....	46
4.1.3 - Discussão Mecanística	52
4.2 - Isotópicos do Benzimidazol.....	53
4.2.1 - Caracterização Estrutural.....	53
4.2.2 - Reatividade Fotoquímica	61
Capítulo 5 - Isomerismo do 5-Metoxi-Benzimidazol.....	67
5.1 - Caracterização Estrutural.....	67
5.2 - Isomerização Conformacional	72
5.2.1 - Isomerização por Irradiação NIR de Banda Estreita	73
5.2.2 - Isomerização por Irradiação IR de Banda Larga e <i>Annealing</i>	78
Capítulo 6 - Isomerismos Fotoinduzidos em 5-Metoxi-Azaindóis	87
6.1 - Caracterização Estrutural e Vibracional	87
6.1.1 - 5-Metoxi-6-Azaindol.....	87
6.1.2 - 5-Metoxi-4-Azaindol.....	89
6.2 - Isomerização Tautomérica Induzida Fotoquimicamente	93
6.2.1 - 5-Metoxi-6-Azaindol.....	93
6.2.2 - 5-Metoxi-4-Azaindol.....	98
6.3 - Isomerização Conformacional Induzida por Excitação Vibracional.....	102
Conclusões	107
Perspetivas Futuras	109
Bibliografia.....	111
Anexos	115

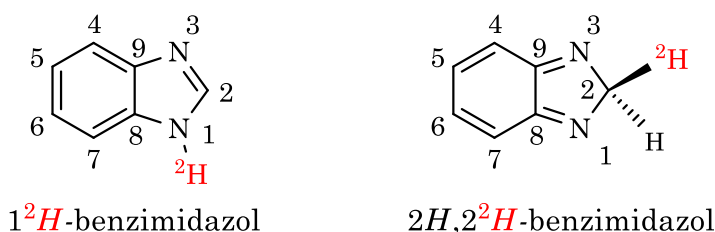
Nomenclatura e Abreviaturas

Nomenclatura

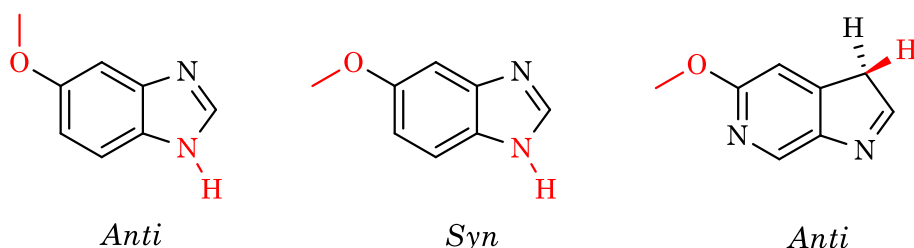
A nomenclatura presente nesta dissertação será, regra geral, a utilizada de acordo com as normas IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*).¹ Destacam-se três situações que serão recorrentes ao longo da dissertação: i) Os tautómeros prototrópicos serão referenciados com base na posição do anel que está covalentemente ligada ao átomo de hidrogénio lábil, como ilustrado no esquema 1. ii) As moléculas isotopicamente marcadas serão referenciadas com base na massa atômica do átomo marcado, e a posição do anel a que este está covalentemente ligado. No caso de tautómeros de alta energia isotopicamente marcados, destacar-se-á a posição do átomo marcado e do átomo de hidrogénio lábil, como ilustrado no esquema 2. iii) Os isómeros conformacionais serão referenciados de acordo com a orientação relativa do grupo que possui o hidrogénio lábil e o grupo -OCH₃, como ilustrado no esquema 3.



Esquema 1 - Nomenclatura dos tautómeros prototrópicos.



Esquema 2 - Nomenclatura das moléculas isotopicamente marcadas.



Esquema 3 - Nomenclatura dos isómeros conformacionais.

Nomenclatura e Abreviaturas

No decorrer desta dissertação caracterizar-se-á vibracionalmente um conjunto de moléculas, sendo a designação dos seus modos vibracionais descrita de acordo com a nomenclatura representada na tabela 1.

Tabela 1 - Designação e representação dos modos vibracionais.

Designação	Símbolo	Representação
Elongação - distensão e contração sucessivas de uma ou várias ligações químicas.	Simétrica	$\nu(s)$
	Antissimétrica	$\nu(as)$
Deformação angular no plano - deslocação dos átomos no plano do grupo.	<i>Scissoring</i>	$\delta(sc)$
	<i>Rocking</i>	$\delta(r)$
Deformação angular fora do plano - deslocação dos átomos para fora do plano do grupo.	<i>Wagging</i>	$\gamma(w)$
	<i>Twisting</i>	$\gamma(tw)$

A intensidade das bandas registadas nos espectros de infravermelho será descrita qualitativamente, utilizando-se os seguintes termos: s - forte (do inglês *strong*); m – médio (do inglês *medium*); w - fraco (do inglês *weak*).

Abreviaturas

DFT – “Density Functional Theory”

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

UV- Ultravioleta

IV – Infravermelho

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

PIDA – “Photoinduced Dissociation-Association”

OD – Optical Density

ppm – partes por milhão

cp – Composto

ref - Referência

NIR- “Near InfraRed”

MIR – “Mid InfraRed”

FTIR- “Fourier Transform InfraRed”

NBO – “Natural Bond Orbital”

TCSPC – “Time Correlated Single Photon Counting”

LASER – “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”

OPO – “Optical Parametric Oscillator”

SEP – Superfície de Energia Potencial

Resumo

O trabalho apresentado nesta dissertação centra-se no estudo de dois processos reacionais distintos: as reações de tautomerismo prototrópico induzidas por irradiação UV e as reações de isomerização conformacional induzidas por irradiação IV. O objetivo do trabalho é clarificar as mecanísticas envolvidas nos processos de fototautomerismo, e discutir os fatores que controlam a isomerização conformacional. Estes fenómenos foram estudados no caso de compostos heteroaromáticos isolados em matrizes criogénicas, nomeadamente o benzimidazol (BzIm), e os três isómeros 5-metoxi-benzimidazol (5M-BzIm), 5-metoxi-6-azaindol (5M-6AzI) e 5-metoxi-4-azaindol (5M-4AzI).

É conhecido pelo estudo da literatura que as moléculas análogas ao BzIm, 5M-BzIm, 5M-6AzI e 5M-4AzI, quando expostas à radiação UV, sofrem a quebra da ligação NH acompanhada de formação de radicais, que podem posteriormente recombinar e originar novas formas tautoméricas. Estes radicais, assim como os tautómeros de alta energia, são tipicamente muito reativos. No entanto, nas condições da técnica de isolamento em matrizes criogénicas podem ser estabilizados. Esta técnica de amostragem foi a técnica maioritariamente utilizada no presente estudo. Uma vez estabilizados na matriz, as moléculas podem ser caracterizadas por espectroscopia de infravermelho.

O trabalho iniciou-se pela caracterização das propriedades luminescentes dos compostos estudados em solução, observando-se que todos eles apresentam emissão de fluorescência e fosforescência. Seguiu-se o estudo da fotoquímica do BzIm isolado em árgon. Este composto existe inicialmente somente na forma 1*H*-BzIm, mas isomeriza para dois tautómeros de alta energia, o 5*H*-BzIm e o 7*H*-BzIm, quando irradiado no UV. Estes tautómeros novos convertem-se entre si, ou isomerizam de volta ao 1*H*-BzIm, consoante a irradiação UV utilizada. O mecanismo que rege esta reatividade foi teoricamente analisado e propõe-se que a espécie-chave neste mecanismo deverá ser o radical benzimidazolyl.

Os isotopólogos deuterados do BzIm foram preparados na presença de metanol monodeuterado ($T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Estes isotopólogos foram posteriormente caracterizados por espectroscopias de RMN e de IV. Observou-se que as posições 1 e 2 do anel de benzimidazol sofrem substituição isotópica, formando-se três isotopólogos deuterados distintos. O estudo da fotoquímica na matriz de árgon revelou que as reações de transferência de hidrogénio/deutério são o principal canal fotoreativo do benzimidazol.

Avaliaram-se também os isomerismos tautoméricos do 5M-6AzI e do 5M-4AzI isolados em matrizes de Ar e Xe. Ambos os derivados existem inicialmente na matriz numa única

forma tautomérica (1*H*). Observou-se que o 5M-6AzI isomeriza sob irradiação UV para os tautómeros 3*H*-5M-6AzI e 6*H*-5M-6AzI. A formação de 6*H*-5M-6AzI só foi observada na matriz de árgon, e por intermédio do radical 5M-6AzI-yl. O 5M-4AzI também isomeriza para o tautómero 3*H*-5M-4AzI. No entanto, não se observou a formação do radical 5M-4AzI-yl ou do tautómero 4*H*-5M-4AzI. A diferente dependência com o material hospedeiro evidenciou que as reações de tautomerismo observadas deverão ser regidas por dois mecanismos distintos, um de natureza radicalar e dependente do material hospedeiro usado, e outro não.

A colocação de um grupo metoxilo na posição 5 do anel de benzimidazol permitiu que os tautómeros 1*H*-5M-BzIm e 3*H*-5M-BzIm fossem distinguíveis. Cada um deles pode apresentar duas conformações distintas (*syn* e *anti*), conforme a orientação do grupo metoxilo em relação ao anel, tendo-se registado quatro mínimos na superfície de energia potencial do 5M-BzIm, todos eles de energias próximas. A estrutura cristalina do 5M-BzIm foi resolvida por difração de raios X, verificando-se que somente o tautómero 3*H*-5M-BzIm a constituía, e numa única conformação (*anti*). No entanto, na fase gasosa e nas matrizes criogénicas, as quatro espécies mais estáveis desta molécula coexistem, com populações próximas das teoricamente previstas. As assinaturas individuais de cada espécie presente na matriz de xénon foram atribuídas espectroscopicamente. Para cada tautómero verificou-se que as populações conformacionais podem ser manipuladas por excitação vibracional monocromática, pela exposição à fonte de luz do espectrofotómetro, ou termicamente.

Para o único confórmero do 5M-4AzI isolado em Xe a 10 K, observou-se a sua isomerização conformacional quando exposto à radiação IV monocromática. Para além disso, observou-se que o novo confórmero de alta energia relaxa totalmente, quando sujeito à luz da fonte do espectrofotómetro, ou termicamente ($T = 35$ K).

A racionalização dos resultados observados foi suportada por cálculos teóricos aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP. O estudo detalhado das SEP do 5M-4AzI e do 5M-BzIm permitiu uma análise comparativa e explicou a maior dificuldade de produção e estabilização do confórmero de maior energia no caso do 5M-4AzI, em comparação com os confórmeros de alta energia do 5M-BzIm.

Abstract

The research presented in this thesis focuses on the study of two distinct reactive processes: the tautomeric reactions induced by UV irradiation and the conformational isomerization reactions induced by IR irradiation. The goal of this work is to clarify the mechanisms involved in the phototautomeric processes, and to discuss the factors that control conformational isomerization. These phenomena were studied for heteroaromatic compounds isolated in cryogenic matrices, namely benzimidazole (BzIm), and the three isomers 5-methoxy-benzimidazole (5M-BzIm), 5-methoxy-6-azaindole (5M-6AzI) and 5-methoxy-4-azaindole (5M-4AzI).

It is known from the bibliography that the molecules analogous of BzIm, 5M-BzIm, 5M-6AzI and 5M-4AzI, when exposed to UV-irradiation, undergo the cleavage of NH bond accompanied by production of radicals, which can later recombine and originate new tautomeric forms. Such radicals and high energy tautomers are typically very reactive. However, in the conditions of matrix isolation technique, they can be stabilized. This sampling technique was the main technique used in the present study. Once stabilized in the matrix, these can be characterized using infrared spectroscopy.

The research began by characterizing the luminescent properties of the studied compounds in solution. All compounds reveal fluorescence and phosphorescence emission. This was followed by the photochemical study of BzIm isolated in argon. This compound initially exists only in the *1H*-BzIm form, but isomerizes to two high energy tautomers, *5H*-BzIm and *7H*-BzIm, when exposed to UV radiation. These new tautomers interconvert, or isomerize back to the *1H*-BzIm tautomer, according to the chosen wavelength of UV irradiation. The mechanism which governs this reactivity was theoretically analyzed and it is proposed that the key species in this mechanism should be the benzimidazolyl radical.

The BzIm deuterium isotopologues were prepared in the presence of monodeuterated methanol ($T= 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). These isotopologues were subsequently characterized by NMR and IR spectroscopies. It was observed that positions 1 and 2 of the benzimidazole ring undergo isotopic substitution, yielding three distinct deuterated isotopologues. The study of photochemistry in an argon matrix revealed that the hydrogen/deuterium transfer reactions are the main photoreaction channel of benzimidazole.

The tautomeric isomerizations of 5M-6AzI and 5M-4AzI isolated in Ar and Xe matrices were also studied. Both compounds initially exist in the matrix in a single tautomeric form (*1H*). For 5M-6AzI it was found that it isomerizes under UV radiation yielding *3H*-5M-6AzI

and 6*H*-5*M*-6*AzI*. The formation of 6*H*-5*M*-6*AzI* was only observed in the argon matrix, and by intermediacy of 5*M*-6*AzI*-yl radical. 5*M*-4*AzI* also isomerizes to 3*H*-5*M*-4*AzI*. However, the formation of the 5*M*-4*AzI*-yl radical or the 4*H*-5*M*-4*AzI* tautomer was not observed. The different dependence on the host material shows that the tautomeric reactions observed should be governed by two distinct mechanisms, one involving radicals and depending on the host material, and another is not.

Attachment of methoxy group to position 5 of the benzimidazole ring allowed tautomers 1*H*-5*M*-BzIm and 3*H*-5*M*-BzIm to be distinguishable. Each of them might exist in two distinct conformations (*syn* and *anti*) depending on the orientation of the methoxy group relatively to the ring, resulting in four minima on the potential energy surface of 5*M*-BzIm, all of them with close energies. The crystal structure of 5*M*-BzIm was resolved by X-ray diffraction, consisting of only the 3*H*-5*M*-BzIm tautomer, and in only one conformation (*anti*). However, in the gas phase and in the cryogenic matrices, the four most stable species of this molecule coexist, with populations close to the theoretically predicted. The individual signatures of each species present in the xenon matrix were spectroscopically assigned. For each tautomer, it was verified that the conformational populations could be manipulated by monochromatic vibrational excitation, by the exposure to the spectrometer light source, or thermally.

For the unique conformer of 5*M*-4*AzI* isolated in a Xe matrix at 10 K, was observed its conformational isomerization, when exposed to monochromatic IR radiation. Besides, it was observed that this new high energy conformer totally relaxes, when exposed to the light source of the spectrometer, or thermally ($T= 35$ K).

The rationalization of the observed results was supported by computation calculations at the B97-1/Def2-TZVP and MP2/Def2-TZVP levels of theory. The detailed study of the potential energy surfaces of 5*M*-4*AzI* and 5*M*-BzIm allowed for a comparative analysis and explained the reason of higher difficulty in production and stabilization of the higher energy conformer in the case of 5*M*-4*AzI*, comparing with the conformers of high energy of 5*M*-BzIm.

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Ilustração do diagrama de Jablonski e dos possíveis fenómenos fotoquímicos envolvendo estados excitados. S_n e T_n representam estados eletrónicos singleto e tripleto, respetivamente, e v_n representa estados vibracionais.	5
Figura 1.2 - Representação genérica da superfície de energia potencial do tipo duplo poço para os estados eletrónicos S_0 e S_1	9
Figura 1.3 - Representação genérica da superfície de energia potencial típica dos estados eletrónicos S_0 , $\pi\pi^*$ e $\pi\sigma^*$ para moléculas heteroaromáticas com grupos X-H (X= N,O) (e.g. benzimidazol).	10
Figura 1.4 - Representação esquemática do sistema criogénico utilizado nas experiências de isolamento em matriz, constituído por: sistema de compressão e expansão de hélio, sistema de vácuo, sistema de controlo da temperatura, sistema de refrigeração, e duas linhas independentes de deposição das moléculas hóspede e hospedeiro. A vermelho está representada a janela criogénica (tipicamente CsI), a verde estão representadas as janelas espectroscópicas (tipicamente KBr) e as esferas amarelas e azuis representam as moléculas hóspede e hospedeiro, respetivamente. As dimensões da figura não estão à escala.....	13
Figura 2.1 - Configuração utilizada para a substituição isotópica do benzimidazol. A - Banho termostático (80 °C). B – Balão de fundo redondo com benzimidazol e metanol monodeuterado incorporados. C – Balão de fundo redondo submerso num banho de azoto líquido ($T= 77$ K), onde o metanol foi posteriormente retido.....	27
Figura 2.2 - Forno utilizado para a sublimação das amostras a estudar pela técnica de isolamento em matriz. A configuração da direita é utilizada para conectar o forno à entrada do criostato.	28
Figura 2.3 - Sistema de isolamento em matrizes utilizado para a aquisição do espectro de infravermelho (esquerda) e para a irradiação da amostra (direita). As setas a vermelho e violeta simbolizam o feixe do espectrofotómetro, utilizado para a aquisição do espectro de infravermelho, e o feixe do sistemas LASER:OPO, utilizado para a irradiação da amostra, respetivamente.	29
Figura 3.1 - Espectros normalizados de absorção (—, preto), emissão (—, azul) e excitação (—, verde) colecionados à temperatura ambiente, e de emissão a 77 K (—, vermelho), na região do UV-Vis em soluções de etanol para as moléculas de 5M-BzIm -a), 5M-4AzI -b), e 5M-6AzI -c).	39
Figura 3.2 - Decaimentos por emissão de fluorescência obtidos em acetonitrilo ($T= 298$ K) para as moléculas de 5M-BzIm -a), 5M-4AzI-b), e 5M-6AzI-c). A distribuição dos resíduos ponderados (W.R.), funções de autocorrelação (AC.) e chi-quadrado (χ^2) avaliam a qualidade do ajuste monoexponencial.	39
Figura 4.1 - a) Espectro de infravermelho do BzIm monomérico isolado em argón a 16 K, com expansão da região das bandas de combinação e sobretons (1900-1650 cm^{-1}). A banda assinalada com um asterisco é atribuída ao modo $[2\gamma(\text{NH})]$. b) Espectro harmónico do 1H-BzIm, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente. c) Espectro anarmónico do 1H-BzIm, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com representação das bandas devido a modos fundamentais (—, preto), sobretons (—, vermelho) e modos de combinação (—, azul).	44
Figura 4.2 - Fragmento do espectro de infravermelho do BzIm isolado em argón antes (—, preto) e após (—, vermelho) 110 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda= 270$ nm) (a); ou antes (—, preto) e após (—, vermelho) 140 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda= 260$ nm) (b).	47
Figura 4.3 - a) Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do BzIm isolado em argón a 16 K antes e após 60 segundos de exposição à radiação	

monocromática ($\lambda = 330$ nm), na sequência das irradiações a 260 nm. b) Espectros harmônicos dos tautómeros 7H-BzIm (—, azul) multiplicado por -1, 5H-BzIm (—, vermelho) e 1H-BzIm (—, preto), escalados por um fator de 0.983. A região espectral circundada corresponde ao fragmento anteriormente apresentado na figura 4.2. 48

Figura 4.4 - a) Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do BzIm isolado em argón a 16 K antes e após 70 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda = 283$ nm), na sequência das irradiações a 260 e 330 nm. b) Espectros harmônicos dos tautómeros 7H-BzIm (—, azul), 5H-BzIm (—, vermelho) multiplicado por -1, e 1H-BzIm (—, preto), escalados por um fator de 0.983. 49

Figura 4.5 - Superfície de isodensidade de spin (0.02) do radical benzimidazolyl representada a vermelho. Os valores numéricos representam a densidade de spin natural para os núcleos pesados. Ambas calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP. 52

Figura 4.6 - Espectros de ^1H -RMN, com intensidades normalizadas para a banda (ca. 7.2 ppm), obtidos a 25 °C em DMSO-D6 para as amostras BzIm, D1 e D2. 54

Figura 4.7 - a) Fragmento do espectro de infravermelho das amostras D1 (—, vermelho) e D2 (—, preto) isoladas em argón a 16 K, com intensidades normalizadas para a banda a 1329 cm^{-1} . b) Espectros harmônicos dos isotopólogos $^{12}\text{H}, 2\text{H}$ -BzIm (—, vermelho) e $^{12}\text{H}, 2^2\text{H}$ -BzIm (—, preto), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por 0.983. As bandas assinaladas com um asterisco devem-se ao isotopólogo $1\text{H}, 2^2\text{H}$ -BzIm (atribuídas numa experiência dedicada, figura 4.8). 55

Figura 4.8 - a) Fragmento do espectro de infravermelho deconvoluido da amostra D3 isolada em argón a 16 K, obtido pela remoção das assinaturas espectrais do 1H -BzIm, $^{12}\text{H}, 2\text{H}$ -BzIm e $^{12}\text{H}, 2^2\text{H}$ -BzIm. b) Espectro harmónico do isotopólogo $1\text{H}, 2^2\text{H}$ -BzIm, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por 0.983. 57

Figura 4.9 - Espectro de infravermelho da amostra D2 isolada em argón a 16 K, destacando-se as regiões espectrais devido aos modos $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{N}^2\text{H})$, $\gamma(\text{CH})$ e $\gamma(\text{C}^2\text{H})$ e a região [1520-1200 cm^{-1}]. As bandas assinaladas com \circ (branco), \bullet (preto), \bullet (vermelho) e \bullet (azul) foram utilizadas para o cálculo da abundância relativa dos correspondentes isotopólogos nas várias amostras preparadas, representada na figura 4.10. 59

Figura 4.10 - Abundância relativa dos isotopólogos do BzIm nas amostras D1, D2 e D3 60

Figura 4.11 - Espectro diferença obtido pela subtração dos espectros de infravermelho da amostra D2 isolada em argón antes de qualquer irradiação e após 150 segundos de irradiação ($\lambda > 200$ nm) (—, cor de rosa). Espectro diferença da mesma amostra para os subsequentes 420 segundos de irradiação (—, vermelho). Assinatura espectral da espécie 5H-BzIm (—, azul). 63

Figura 5.1 - SEP para cada estrutura tautomérica (1H -5M-BzIm e 3H -5M-BzIm) ao longo da coordenada reacional para a isomerização conformacional (ângulo diedro $\text{C}_{(11)}\text{O}_{(10)}\text{C}_{(5)}\text{C}_{(4)}$). Ambas as SEP estão representadas em termos de energia eletrónica relativa, e a energia do conformero 1H -anti foi utilizada como zero da escala. O valor de 0.68 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ relaciona os mínimos globais de cada uma das SEP. 68

Figura 5.2 - a) Projeção da célula unitária do cristal de 5M-BzIm, obtido após sublimação da amostra comercial, ao longo do eixo cristalográfico c. Os valores representados referem-se à distância entre dois centroides do anel benzénico e ao ângulo entre o plano de duas moléculas não paralelas. b) Projeção de duas unidades da célula unitária no cristal de 5M-BzIm, interligadas por uma ponte de hidrogénio (representada a tracejado e azul claro), ao longo do eixo cristalográfico a. Os valores representados referem-se aos parâmetros geométricos da ligação de hidrogénio intermolecular e às distâncias $\text{N}_{(3)}\text{C}_{(2)}$ (d') e $\text{N}_{(1)}\text{C}_{(2)}$ (d). 69

Figura 5.3 - Espectro de infravermelho do 5M-BzIm monomérico isolado em argón a 16 K (a) e em xénon a 20 K (b). 71

Figura 5.4 - a) Fragmento do espectro NIR do 5M-BzIm isolado em xénon a 30 K. As linhas verticais coloridas representam as frequências de irradiação que conduziram a uma maior conversão conformacional. b), c), d) Resultado da irradiação da amostra de 5M-BzIm durante 10 minutos nas

frequências 6828 (—, vermelho), 6816 (—, verde) ou 6826 (—, azul) cm^{-1} , respectivamente, representado no formato de espectro antes (preto) e após (colorido) a irradiação da amostra, ou no formato de espectro diferença entre estes.74

Figura 5.5 - Fragmentos dos espectros diferença, obtidos pela subtração antes e após a irradiação da amostra de 5M-BzIm, isolada em xénon a 30 K, a 6828 cm^{-1} (a) e 6826 cm^{-1} (b). Fragmentos dos espectros harmônicos para os tautômeros e conformômeros mais estáveis do 5M-BzIm (c). Todas as frequências vibracionais teóricas foram escaladas por um fator comum de 0.983, e as intensidades dos espectros do 1H-anti e do 3H-syn foram multiplicadas por -1.76

Figura 5.6 - Fragmentos do espectro de infravermelho médio do 5M-BzIm, isolado em xénon a 30 K, adquiridos: (—, vermelho) Antes de remover o filtro de passagem longa 1600 cm^{-1} . (—, azul) Após a exposição da amostra à radiação do espectrofotômetro não filtrada, durante 20 horas. (—, cor de rosa) Após o aquecimento progressivo da amostra até à temperatura de 55 K, e retorno à temperatura de 30 K.79

Figura 5.7 - a) Cinéticas das isomerizações conformacionais, induzidas pela radiação do espectrofotômetro não filtrada, para os tautômeros 1H-5M-BzIm e 3H-5M-BzIm na matriz de xénon a 20 K. b) e c) Efeito da temperatura (30 K, vermelho; 20 K, azul; 10 K, verde) nas cinéticas das isomerizações conformacionais induzidas pela fonte do espectrofotômetro para os tautômeros 1H-5M-BzIm e 3H-5M-BzIm, respectivamente.83

Figura 6.1 - Espectro de infravermelho do 5M-6AzI monomérico isolado em árgon a 16 K -a), e isolado em xénon a 30 K -b). Espectro harmônico (c) do 1H-5M-6AzI-syn calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.89

Figura 6.2 - Espectro de infravermelho do 5M-4AzI monomérico isolado em árgon a 16 K -a), e isolado em xénon a 30 K -b). Espectro harmônico (c) do 1H-5M-4AzI-anti calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.91

Figura 6.3 - Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do 5M-6AzI antes e após a irradiação da amostra com $\lambda > 290 \text{ nm}$, na matriz de árgon -a), e na matriz de xénon -b). Espectros harmônicos (c) das espécies 6H-5M-6AzI (—, ●, vermelho), 3H-5M-6AzI-anti (—, ●, verde), e 5M-6AzI-yl (—, ●, azul), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.94

Figura 6.4 - a) Fragmentos dos espectros de infravermelho médio do 5M-BzIm, isolado em xénon a 30 K, adquiridos: (—, preto) Após 660 s de irradiação no UV ($\lambda > 290 \text{ nm}$). (—, cor de rosa) Após o aquecimento progressivo até 39 K e retorno à temperatura de 30 K. A banda marcada com asterisco deve-se à presença do reagente inicial (1H-5M-6AzI-syn) remanescente na matriz. b) Fragmentos dos espectros harmônicos do 3H-5M-6AzI-anti (—, ●, verde) e do 5M-6AzI-yl (—, ●, azul), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP.95

Figura 6.5 - Abundância relativa do 1H-5M-6AzI-syn e dos fotoprodutos (3H-5M-6AzI-anti, 6H-5M-6AzI e 5M-6AzI-yl) isolados em matrizes criogênicas de árgon ou xénon, para três etapas distintas de exposição à fonte de irradiação, em cada uma das matrizes.97

Figura 6.6 - Superfície de isodensidade de spin (0.015) do radical 5M-6AzI-yl representada a verde (α spin) e cor de rosa (β spin). Os valores numéricos representam a densidade de spin natural para os núcleos pesados. Ambos os cálculos foram realizados ao nível B97-1/Def2-TZVP.98

Figura 6.7 - Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do 5M-4AzI antes e após a irradiação da amostra com $\lambda > 290 \text{ nm}$, na matriz de árgon -a), e na matriz de xénon -b). Espectros harmônicos (c) das espécies 4H-5M-4AzI (—, vermelho), 3H-5M-4AzI-syn (—, ●, verde), e 5M-4AzI-yl (—, azul), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.99

Figura 6.8 - Superfície de isodensidade de spin (0.015) do radical 5M-4AzI-yl representada a verde (α spin). Os valores numéricos representam a densidade de spin natural para os núcleos pesados. Ambos os cálculos foram realizados ao nível B97-1/Def2-TZVP. 101

Figura 6.9 - a) Fragmento do espectro NIR do 5M-4AzI isolado em xénon a 30 K. A linha vertical indica a frequência da radiação utilizada para a irradiação da amostra, gerada pelo sistema LASER:OPO. b) - Espectro diferença experimental, obtido pela subtração do espectro de infravermelho médio do 5M-4AzI antes e após 75 minutos de irradiação ($\lambda = 6846 \text{ cm}^{-1}$). C) – Espectros harmônicos do 1H-5M-4AzI-syn, e do 1H-5M-4AzI-anti multiplicado por -1, calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. As bandas marcadas a (●) devem-se a modos de deformação angular no plano do grupo CH_3 , e as bandas marcadas a (■) devem-se ao modo de alongação da ligação $\text{O}_{(10)}\text{C}_{(11)}$ 103

Figura 6.10 - a) Fragmento do espectro de infravermelho em função do tempo de exposição à fonte do espectrofotómetro, mostrando o decaimento do confórmero 1H-5M-4AzI-syn na matriz de xénon a 10 K. b) Cinéticas de decaimentos do confórmero 1H-5M-4AzI-syn durante a exposição à fonte do espectrofotómetro filtrada (●, azul) e não filtrada (■, vermelho). 105

Índice de Esquemas

Esquema 1 - Nomenclatura dos tautómeros prototrópicos.	ix
Esquema 2 - Nomenclatura das moléculas isotopicamente marcadas.	ix
Esquema 3 - Nomenclatura dos isómeros conformacionais.	ix
Esquema 1.1 - Estrutura dos compostos estudados na presente dissertação.	4
Esquema 1.2 - Sumário das reações de tautomerismo induzidas fotoquimicamente nas moléculas: i) salicilato de metilo; ³³ ii) 7-azaindol; ¹⁹ iii) <i>lumichrome</i> na presença de ácido acético; ³⁴ iv) 7-hidroxi-quinolina. ³⁵	8
Esquema 1.3 - Sumário da reação de tautomerismo induzida fotoquimicamente na molécula 4-oxo-pirimidina. ³⁶	8
Esquema 1.4 - a) torsão do grupo OH no ácido nitroso, induzida por excitação na região [3650-3200 cm ⁻¹]; ⁴⁴ b) torsão do grupo OH no ácido fórmico, induzida pela excitação do modo 2ν(OH); ⁴⁵ c) torsão do grupo COH no 3-amino-2-formil-2 <i>H</i> -azirina, induzida pela excitação remota dos modos 2ν(NH ₂) _s , 2ν(NH ₂) _{as} ou [ν(NH ₂) _s + ν(NH ₂) _{as}]; ⁵¹ d) torsão do grupo CH ₂ OH no ácido kójico, induzida pela excitação remota do modo 2ν(OH). ⁴⁸	12
Esquema 4.1 - Sumário da fotoreatividade do BzIm isolado em árgon a 16 K.	51
Esquema 4.2 - Sumário das reações de substituição isotópica do BzIm em solução de metanol monodeuterado, e posteriormente, durante o armazenamento na estufa.	61
Esquema 4.3 - Proposta de fotoreatividade do ¹² H-BzIm (estudo em curso).	63
Esquema 5.1 - Sumário da reatividade do 5M-BzIm isolado em xénon.	81
Esquema 6.1 - Sumário da fotoreatividade do 5M-6AzI e do 5M-4AzI, isolados em matrizes de árgon e xénon.	102
Esquema 6.2 - Sumário da reatividade conformacional do 5M-4AzI isolado em xénon a 10 K	105

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Designação e representação dos modos vibracionais.	x
Tabela 3.1 - Propriedades espectroscópicas e fotofísicas obtidas para as moléculas de 5M-BzIm, 5M-4AzI e 5M-6AzI. Os dados apresentados referem-se à temperatura ambiente, exceto quando a temperatura é explicitada (77 K).	40
Tabela 4.1 - Estruturas e energias eletrônicas relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os tautómeros prototrópicos do BzIm encontrados como mínimos na SEP.	43
Tabela 4.2 - Atribuição do espectro de infravermelho do BzIm isolado em árgon a 16 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP. Os trabalhos de Klots <i>et al</i> e Schoone <i>et al</i> estão apresentados em jeito de comparação.	45
Tabela 4.3 - Atribuição dos espectros de infravermelho dos tautómeros 7H-BzIm e 5H-BzIm, produzidos pela irradiação do benzimidazol isolado em árgon a 16 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.	51
Tabela 4.4 - Atribuição dos espectros de infravermelho dos isotopólogos do BzIm isolados em árgon a 16 K, em comparação com as suas frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.	58
Tabela 5.1 - Estruturas, energias eletrônicas e de Gibbs relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os conformeros e tautómeros mais estáveis do 5M-BzIm. As energias relativas de Gibbs (ΔG) incluem os termos da energia eletrônica (ΔE), da energia vibracional do ponto zero, e as correções da entalpia e entropia para a temperatura de 298.15 K.	67
Tabela 5.2 - Parâmetros cristalográficos do cristal único de 5M-BzIm obtidos à temperatura de 298.15 K.	70
Tabela 5.3 - Atribuição do espectro de infravermelho dos tautómeros e confórmeros do 5M-BzIm isolado em xénon a 30 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.	77
Tabela 5.4 - Constantes de velocidade das reações de isomerização conformacional para os tautómeros 1H-5M-BzIm e 3H-5M-BzIm (ver esquema 5.1), induzidas pela fonte do espectrofotómetro não filtrada a 30, 20, e 10 K.	84
Tabela 6.1 - Estruturas, energias eletrônicas e de Gibbs relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os tautómeros 1H-5M-6AzI, 3H-6M-6AzI, e 6H-5M-6AzI.	88
Tabela 6.2 - Estruturas, energias eletrônicas e de Gibbs relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os tautómeros 1H-5M-4AzI, 3H-5M-4AzI, e 4H-5M-4AzI.	90
Tabela 6.3 - Atribuição dos espectros de infravermelho do 1H-5M-6AzI- <i>syn</i> e do 1H-5M-4AzI- <i>anti</i> , isolados em matrizes de árgon e xénon. As frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP para cada um dos compostos, estão apresentadas em jeito de comparação.	92
Tabela 6.4 - Atribuição do espectro de infravermelho dos fotoprodutos do 5M-6AzI isolados nas matrizes de árgon e xénon, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP, para cada um deles.	96

Tabela 6.5 - Atribuição do espectro de infravermelho do $3H-5M-4AzI-syn$ isolado nas matrizes de árgon e xénon, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP 100

Tabela 6.6 - Atribuição do espectro de infravermelho do $1H-5M-4AzI-syn$ isolado em xénon a 10 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP. 104

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

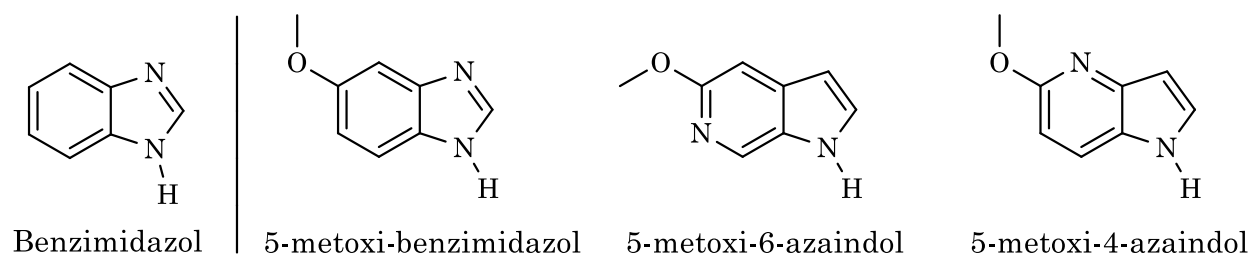
1.1 - Compostos Heteroaromáticos

Os compostos heteroaromáticos são uma classe de moléculas cíclicas constituídas por um sistema de elétrons π deslocalizado que respeita a regra de Hückel (n° de elétrons $\pi = 4n + 2$, $n = N^*$), e cujo anel aromático é constituído por, pelo menos, dois elementos químicos diferentes.² A importância desta família de compostos reflete-se na quantidade e diversidade das suas aplicações, nomeadamente como fármacos, corantes, foto-sensibilizadores, agroquímicos, entre outras.² O benzimidazol (BzIm) e os azaindóis são exemplos particulares desta família de compostos, e serão, em conjunto com os seus derivados 5-metoxi, alvo de investigação na presente dissertação (ver esquema 1.1). Perspetivou-se que o estudo dos compostos propostos permitirá elucidar-nos sobre os isomerismos tautoméricos e conformacionais de uma forma geral para outros compostos heteroaromáticos.

É recorrente o uso de derivados de BzIm em diversas indústrias, nomeadamente como fungicida (*e.g.* tiabendazol, carbendazim, etc),³ fármaco (*e.g.* mebendazol, albendazol)^{4,5} e corante.⁶ Do ponto de vista fundamental, e com ênfase nas temáticas que serão debatidas na presente dissertação, o estudo deste composto tem sido vastamente explorado, destacando-se: i) o estudo do tautomerismo anular de variadíssimos benzimidazóis substituídos nas posições 5 e 6 por RMN;^{7,8} ii) a caracterização das suas propriedades fotofísicas e espectroscópicas quer experimentalmente⁹⁻¹¹ quer teoricamente;^{12,13} iii) a avaliação das suas fototransformações em solução, tendo-se observado a formação de dehidrodímeros;^{14,15} iv) e a caracterização do seu espectro vibracional isolado em matrizes criogénicas de argon.¹⁶ No entanto, a fotoreatividade unimolecular deste importante cromóforo isolado em matrizes criogénicas é desconhecida.

Os azaindóis são isómeros estruturais do BzIm, e a sua química tem sido largamente revista pela comunidade científica.^{17,18} Entre os vários azaindóis, o 7-azaindol é certamente o composto mais investigado no ramo da fotoquímica. A sua importância como modelo no estudo do mecanismo ESDPT (do inglês, *Excited State Double Proton Transfer*),¹⁹ ou o seu uso como sonda fluorescente²⁰ (na forma de 7-azatriptofano) confere-lhe uma atenção reforçada por parte dos fotoquímicos. Em contrapartida, o 4 e 6-azaindol têm recebido muito menos atenção, em particular no estudo da sua fotoquímica e tautomerismo, destacando-se, apenas, o estudo dos equilíbrios prototrópicos do 4-azaindol em solução.²¹

A estrutura molecular dos compostos estudados (esquema 1.1) possui características que os torna particularmente interessantes para os objetivos deste trabalho, sendo esta a primordial razão para a sua escolha. Passo agora a enumerar algumas delas: i) reduzida flexibilidade conformacional, isto é, o facto de apresentarem uma estrutura molecular planar e apenas um ou nenhum grau de liberdade conformacional (a torsão do grupo metoxi sobre a ligação C-O), simplificando o espaço conformacional a estudar, dado que a consideração de um elevado número de estruturas para a sua completa caracterização pode ser evitada, não só dos reagentes, mas também dos putativos fotoprodutos; ii) possibilidade de estudar reações tautoméricas induzidas fotoquimicamente, dado que os compostos poderão, à partida, exibir tautomerismo anular. iii) Possibilidade de isomerização conformacional *syn-anti* de um grupo pesado (-OCH₃) induzida por excitação vibracional, nomeadamente pela excitação remota do primeiro sobretom da elongação NH [(2ν(NH))].



Esquema 1.1 - Estrutura dos compostos estudados na presente dissertação.

1.2 - Fotoquímica / Fotofísica

A fotoquímica e fotofísica são áreas do saber que estudam as transformações químicas ou físicas induzidas pela interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. A compreensão dos seus fundamentos impulsionou inúmeras aplicações em diversas áreas. Desde a química fina, por intermédio da fotocatalise, passando pela medicina, como é o caso da terapia fotodinâmica, ou até pela química dos materiais, através do desenvolvimento de novas células solares ou sensores óticos.²²

Os processos estimulados por absorção de radiação envolvem a presença de estados eletrónicos excitados. Dado que estes estados são, regra geral, inacessíveis termicamente, a excitação eletrónica abre portas para o estudo de processos de outra forma inacessíveis. Uma das ferramentas mais importantes para a compreensão e previsão de processos induzidos fotoquimicamente é a completa caracterização das propriedades intrínsecas a estes estados. Uma delas é o facto de estes apresentarem um rearranjo da sua configuração eletrónica, em comparação com o estado fundamental, resultando em alterações estruturais da molécula. Outra é a sua elevada energia em relação ao estado fundamental e, conseqüentemente, a sua

baixa estabilidade. Por isso, é espectável que o comportamento químico das moléculas no estado excitado seja diferente daquele observado para a mesma molécula no estado fundamental, nomeadamente a sua reatividade.²³ Devido à sua baixa estabilidade, os processos de desativação de estados excitados são, naturalmente, altamente eficientes, podendo ser racionalizados com base no diagrama de Jablonski²² (figura 1.1).

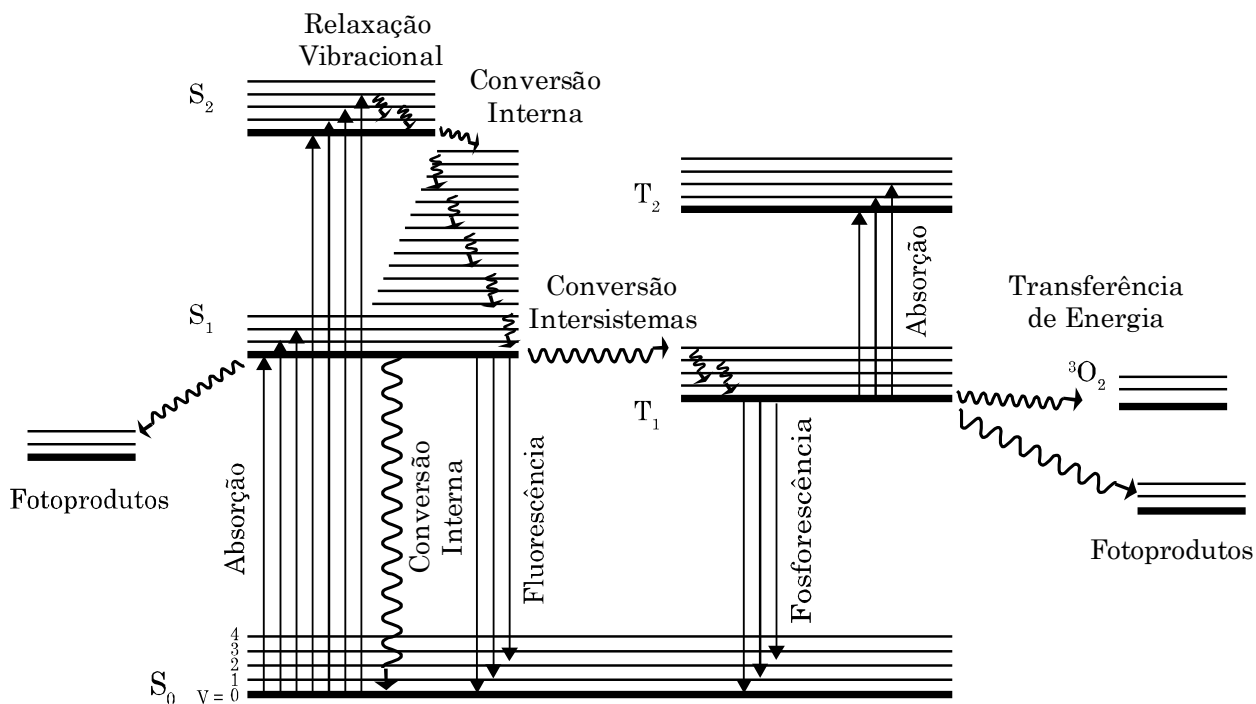


Figura 1.1 - Ilustração do diagrama de Jablonski e dos possíveis fenómenos fotoquímicos envolvendo estados excitados. S_n e T_n representam estados eletrônicos singlete e tripleto, respetivamente, e v_n representa estados vibracionais.

Passo de seguida a elaborar sobre cada um deles:

i) Desativação não radiativa. Este processo envolve a conversão de um estado de maior energia para um de menor, seja entre estados vibracionais (relaxação vibracional) ou eletrônicos, e é acompanhado de libertação de energia para o meio envolvente. No caso de estados eletrônicos, distinguem-se ainda as conversões internas das conversões intersistemas. As primeiras estão associadas à conversão entre estados de igual multiplicidade de spin, enquanto que as últimas à conversão entre estados de diferentes multiplicidades.

ii) Desativação radiativa. Este processo envolve o decaimento de um estado eletrónico de maior energia para um de menor, acompanhado da emissão espontânea de um fóton. No caso de estados eletrónicos com a mesma multiplicidade o processo é conhecido por fluorescência e, no caso oposto, por fosforescência.

iii) Transferência de energia. Este processo envolve a transferência de energia entre duas moléculas vizinhas de igual multiplicidade, e é a razão pelos fenómenos de supressão de luminescência, aniquilação tripleto-tripletto, ou formação de oxigénio singlete.

iv) Reação fotoquímica. A desativação do estado eletrónico excitado pode ocorrer por via de uma reação química, isto é, pela formação de uma ou várias moléculas distintas da molécula inicialmente excitada.

Entre os vários processos discutidos, o estudo das reações fotoquímicas será o principal foco da presente dissertação. Nesta, procurar-se-á identificar os intermediários e fotoprodutos produzidos, bem como quais os mecanismos seguidos. Os processos de desativação radiativa serão brevemente revistos, quer pelo estudo da literatura disponível como pela realização de experiências.

1.3 - Isomerismos Tautoméricos e Conformacionais

Isomerismo é a propriedade intrínseca a certos compostos de poderem existir em mais do que um arranjo estrutural, exibirem propriedades físicas e químicas diferentes consoante o arranjo, mas possuírem a mesma composição química.²⁴

O tautomerismo prototrópico e o isomerismo conformacional são dois casos particulares de isomerismo. O primeiro envolve tautómeros prototrópicos, isto é, isómeros que se distinguem pela posição relativa de um átomo de hidrogénio e pelo padrão de ligações covalentes na molécula. O termo foi utilizado pela primeira vez em 1885 por Laar, que discutiu o tautomerismo azo-hidrazona.^{24,25} Desde então, inúmeros casos foram reportados sobre as consequências de uma substância existir em diferentes formas tautoméricas. Eis alguns exemplos: a origem de mutações genéticas poderá estar associada ao tautomerismo das bases azotadas da cadeia de ADN, uma vez que o padrão de emparelhamento das bases poderá ser afetado pela formação de um tautómero menos usual;²⁶ o desenvolvimento de sistemas fotocromicos, devido à deslocação no espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) de diferentes tautómeros;²⁷ a seletividade na reatividade química de diferentes tautómeros, quer em termos cinéticos, observando-se que um dos tautómeros é consumido com maior velocidade do que o outro, quer em termos termodinâmicos, observando-se o consumo de apenas um deles.²⁸ O segundo envolve confórmeros, isto é, isómeros que apresentam o mesmo padrão de ligações químicas, mas cujos arranjos espaciais não são sobreponíveis. Estes tendem a apresentar energias relativas muito próximas, e podem ser interconvertidos com facilidade, devido às barreiras de energia de interconversão tipicamente baixas. Por isso, é comum que nas amostras destas moléculas, as mesmas se

apresentem em múltiplas conformações. A análise do espaço conformacional, isto é, a análise da energia relativa dos vários confórmeros existentes, assim como as respectivas barreiras de interconversão entre eles, é de extrema importância para a previsão das propriedades de um determinado sistema. Estas propriedades serão ponderadas à população de cada confórmero presente na amostra, calculada de acordo com a distribuição de Boltzmann (eq. 1.1).

$$\text{pop. (i)} = \frac{e^{-\frac{G_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^m e^{-\frac{G_i}{k_B T}}}, \quad (1.1)$$

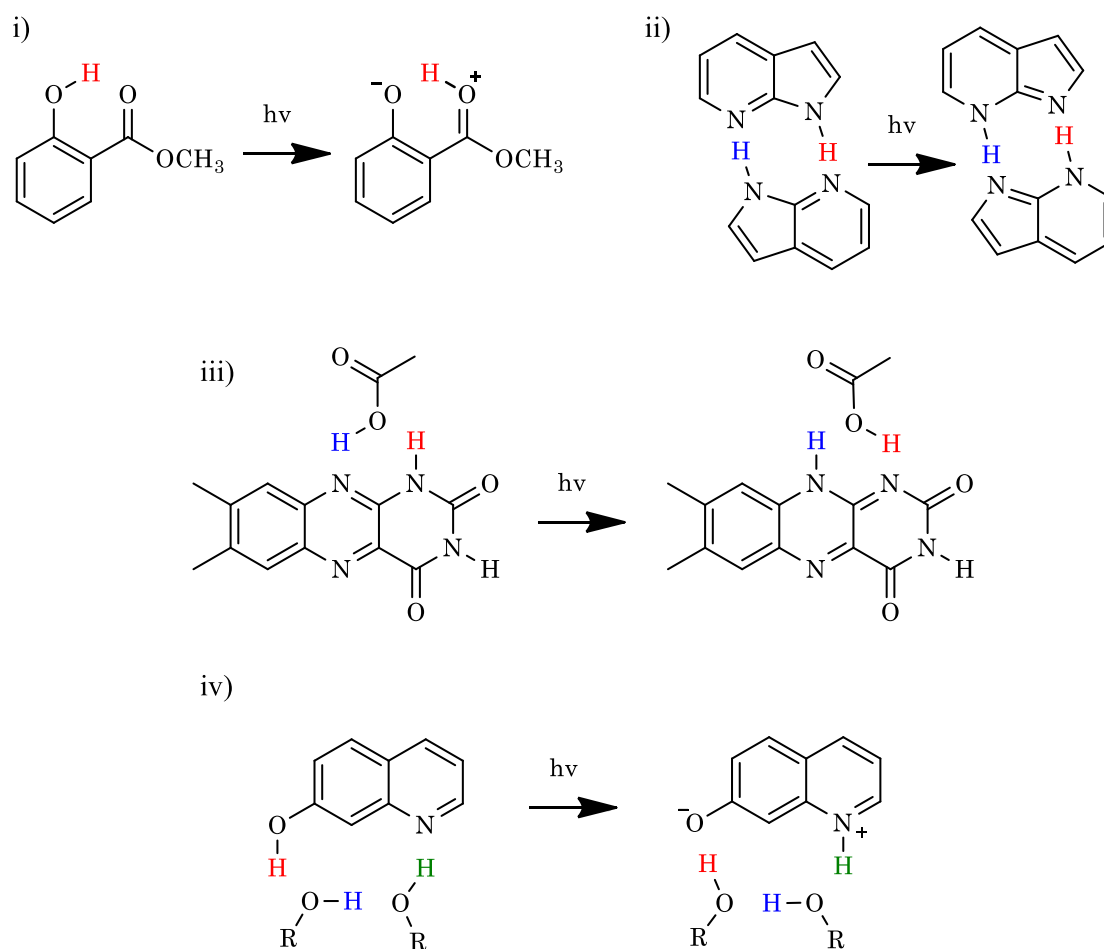
onde i corresponde a cada uma das estruturas envolvidas no equilíbrio, m ao número de estruturas consideradas, k_B à constante de Boltzmann, T à temperatura absoluta e G à energia de Gibbs.

O conceito de análise conformacional valeu, em 1969, o prémio *Nobel* da química a Derek Barton e Odd Hassel.²⁹ Na *Nobel Lecture*, foi discutida a seletividade conformacional relativamente à reatividade e velocidade de uma reação química. Outros autores destacam, também, a importância da seletividade conformacional em processos de agregação³⁰ ou de fotólise³¹.

1.3.1 - Tautomerismo Fotoinduzido

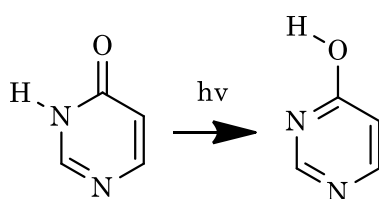
O uso de fontes de irradiação no ultravioleta catapultou o estudo do tautomerismo para um novo patamar, visto que tautómeros de elevada energia, não acessíveis no equilíbrio térmico, podem ser produzidos e as suas propriedades químicas e físicas caracterizadas.

A racionalização destas reações em termos mecanísticos é fundamental na previsão do fecho de uma determinada reação, bem como no estabelecimento de relações entre a estrutura e a reatividade. Em 1986, Kasha propôs quatro mecanismos distintos para as reações de transferência de protão fotoinduzidas³²: i) Sistemas onde existe uma ligação de hidrogénio intramolecular entre um grupo básico e ácido – transferência intramolecular intrínseca (*e.g.* salicilato de metilo);³³ ii) Sistemas onde a transferência de dois protões ocorre de forma concertada – transferência biprotónica concertada (*e.g.* 7-azaindol);¹⁹ iii) Sistemas onde a transferência de hidrogénio é catalisada por um agente externo (*e.g.* *lumichrome* na presença de ácido acético);³⁴ iv) Sistemas onde a transferência de hidrogénio ocorre sucessivamente por várias unidades do solvente (*e.g.* 7-hidroxi-quinolina).³⁵ O esquema 1.2 ilustra a reatividade para cada um dos exemplos apresentados.



Esquema 1.2 - Sumário das reações de tautomerismo induzidas fotoquimicamente nas moléculas: i) salicilato de metila;³³ ii) 7-azaindol;¹⁹ iii) lumichrome na presença de ácido acético;³⁴ iv) 7-hidroxi-quinolina.³⁵

Dois anos mais tarde, Nowak *et al* publicaram um estudo sobre o fototautomerismo oxo→hidroxi da molécula 4-oxo-pirimidina isolada em árgon (esquema 1.3).³⁶



Esquema 1.3 - Sumário da reação de tautomerismo induzida fotoquimicamente na molécula 4-oxo-pirimidina.³⁶

Tendo em conta as condições experimentais intrínsecas à técnica de isolamento em matriz, isto é, a condição de aprisionamento de moléculas monoméricas numa matriz inerte, esperar-se-ia que a reação seguisse o mecanismo de transferência intramolecular intrínseca, dado que é o único mecanismo, apresentado por Kasha, que justificaria a transferência de um próton numa reação unimolecular. No entanto, o sistema 4-oxo-pirimidina não apresenta qualquer ligação de hidrogénio intramolecular nem uma superfície de energia potencial (SEP) do tipo

duplo poço (figura 1.2), características típicas das moléculas para as quais se argumenta que a reação de tautomerismo segue o mecanismo de transferência intramolecular intrínseca. Nowak *et al* propuseram que a reação de tautomerismo para a 4-oxo-pirimidina deveria ser catalisada por um elemento externo (árgon), ou que outro mecanismo, distinto dos mecanismos propostos por Kasha, seria seguido. No seguimento desta investigação, o estudo do fototautomerismo de vários sistemas moleculares que possuem grupos básicos e acídicos, mas que não estão conectados por uma ligação de hidrogénio intramolecular, foi extensamente explorado.^{37,38}

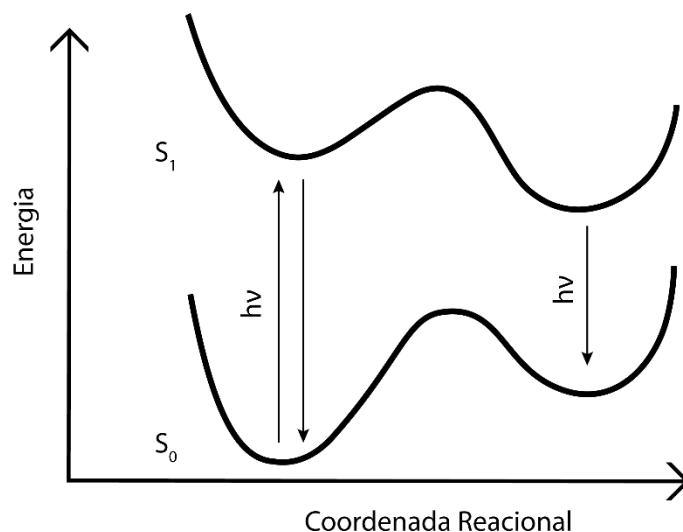


Figura 1.2 - Representação genérica da superfície de energia potencial do tipo duplo poço para os estados eletrônicos S₀ e S₁.

Motivado pelos trabalhos experimentais até agora destacados, e com base num modelo teórico proposto por Sobolewski *et al*,³⁹ foi proposto, anos mais tarde, um novo mecanismo para reações de fototautomerismo - o mecanismo PIDA (do inglês, *PhotoInduced Dissociation Association*).⁴⁰ Segundo os autores, uma vez promovida uma molécula para um estado eletrónico excitado $\pi\pi^*$, pela absorção de um fóton, este poderá seguir um processo de interconversão para um estado eletrónico excitado escuro do tipo $\pi\sigma^*$. No caso de moléculas heteroaromáticas com grupos XH (X= N, O) no anel, a interconversão entre os estados $\pi\pi^*$ e $\pi\sigma^*$ é favorecida pela proximidade de energia entre eles. Os estados $\pi\sigma^*$ apresentam um carácter dissociativo ao longo da coordenada X-H (ver figura 1.3), pelo que a dissociação desta ligação conduzirá à formação de um par radicalar, constituído pelo radical de hidrogénio dissociado e pelo restante fragmento molecular, também radical. Este último é altamente reativa, sendo expectável que os fragmentos voltem a recombinar. A recombinação poderá seguir dois caminhos distintos. Poderá ocorrer na posição inicialmente quebrada, resultando na reconstituição da ligação X-H e, conseqüentemente, na produção do estado fundamental da espécie inicial, ou poderá ocorrer numa posição diferente da inicial, levando à formação de

uma nova ligação covalente que não a X-H e, conseqüentemente, à produção de um diferente tautômero. A envolvimento de espécies radicalares como intermediários da reação torna este mecanismo drasticamente diferente dos mecanismos apresentados por Kasha, e a observação destas espécies será um forte suporte experimental ao modelo proposto. Esta hipótese tem vindo a ser verificada em diversos estudos do nosso grupo de investigação^{41,42} e merecerá especial atenção na presente dissertação.

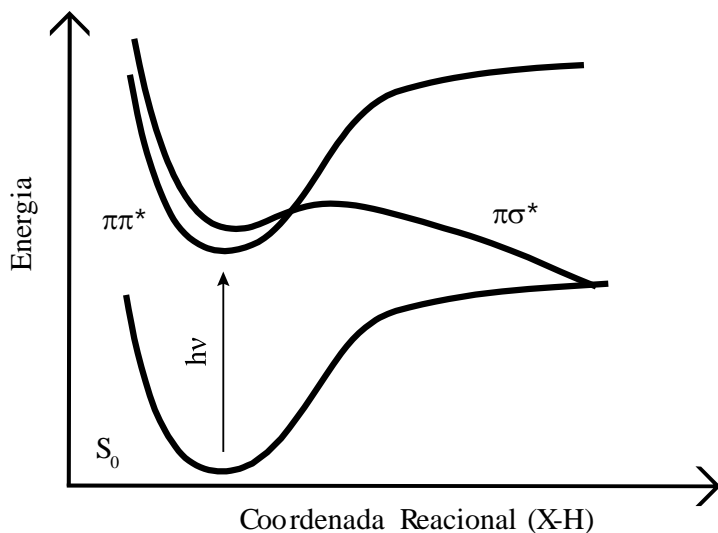


Figura 1.3 - Representação genérica da superfície de energia potencial típica dos estados eletrônicos S₀, ππ* e πσ* para moléculas heteroaromáticas com grupos X-H (X= N,O) (e.g. benzimidazol).

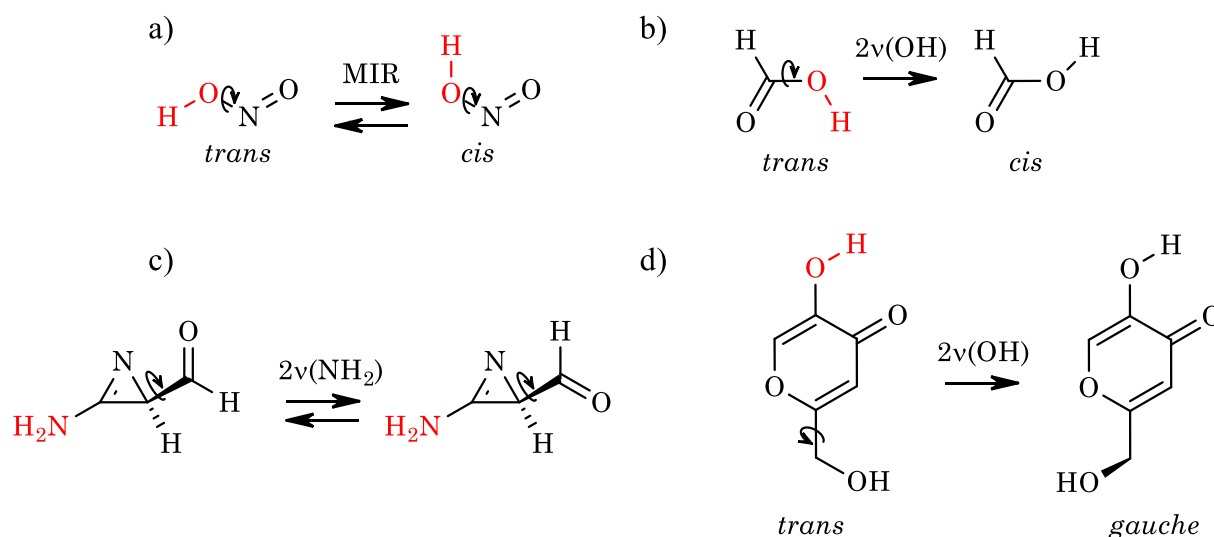
1.3.2 - Isomerismo Conformacional Induzido por Excitação Vibracional

À semelhança das reações de tautomerismo induzidas por excitação eletrónica, os isómeros conformacionais podem, também, ser interconvertidos pelo uso de fontes de radiação no ultravioleta. Contudo, os processos de isomerização conformacional induzidos por excitação eletrónica estão geralmente acompanhados de outros fenómenos (e.g. fotodecomposição). Neste sentido, a utilização de uma fonte de irradiação menos energética, como é o caso da radiação infravermelha, permite desacoplar a isomerização conformacional dos restantes caminhos reacionais, que nestas condições passam a ser impossíveis de ocorrer.

O primeiro caso de isomerização conformacional induzida por excitação vibracional remonta para 1960.⁴³ Neste trabalho, os autores reportam a isomerização *cis-trans* do ácido nitroso, isolado numa matriz de azoto, induzida por uma fonte de irradiação de banda larga na região do infravermelho. Mais tarde, pela utilização de um conjunto de filtros óticos, foi possível delimitar a zona das elongações OH (3650-3200 cm⁻¹)⁴⁴ como o fragmento espectral responsável pela isomerização observada. Em termos mecanísticos, os autores propuseram que uma molécula, após absorver um fóton, é inicialmente promovida para um estado

vibracional excitado não torsional (elongação OH). De seguida, por um processo de transferência de energia intramolecular, é povoado um estado excitado torsional (coordenada reacional), levando, finalmente, à reação de isomerização.

Apenas em 1997, com a utilização de um sistema laser sintonizável na zona do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near InfraRed*), foi possível irradiar seletivamente um dos conformémeros envolvidos na reação de isomerização.⁴⁵ Neste caso, o sistema estudado foi o ácido fórmico, que apresenta, à semelhança do ácido nitroso, dois conformémeros possíveis (*cis* e *trans*). A sintonização do laser a $[2\nu(\text{OH})]= 6934 \text{ cm}^{-1}$ resultou no consumo seletivo do conformémero *trans* e na produção do conformémero *cis*. Este estudo pioneiro despoletou o interesse pelas reações químicas induzidas por excitação de um modo vibracional seletivo, tendo a complexidade dos sistemas estudados aumentado progressivamente. Numa primeira instância, avaliou-se a isomerização *cis-trans* do grupo hidroxilo (OH) em torno da ligação C–O, induzida pela excitação do primeiro sobretom da elongação OH, para vários ácidos carboxílicos. Seguiu-se o estudo da isomerização *cis-trans* de grupos funcionais pesados em torno da ligação C–C adjacente a grupos NH_2 ou OH, cujos modos $2\nu(\text{NH}_2)_s$, $2\nu(\text{NH}_2)_a$ ou $2\nu(\text{OH})$ eram seletivamente excitados.^{46,47} Num passado mais recente explorou-se a hipótese de isomerização conformacional de grupos funcionais volumosos ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$), induzida por excitação de uma antena remota.^{48–50} Contrariamente aos estudos anteriores, onde o modo vibracional inicialmente excitado (elongação) e a coordenada reacional (torsão) pertencem ao mesmo grupo funcional ou estão em posições adjacentes, os grupos funcionais responsáveis pela absorção de energia e pela coordenada reacional são distintos e estão separados por várias ligações covalentes. Esta temática será alvo de investigação na presente dissertação e discutir-se-ão os principais fatores que influenciam a isomerização *cis-trans* do grupo $-\text{OCH}_3$. O esquema 1.4 sumariza alguns dos exemplos disponíveis na literatura sobre reações induzidas por excitação vibracional, para moléculas progressivamente mais complexas.



Esquema 1.4 - a) torsão do grupo OH no ácido nítrico, induzida por excitação na região [3650-3200 cm⁻¹];⁴⁴ b) torsão do grupo OH no ácido fórmico, induzida pela excitação do modo $2\nu(\text{OH})$;⁴⁵ c) torsão do grupo COH no 3-amino-2-formil-2H-azirina, induzida pela excitação remota dos modos $2\nu(\text{NH}_2)$ s, $2\nu(\text{NH}_2)$ as ou $[\nu(\text{NH}_2)$ s + $\nu(\text{NH}_2)$ as];⁵¹ d) torsão do grupo CH₂OH no ácido kójico, induzida pela excitação remota do modo $2\nu(\text{OH})$.⁴⁸

1.4 - Isolamento em Matriz

A técnica de isolamento em matriz foi desenvolvida, simultaneamente, em 1954 por dois grupos distintos.^{52,53} Esta técnica de amostragem alternativa consiste no aprisionamento de moléculas ou átomos num grande excesso de material hospedeiro, a temperaturas criogénicas (ca. 4-70 K) e alto vácuo (ca. 10⁻⁶-10⁻⁸ mbar). O propósito da técnica é garantir o encapsulamento e imobilização de uma molécula hóspede numa cavidade hospedeira inerte, com o fim de a primeira ser analisada no seu estado “isolado”. A figura 1.4 esquematiza alguns dos componentes mais importantes da técnica de isolamento em matriz.

De forma a produzir uma matriz de boa qualidade, isto é, uma amostra com uma razão hóspede/hospedeiro suficientemente baixa para permitir o estudo do hóspede na sua forma monomérica, é necessário garantir que as moléculas hóspedes possam ser volatilizadas, ou produzidas, *in situ*, a partir de um precursor anteriormente isolado na matriz. Simultaneamente, o material hospedeiro deve ser: i) inerte, de forma a reduzir as interações com as moléculas hóspedes a serem estudadas; ii) rígido à temperatura criogénica, de forma a prevenir a difusão das moléculas hóspedes e evitar a agregação; iii) espectroscopicamente transparente na região espectral onde o estudo se irá centrar e, se possível, não dispersar a luz, sendo a temperatura de preparação da amostra de extrema importância para o último fator; iv) volátil à temperatura ambiente, de forma a poder ser transportado até à janela criogénica. Entre os materiais que reúnem as condições necessárias para o papel de

hospedeiro, destacam-se os gases nobres (Ne, Ar, Kr, Xe), N_2 e H_2 .⁵⁴ Excepcionalmente, pode-se pretender estudar a interação entre o hóspede e o hospedeiro, utilizando-se para este propósito materiais hospedeiros mais reativos (*e.g.* Ar dopado com O_2 , CO_2).⁵⁵

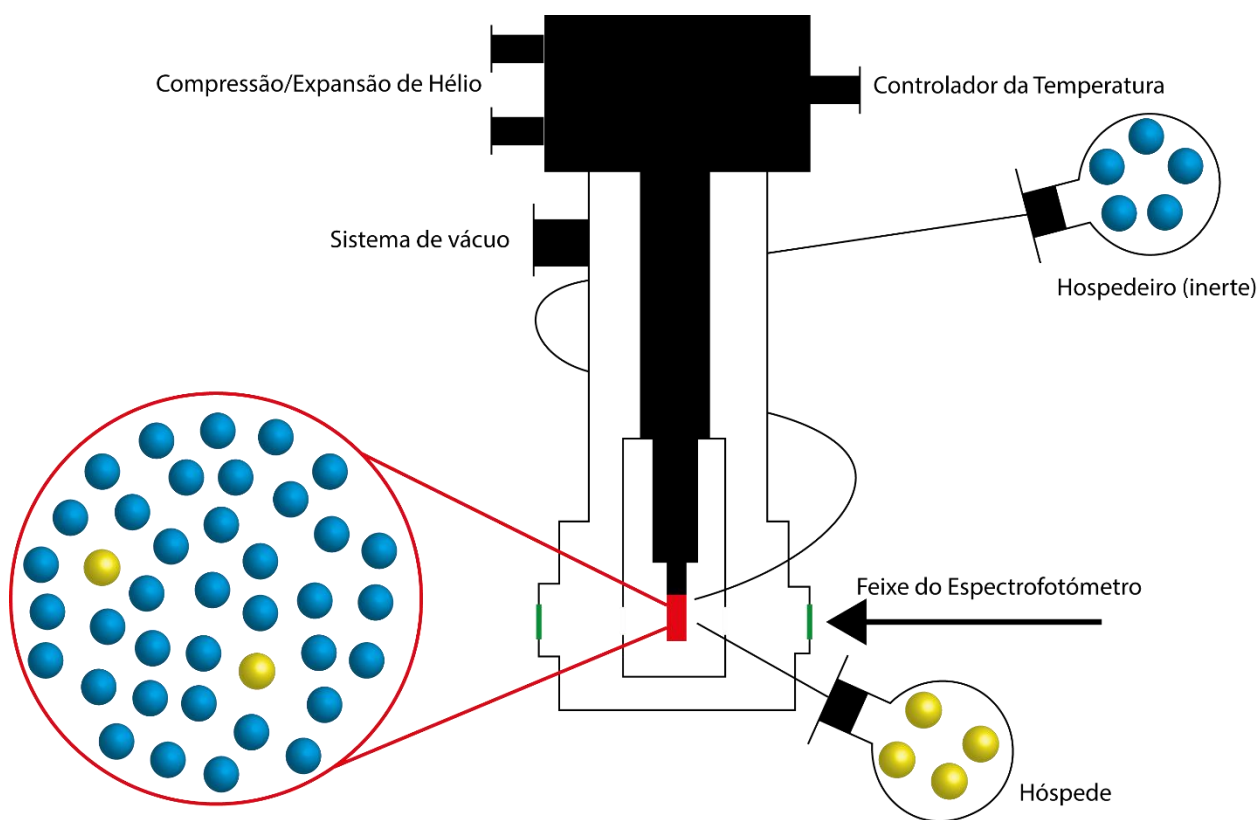


Figura 1.4 - Representação esquemática do sistema criogénico utilizado nas experiências de isolamento em matriz, constituído por: sistema de compressão e expansão de hélio, sistema de vácuo, sistema de controlo da temperatura, sistema de refrigeração, e duas linhas independentes de deposição das moléculas hóspede e hospedeiro. A vermelha está representada a janela criogénica (tipicamente CsI), a verde estão representadas as janelas espectroscópicas (tipicamente KBr) e as esferas amarelas e azuis representam as moléculas hóspede e hospedeiro, respetivamente. As dimensões da figura não estão à escala.

Nestas condições experimentais, as espécies reativas, cujos curtos tempos de vida impossibilitam o seu estudo por técnicas de amostragem convencionais, podem ser produzidas, estabilizadas e caracterizadas por diversas técnicas espectroscópicas. A técnica de isolamento em matriz é de extremamente importância no contexto da elucidação mecanística, dado que possibilita que um determinado modelo possa ser homologado ou refutado com base na observação experimental de um determinado intermediário reativo. É importante realçar que a recombinação de entidades moleculares, anteriormente produzidas *in situ*, só poderá ocorrer entre fragmentos que se encontram na mesma cavidade, uma vez que a difusão molecular na matriz criogénica é bastante reduzida, devido à temperatura muito baixa da mesma. Assim, o estudo de reações de transferência de hidrogénio pela

putativa recombinação de radicais (átomo de hidrogénio e o restante fragmento molecular), proposto pelo mecanismo PIDA, pode ser avaliado.

Neste trabalho iremos utilizar a espectroscopia de infravermelho como técnica acoplada ao isolamento em matriz. No próximo subcapítulo irão ser apresentadas algumas das consequências adjacentes ao acoplamento das duas técnicas.

1.4.1 - Espectroscopia de Infravermelho acoplada ao Isolamento em Matriz

A interação da radiação infravermelha com a matéria promove transições vibracionais nas moléculas. A quantidade de luz absorvida e a frequência exata dos fótons que interagem com a matéria pode ser registada num espectro de infravermelho. Esta frequência está diretamente relacionada com a diferença de energia entre dois estados vibracionais e é conhecida por frequência vibracional (ν). Esta depende da forma da superfície de energia potencial, junto da geometria de equilíbrio, e da massa dos átomos envolvidos na vibração (eq. 1.2).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (1.2)$$

onde k e μ são a constante de força de ligação e a massa reduzida dos átomos envolvidos na vibração, respetivamente. A quantidade de luz absorvida, ou intensidade de cada banda (I), depende da variação do momento dipolar (ρ) da molécula, causado pelo movimento vibracional associado ao modo normal Q .

$$I = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q} \right)^2, \quad (1.3)$$

onde N_A e c são o número de Avogadro e a velocidade da luz no vazio, respetivamente

Nos primórdios da técnica, os espectros eram registados usando espectrofotómetros dispersivos.⁵⁶ Neste caso, submete-se a matéria a uma fonte na região do infravermelho. A radiação não absorvida pela amostra passa por um monocromador, onde é separada pelas suas frequências, antes de ser medida pelo detetor. O movimento do monocromador, selecionando frequências diferentes sucessivamente, permite registar, para cada uma destas, a relação entre a radiação incidente (I_0) e detetada (I). O varrimento da gama espectral de interesse permite obter um espectro de absorvância (A) em função da frequência da radiação, dada por:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon l c, \quad (1.4)$$

onde ϵ , l e c são a absorvidade molar, distância atravessada pela radiação e concentração da amostra em estudo, respetivamente. No entanto, o uso da espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-Transform InfraRed*) é bastante vantajoso em comparação com o método dispersivo, nomeadamente no tempo de aquisição de sinal (no caso dos espectrofotómetros FTIR o tempo de aquisição é independente da região espectral recolhida), na relação sinal-ruído, entre outros. Nos espectrofotómetros FTIR a matéria também é submetida a uma fonte de banda larga na região do infravermelho. No entanto, durante a medição, a radiação atravessa um interferómetro. Neste interferómetro é inicialmente dividida em dois feixes pelo divisor de feixe: um que é direcionado a um espelho fixo, e um que é direcionado a um espelho móvel. Após serem espelhados, os feixes voltam a recombinar no divisor de feixe, causando uma interferência, e são direcionados para a amostra e finalmente para o detetor. Este processo resulta na produção de um interferograma, isto é, uma representação da intensidade de radiação registada no detetor em função do movimento do espelho móvel. Este interferograma é posteriormente tratado por transformadas de Fourier, obtendo-se o espectro de infravermelho.⁵⁶

A frequência e intensidade das transições vibracionais são altamente sensíveis à conformação adotada pelas moléculas, o que permite a diferenciação espectral entre estruturas muito semelhantes. No entanto, as técnicas de amostragem convencionais apresentam um conjunto de fatores que dificulta esta diferenciação. Entre as mais comuns, o facto das bandas se apresentarem bastante largas e, conseqüentemente, existir uma elevada sobreposição entre as bandas de diferentes conformações. Este alargamento é uma consequência de uma maior ou menor dispersão energética entre os níveis vibracionais, devido a diferentes microambientes que rodeiam as moléculas. No caso de estudos em fases condensadas à temperatura ambiente, esta dispersão resulta das interações intermoleculares soluto-soluto, da elevada temperatura, e da presença de agregados. Na fase gasosa, fatores como o efeito de Doppler, a estrutura rotacional associada aos modos vibracionais ou a colisão entre moléculas, são os principais responsáveis pelo alargamento das bandas.^{57,58} No caso da técnica de isolamento em matriz, a inclusão das moléculas numa cavidade inerte e a uma temperatura criogénica diminui a contribuição dos fatores anteriormente descritos, uma vez que o ambiente químico que rodeia as moléculas hóspedes é mais homogéneo. As bandas nestas condições apresentam tipicamente uma largura a meia altura de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$, melhorando a resolução das mesmas, e, conseqüentemente, facilitando a atribuição das bandas do espectro de infravermelho às respetivas espécies presentes.⁵⁹

Apesar dos gases nobres serem bastante inertes, a sua presença na matriz influencia, não só os espectros de infravermelho das amostras em estudo, mas, também, a reatividade

das mesmas. De um modo geral, à medida que a raio atômico do material inerte aumenta, as bandas com altas frequências, como é o caso dos modos de alongação, apresentam-se desviadas para frequências mais baixas, enquanto que as bandas com frequências baixas, como é o caso das deformações para fora do plano, são desviadas para frequências mais altas.⁵⁹ A estrutura das bandas também difere significativamente dependendo do hospedeiro utilizado, isto porque as moléculas hóspedes podem ser alojadas em cavidades inertes distintas e os diferentes microambientes que as envolvem podem conduzir ao desdobramento das bandas de infravermelho. Este efeito é conhecido por *site splitting*, sendo mais ou menos pronunciado consoante o material hospedeiro utilizado, e daí a diferente estrutura de uma determinada banda em espectros de diferentes matrizes.⁵⁹

No que diz respeito à reatividade, o material hospedeiro pode afetar a barreira de energia de uma determinada reação química, quando comparada com a barreira no vazio. Este efeito é bastante pronunciado no caso da torsão de grupos volumosos.⁶⁰ O hospedeiro poderá, também, ter um papel fulcral na maior ou menor difusão de pequenos fragmentos produzidos *in situ*, e, conseqüentemente, influenciar possíveis reações bimoleculares.⁶¹

1.5 - Química Computacional

A química computacional é o ramo da ciência dedicado ao estudo de fenómenos químicos através da resolução de equações matemáticas, derivadas das leis fundamentais da física. A grande eficiência dos computadores para a resolução de equações, nomeadamente o cálculo de integrais e o fácil armazenamento e acesso a dados, permitiu que os químicos teóricos estudassem processos que de outra forma seriam impraticáveis de estudar. Entre eles, a resolução da equação de Schrödinger para sistemas químicos complexos. No entanto, por mais evoluído que seja o *hardware* disponível, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida analiticamente para sistemas polieletrônicos, sendo necessário recorrer a aproximações na formulação das metodologias para a sua resolução. Consoante as aproximações utilizadas, as metodologias serão mais ou menos exatas e terão um maior ou menor custo computacional. A escolha de quais aproximações são prescindíveis ao estudo em mente é um passo de extrema importância, ponderando-se sempre entre o custo computacional e a exatidão do cálculo. Nos próximos subcapítulos rever-se-ão as metodologias implementadas na presente dissertação, com destaque para os métodos Hartree-Fock (HF) e Møller-Plesset de 2ª ordem (MP2), e para a teoria do funcional da densidade (DFT). Realizar-se-á também uma breve consideração sobre a base de funções utilizada.

1.5.1 - Método Hartree-Fock

Apesar de menos utilizado nos dias de hoje, o método HF teve um papel determinante no desenvolvimento de metodologias mais sofisticadas, servindo na maioria das vezes como base para os restantes métodos. A metodologia foi desenvolvida com o fim de resolver a equação de Schrödinger (eq. 1.5) e, conseqüentemente, obter a função de onda de um determinado sistema (Ψ). Esta função contém toda a informação sobre a estrutura eletrônica de um determinado sistema.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.5)$$

onde \mathbf{H} é o operador hamiltoniano e E a energia do sistema. De acordo com o teorema variacional, Ψ descreverá o sistema de forma tão mais correta quanto menor for a energia total do mesmo. Logo, resolver a equação 1.5 de forma a minimizar a energia do sistema resultará na otimização de Ψ .

De forma a resolver a equação 1.5, é necessário definir matematicamente \mathbf{H} e Ψ . O operador Hamiltoniano é complexo e envolve a consideração de termos de energia cinética dos núcleos e dos elétrons, bem como termos de energia potencial de atração elétron-núcleo, de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron.^{62,63} Os termos de energia potencial a dois corpos são extremamente difíceis de considerar, podendo o seu cálculo ser facilitado, à exceção do termo da repulsão intereletrônica, quando considerada a aproximação de Born-Oppenheimer.⁶⁴ De acordo com esta aproximação, é adequado desacoplar o movimento eletrônico do movimento dos núcleos, considerando-se que a relaxação dos elétrons ao movimento dos núcleos ocorre instantaneamente, por os primeiros serem cerca de 1800 vezes mais leves que os últimos. Logo, a posição dos núcleos pode ser tomada como fixa, resolvendo-se a chamada equação de Schrödinger eletrônica, onde os termos de atração elétron-núcleo passam a ser acessíveis de calcular, tal como o termo de repulsão núcleo-núcleo que é adicionado posteriormente.

A dificuldade da resolução da equação de Schrödinger passa a estar associada à consideração do termo de repulsão intereletrônica. A solução para considerar este termo foi proposta por Hartree, por via da aproximação do campo auto-coerente.⁶⁵ Hartree propôs tratar um sistema de n elétrons como um conjunto de n sistemas monoelétrônicos que sofrem o efeito, não só do campo elétrico formado por todos os núcleos fixos, mas também de um campo elétrico médio produzido pelos restantes elétrons. Descreveu o Hamiltoniano de acordo com a equação 1.6

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{h}_i + V_i\{j\}) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + V_i\{j\} \right), \quad (1.6)$$

onde \mathbf{h}_i é o operador monoelétrônico, N e M o número total de elétrons e núcleos, respetivamente, \hbar a constante de Planck dividida por 2π , ∇^2 o operador Laplaciano, e a carga do elétron, r a distância entre duas partículas, Z o número atômico e $V_i\{j\}$ o potencial médio que os elétrons j exercem sobre o elétron i . Os subscritos i, j referem-se a elétrons e k aos núcleos, respetivamente. Hartree formulou que a função de onda do sistema polieletrônico poderia ser descrita por um produto de funções de onda monoelétrônicas (Φ), conhecido por produto de Hartree (eq. 1.7), sendo que as funções de onda monoelétrônicas (Φ) seriam, por si só, uma combinação linear de um conjunto de funções matemáticas (base de funções), pesadas por um coeficiente c_l (eq. 1.8).

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \phi_i \quad (1.7)$$

$$\Phi = \sum_{l=1}^B c_l \varphi_l, \quad (1.8)$$

onde N e B são o número de elétrons e o número de funções da base, respetivamente.

A definição dos coeficientes c_l ditará a função de onda Ψ , mas estes coeficientes estão também incluídos na definição do termo $V_i\{j\}$, necessário para a construção do hamiltoniano. Logo, a resolução da equação 1.5 requer a definição arbitrária dos mesmos, seguida da sua otimização de forma iterativa. Esta metodologia é conhecida por SCF (do inglês, *Self Consistent Field*) e foi proposta por Hartree.⁶⁵ No seguimento da teoria proposta por Hartree, Fock propôs descrever a função de onda por um determinante de Slater, em vez do produto de Hartree, que não respeitava o princípio da antissimetria da função de onda. Fock reformulou o hamiltoniano, para que este tivesse em conta os efeitos de troca, passando a chamar-se operador de Fock (\mathbf{F}_i) (eq. 1.9).^{66,67}

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j) = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j), \quad (1.9)$$

onde o termo $V_i\{j\}$ é dividido nas suas contribuições de Coulomb (J) e de troca (K).

Mais tarde, Roothaan propôs um tratamento matricial para a aplicação no método HF, descrito na equação 1.10.⁶⁸

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (1.10)$$

onde F representa a matriz de Fock, C a matriz dos coeficientes c_l , S a matriz de sobreposição e ϵ a matriz de energia das orbitais monoelétrônicas. É importante realçar que a energia HF não é simplesmente a soma da energia de todas as orbitais monoelétrônicas (ϵ_i), dado que a

repulsão intereletrónica é tida em conta duplamente pelo operador de Fock, sendo necessário corrigi-la.

No método HF trata-se a repulsão intereletrónica por via de um campo médio, e, por isso, a correlação eletrónica não é estimada, isto é, não se considera que o movimento de um eletrão está correlacionado com o movimento de um outro. Definiu-se que a diferença entre a energia exata de um sistema e a energia obtida pelo método HF, utilizando uma base de funções infinita, seria chamada de energia de correlação. As metodologias pós-HF tem como objetivo a inclusão desta energia de correlação nos seus formalismos.

1.5.2 - Métodos Perturbacionais (Møller-Plesset de 2ª ordem)

Uma das abordagens para incluir a energia de correlação é a utilização da teoria de perturbações no tratamento de sistemas polieletrónicos. A teoria de perturbações baseia-se no facto de que um problema, cuja resolução seja desconhecida, pode ser resolvido aplicando uma pequena perturbação a um, cuja resolução seja conhecida. No caso concreto de um sistema polieletrónico, o sistema que se pretende resolver é a incorporação da energia de correlação na resolução da equação de Schrödinger, e o problema cuja resolução é conhecida é a resolução da mesma pelo método HF.^{62,63}

O operador \mathbf{H} passa a ser descrito como a soma de um operador referência \mathbf{H}_0 e uma perturbação \mathbf{H}' controlada pelo parâmetro λ , como descrito na eq. 1.11.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}' \quad (1.11)$$

A equação de Schrödinger passa a ser descrita como uma expansão em série de Taylor (eq. 1.12) que, posteriormente, será truncada no termo de ordem n . Consoante a ordem em que a série é truncada, os métodos serão chamados MP_n

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{H}') \left(\sum_{i=0} \lambda^i \Psi_i \right) = \left(\sum_{i=0} \lambda^i E_i \right) \left(\sum_{i=0} \lambda^i \Psi_i \right) \quad (1.12)$$

Agrupando-se os termos com o mesmo expoente em λ , podem desenvolver-se as n equações perturbadas (eq. 1.13-15). É importante realçar que o produto entre funções de onda não ortonormais é zero e pode ser ignorado (*e.g.* $\langle \Psi_0 | \Psi_1 \rangle = 0$). A equação de ordem 0 (eq. 1.13) é o ponto de partida, cuja solução é conhecida, e as restantes equações são as n correções.

$$\mathbf{H}_0 |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \equiv E_0 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}_0 | \Psi_0 \rangle \quad (1.13)$$

$$\mathbf{H}_0 |\Psi_1\rangle + \mathbf{H}' |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_1\rangle + E_1 |\Psi_0\rangle \equiv E_1 = \langle \Psi_0 | \mathbf{H}' | \Psi_0 \rangle \quad (1.14)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 |\Psi_2\rangle + \mathbf{H}' |\Psi_1\rangle &= E_0 |\Psi_2\rangle + E_1 |\Psi_1\rangle + E_2 |\Psi_0\rangle \equiv \\ &\equiv E_2 = \sum_{i>0} \frac{|\langle \Psi_i | \mathbf{H}' | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_i}, \end{aligned} \quad (1.15)$$

A aplicação da teoria de perturbações a sistemas polieletrônicos foi desenvolvida por Møller e Plesset.⁶⁹ Estes propuseram tomar \mathbf{H}_0 como a soma de todos os operadores de Fock (eq. 1.16), \mathbf{H}' (eq. 1.17) como a correção à repulsão intereletrônica, que é tida em conta duplamente pela soma dos operadores de Fock, e a função de onda Ψ_0 como o determinante de Slater obtido pelo método HF.

$$\mathbf{H}_0 = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \quad (1.16)$$

$$\mathbf{H}' = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_{j>i} (\mathbf{J}_{ij} - \frac{1}{2} \mathbf{K}_{ij}), \quad (1.17)$$

De acordo com a teoria de perturbações, a energia MP_n será dada pela soma das energias de ordem 0 até à ordem n. Desta forma, a energia MP_0 , igual a E_0 , é obtida pela aplicação dos operadores de Fock à função de onda HF, resultando na soma das energias (ϵ_i) das orbitais monoelétrônicas (Φ_i). A energia MP_1 será dada pela soma de E_0 com E_1 , ou seja, a soma da energia das orbitais monoelétrônicas corrigida pela dupla consideração da repulsão eletrônica, isto é, a energia HF. Assim, a energia de correlação será introduzida apenas a partir da correção de segunda ordem. A energia MP_2 (eq. 1.18) é dada pela soma da energia HF com a contribuição de todas as possíveis configurações da função de onda envolvendo a ocupação das orbitais virtuais HF. No entanto, de acordo com as regras de Condon-Slater e o teorema de Brillouin, apenas as configurações envolvendo excitações duplas deverão ser consideradas.⁶²

$$E(MP2) = E_{HF} + \sum_i^{\text{Occ}} \sum_{j>i}^{\text{Occ}} \sum_a^{\text{Vir}} \sum_{b>a}^{\text{Vir}} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (1.18)$$

Esta metodologia permite introduzir uma parcela da energia de correlação por um custo computacional baixo. É extremamente versátil na previsão de geometrias dos pontos estacionários das superfícies de energia potencial, bem como das suas energias, tendo sido implementada neste trabalho maioritariamente com esse fim. O grande defeito deste método é não ser variacional e, por isso, não garantir que a uma diminuição da energia do sistema esteja associada uma melhor descrição da função de onda.

1.5.3 - Teoria do Funcional da Densidade

Uma abordagem distinta para a consideração da energia de correlação é a utilização dos métodos DFT. Enquanto que no método HF as propriedades do sistema em estudo são descritas por uma função de onda Ψ , que depende de três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin para cada elétron, nos métodos DFT procura-se descrever o sistema em

estudo pela sua densidade eletrónica. De notar que esta propriedade depende de três coordenadas apenas, independentemente do número de eletrões. O formalismo da teoria é baseado nos dois teoremas de Hohenberg e Kohn. O primeiro teorema prova, via *reductio ad absurdum*, que o hamiltoniano de um determinado sistema pode ser obtido pela sua densidade eletrónica. O segundo teorema prova que a teoria DFT segue, à semelhança do método HF, o princípio variacional. Isto é, dada uma determinada densidade eletrónica, que providencie a energia do sistema, esta será tão mais exata quanto mais baixa for a energia do mesmo. Contudo, nenhum dos teoremas providencia um formalismo matemático que associe a energia de um sistema à sua densidade eletrónica

Este formalismo foi proposto mais tarde por Kohn-Sham.⁷⁰ Neste trabalho, os autores desenvolveram um sistema de equações análogo ao sistema de equações HF, mas que permite englobar parte da energia de correlação, utilizando funcionais da densidade eletrónica. À semelhança do método HF, onde se considera que o movimento dos eletrões não está correlacionado, os autores começaram também por considerar um sistema de eletrões não interactuantes, para o qual a energia pode ser descrita pelos seguintes termos:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{cx}[\rho(r)] \quad (1.19)$$

que correspondem à contribuição não interactuante dos eletrões para a energia cinética, ao potencial de repulsão núcleo-eletrão, à contribuição clássica para a repulsão intereletrónica e a um termo final, conhecido por funcional de correlação e troca, que engloba não só a contribuição interactuante dos eletrões para a energia cinética, como também todas as contribuições não clássicas para a energia potencial. A grande dificuldade da implementação desta teoria é a consideração do termo $E_{cx}[\rho(r)]$, dado que este não tem uma definição analítica e tem de ser definido de forma aproximada.

A densidade eletrónica pode ser definida pelas orbitais monoelétrónicas de Kohn-Sham (Φ_i^{KS}) (eq 1.20), que são descritas de forma semelhante às orbitais do método HF, isto é, por uma combinação linear de funções da base.

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i^{KS} | \Phi_i^{KS} \rangle \quad (1.20)$$

Estas orbitais são otimizadas por um processo iterativo, semelhante ao SCF, onde o operador monoelétrónico de Kohn-Sham \mathbf{h}_i^{KS} , é implementado em vez do operador de Fock.

A aproximação da densidade eletrónica local (LDA) foi a primeira aproximação utilizada para calcular o termo $E_{cx}[\rho(r)]$. Nesta, a densidade eletrónica do sistema é calculada para cada ponto de uma grelha predefinida. Esta metodologia só considera a densidade local dos pontos predefinidos e não a sua variação no espaço. Uma forma de

melhorar o funcional de correlação-permuta, é fazê-lo depender, não só da densidade local, mas também da sua variação ao longo do espaço. Os funcionais GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) são construídos partindo da LDA e adicionando um termo que tem em conta a derivada local. Posteriormente, foram desenvolvidos funcionais híbridos, que têm em conta um termo de permuta baseado no operador \mathbf{K} , utilizado no método HF. Neste trabalho utilizou-se uma reparametrização do funcional híbrido B97 definido por Becke, conhecido por E_{xc}^{B97-1} ,⁷¹ descrito de acordo com a eq 1.21.

$$E_{xc}^{B97-1} = E_{GGA}^{B97-1} + c_x E_x^{HF}, c_x = 0.21 \quad (1.21)$$

onde E_{GGA}^{B97-1} engloba as componentes de troca e correlação, e E_x^{HF} é a componente de troca exata definida no método HF, pesada por um parâmetro otimizado num processo iterativo. Este funcional foi escolhido por causa do seu baixo custo computacional, acompanhado de uma elevada exatidão na previsão de espectros vibracionais, realçada num trabalho de *benchmarking* sobre a capacidade de vários métodos preverem com exatidão espectros vibracionais.⁷²

Os métodos DFT têm sido vastamente implementados na previsão de propriedades moleculares de sistemas polieletrônicos, devido ao seu baixo custo computacional, menor do que os métodos MP2, e a sua elevada exatidão na previsão de geometrias, energias e espectros vibracionais de pontos estacionários na superfície de energia potencial. A grande limitação desta teoria é a inexistência de uma metodologia sistemática que garanta uma melhoria nos resultados obtidos.

1.5.3 - Bases de Funções

Discutiu-se anteriormente que as orbitais monoelétrônicas (Φ_i ou Φ_i^{KS}) são construídas por uma combinação linear de funções matemáticas. Estas funções estão disponíveis em bibliotecas de funções matemáticas, conhecidas por base de funções, que devem ser selecionadas para a realização dos cálculos discutidos. Originalmente, implementaram-se funções do tipo Slater (STO) nestas bibliotecas.⁷³ Estas funções têm a vantagem de serem fisicamente relacionáveis com as funções obtidas na resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio. No entanto, a sua implementação matemática não é prática, devido à impossibilidade de resolução analítica de alguns integrais envolvendo as mesmas, tendo estes de ser resolvidos numericamente. Este processo consome muito tempo computacional e, por isso, procurou-se utilizar funções que pudessem ser integradas analiticamente. Anos mais tarde, Boys propôs a utilização de funções gaussianas (GTO).⁷⁴ Estas funções têm um decaimento radial do tipo e^{-r^2} , ao contrário das funções STO que têm

um decaimento do tipo e^{-r} , tornando-as possíveis de integrar analiticamente. No entanto, esta diferença de decaimento radial não descreve devidamente o comportamento das orbitais. Por isso, as funções usualmente implementadas são funções gaussianas contraídas, isto é, combinações lineares de funções gaussianas simples (gaussianas primitivas), que se comportam de forma aproximada às funções STO, reunindo assim o melhor aspeto de ambas (eficiência matemática e decaimento radial adequado).

As primeiras bases de gaussianas contraídas eram conhecidas por bases de funções mínimas, ou simples- ζ (e.g. STO-3G). Estas incluem o mínimo de funções gaussianas contraídas para descrever as orbitais ocupadas dos átomos. Por exemplo, para o átomo de H, estas bases contêm uma única função que descreve a orbital 1s. As bases de funções *duplo*- ζ já incluem duas funções (1s e 1s') para descrever a orbital atômica do H, e por aí adiante. Para além do aumento do ζ das bases de funções, é recorrente acrescentar funções de polarização e funções difusas. As primeiras são funções que descrevem orbitais com número quântico de momento angular superior às orbitais de valência do átomo a ser representado. No caso do átomo de H, são funções do tipo p. Estas funções adicionam alguma flexibilidade à descrição das orbitais. Por exemplo, a orbital s centrada no átomo de H numa molécula pode ter um perfil elipsoide, em vez de esférico, sendo necessário uma função do tipo p para a sua adequada descrição. As segundas são funções que descrevem com maior exatidão as regiões mais afastadas dos núcleos, onde a densidade eletrónica é pequena. Estas funções têm um expoente reduzido, quando comparado com o expoente das funções do cerne ou de valência e, por isso, a sua amplitude decai mais lentamente com o aumento da distância aos núcleos. A sua implementação é especialmente importante no estudo de aniões, estados excitados de ordem elevada, ou na representação de ligações fracas (e.g. ligações por ponte de hidrogénio).⁶²

Neste trabalho utilizar-se-á a base de funções Def2-TZVP,⁷⁵ desenvolvida por Ahlrichs et al. Esta é uma base triplo- ζ com funções de polarização incluídas, constituída por: [3S, 1P] funções gaussianas contraídas, formadas por (5S, 1P) funções primitivas, para os átomos do primeiro período da tabela periódica, e [5S, 3P, 2D, 1F] funções gaussianas contraídas, formadas por (11S, 6P, 2D, 1F) funções primitivas para os átomos do segundo período.

1.6 - Objetivos da Dissertação

A presente dissertação perspetiva uma melhor compreensão dos fenómenos de fototautomerismo, e de isomerização induzida por excitação vibracional em compostos heteroaromáticos isolados em matrizes criogénicas. As mecanísticas envolvidas nestes

processos serão enfatizadas durante a dissertação, nomeadamente a envolvimento ou não de radicais nas reações de tautomerismo. Estes fenómenos serão avaliados pelo estudo da fotoquímica do benzimidazol e de compostos análogos a este, representados no esquema 1.1.

Estudos anteriores, desenvolvidos no nosso grupo de investigação, revelaram que algumas moléculas análogas ao indol isoladas em matrizes criogénicas, quando expostas a radiação UV, sofrem uma migração de hidrogénio da posição 1 para a posição 3 do seu anel.^{42,76} Com base nesta observação, considerou-se que a isomerização do benzimidazol seria particularmente interessante de estudar, dado que as espécies *3H*-benzimidazol e *1H*-benzimidazol são idênticas, podendo outras espécies estar envolvidas nesta fotoquímica.

A motivação para o estudo dos diferentes azaindóis também é baseada num estudo prévio sobre o fototautomerismo do 7-azaindol, isolado em matrizes criogénicas⁷⁶. Neste caso, observou-se uma migração de hidrogénio, induzida fotoquimicamente, entre os dois átomos de azoto da molécula. A escolha dos compostos com anéis 4- e 6-azaindol permitirá avaliar a dependência desta migração com a distância relativa dos átomos de azoto.

A introdução dos grupos metoxilo na posição 5 dos vários anéis estudados baseou-se num conjunto de trabalhos sobre a isomerização conformacional deste grupo funcional, induzida por excitação vibracional de uma antena remota^{49,77}. Ao contrário dos casos anteriormente reportados, onde as barreiras de energia para a torsão do grupo metoxilo são muito semelhantes (*ca.* 6-10 kJ/mol), espera-se que a barreira de energia dos compostos aqui estudados seja afetada pela maior ou menor proximidade dos átomos de azoto ao grupo metoxilo, possibilitando desta forma a avaliação da dependência deste fenómeno com a barreira.

Os estudos propostos envolvem a produção e estabilização de espécies de alta energia, sejam elas tautómeros, radicais ou confórmeros. A técnica de isolamento em matriz associada à espectroscopia de infravermelho reúne as condições essenciais para este fim, tendo sido a principal técnica utilizada na presente dissertação. Em harmonia com esta técnica estão os cálculos quânticos, uma vez que as condições experimentais utilizadas se assemelham às condições de vázio implementadas nos cálculos teóricos. Estes cálculos serão realizados para descrever as SEP das moléculas estudadas, bem como para auxiliar a interpretação dos resultados experimentais.

As propriedades luminescentes serão estudadas para os compostos metoxilados, evidenciando-se a possível dependência com a posição relativa dos átomos de azoto no anel. Utilizar-se-ão as técnicas de absorção no UV-Vis, de emissão de fluorescência e fosforescência, e de contagem de monofotão correlacionada temporalmente, para atingir o fim proposto.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Capítulo 2 - Materiais e Métodos

2.1 - Materiais

Os compostos isoméricos ($C_8H_8N_2O$) 5-metoxi-benzimidazol (5M-BzIm), 5-metoxi-4-azaindol (5M-4AzI), e 5-metoxi-6-azaindol (5M-6AzI), com purezas de 97, 95 e 96 %, respetivamente, e o metanol monodeuterado (CH_3-O^2H), com uma pureza de 99,5 %, foram adquiridos à Sigma-Aldrich. O benzimidazol ($C_7H_6N_2$) com uma pureza de 99 % foi adquirido à Alfa-Aesar. O benzimidazol foi marcado isotopicamente, com vista no estudo da fotoquímica dos seus isotopólogos deuterados, tendo-se seguido o seguinte protocolo: adicionou-se a um balão de fundo redondo 1 grama de benzimidazol adquirido comercialmente e 7,5 ml de metanol monodeuterado, numa porção molar de 1:22. A mistura foi colocada num banho de parafina a ~ 80 °C. A este balão foi conectado um condensador, e na outra extremidade do condensador conectou-se um segundo balão mergulhado num banho de azoto líquido, como representado na figura 2.1. Após a total evaporação do metanol, retirou-se aproximadamente 50 % do conteúdo do primeiro balão e repetiu-se o processo com o restante conteúdo. No fim, obtiveram-se duas amostras distintas, amostra D1 e D2, com diferentes exposições ao metanol monodeuterado.



Figura 2.1 - Configuração utilizada para a substituição isotópica do benzimidazol. A - Banho termostático (80 °C). B – Balão de fundo redondo com benzimidazol e metanol monodeuterado incorporados. C – Balão de fundo redondo submerso num banho de azoto líquido ($T= 77$ K), onde o metanol foi posteriormente retido.

2.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Isolamento em Matriz

Os estudos de isolamento em matriz foram realizados em dois sistemas criogénicos distintos (criostato 1 ou 2). O modo de funcionamento e as principais componentes de cada um dos sistemas é muito semelhante, com apenas diferenças pontuais. Nesta dissertação apresentar-se-á o modo de funcionamento do criostato 1. As diferenças em relação ao criostato 2 serão discutidas caso se considerem relevantes.

2.2.1 - Preparação da Amostra

As amostras para o estudo por isolamento em matriz foram preparadas pela deposição simultânea e independente do gás inerte (Ar ou Xe) e do composto a estudar numa janela criogénica de CsI. O arrefecimento da janela é gerado por um compressor de hélio em ciclo fechado (APD Cryogenics), com um expansor DE-202. A temperatura da janela de CsI foi medida por um sensor de diodo de silício, e regulada por um controlador digital de temperatura (Scientific Instruments, modelo 9650-1). O gás inerte foi depositado através de uma linha de volume definido e cheia com o gás pretendido. O fluxo de deposição foi controlado por uma válvula micrométrica e monitorizado pela alteração de pressão nessa mesma linha, através de um medidor de pressão. O composto a estudar foi depositado após sublimação num forno (figura 2.2), conectado ao criostato.

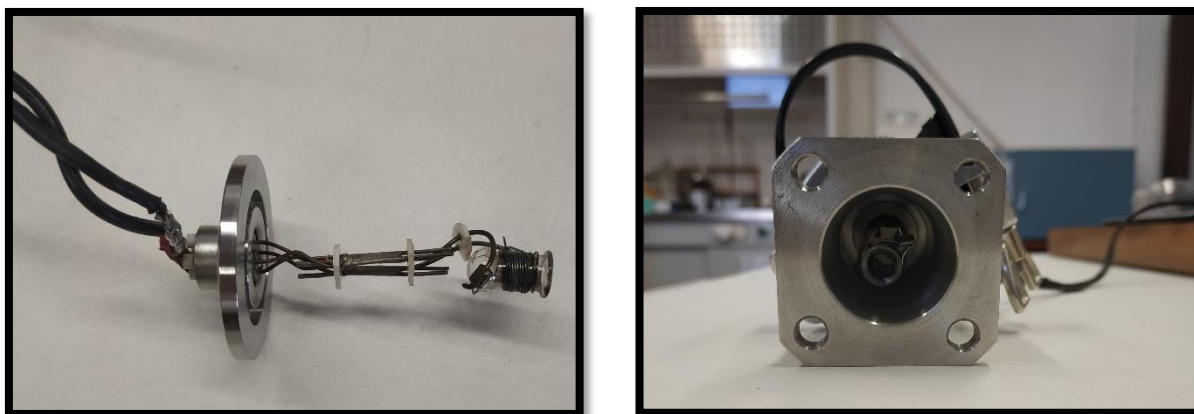


Figura 2.2 - Forno utilizado para a sublimação das amostras a estudar pela técnica de isolamento em matriz. A configuração da direita é utilizada para conectar o forno à entrada do criostato.

Este forno é constituído por um pequeno copo de fundo redondo rodeado por uma resistência elétrica, sendo o fluxo de composto sublimado controlado pela intensidade de corrente que percorre a resistência elétrica, através de um DC Power Supply (Vitecom

75HY-5003). Durante a preparação e realização das experiências, o criostato foi mantido sob vácuo recorrendo-se a um sistema de bombas de vácuo, cuja componente principal é uma bomba turbo molecular Alcatel PTR5001.

Os espectros de infravermelho foram recolhidos utilizando um espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet 6700, continuamente purgado por um ar seco e filtrado. Na região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) recolheram-se os espectros com uma resolução de 0.5 cm^{-1} , utilizando-se um divisor de feixe (Ge/KBr) e um detetor DTGS (sulfato de triglicina deuterada) ou MCT-B (mercúrio cádmio telureto - B). Enquanto que na região do infravermelho próximo ($7500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) registaram-se os espectros com uma resolução de 1 cm^{-1} , utilizando-se um divisor de feixe de CaF_2 e um detetor MCT-B ou InGaAs (arseneto de índio gálio). Nos casos que se consideraram relevantes, o feixe incidente do espectrofotómetro foi restringido por um filtro de passagem longa 1600 cm^{-1} (*Long Pass Spectrogon* filtro LP-6300 nm).

2.2.2 - Sistemas de Irradiação

Os espectros de infravermelho foram adquiridos alinhando o criostato com o feixe do espectrofotómetro, como representado na figura 2.3 (esquerda). No momento da irradiação subiu-se o criostato e alinhou-se com o feixe da fonte de irradiação (figura 2.3 – direita). No seguimento da irradiação, reposicionou-se o criostato com o espectrofotómetro e monitorizaram-se as diferenças em relação ao espectro anteriormente adquirido.



Figura 2.3 - Sistema de isolamento em matrizes utilizado para a aquisição do espectro de infravermelho (esquerda) e para a irradiação da amostra (direita). As setas a vermelho e violeta simbolizam o feixe do espectrofotómetro, utilizado para a aquisição do espectro de infravermelho, e o feixe do sistemas LASER:OPO, utilizado para a irradiação da amostra, respetivamente.

Utilizaram-se duas fontes de irradiação distintas: i) fonte de banda larga, constituída por uma lâmpada de arco Hg(Xe) Oriel - Newport - Spectra-Physics, com 250 W de potência,

em conjunto com um filtro de água e um filtro ótico de passagem longa, de forma a restringir o comprimento de onda de irradiação; ii) fonte monocromática e sintonizável, proveniente de um oscilador paramétrico ótico, com largura a meia altura de 0.2 cm^{-1} , alimentado pela terceira harmónica de um laser pulsado Nd:YAG Spectra-Physics Quanta Ray Pro-230-10 (frequência de repetição - 10 Hz; energia de pulso - 1-3 mJ; duração do pulso - 10 ns).

2.2.3 - Cinéticas

No decorrer da presente dissertação realizaram-se medições da abundância relativa de diferentes espécies numa determinada amostra em função do tempo, sendo a abundância de cada uma calculada pelo seguinte procedimento: i) Seleção das bandas mais adequadas à quantificação da espécie em questão. As bandas escolhidas devem ter uma intensidade intrínseca elevada, não ter sobreposição com outras e, se possível, deverá considerar-se o mesmo modo vibracional para as diferentes espécies a quantificar. ii) Integração das bandas escolhidas e redução de cada uma delas pela sua intensidade teoricamente prevista, ao nível B97-1/Def2-TZVP. iii) Cálculo da média aritmética da área reduzida de cada uma das bandas consideradas para a mesma espécie. iv) Normalização do valor obtido em iii) por um fator comum, de forma a que a soma das abundâncias de todas as espécies presentes na amostra perfaça 100 %.

2.3 - Métodos Computacionais

A generalidade dos cálculos computacionais foi realizada no *software* GAMESS⁷⁸, utilizando metodologias DFT ou MP2 e a base de funções Def2-TZVP. No caso dos cálculos DFT, os seguintes funcionais foram implementados: B97-1 e CAM-B3LYP. O nível B97-1/Def2-TZVP foi a escolha primordial para a previsão dos espectros de infravermelho, com base num *benchmark* reportado sobre a eficiência de métodos computacionais na previsão de frequências vibracionais.⁷²

As frequências vibracionais harmónicas das moléculas estudadas, na região [$1700\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$], foram corrigidas por um fator de escala empírico. Este fator foi obtido pelo ajuste linear das frequências vibracionais harmónicas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP em função das frequências experimentais do BzIm isolado em árgon (representado no anexo 1). A elevada semelhança estrutural entre o BzIm e os restantes compostos estudados, possibilita o uso do mesmo fator de escala para todas as moléculas estudadas. As restantes frequências harmónicas, na região [$4000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$], foram corrigidas por um fator de 0.955. Devido ao pequeno número de vibrações nesta região, optou-se por utilizar um fator de escala padrão,

regularmente utilizado na literatura, em vez de realizar o ajuste linear das frequências teóricas em função das experimentais. Logicamente, os fatores de escala foram igualmente utilizados para todos os putativos fotoprodutos considerados. Os fatores de escala utilizados têm como fundamento as limitações do método e da base de funções, os efeitos de anarmonicidade, e os efeitos da presença do material hospedeiro.

Os espectros teóricos, apresentados em algumas figuras ao longo da dissertação, foram simulados utilizando o *software* ChemCraft. Para o efeito, substituíram-se os picos de cada modo vibracional por funções Lorentzianas de altura igual às respectivas intensidades calculadas, centradas no número de onda do respetivo modo vibracional, com uma largura de banda a meia altura de 1.5 cm^{-1} . A análise NBO (do inglês, *Natural Bond Orbital*) foi efetuada no *software* NBO 6,⁷⁹ associado ao GAMESS, ao nível B97-1/Def2-TZVP.

2.4 - Técnicas Diversas de Caracterização Estrutural, Espectroscópica e Fotofísica

2.4.1 - Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis foram recolhidos num espectrofotómetro Shimadzu UV2501-PC ou num Cary 5000 Uv-Vis-NIR.

2.4.2 - Espectroscopia de Fluorescência e Fosforescência

Os espectros de emissão de fluorescência foram recolhidos num fluorímetro Horiba-Jobin-Ivon SPEX Fluorolog 3-22, utilizando-se soluções com valores de OD (do inglês, Optical Density) entre 0.1 e 0.2, no comprimento de onda de excitação.

Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F) foram calculados pelo método comparativo, utilizando soluções referência de rendimentos quânticos conhecidos, nomeadamente o α -oligotiofeno 2 ($\Phi_F = 0.013$ em acetonitrilo)⁸⁰ e o naftaleno ($\Phi_F = 0.23$ em ciclohexano)⁸¹. O rendimento quântico de fluorescência foi calculado pela relação entre as áreas do espectro de emissão da amostra e da referência, em soluções óticamente equivalentes no comprimento de onda de excitação, de acordo com a equação 2.1

$$\Phi_F^{\text{cp}} = \frac{\int I(\lambda)^{\text{cp}} d\lambda}{\int I(\lambda)^{\text{ref}} d\lambda} \times \frac{\text{OD}^{\text{ref}}}{\text{OD}^{\text{cp}}} \times \frac{n_{\text{cp}}^2}{n_{\text{ref}}^2} \times \Phi_F^{\text{ref}}, \quad (2.1)$$

onde Φ_F^{cp} , $\int I(\lambda)^{\text{cp}} d\lambda$ e OD^{cp} correspondem ao rendimento quântico de fluorescência, ao integral da banda de emissão de fluorescência e à densidade ótica da amostra,

respetivamente; o fator n_{cp}^2 corresponde ao índice de refração do solvente utilizado na solução. Os termos cp e ref designam o composto e a referência, respetivamente.

Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F) a 77 K foram calculados pela relação entre as áreas do espectro de emissão da amostra a 298 e 77 K, de acordo com a equação 2.2

$$\Phi_F^{cp}(77K) = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda (77K)}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda (298K)} \times \Phi_F^{cp}(298K) \times f_c, \quad (2.2)$$

onde f_c corresponde ao fator de encolhimento do solvente após a sua vitrificação.

Os espectros de emissão e decaimentos de fosforescência foram recolhidos no mesmo fluorímetro que os espectros de fluorescência (Fluorolog 3-22), mas em modo *time gated*, utilizando uma lâmpada de xénon pulsada (150 W). Utilizaram-se soluções congeladas a 77 K, de forma a evitar a difusão de O₂ e, conseqüentemente, a supressão da emissão de fosforescência. Estas soluções foram preparadas com valores de OD entre 0.2 e 0.3, no comprimento de onda de excitação.

Os rendimentos quânticos de fosforescência (Φ_{Ph}) foram calculados pelo método comparativo, seguindo o procedimento descrito em cima para o caso dos Φ_F , mas utilizando a equação 2.3. A referência utilizada foi a benzofenona ($\Phi_{Ph} = 0.84$ em etanol).²²

$$\Phi_{Ph}^{cp} = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \times \frac{OD_{ref}}{OD_{cp}} \times \Phi_{Ph}^{ref}, \quad (2.3)$$

os termos utilizados têm o mesmo significado da equação 2.1, mas referem-se à fosforescência.

De forma a obter a melhor exatidão possível no cálculo dos rendimentos quânticos de luminescência é crucial que: os espectros de absorção e emissão da amostra e do padrão sejam semelhantes; o rendimento quântico da referência seja independente do comprimento de onda de excitação; e que as soluções sejam diluídas o suficiente para evitar o efeito de filtro interno. Todos os espectros de emissão de fluorescência e fosforescência foram corrigidos para a resposta instrumental.

2.4.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ¹H- e ¹³C-RMN foram recolhidos num espectrofotómetro Bruker-Avance III (400 MHz), operando a uma frequência de 400.13 e 100.61 MHz, respetivamente. Os espectros de ²H-RMN foram obtidos num espectrofotómetro Bruker-Avance III HD (500 MHz), operando a 76.77 MHz. Para a aquisição dos espectros de ¹H e ¹³C-RMN utilizou-se o sinal do solvente (dimetilsulfóxido deuterado - DMSO-d₆) como referência interna e para o *lock* do campo magnético. No caso dos espectros de ²H-RMN, utilizou-se o sinal do solvente (dimetilsulfóxido - DMSO) como referência interna e o hexafluorbenzeno (C₆F₆) para o *lock*. Todos os espectros foram recolhidos à temperatura de 25 ° C.

2.4.5 - Contagem de Monofotão Correlacionada Temporalmente

Os decaimentos por emissão de fluorescência podem ser determinados utilizando a técnica TCSPC, (do inglês, *Time Correlated Single Photon Counting*).^{82,83} A técnica baseia-se no facto de o decaimento de um fluoróforo não ocorrer a um tempo específico, mas sim seguir uma distribuição estatística, isto é: a diferença temporal entre a excitação do fluoróforo e a sua emissão espontânea não é exatamente a mesma para cada processo individual, mas o registo de múltiplos decaimentos num histograma do tipo número de fotões emitidos em função da diferença temporal permite gerar um perfil típico de um decaimento.

Para criar este histograma utiliza-se um sistema de iniciação e paragem descrito da seguinte forma: uma fonte de excitação pulsada é dividida em dois feixes. Um deles incide na amostra ou referência (utilizada para corrigir a resposta instrumental), promovendo as moléculas para um estado excitado. O segundo feixe é detetado num fotomultiplicador que ativa um conversor tempo-amplitude (TAC). Este TAC aciona (iniciação) um condensador que irá armazenar uma carga elétrica que varia linearmente com o tempo, até receber um segundo sinal que aciona o termino da contagem (paragem). O sinal de paragem é acionado após a deteção, num segundo fotomultiplicador, de um fotão emitido pela amostra. A magnitude da voltagem armazenada no condensador entre a iniciação e a paragem é convertida em tempo pelo TAC, e corresponde à diferença temporal entre a excitação e a emissão da amostra para um processo individual. Essa diferença temporal é armazenada num analisador de multicanais (MCA), e o processo é repetido alguns milhares de vezes. O MCA divide a escala de voltagem/tempo em 1024 canais individuais, sendo que em cada canal é contado o número de fotões detetados com esse determinado intervalo temporal. Desta forma, o histograma desejado é construído, podendo ser mais tarde ajustada uma determinada função (p. ex. exponencial, bi-exponencial) aos pontos experimentais.

Os decaimentos por emissão de fluorescência foram obtidos utilizando um sistema de contagem de monofotão correlacionada temporalmente montado no laboratório de fotoquímica do departamento de química, como anteriormente descrito.⁸⁴ Utilizou-se o comprimento de onda de excitação de 274 nm, cuvettes de quartz de 0,5 cm de percurso ótico, para diminuir a dispersão da luz, e soluções com OD de 0.1.

2.4.6 - Difração de Raios X de Cristal Único

O 5M-BzIm obtido comercialmente está disponível num pó acastanhado. A resolução da sua estrutura cristalina, por difração de raios X de cristal único, requer a preparação de um cristal único de dimensões suficientemente grandes para esta determinação. Para o efeito,

sublimou-se a amostra obtida comercialmente de forma a concretizar este objetivo. Para além disso, a sublimação da amostra comercial permitiu uma purificação adicional da mesma, nomeadamente de possíveis impurezas não voláteis.

Para o propósito da sublimação, adicionaram-se 30 mg de 5M-BzIm a um sublimador mergulhado num banho de parafina entre 100-110 °C e manteve-se o sublimador neste banho e sobre vácuo durante cerca de 20 horas. A lenta e progressiva sublimação da amostra permitiu que o composto solidificasse no dedo frio do sublimador.

A estrutura cristalina dos cristais obtidos foi resolvida no departamento de física da universidade de Coimbra, utilizando um difractómetro Bruker-Nonius Kappa Apex II CCD com radiação de grafite monocromada ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Capítulo 3

Caracterização das Propriedades Luminescentes

Capítulo 3 - Caracterização das Propriedades Luminescentes

O estudo dos isomerismos tautoméricos e conformacionais dos compostos apresentados no esquema 1.1, proposto nesta dissertação, requer o conhecimento dos espectros de absorção no UV-Vis das moléculas em estudo. No caso do BzIm este espectro é bem conhecido e foi anteriormente reportado na literatura. No caso dos compostos metoxilados isso não acontece. Para além disso, as propriedades luminescentes destes compostos não foram estudadas em detalhe, inclusive para os anéis não substituídos - benzimidazol, 4-azaindol e 6-azaindol. Por isso, considerou-se relevante explorar este assunto, de forma a agrupar a informação sobre as propriedades luminescentes dos três compostos metoxilados, e avaliar como é que estas são influenciadas pela posição dos átomos de azoto no anel.

O estudo foi conduzido inicialmente à temperatura ambiente num solvente aprótico (acetonitrilo, ACN) e, mais tarde, de forma a incluir os estudos à temperatura de 77 K, em etanol (EtOH). Os espectros de absorção à temperatura ambiente em ambos os solventes relevaram-se semelhantes, estando disponíveis na figura 3.1 (—, preto) para as soluções em etanol. No caso do 5M-BzIm e do 5M-6AzI, observaram-se duas bandas na região [350-230 nm], cujos máximos estão separados por 41 e 45 nm, respetivamente. Estas bandas devem estar associadas aos estados excitados $\pi\pi^*$ 1L_a e 1L_b , característicos das moléculas análogas ao indol. No caso do 5M-4AzI, o espectro de absorção na mesma região inclui uma única banda, esta banda surge mais alargada que as restantes e poderá incluir a sobreposição de transições do estado fundamental para os estados 1L_a e 1L_b .

Os espectros de emissão à temperatura ambiente em etanol estão disponíveis na figura 3.1 (—, verde), tendo-se registado para todos os compostos uma banda de emissão de fluorescência alargada, espelhada da banda menos energética do respetivo espectro de absorção, e com um desvio de Stokes entre 30 e 40 nm. No caso do 5M-4AzI verificou-se, também, um maior alargamento da banda de emissão de fluorescência. Os espectros de excitação de fluorescência de cada composto em etanol, representados na figura 3.1 (—, azul), foram recolhidos no máximo e na cauda da banda de emissão de fluorescência, tendo-se registado uma excelente reprodução dos respetivos espectros de absorção. Esta é uma indicação que as amostras estudadas estão espectroscopicamente puras, na gama espectral considerada.

Recolheu-se também o espectro de emissão em etanol a 77 K, apresentado na figura 3.1 (—, vermelho), tendo-se observado, em qualquer um dos casos, a presença de duas bandas:

uma delas com um baixo desvio de Stokes (*ca.* 40 nm), semelhante à banda de emissão observada à temperatura de 298 K, mas mais estreita e com uma melhor resolução; e uma segunda banda, desviada para maiores comprimentos de onda, menos intensa e mais larga, atribuída ao processo de fosforescência. O processo de fosforescência é altamente suprimido à temperatura ambiente, pelo oxigênio molecular presente nas soluções, mas, também, pela maior eficiência dos processos de conversão interna a esta temperatura, que competem diretamente com o processo de fosforescência. Logo, é natural que esta banda só seja observada nas condições de baixa temperatura. Uma vez que os processos de emissão de fluorescência e fosforescência ocorrem em gamas temporais muito distintas, um na casa dos ps-ns e outro na casa dos ms-s, foi possível, utilizando uma fonte de excitação pulsada, realizar um desfasamento temporal entre a excitação e a recolha do espectro de emissão, de forma a recolher somente a banda de emissão por fosforescência e atribuí-la com maior segurança a este processo. No entanto, a recolha simultânea das bandas de emissão de fluorescência e fosforescência permite estabelecer uma relação de intensidade entre estas, como representado na figura 3.1.

Conhecidos os espectros de absorção e emissão de cada composto, e os respetivos processos de luminescência envolvidos, avançou-se para a caracterização dos rendimentos quânticos e tempos de vida de cada processo. Os rendimentos quânticos de fluorescência foram obtidos à temperatura ambiente e a 77 K, e os rendimentos quânticos de fosforescência somente à temperatura de 77 K, pelo método comparativo como descrito no capítulo 2.4.2. Os tempos de vida de fosforescência foram recolhidos através do ajuste de uma equação monoexponencial ao decaimento da intensidade de fosforescência com o tempo, utilizando o mesmo fluorímetro que para a recolha dos espectros de emissão. No caso dos tempos de vida de fluorescência, este método não pôde ser utilizado, uma vez que a fonte de excitação pulsada disponível no fluorímetro possui uma resposta instrumental com largura a meia altura de 30 microsegundos (demasiado elevada para estudos de fluorescência resolvida no tempo), recorrendo-se, por isso, à técnica TCSPC, como descrito no capítulo 2.4.5. Os resultados obtidos nas experiências com a técnica TCSPC estão representados na figura 3.2, tendo-se observado, para todos os compostos, que o ajuste monoexponencial aos dados experimentais é adequado, independentemente do comprimento de onda de emissão considerado, isto é, tanto para comprimentos de onda no máximo como na cauda da banda de emissão de fluorescência.

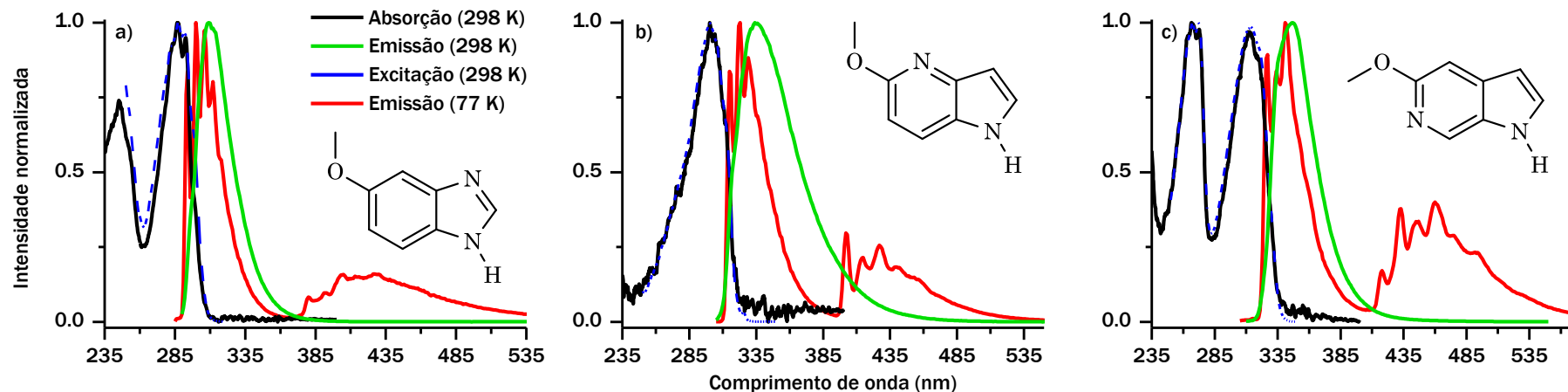


Figura 3.1 - Espectros normalizados de absorção (—, preto), emissão (—, azul) e excitação (—, verde) colecionados à temperatura ambiente, e de emissão a 77 K (—, vermelho), na região do UV-Vis em soluções de etanol para as moléculas de 5M-BzIm -a), 5M-4AzI -b), e 5M-6AzI -c).

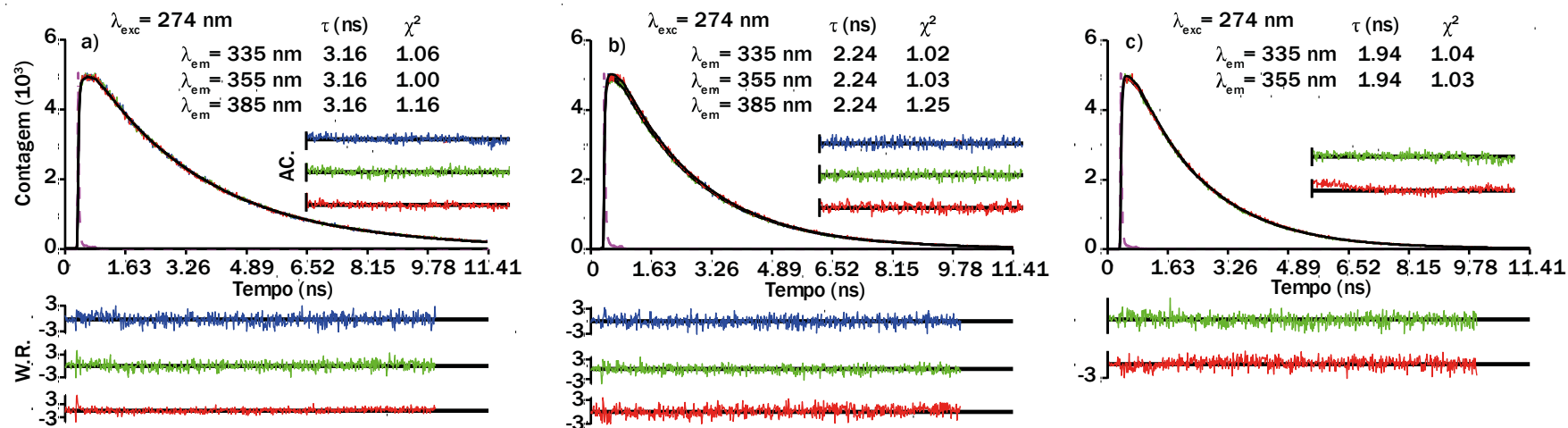


Figura 3.2 - Decaimentos por emissão de fluorescência obtidos em acetonitrilo ($T=298$ K) para as moléculas de 5M-BzIm -a), 5M-4AzI -b), e 5M-6AzI -c). A distribuição dos resíduos ponderados (W.R.), funções de autocorrelação (AC.) e chi-quadrado (χ^2) avaliam a qualidade do ajuste monoexponencial.

As propriedades espectroscópicas e fotofísicas obtidas para cada um dos compostos estão reportadas na tabela 3.1

Tabela 3.1 - Propriedades espectroscópicas e fotofísicas obtidas para as moléculas de 5M-BzIm, 5M-4AzI e 5M-6AzI. Os dados apresentados referem-se à temperatura ambiente, exceto quando a temperatura é explicitada (77 K).

		$\lambda_{\max}^{\text{Abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{F}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{Ph}(77)}$ (nm)	$\tau^{\text{Ph}(77)}$ (ms)	τ^{F} (ns)	Φ^{F}	$\Phi^{\text{F}(77)}$	$\Phi^{\text{Ph}(77)}$
5M-BzIm	EtOH	287	309	404	2031	-	-	0.48	0.22
	ACN	286	311	-	-	3.2	0.34	-	-
5M-4AzI	EtOH	300	334	429	3052	-	-	0.53	0.24
	ACN	298	328	-	-	2.24	0.25	-	-
5M-6AzI	EtOH	312	347	462	2135	-	-	0.28	0.18
	ACN	311	342	-	-	1.97	0.17	-	-

À medida que a diferença de energia entre os estados S_1 e S_0 aumenta, $\Delta E_{S_1-S_0}$ (5M-BzIm) > $\Delta E_{S_1-S_0}$ (5M-4AzI) > $\Delta E_{S_1-S_0}$ (5M-6AzI), também o tempo de vida e rendimento quântico de emissão de fluorescência aumenta. Esta é uma indicação que à medida que o estado fundamental e o primeiro estado excitado se aproximam em termos energéticos, o processo de emissão de fluorescência não é tão eficiente, podendo outros processos ser beneficiados nestas condições (*e.g.* conversão interna). No caso do processo de fosforescência, este padrão não se verificou. Tanto os tempos de vida, como os rendimentos quânticos de fosforescência, não se relacionam com a maior ou menor proximidade energética entre os estados T_1 e S_0 .

Capítulo 4
Isomerismo Tautomérico do
Benzimidazol

Capítulo 4 - Isomerismo Tautomérico do Benzimidazol

4.1 - Fotoquímica do Benzimidazol Isolado em Árgon

4.1.1 - Caracterização Estrutural e Vibracional do Benzimidazol

A molécula de benzimidazol (BzIm) pode existir, em teoria, em diversos tautómeros prototrópicos. Cada um deles é caracterizado por ser um mínimo na SEP aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP. As suas energias relativas estão representadas na tabela 4.1. Alguns deles, por questões de simetria, são idênticos, tendo sido agrupados aos pares (*e.g.* 1*H*-BzIm e 3*H*-BzIm).

Tabela 4.1 - Estruturas e energias eletrônicas relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os tautómeros prototrópicos do BzIm encontrados como mínimos na SEP.

		1 <i>H</i> -BzIm 3 <i>H</i> -BzIm	2 <i>H</i> -BzIm	4 <i>H</i> -BzIm 7 <i>H</i> -BzIm	5 <i>H</i> -BzIm 6 <i>H</i> -BzIm	8 <i>H</i> -BzIm 9 <i>H</i> -BzIm
ΔE	B97-1	0	134.5	137.5	144.5	184.7
	MP2	0	147.1	156.1	161.9	200.6

Entre os vários tautómeros possíveis, o 1*H*-BzIm é o único totalmente planar e aromático, condição que lhe garante uma estabilidade acrescida em relação aos restantes tautómeros. Devido à estabilidade relativa superior a $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, este tautómero foi o único detetado experimentalmente até à data. Os restantes tautómeros, apesar de não serem planares, apresentam igualmente um plano de reflexão (σ_h) e simetria C_s , à exceção do tautómero 8*H*-BzIm que apresenta simetria C_1 .

Preparou-se uma matriz criogénica ($T= 16 \text{ K}$) de BzIm isolado em árgon e recolheu-se o espectro de infravermelho médio da amostra preparada, representado na figura 4.1-a. Em conjunto com a apresentação do espectro experimental, e em jeito de comparação, encontram-se os espectros harmónico (Fig. 4.1-b) e anarmónico (Fig. 4.1-c) do tautómero mais estável (1*H*-BzIm) calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. Comparando numa primeira instância o espectro teórico harmónico com o espectro experimental, destaca-se a excelente concordância entre as frequências vibracionais, e a não tão boa concordância entre as intensidades

relativas, que pode ser justificada por um maior ou menor alargamento/desdobramento entre as diversas bandas experimentais.

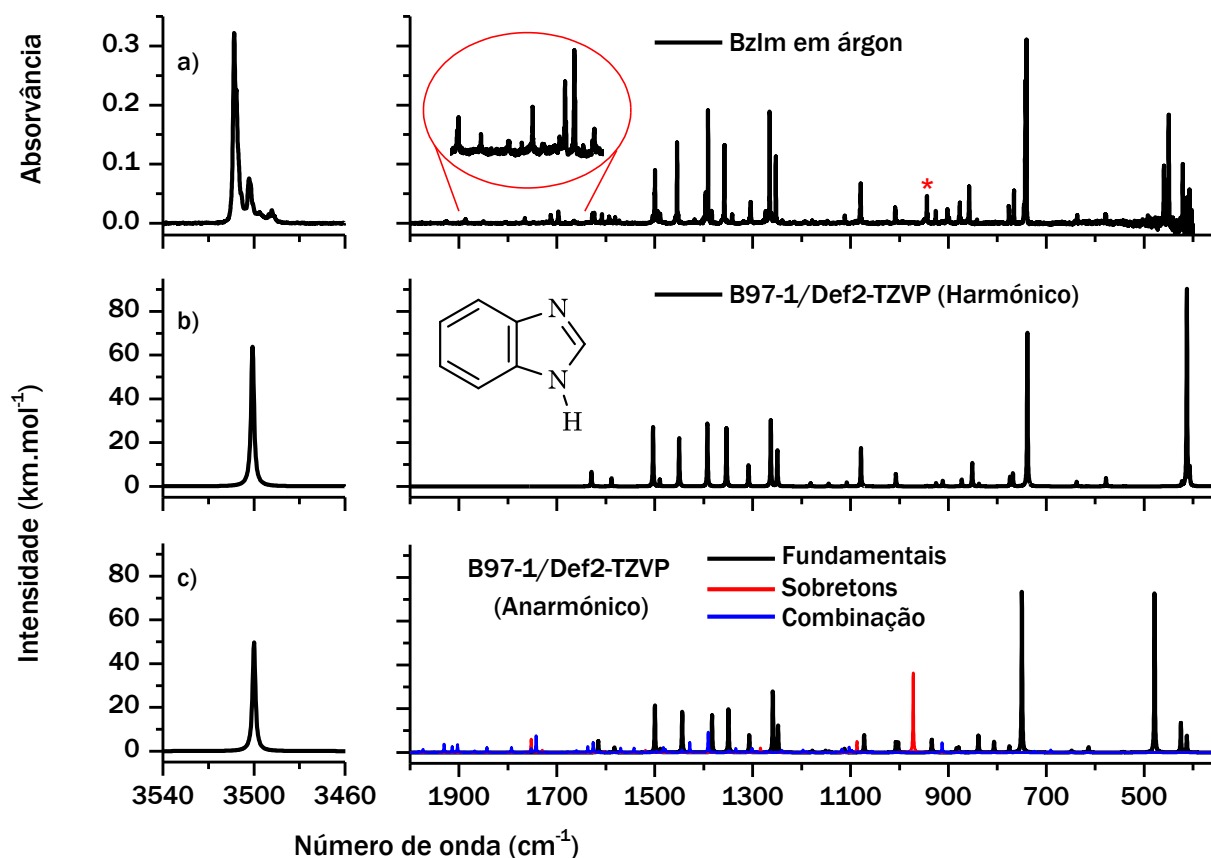


Figura 4.1 - a) Espectro de infravermelho do BzIm monomérico isolado em árgon a 16 K, com expansão da região das bandas de combinação e sobretons (1900-1650 cm^{-1}). A banda assinalada com um asterisco é atribuída ao modo $[2\gamma(\text{NH})]$. b) Espectro harmónico do $1H\text{-BzIm}$, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente. c) Espectro anarmónico do $1H\text{-BzIm}$, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com representação das bandas devido a modos fundamentais (—, preto), sobretons (—, vermelho) e modos de combinação (—, azul).

Apesar da aproximação harmónica prever, de um modo geral, com elevada exatidão o espectro experimental, evidenciando a presença de somente o tautómero $1H\text{-BzIm}$ na matriz, a aproximação anarmónica descreve com maior clareza algumas regiões espectrais onde a correspondência entre o espectro experimental e harmónico não é tão evidente, nomeadamente: a região espectral entre 1900 e 1650 cm^{-1} (ver inserção da figura 4.1a), onde se observa um conjunto de bandas com baixa intensidade devido a modos de combinação ou sobretons, uma vez que nesta região espectral não é expectável qualquer banda devido a modos de vibração fundamentais; a correspondência entre a banda observada a 944 cm^{-1} (banda marcada com asterisco na fig. 4.1-a), e a banda teoricamente prevista pela aproximação anarmónica ($\nu = 972 \text{ cm}^{-1}$; $A^{\text{th}} = 36 \text{ km.mol}^{-1}$), atribuída ao modo $[2\gamma(\text{NH})]$; a correta descrição das bandas na região $[500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}]$, nomeadamente a banda $\gamma(\text{NH}) = 459 \text{ cm}^{-1}$, que apresenta uma elevada anarmonicidade.

A atribuição detalhada do espectro vibracional do BzIm está reportada na tabela 4.2, em conjunto com os trabalhos de Klots *et al*⁸⁵ e Schoone *et al*¹⁶, tendo-se registado uma excelente conformidade entre os trabalhos reportados e o nosso, aqui apresentado.

Tabela 4.2 - Atribuição do espectro de infravermelho do BzIm isolado em árgon a 16 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP. Os trabalhos de Klots *et al* e Schoone *et al* estão apresentados em jeito de comparação.

Árgon		Teórico ^{b)}		Atribuição	Klots <i>et al</i> ⁸⁵ ^{d)}		Schoone <i>et al</i> ¹⁶	
ν	I ^{a)}	ν	A^{th}	Aproximada ^{c)}	ν	I	ν	I
3509	s	3501	64	$\nu(\text{NH})$	3509	vs	3508	172
3093	w	3083	8	$\nu(\text{C}_{(2)}\text{H})$			3093	3
3076/3074	w	3052	8	$\nu(\text{CH})$			3076	13
3065	w	3044	15	$\nu(\text{CH})$	3076	w	3064	1
3052	w	3032	9	$\nu(\text{CH})$	3065	vw	3052	9
-	-	3023	0	$\nu(\text{CH})$	3052	w	3033	1
1627	w	1629	7	$\nu(\text{CC})$			1627	10
1581	w	1588	4	$\nu(\text{CC})$			1594/1580	3
1499	m	1504	27	$\nu(\text{C}_{(2)}\text{N}_{(3)})$	1500	ms	1504/1500	35
1489	w	1490	3	$\nu(\text{CC})$	1489	w	1494/1489	3
1454	s	1450	22	$\nu(\text{CC})$	1455	ms	1454/1448	35
1396/1391	s	1392	29	$\nu(\text{N}_{(1)}\text{C}_{(2)}) + \delta(\text{NH})$	1391	s	1396/1392	39
1358	s	1354	27	$\nu(\text{CC})$	1358	s	1357/1342	30
1304	m	1308	10	$\nu(\text{CN})$	1304	ms	1304	12
1265	s	1263	30	$\nu(\text{CN})$	1266	s	1274/1265	34
1253	s	1250	16	$\delta(\text{CH})$	1253	m	1256/1253	22
1178	w	1181	1	$\delta(\text{CH})$	1178	vw	1178	<1
1148	w	1145	1	$\delta(\text{CH})$			1161/1148	2
1112	w	1108	2	$\delta(\text{CH})$	1111		1112	3
1079	m	1079	18	$\delta(\text{NH}) + \delta(\text{C}_{(2)}\text{H})$	1080	m	1080	23
1009	m	1007	6	$\delta(\text{CH})$			1009	9
944	m	972	36	$2[\gamma(\text{NH})]$	902	mw		
-	-	944	0	$\gamma(\text{CH})$				
926	w	925	1	$\delta(\text{NCN})$	944	m	949/944	44
902	w	912	3	$\gamma(\text{CH})$	926	mw	926	7
877	m	873	3	$\delta(\text{bi})$	877	m	902/889	25
857	m	851	11	$\gamma(\text{CH})$	858	m	877	29
842	w	837	1	$\gamma(\text{CH})$			858	18
777	w	774	4	$\delta(\text{bz})$	776	mw	776	19
766	m	768	6	$\gamma(\text{bi})$	766	mw	766	22
741	s	739	71	$\gamma(\text{CH})$	741	vs	742	194
637	w	638	2	$\gamma(\text{im})$			637	6
-	-	614	0	$\delta(\text{bi})$			620	1
578	w	578	4	$\gamma(\text{bi})$	576		578	11
-	-	540	0	$\delta(\text{bz})$			542	2
459	m	478	73	$\gamma(\text{bz})$	450	s	459/449	228
449	s	425	13	$\gamma(\text{NH})$	421	m	420	54
421	m	412	8	$\delta(\text{bi})$			411	23

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) - As frequências (cm^{-1}) teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente, e as intensidades teóricas estão expressas em km.mol^{-1} . c) - Os termos bi, bz e im referem-se às frações de benzimidazol, benzeno e imidazol, respetivamente. d) os termos ms, mw significam medio forte e medio fraco, respetivamente.

4.1.2 - Caracterização dos Fotoprodutos do Benzimidazol

Conhecido o espectro vibracional da amostra criogénica, e com vista no estudo da sua fotoquímica, procurou-se conhecer o espectro eletrónico da mesma. Os compostos análogos ao indol, como é o caso do BzIm, são caracterizados por apresentarem dois estados excitados $\pi\pi^*$, geralmente muito próximos em energia, conhecidos por $1L_b$ e $1L_a$. No caso particular do BzIm, o espectro eletrónico em fase gasosa está descrito na literatura. Schmitt *et al* reportaram a origem da transição eletrónica do primeiro estado excitado $\pi\pi^*$ a 36021.38 cm^{-1} (278 nm).⁹

Uma vez estudado o espectro eletrónico da amostra de BzIm, avançou-se para a irradiação da mesma utilizando o sistema LASER:OPO como fonte de irradiação monocromática. A fotoreatividade foi monitorizada pela aquisição de espectros de infravermelho após cada irradiação. Numa primeira fase procurou-se identificar em que comprimento de onda a amostra reage. Para isso, efetuou-se uma série de irradiações (λ_{irr}), com comprimentos de onda sucessivamente mais curtos, começando em $\lambda_{\text{irr}} = 290 \text{ nm}$ e observou-se, pelo decréscimo da intensidade das bandas de infravermelho características do $1H$ -BzIm e surgimento de novas bandas no espectro de infravermelho, que a amostra reage quando irradiada a $\lambda_{\text{irr}} < 277 \text{ nm}$, tal como previsto por Schmitt *et al*. De seguida, avaliou-se a fotoreatividade do BzIm num conjunto de comprimentos de onda mais curtos. Tendo-se registado que, apesar de qualitativamente as diferenças no espectro após a irradiação da amostra serem independentes do comprimento de onda escolhido, isto é, qualquer irradiação com $250 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 277 \text{ nm}$ resultar na produção dos mesmos fotoprodutos, quantitativamente não o eram. Consoante o comprimento de onda de irradiação utilizado, a intensidade relativa de múltiplas bandas dos fotoprodutos era distinta. Na figura 4.2 está representado um fragmento do espectro de infravermelho que demonstra o efeito da irradiação em duas experiências distintas. A preto e vermelho estão representados os espectros antes e depois da irradiação, respetivamente. No caso da primeira experiência (fig 4.2-a), registou-se que aquando da irradiação com $\lambda_{\text{irr}} = 270 \text{ nm}$ emergiam duas bandas, uma a 1560 cm^{-1} e outra a 1548 cm^{-1} , sendo a banda a 1548 cm^{-1} a que apresentava uma maior intensidade relativa. Já na segunda experiência (fig 4.2-b), as mesmas duas bandas foram observadas, mas neste caso a banda a 1560 cm^{-1} é que apresentava uma intensidade relativa superior. Paralelamente a estas duas bandas, muitas outras em todo o espectro de infravermelho médio apresentaram o mesmo padrão de intensidades relativas. Sendo esta uma evidência clara que a irradiação do $1H$ -BzIm resulta na formação de mais do que um fotoproduto, caso contrário as bandas manteriam intensidades relativas iguais entre as duas experiências.

É importante realçar que, passado um determinado tempo de irradiação (na escala das dezenas de segundos) num determinado λ_{irr} , a formação dos fotoprodutos atingiu um platô. Esta característica é típica do estabelecimento de um fotoequilíbrio, e indica que a 277 nm os

fotoprodutos também absorvem. No entanto, este fotoequilíbrio pode ser manipulado pela alteração do comprimento de onda de irradiação, atingindo-se mais tarde um novo fotoequilíbrio (ver anexo 2).

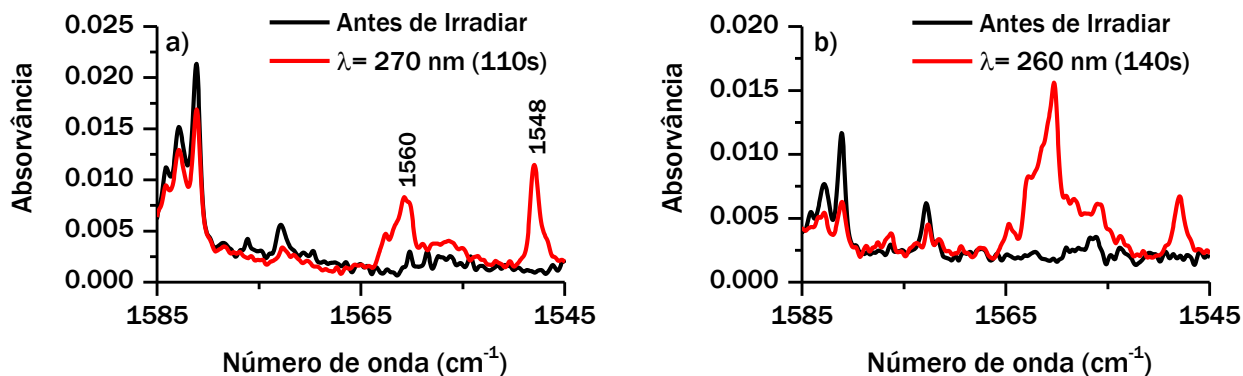


Figura 4.2 - Fragmento do espectro de infravermelho do BzIm isolado em árgon antes (—, preto) e após (—, vermelho) 110 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda = 270$ nm) (a); ou antes (—, preto) e após (—, vermelho) 140 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda = 260$ nm) (b).

Os espectros dos fotoprodutos podem ser obtidos, no formato de um espectro diferença, pela subtração entre o espectro de infravermelho após e antes da irradiação. No entanto, e sabendo que a fotoquímica do BzIm resulta na formação de múltiplas espécies, é uma boa prática, de forma a realizar uma atribuição inequívoca, separar a assinatura espectral de cada um dos fotoprodutos. Com este fim em vista, procurou-se identificar um λ_{irr} que permitisse induzir seletivamente uma reação num dos fotoprodutos. Sabendo que o BzIm não reage para $\lambda_{\text{irr}} > 277$ nm, começou por se explorar essa região espectral. Na sequência das primeiras irradiações a $250 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 277$ nm, onde os fotoprodutos foram inicialmente gerados (ver figura 4.2), observou-se que ao irradiar a amostra com um $\lambda_{\text{irr}} = [300-380 \text{ nm}]$ a intensidade da banda a 1560 cm^{-1} diminuía, enquanto que a intensidade da banda a 1548 cm^{-1} aumentava. Novamente, acompanhando o comportamento destas duas bandas, muitas outras ao longo do espectro de infravermelho apresentaram o mesmo padrão, ou seja, os fotoprodutos anteriormente produzidos interconvertiam-se. A extensão máxima desta interconversão foi observada para $\lambda_{\text{irr}} = 330 \text{ nm}$.

O espectro diferença antes e após a irradiação a 330 nm permitiu caracterizar os espectros individuais de cada fotoproduto. Este espectro diferença está representado na figura 4.3, e ilustra a reatividade observada para esta irradiação em termos espectroscópicos. A assinatura espectral do $1H$ -BzIm surge neste espectro com bandas de intensidade positiva, demonstrando a pequena produção deste tautómero. A comparação do espectro diferença com os espectros teóricos de vários putativos fotoprodutos, permitiu identificar os fotoprodutos do BzIm como sendo os tautómeros $5H$ -BzIm e $7H$ -BzIm.

Nesta altura das experiências era conhecido que: irradiando a amostra a $\lambda_{\text{irr}} < 277$ nm o tautómero $1H\text{-BzIm}$ seria consumido e produziria $5H\text{-BzIm}$ e $7H\text{-BzIm}$, e que no seguimento dessa irradiação, irradiando a $\lambda_{\text{irr}} = [300\text{-}380]$ nm, o tautómero $7H\text{-BzIm}$ seria consumido e produziria, maioritariamente, $5H\text{-BzIm}$. No entanto, não era conhecido um λ_{irr} que permitisse um consumo seletivo do tautómero $5H\text{-BzIm}$. Numa experiência dedicada, preparou-se uma nova matriz criogénica e irradiou-se a amostra de BzIm a $\lambda_{\text{irr}} = 260$ nm, produzindo principalmente $7H\text{-BzIm}$, que absorve a 1560 cm^{-1} (ver figura 4.2-b). De seguida, irradiou-se a amostra a $\lambda_{\text{irr}} = 330$ nm, interconvertendo o tautómero $7H\text{-BzIm}$ em $5H\text{-BzIm}$ (ver figura 4.3) e, finalmente, irradiou-se a amostra a $\lambda_{\text{irr}} = 283$ nm, tendo-se registado que o tautómero $5H\text{-BzIm}$ era consumido para produzir os tautómeros $7H\text{-BzIm}$ e $1H\text{-BzIm}$, representado na figura 4.4. Neste caso, a conversão $5H\text{-BzIm}$ para $7H\text{-BzIm}$ (figura 4.4) não é tão extensa como no processo oposto (figura 4.3), possivelmente porque o tautómero $7H\text{-BzIm}$ também absorve a 283 nm, e, por isso, estabelece-se um fotoequilíbrio, condição que não é reunida nas irradiações a $[300\text{-}380\text{ nm}]$. Uma vez que a 283 nm, o $1H\text{-BzIm}$ é o único dos três tautómeros que não absorve, a sua acumulação é favorecida.

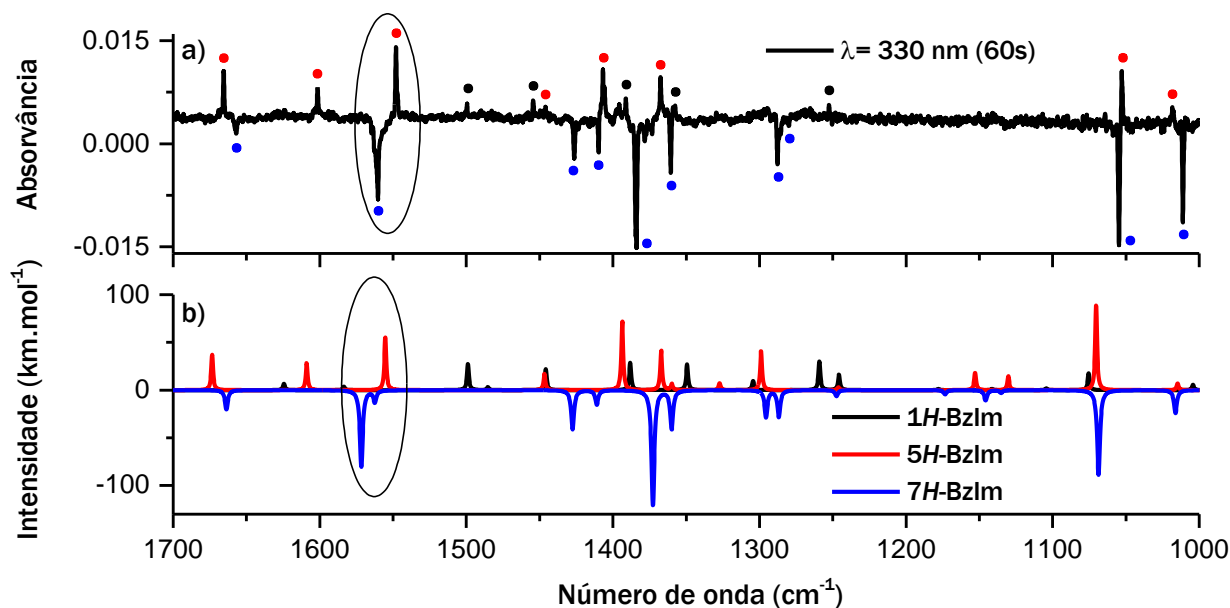


Figura 4.3 - a) Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do BzIm isolado em árgon a 16 K antes e após 60 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda = 330$ nm), na sequência das irradiações a 260 nm. b) Espectros harmónicos dos tautómeros $7H\text{-BzIm}$ (—, azul) multiplicado por -1, $5H\text{-BzIm}$ (—, vermelho) e $1H\text{-BzIm}$ (—, preto), escalados por um fator de 0.983. A região espectral circundada corresponde ao fragmento anteriormente apresentado na figura 4.2.

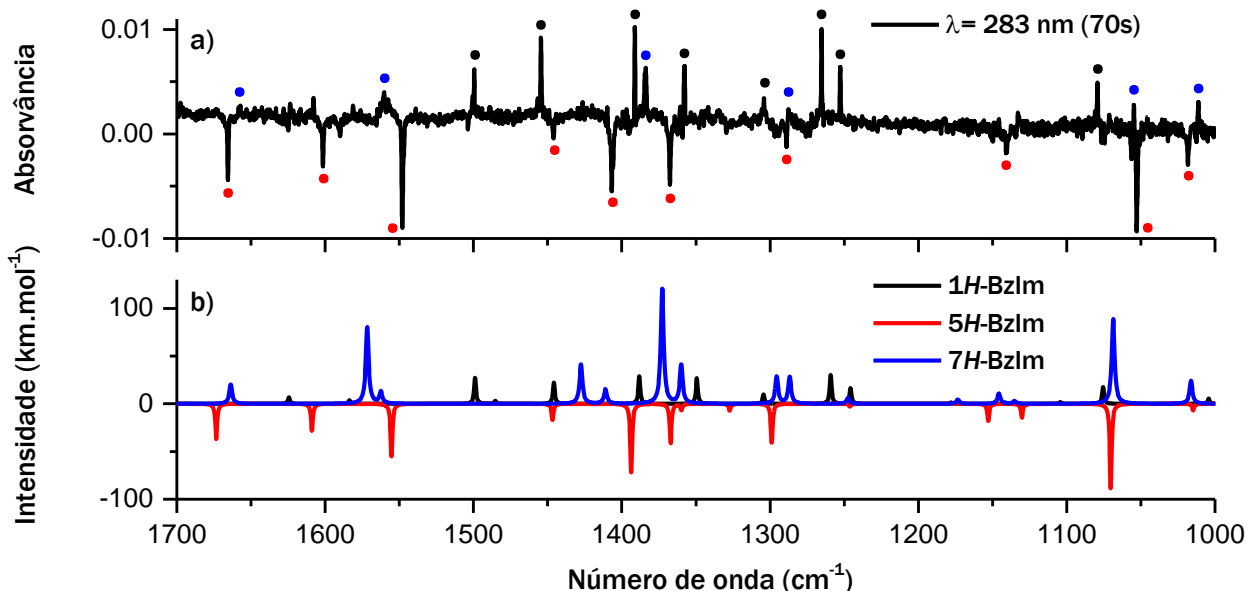


Figura 4.4 - a) Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do BzIm isolado em árgon a 16 K antes e após 70 segundos de exposição à radiação monocromática ($\lambda = 283 \text{ nm}$), na sequência das irradiações a 260 e 330 nm. b) Espectros harmônicos dos tautômeros 7H-BzIm (—, azul), 5H-BzIm (—, vermelho) multiplicado por -1, e 1H-BzIm (—, preto), escalados por um fator de 0.983.

A evidência experimental que os tautômeros 5H-BzIm e 7H-BzIm absorvem a comprimentos de onda menos energéticos do que o tautômero 1H-BzIm foi posteriormente suportada por um conjunto de cálculos TDDFT (do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory*), ao nível CAM-B3LYP/Def2-TZVP.

As estruturas dos tautômeros produzidos (5H-BzIm e 7H-BzIm) distinguem-se da do 1H-BzIm, de grosso modo, por possuírem um grupo metileno em prol de um grupo NH e por não serem totalmente aromáticas, implicando uma alteração significativa na força das ligações C-C do anel. Logo, será expectável que os modos vibracionais mais característicos dos tautômeros produzidos, ou pelo menos aqueles que permitirão uma maior distinção espectroscópica em relação ao tautômero 1H-BzIm, envolvam o grupo CH_2 , os carbonos do anel, e o grupo $\text{N}_{(1)}\text{C}_{(2)}$ do anel. De facto, os espectros experimentais dos fotoprodutos apresentam um conjunto de bandas bastante elucidativas, quer pela sua elevada intensidade quer pela ausência de quaisquer bandas atribuídas ao tautômero 1H-BzIm na vizinhança espectral. Passo de seguida a elaborar sobre estas: i) A 1367 e 1360 cm^{-1} surgem as bandas de *scissoring* do grupo CH_2 para os tautômeros 5H-BzIm e 7H-BzIm, respetivamente. Apesar de nesta região existir uma elevada proximidade com as bandas do tautômero 1H-BzIm, o cálculo harmónico prevê com elevada exatidão as frequências vibracionais deste modo característico (ver tabela 4.3) ii) Centrado a 1055 cm^{-1} surge um duplete muito intenso, constituído por uma banda de cada um dos fotoprodutos, é de salientar que o tautômero 1H-BzIm não possui qualquer banda na região [1075-1010 cm^{-1}] (ver tabela 4.2). Este duplete

é atribuído ao modo $\nu(N_{(1)}C_{(2)})$. O comprimento de ligação $N_{(1)}C_{(2)}$, previsto ao nível B97-1/Def2-TZVP, para o tautómero 1*H*-BzIm é de 1.372 Å, enquanto que para os tautómeros 5*H*-BzIm e 7*H*-BzIm é de 1.404 Å e 1.407 Å, respetivamente. Esta diferença geométrica reflete-se na frequência vibracional deste modo, que no caso do tautómero 1*H*-BzIm surge a 1079 cm^{-1} , enquanto que para os tautómeros 5*H*-BzIm e 7*H*-BzIm, devido a um enfraquecimento da ligação $N_{(1)}C_{(2)}$, surge a 1055 cm^{-1} . iii) Para as frequências mais baixas ($\nu < 800 \text{ cm}^{-1}$), e novamente numa região sem qualquer banda atribuída ao tautómero 1*H*-BzIm [740-640 cm^{-1}] (ver tabela 4.2), surge uma banda intensa a 708 cm^{-1} e uma de intensidade média a 682 cm^{-1} , atribuídas aos tautómeros 7*H*-BzIm e 5*H*-BzIm, respetivamente. A primeira envolve a deformação angular para fora do plano, em fase, dos grupos C_4H , C_5H e C_6H , prevista pelo cálculo a ($\nu = 712 \text{ cm}^{-1}$, $A^{\text{th}} = 41 \text{ km.mol}^{-1}$). O facto dos três grupos CH vibrarem, em fase, resulta numa elevada alteração do momento dipolar, e, por essa razão, esta banda surge com uma intensidade elevada. Esta banda é característica do tautómero 7*H*-BzIm uma vez que o acoplamento entre os três grupos CH só ocorre para este tautómero. No caso do tautómero 5*H*-BzIm, os três grupos CH do anel benzénico estão intercalados por um grupo metileno, impossibilitando o seu acoplamento. A banda a 682 cm^{-1} é atribuída a um modo de vibração complexo, com contribuições da deformação angular para fora do plano dos grupos C_6H e C_7H , em fase, e *rocking* do grupo metileno. Esta banda não é tão intensa como a descrita anteriormente, porque a alteração no momento dipolar é menos pronunciada, mas a sua frequência é prevista teoricamente com grande exatidão ($\nu = 682 \text{ cm}^{-1}$, $A^{\text{th}} = 24 \text{ km.mol}^{-1}$).

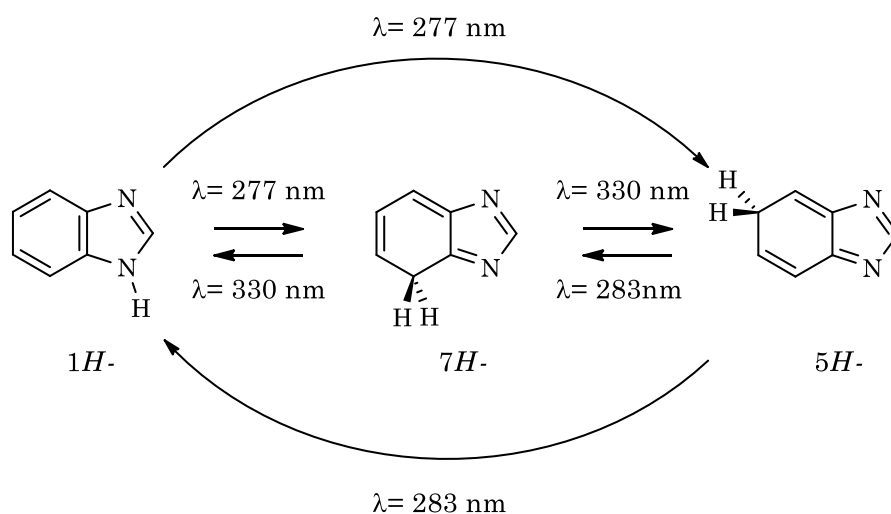
A atribuição detalhada das bandas dos tautómeros 5*H*-BzIm e 7*H*-BzIm, identificadas experimentalmente, está reportada na tabela 4.3, em comparação com as bandas previstas teoricamente pela aproximação harmónica ao nível B97-1/Def2-TZVP. A excelente concordância entre o espectro experimental e o espectro harmónico comprova, de forma inequívoca, a formação de dois novos tautómeros como os fotoprodutos do BzIm isolado em árgon.

Tabela 4.3 - Atribuição dos espectros de infravermelho dos tautômeros 7*H*-BzIm e 5*H*-BzIm, produzidos pela irradiação do benzimidazol isolado em argônio a 16 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.

Árgon		5 <i>H</i> -BzIm			Árgon		7 <i>H</i> -BzIm		
v	I ^{a)}	v	A th	Atribuição Aproximada ^{c)}	v	I ^{a)}	v	A th	Atribuição Aproximada ^{c)}
1665	m	1673	37	v(CC)	1657	w	1664	20	v(CC)
1601	m	1609	28	v(CC)					
1547	s	1555	56	v(C ₍₈₎ N ₍₁₎)	1560	s	1571	80	v(CC) + v(CN)
1446	w	1446	17	v(C ₍₂₎ N ₍₃₎) + v(CC)	1426	m	1427	41	v(C ₍₂₎ N ₍₃₎)
					1409	m	1411	15	v(CC) + δ(CH)
1406	s	1393	72	v(CC)	1384	s	1372	121	v(CC) + δ(CH)
1367	m	1367	41	δ(sc)(C ₍₅₎ H ₂)	1360	m	1359	41	δ(sc)(C ₍₇₎ H ₂)
1288	w	1299	41	δ(C ₍₂₎ H)	1287	m	1295	28	δ(C ₍₂₎ H)
					1279	w	1287	28	γ(w)(C ₍₇₎ H ₂) + δ(CH)
1140	w	1153	18	v(N ₍₃₎ C ₍₉₎)					
1052	s	1070	89	v(N ₍₁₎ C ₍₂₎)	1054	s	1068	89	v(N ₍₁₎ C ₍₂₎)
1018	w	1014	7	γ(w)(C ₍₅₎ H ₂) + δ(C ₍₄₎ H)	1011	s	1016	24	δ(CH)
935	m	952	15	γ(C ₍₂₎ H)					
923	m	933	15	δ(r)(C ₍₅₎ H ₂) + γ(C ₍₄₎ H + C ₍₇₎ H)	932	m	927	20	γ(w)(C ₍₇₎ H ₂) + δ(bz)
810	m	820	17	γ(bi)	869	w	865	8	δ(bi)
682	m	682	24	γ(C ₍₆₎ H + C ₍₇₎ H) + δ(r)(C ₍₅₎ H ₂)	708	s	712	41	γ(CH)
					669	w	677	13	γ(bi)

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) - As frequências (cm⁻¹) teóricas foram escaladas por um fator de 0.983, e as intensidades teóricas estão expressas em km.mol⁻¹. c) - Os termos bi e bz referem-se às frações de benzimidazol e benzeno, respectivamente.

O esquema 4.1 sumariza a fotoreatividade do BzIm isolado em argônio. Enfatizando que a reatividade do BzIm é um sistema complexo com um equilíbrio entre três tautômeros, que podem ser interconvertidos consoante o λ_{irr} escolhido.



Esquema 4.1 - Sumário da fotoreatividade do BzIm isolado em argônio a 16 K.

4.1.3 - Discussão Mecanística

Como discutido anteriormente, no subcapítulo 1.3.1, o *1H*-BzIm é uma das moléculas para as quais se prevê que os estados excitados $\pi\sigma^*$ contribuam significativamente para a sua fotoquímica. De facto, o tautomerismo fotoinduzido foi observado como o principal canal reativo do BzIm. No entanto, não se registou qualquer evidência experimental clara da envolvimento do radical benzimidazolyl. Ainda assim, realizou-se uma caracterização teórica desta espécie.

A otimização do radical benzimidazolyl, ao nível MP2/Def2-TZVP ou B97-1/Def2-TZVP, revelou que o radical possui uma simetria C_s . Intuitivamente poderia pensar-se que existiria um eixo de rotação C_2 que cruzasse os átomos $C_{(2)}$ e $H_{(10)}$. No entanto, a ligação $N_{(3)}-C_{(2)}$ é mais curta do que a ligação $C_{(2)}-N_{(1)}$, por causa da conjugação do sistema de eletrões π com o anel benzénico, e, por isso, o radical não possui uma simetria C_{2v} . A análise da densidade de spin para o radical benzimidazolyl (Figura 4.5) conduziu-se com base na metodologia NBO, ao nível B97-1/Def2-TZVP, tendo-se registado que a densidade de spin está maioritariamente centrada nos núcleos $N_{(1)}$, $N_{(3)}$, $C_{(5)}$, $C_{(7)}$ e $C_{(9)}$. Existe uma correspondência direta entre as posições para as quais o átomo de hidrogénio foi transferido nas experiências da fotoquímica do BzIm isolado em argón, e as posições onde a densidade de spin é mais elevada, à exceção da posição $C_{(9)}$.

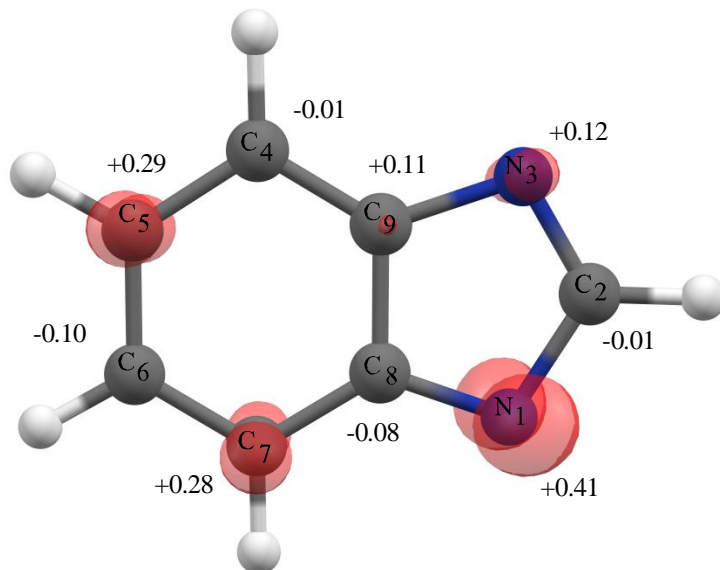


Figura 4.5 - Superfície de isodensidade de spin (0.02) do radical benzimidazolyl representada a vermelho. Os valores numéricos representam a densidade de spin natural para os núcleos pesados. Ambas calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.

Mesmo que a formação dos tautómeros *5H*-BzIm e *7H*-BzIm, ao custo do *1H*-BzIm, seja conduzida pelo mecanismo PIDA, o que não pode ser afirmado com clareza, uma vez que a espécie radicalar não foi detetada experimentalmente. A discussão mecanística para as reações que envolvem o consumo dos tautómeros de alta energia é, para já, difícil de conduzir,

visto que as SEP destes tautómeros não são conhecidas, ou seja, não há qualquer suporte teórico que os estados excitados π^* possam estar envolvidos nesta reatividade. Para uma melhor compreensão da reatividade destes tautómeros, necessitar-se-ia de uma investigação teórica mais alargada no que diz respeito às SEP dos seus estados excitados, que se espera poder motivar com este trabalho, uma vez que estes tautómeros foram experimentalmente detetados neste trabalho pela primeira vez.

4.2 - Isotopólogos do Benzimidazol

Com vista na deteção experimental do radical benzimidazolyl, realizou-se uma substituição isotópica do BzIm, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 2.1. Postulou-se que a substituição isotópica do grupo NH por um grupo N^2H permitiria, baseado no facto dos átomos de deutério apresentarem uma menor difusão na matriz criogénica do que os átomos de hidrogénio, evitar a recombinação do radical benzimidazolyl com o átomo de deutério, e, assim, isolar e caracterizar espectroscopicamente este radical, caso ele seja produzido. A substituição isotópica do BzIm foi estudada anteriormente por outros grupos de investigação.^{9,16,86,87} Os autores reportaram que a deuteração do BzIm não ocorre apenas na primeira posição do anel, mas também na segunda, e questionaram-se sobre o possível mecanismo de troca ($H \rightarrow ^2H$). Enquanto que na primeira posição a natureza acídica do grupo NH justifica esta troca, na segunda o mecanismo não é tão obvio. Para avaliar a mecanística envolvida na deuteração da segunda posição do anel, os autores prepararam uma substituição isotópica para o composto 1-metil-benzimidazol, e observaram que, sobre as mesmas condições experimentais utilizadas para a molécula de BzIm, a troca de deutério na posição 2 da molécula 1-metil-benzimidazol era inexistente ou consideravelmente mais lenta do que no caso do BzIm.⁸⁶ Concluiu-se que a troca ($H \rightarrow ^2H$) na segunda posição do anel do BzIm não ocorre diretamente entre o BzIm e o solvente, mas sim por um equilíbrio tautomérico intramolecular entre os grupos NH e $C_{(2)}H$ do anel.

4.2.1 - Caracterização Estrutural

De forma a averiguar quais os isotopólogos formados durante a substituição isotópica, e antes de avançar para os estudos de fotoreatividade, as duas amostras de BzIm deuterado D1 (um ciclo de deuteração) e D2 (dois ciclos de deuteração) (ver capítulo 2.1 para detalhes sobre a preparação destas amostras) foram caracterizadas por RMN e por espectroscopia de infravermelho com isolamento em matriz. O espectro HSQC (do inglês, *Heteronuclear single quantum coherence*) do BzIm está representado no anexo 3 tendo-se realizado, com base na sua análise e comparação com a literatura⁸, a seguinte atribuição:

^1H -RMN (DMSO), $\delta(\text{ppm})$ – 12.4 (singleto largo, $\text{N}_{(1)}\text{H}$); 8.18 (singleto, $\text{C}_{(2)}\text{H}$); 7.57 (dois dubletos sobrepostos, $\text{C}_{(4)}\text{H}$ e $\text{C}_{(7)}\text{H}$); 7.14 (dois duplos dubletos sobrepostos, $\text{C}_{(5)}\text{H}$ e $\text{C}_{(6)}\text{H}$).

^{13}C -RMN (DMSO), $\delta(\text{ppm})$ – 142 (C_2); 122 (C_5 e C_6); 115 (C_4 e C_7).

No seguimento da aquisição dos espectros de RMN para a amostra de BzIm, registaram-se os espectros de ^1H -, ^2H - e ^{13}C -RMN para as amostras D1 e D2. Os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN obtidos para estas amostras (D1 e D2) apresentam as mesmas bandas que os espectros para a amostra não deuterada (BzIm), apesar das intensidades relativas serem distintas. No caso do espectro de ^2H -RMN, observou-se uma banda única $\delta = 8.18$ ppm, atribuída ao deutério na posição 2 do anel. Os espectros de ^1H -RMN das três amostras (BzIm não deuterado, D1 e D2), cujas intensidades foram normalizados para a banda a 7.14 ppm, estão representados na figura 4.6. Ao normalizar a intensidade da banda a 7.14 ppm para as três amostras, e tendo em conta que esta banda foi atribuída aos hidrogénios ligados aos carbonos 5 e 6 (que se espera não sofrerem qualquer deuteração no processo de substituição isotópica), observou-se que a banda a 7.57 ppm se mantinha normalizada, como seria de esperar, e que a intensidade da banda a 8.18 (ppm) diminuía à medida que os ciclos de deuteração eram realizados. Uma vez que a intensidade das bandas nos espectros de ^1H -RMN é diretamente proporcional ao número de prótons presentes na amostra, podemos concluir que os átomos de hidrogénio ligados ao carbono 2 foram parcialmente substituídos durante a deuteração. Esta indicação está de acordo com a banda observada a 8.18 (ppm) no espectro ^2H -RMN das amostras deuteradas, e com a literatura. Em relação à deuteração na primeira posição, a averiguação por ^1H -RMN não é clara, porque a banda a 12.4 (ppm) surge muito alargada e a sua integração não reflete a totalidade dos prótons ligados ao azoto, sendo necessário recorrer à espectroscopia de infravermelho para averiguar a possível troca nesta posição.

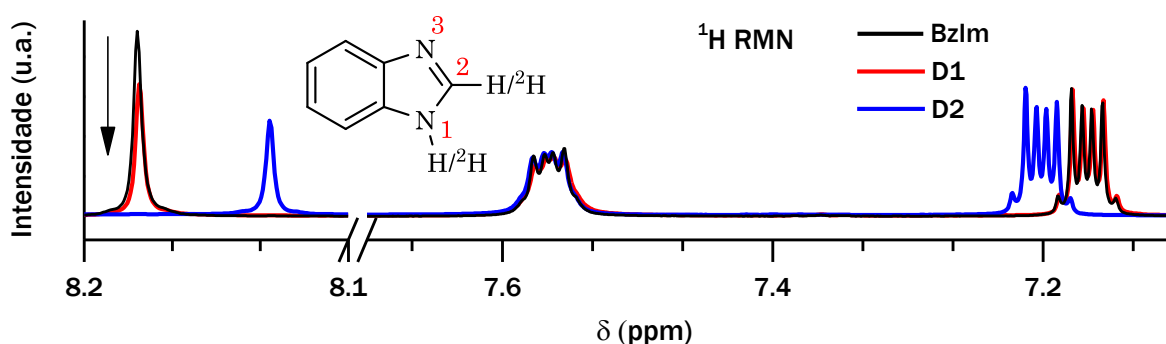


Figura 4.6 - Espectros de ^1H -RMN, com intensidades normalizadas para a banda (ca. 7.2 ppm), obtidos a 25 °C em DMSO- D_6 para as amostras BzIm, D1 e D2.

No seguimento das experiências de RMN, avançou-se para as experiências de isolamento em matriz. As amostras D1 e D2 foram depositadas, em experiências distintas, em conjunto com um largo excesso de argón na janela criogénica ($T = 16$ K), sobre condições experimentais semelhantes. Os espectros de infravermelho médio de ambas as amostras

foram recolhidos e posteriormente comparados, destacando-se alguns pontos que passo de seguida a enaltecer: i) Observaram-se, em ambos os espectros, vestígios da assinatura espectral do $1H$ -BzIm isolado em árgon, e um conjunto de novas bandas, sendo estas as mais intensas dos espectros de infravermelho. Entre elas, destaque para a banda de elongação N^2H que surge a 2600 cm^{-1} num perfil complexo (ver figura 4.9) e numa região espectral muito característica, confirmando a substituição ($H \rightarrow ^2H$) na posição 1 do anel. ii) A relação absoluta de intensidade entre as bandas de elongação N^2H e NH , dada por: $\left| \frac{I_{[v(N^2H)]}}{I_{[v(NH)]}} \right|$, é de 2.43 e 2.70 para as amostras D1 e D2, respetivamente, comprovando que o segundo ciclo de deuteração reforçou a extensão da troca ($H \rightarrow ^2H$) na primeira posição do anel. iii) Apesar do facto dos espectros das amostras D1 e D2 serem iguais (em termos de frequência das bandas), a intensidade relativa entre as bandas não o é, evidenciando que existem múltiplos isotopólogos presentes na matriz e que a sua população é díspar da amostra D1 para a D2.

Recorrendo à normalização da intensidade dos espectros das amostras D1 e D2 para uma das bandas experimentais do espectro de infravermelho, 1329 cm^{-1} para o efeito, foi possível distinguir, espectroscopicamente, os múltiplos isotopólogos que estavam presentes em quantidades distintas em cada uma das amostras. Os espectros normalizados das amostras D1 e D2 estão disponíveis na figura 4.7-a), e comparados com os espectros simulados dos isotopólogos $1^2H,2H$ -BzIm e $1^2H,2^2H$ -BzIm, calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP, disponíveis na figura 4.7-b).

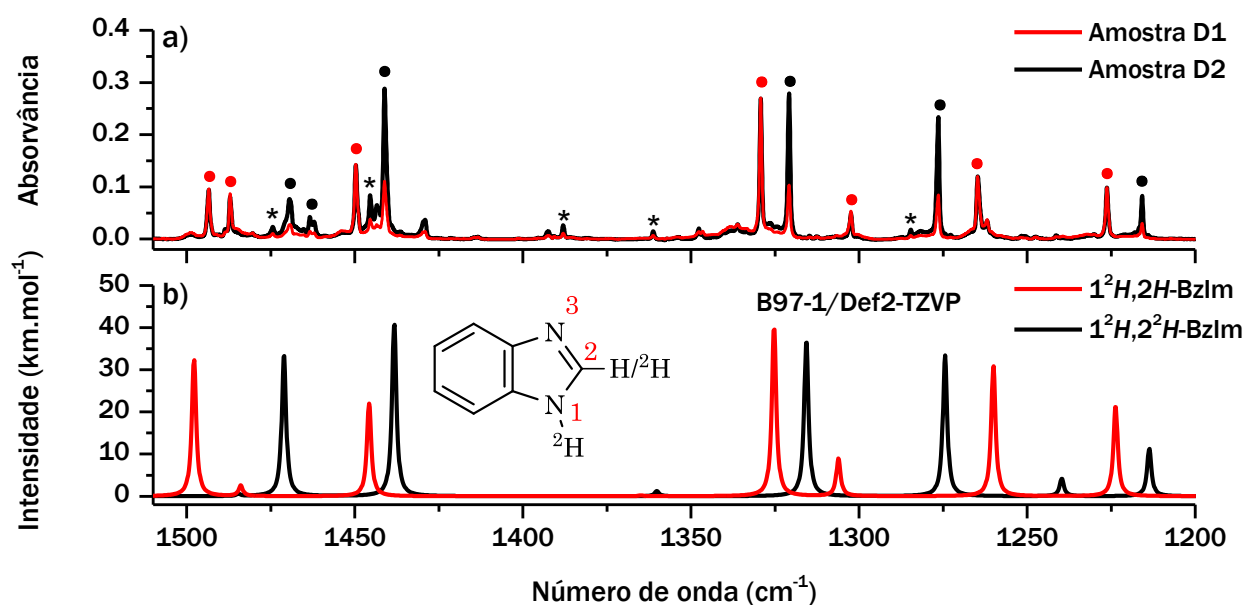


Figura 4.7 - a) Fragmento do espectro de infravermelho das amostras D1 (—, vermelho) e D2 (—, preto) isoladas em árgon a 16 K, com intensidades normalizadas para a banda a 1329 cm^{-1} . b) Espectros harmónicos dos isotopólogos $1^2H,2H$ -BzIm (—, vermelho) e $1^2H,2^2H$ -BzIm (—, preto), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por 0.983. As bandas assinaladas com um asterisco devem-se ao isotopólogo $1H,2^2H$ -BzIm (atribuídas numa experiência dedicada, ver figura 4.8).

Ao normalizar a banda a 1329 cm^{-1} (ver figura 4.7-a) para os espectros das amostras D1 e D2, é possível distinguir dois conjuntos de bandas. Um primeiro conjunto marcado a (●, vermelho), cujas bandas se apresentam também normalizadas (e.g. 1493, 1487, 1449, 1302, 1264 e 1226 cm^{-1}), e um segundo, marcado a (●, preto), onde esta condição não se verifica (e.g. 1469, 1463, 1441, 1320, 1276 e 1215 cm^{-1}). O primeiro conjunto de bandas é reproduzido com clareza pelo espectro teórico do isotópologo $^{12}\text{H},2\text{H}\text{-BzIm}$, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP. Para além disso, as bandas deste conjunto apresentam uma maior intensidade relativamente às restantes no espectro da amostra D1, o que está de acordo com a suposição que a primeira fase da substituição isotópica ocorre, predominantemente, na posição 1 do anel. Por outro lado, as bandas do segundo conjunto apresentam-se mais intensas no espectro experimental da amostra D2, evidenciado que na segunda etapa da substituição isotópica, outro isotópologo, que não o $^{12}\text{H},2\text{H}\text{-BzIm}$, é maioritariamente povoado. Esta segunda etapa envolve, maioritariamente, a deuteração na segunda posição do anel, já enriquecido de deutério na posição 1, e existe uma excelente correspondência entre o espectro teórico do isotópologo $^{12}\text{H},2^2\text{H}\text{-BzIm}$, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, e o segundo conjunto de bandas (●, preto).

As amostras D1 e D2 foram armazenadas num exsiccador e numa estufa (50° C), respetivamente, e cerca de 2 meses mais tarde voltaram a preparar-se novas matrizes criogénicas para cada uma delas. O espectro de infravermelho da amostra D1, após armazenamento no exsiccador, não apresentou qualquer diferença quando comparado com o da amostra D1 fresca. No entanto, e surpreendentemente, o espectro da amostra D2 guardada na estufa a 50° C , que passará a ser chamada de amostra D3, era completamente distinto daquele registado meses antes. A relação absoluta de intensidade entre as bandas de alongação N^2H e NH , dada por: $\left| \frac{I_{[\nu(\text{N}^2\text{H})]}}{I_{[\nu(\text{NH})]}} \right|$ passara de 2.70 para 0.122; as assinaturas espectrais dos isotópologos, até então identificados, mantinham-se presentes na amostra mas em quantidades residuais; e um novo conjunto de bandas intensas emergia no espectro de infravermelho. O espectro da amostra D3 foi deconvolvido, pela subtração das assinaturas espectrais de cada isotópologo até então identificado, ponderada pela população de cada um deles. Esta deconvolução permitiu que se obtivesse um espectro experimental característico, somente, da espécie povoada durante o armazenamento na estufa. Este espectro tratado está representado na figura 4.8, em comparação com o espectro simulado do isotópologo $1\text{H},2^2\text{H}\text{-BzIm}$, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP.

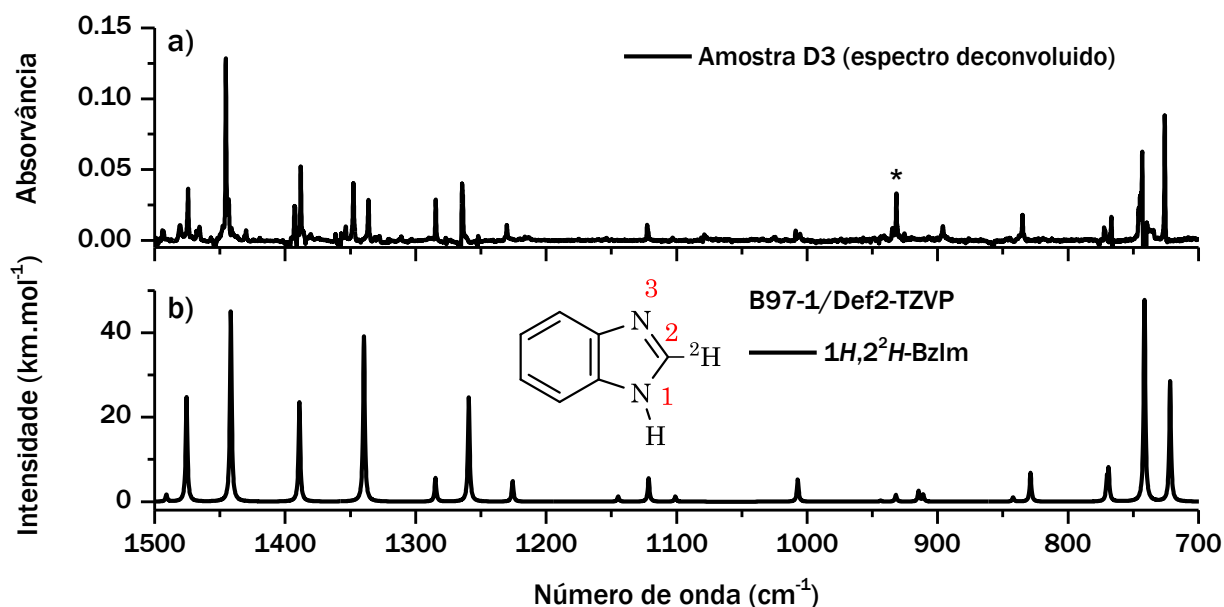


Figura 4.8 - a) Fragmento do espectro de infravermelho deconvoluido da amostra D3 isolada em árgon a 16 K, obtido pela remoção das assinaturas espectrais do $1H$ -BzIm, $1^2H,2H$ -BzIm e $1^2H,2^2H$ -BzIm. b) Espectro harmónico do isotópologo $1H,2^2H$ -BzIm, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por 0.983.

Existe uma excelente concordância entre o espectro experimental e o espectro teórico da espécie $1H,2^2H$ -BzIm. Uma das bandas mais características desta espécie é a deformação angular do grupo C^2H para fora do plano da molécula, que surge a 726 cm^{-1} e está prevista a 722 cm^{-1} . A 931 cm^{-1} observa-se uma banda experimental que não tem correspondência no cálculo harmónico (marcada com asterisco). No entanto, esta banda poderá ser atribuída ao primeiro sobretom da deformação angular para fora do plano do grupo NH. No caso do $1H$ -BzIm esta banda é observada a 944 cm^{-1} e prevista a 972 cm^{-1} pelo cálculo anarmónico (ver tabela 4.2).

Após a identificação das bandas do $1H,2^2H$ -BzIm, remetendo para a figura 4.7, conclui-se que esta espécie (bandas marcadas com asterisco) estava presente nas amostras D1 e D2 frescas, numa quantidade residual. A atribuição vibracional dos três isotópologos deuterados do BzIm está descrita na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Atribuição dos espectros de infravermelho dos isotopólogos do BzIm isolados em árgon a 16 K, em comparação com as suas frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/DefT2-TZVP.

$1^2H,2^2H$ -BzIm				$1^2H,2^2H$ -BzIm				$1H,2^2H$ -BzIm				Atribuição Aproximada ^{c)}
Árgon		Teórico ^{b)}		Árgon.		Teórico ^{b)}		Árgon		Teórico ^{b)}		
v	I ^{a)}	v	A th	v	I ^{a)}	v	A th	v	I ^{a)}	v	A th	
2611	m	2571	43	2611	m	2571	43	3509	s	3501	64	v(NH)
1493/1486	m	1497	31	1469/1464	m	1471	32	1474	m	1475	25	v(C ₍₂₎ N ₍₃₎)
1449	m	1445	22	1441	s	1438	40	1444	s	1442	44	v(CC)
								1387	m	1389	23	v(N ₍₁₎ C ₍₂₎) + δ(NH)
								1347/1336	m	1339	39	v(CC)
1329	s	1325	40	1320	s	1315	36	1284	m	1285	6	v(N ₍₁₎ C ₍₂₎) + δ(CH)
1302	m	1306	9	1276	s	1274	33					v(CN)
1264/1261	m	1260	31					1263	m	1259	24	v(CN)
1226	m	1224	21	1215	m	1213	11	1229	w	1225	5	v(CN)
1188	w	1170	6					834	w	829	7	δ(C ₍₂₎ H)
1144	w	1143	3	1147	w	1144	2					δ(CH)
								1122	w	1121	5	δ(CH) + δ(NH)
1110	w	1106	4	1115	w	1111	1					δ(CH)
1008	m	1007	6	1008	m	1007	6	1009	w	1007	6	δ(CH)
				990	w	984	2					δ(C ₍₂₎ H) + δ(NH)
								932	m	-	-	2γ(NH)
				812	m	807	11					δ(C ₍₂₎ H) - δ(NH)
855	m	846	7	855	m	846	3	896	w	914	2	δ(NCN)
841	w	837	1	845	w	842	1					γ(CH)
				762	w	760	2					δ(bz)
765	m	768	6	767	m	768	7	766	w	769	9	γ(bi)
739	s	738	74	741	s	740	60	743	m	741	47	γ(CH)
857	m	851	9	723	m	718	14	726	s	722	28	γ(C ₍₂₎ H)

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) - As frequências (cm⁻¹) teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para v > 1700 cm⁻¹ e v < 1700 cm⁻¹, respetivamente, e as intensidades teóricas estão expressas em km.mol⁻¹. c) - Os termos bi e bz referem-se às frações de benzimidazol e benzeno, respetivamente. A notação utilizada para a atribuição dos modos não inclui a diferenciação entre os átomos de hidrogénio e deutério.

O espectro de infravermelho médio da amostra D2 isolada em argônio a 16 K está representado na figura 4.9, salienta-se o facto das assinaturas espectrais do $1H$ -BzIm e dos três isotopólogos identificados estarem presentes na amostra D2. Em destaque encontram-se os segmentos espectrais mais relevantes, nomeadamente a região das elongações NH e N^2H , a região entre $[1520-1200\text{ cm}^{-1}]$, utilizada para a distinção dos isotopólogos, e a região das deformações angulares para fora do plano dos grupos CH e C^2H . As bandas assinaladas com círculos coloridos na figura 4.9 foram utilizadas para avaliar as abundâncias relativas de cada isotopólogo nas amostras D1, D2 e D3, representadas na Figura 4.10. Para o efeito, em cada amostra e para cada espécie, as três bandas assinaladas foram integradas, reduzidas pela intensidade teórica calculada ao nível B97-1/Def2-TZVP e de seguida calculou-se a média aritmética entre elas. Por fim, normalizou-se o valor obtido para cada espécie, por um fator comum, de forma a obter um total de 100 % na soma dos quatro isotopólogos.

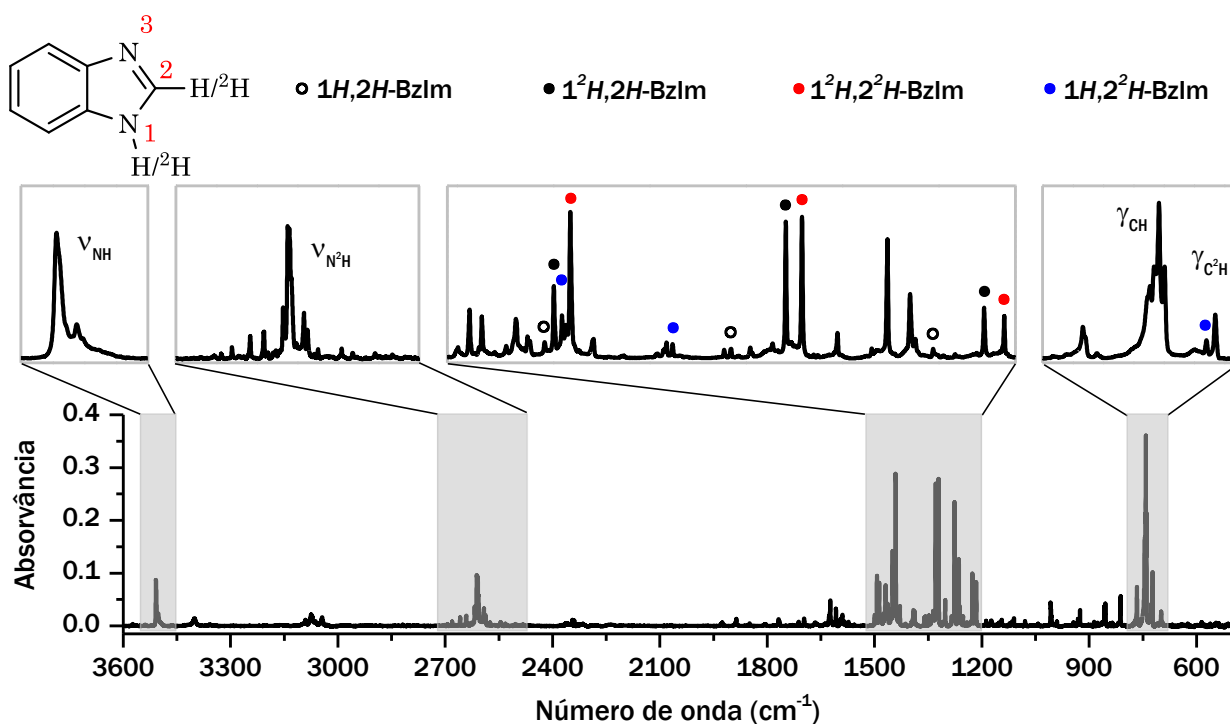


Figura 4.9 - Espectro de infravermelho da amostra D2 isolada em argônio a 16 K, destacando-se as regiões espectrais devido aos modos $\nu(NH)$, $\nu(N^2H)$, $\gamma(CH)$ e $\gamma(C^2H)$ e a região $[1520-1200\text{ cm}^{-1}]$. As bandas assinaladas com \circ (branco), \bullet (preto), \bullet (vermelho) e \bullet (azul) foram utilizadas para o cálculo da abundância relativa dos correspondentes isotopólogos nas várias amostras preparadas, representada na figura 4.10.

A análise das abundâncias relativas de cada isotopólogo nas amostras de BzIm deuterado (Figura 4.10) permitiu que se retirassem algumas conclusões sobre o equilíbrio tautomérico do BzIm em solução. A primeira delas é que a troca ($H \rightarrow ^2H$), em solução de metanol monodeuterado, ocorre inicialmente na posição 1 do anel, é de salientar que o isotopólogo $1^2H,2H$ perfaz 60 % da amostra D1 (primeiro estágio de deuteração). De seguida,

à medida que a posição 1 do anel fica saturada de átomos de deutério, a troca intramolecular entre os grupos N²H e C₍₂₎H começa a ser mais pronunciada, e na amostra D2 (segundo estágio de deuteração) o isotópologo ¹H,²H-BzIm passa a ser a espécie dominante, perfazendo 48 % da mesma. Por fim, e para compreender o que possa ter ocorrido durante o armazenamento da amostra D2, consideremos dois conjuntos distintos de isotópologos (separados pela linha a vermelho na figura 4.10). Um deles engloba os isotópologos não deuterados na posição 2 do anel (representados a azul, claro e escuro), e o outro engloba os isotópologos deuterados nesta posição (representados a verde, claro e escuro). Durante o armazenamento da amostra D2, a população global de cada conjunto manteve-se exatamente a mesma (aproximadamente 45 e 55 % para o conjunto azul e verde, respetivamente), ou seja, não houve qualquer troca intramolecular entre os grupos C₍₂₎(H/²H) e N(H/²H) do anel. No entanto, as populações internas dos conjuntos foram alteradas. Em ambos os conjuntos, a população das espécies deuteras na posição 1 do anel (¹H,²H-BzIm no conjunto azul, e ¹H,²H-BzIm no conjunto verde) foi convertida para a população das espécies não deuteras nesta posição (¹H,²H-BzIm no conjunto azul, e ¹H,²H-BzIm no conjunto verde).

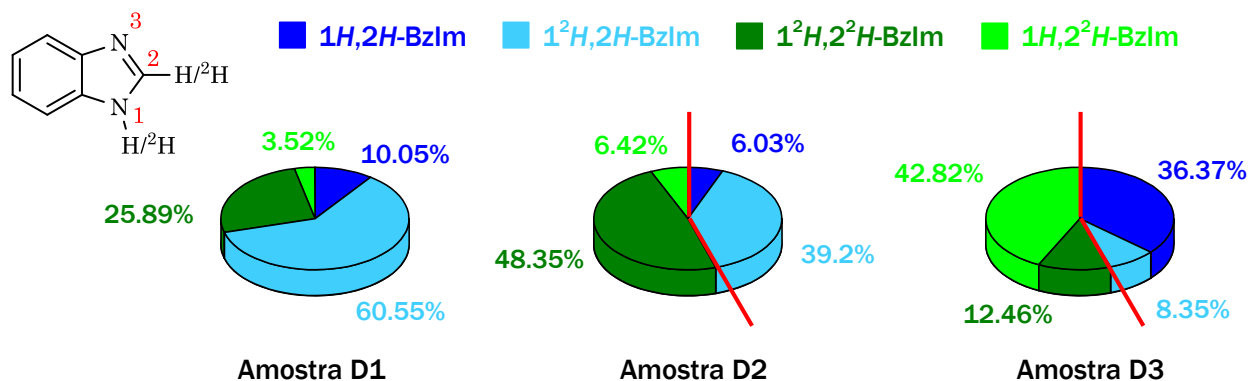
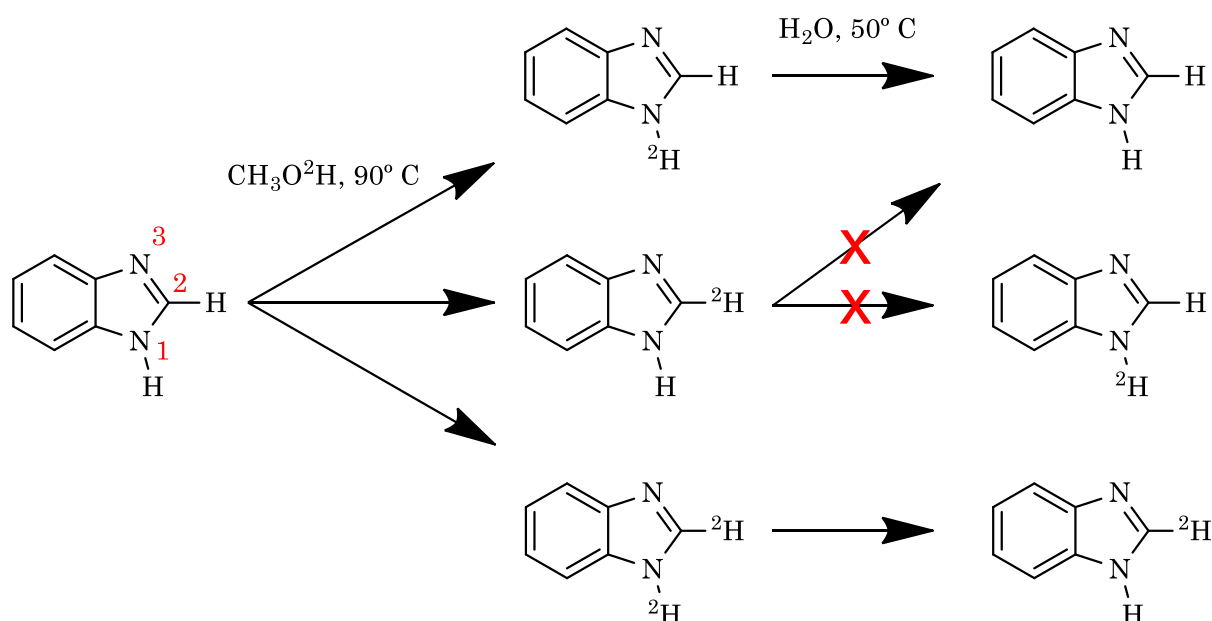


Figura 4.10 - Abundância relativa dos isotópologos do BzIm nas amostras D1, D2 e D3

Durante o armazenamento da amostra D2 na estufa, ocorreu uma troca (²H→H) entre o grupo N²H dos isotópologos presentes e as moléculas do ambiente envolvente (*e.g.* H₂O). Assim, os isotópologos ¹H,²H-BzIm e ¹H,²H-BzIm, ao trocarem (²H→H) com o meio envolvente, converteram-se em ¹H,²H-BzIm e ¹H,²H-BzIm, respetivamente. No entanto, nem a troca intramolecular entre os grupos C₍₂₎²H e NH, nem a troca entre o grupo C₍₂₎²H e as moléculas do ambiente envolvente ocorreram, caso contrário a razão entre a globalidade do conjunto azul e verde não se manteria igual após o armazenamento.

Do ponto de vista mecanístico, é importante realçar que, caso a deuteração na segunda posição ocorra por via de um mecanismo intramolecular (N²H→CH), como proposto por Jacoby *et al.*,⁸⁶ então esta reação não será reversível nas condições aplicadas, dado que a substituição de volta para os átomos de hidrogénio, durante o armazenamento da amostra

D2, é seletiva para a primeira posição do anel. Em jeito de sumário, apresentam-se no esquema 4.2 os resultados experimentais obtidos durante as experiências de substituição isotópica em metanol monodeuterado, e durante o armazenamento da amostra D2 na estufa.



Esquema 4.2 - Sumário das reações de substituição isotópica do BzIm em solução de metanol monodeuterado, e posteriormente, durante o armazenamento na estufa.

4.2.2 - Reatividade Fotoquímica

Após o término da caracterização espectroscópica das amostras deuteradas, avançou-se para o estudo da sua reatividade fotoquímica. Preparou-se uma matriz criogénica da amostra D2 em argón a 16 K e irradiou-se a mesma com a lâmpada de xénon (radiação de banda larga) através da janela de quartz exterior do criostato. Entre a lâmpada de xénon e o criostato posicionou-se um filtro de água, de forma a absorver a radiação na região do infravermelho e evitar o aquecimento da matriz, e um filtro de passagem longa com cortes sucessivamente mais curtos, de forma a restringir o comprimento de onda de irradiação. Contudo, somente na ausência do filtro de passagem longa é que se observaram alterações no espectro de infravermelho da amostra.

Os isotopólogos deuterados na posição 1 do anel perfazem $\sim 87.5\%$ da amostra D2 (ver figura 4.10). A deuturação na segunda posição não deverá influenciar a reatividade fotoinduzida, tendo em conta o estudo do BzIm não deuterado, onde se registou que a posição 2 do anel não é relevante para o desenrolar da fotoreatividade. Por isso, de forma a simplificar a análise dos resultados, considere-se que o reagente inicial é o 1^2H -BzIm, na presença residual de outros isotopólogos.

O resultado dos primeiros 150 segundos de exposição da amostra D2 à radiação de banda larga ($\lambda_{\text{irr}} > 200$ nm), representado na figura 4.11 a cor de rosa, leva à diminuição de aproximadamente 20% do reagente inicial. Foi observado o surgimento de um conjunto de novas bandas, e o aumento da intensidade da banda $\nu(\text{NH})$, que estava presente no espectro inicial devido à presença residual dos isotopólogos $1H,2H\text{-BzIm}$ e $1H,2^2H\text{-BzIm}$. O aumento da intensidade da banda $\nu(\text{NH})$ não pode ser atribuído a um aumento da população destas duas espécies, porque a restante assinatura espectral das mesmas apresenta o comportamento oposto.

Entre as bandas que emergiram após a irradiação, destaca-se o seguinte conjunto: 1663, 1599, 1544, 1403, 1366 e 1048 cm^{-1} . Estas bandas estão relacionadas com as bandas mais intensas do tautómero $5H\text{-BzIm}$, anteriormente caracterizado, ainda que desviadas para frequências mais baixas por 1 ou 2 cm^{-1} . Este desvio é previsto teoricamente, quando comparados os espectros calculados para o tautómero $5H\text{-BzIm}$ e o seu isotopólogo $5^2H,5H\text{-BzIm}$ (representados no anexo 4), exceto para a banda de *scissoring* do grupo CH_2 ou CH^2H , que é significativamente afetada pela presença do átomo de deutério. No caso do isotopólogo $5^2H,5H\text{-BzIm}$, esta banda tem uma frequência prevista de 1210 cm^{-1} , tendo-se observado uma banda, marcada a (●), a 1197 cm^{-1} no espectro cor de rosa que não tem correspondência no espectro do tautómero $5H\text{-BzIm}$ (azul). Apesar de numa quantidade residual, existem evidências que na primeira fase de irradiação a espécie $5^2H,5H\text{-BzIm}$ deverá ser formada. Outro conjunto de bandas (○) também emerge nesta primeira fase de irradiação, mas não foi possível atribuí-las.

No segundo estágio de irradiação (figura 4.11, vermelho), a intensidade das bandas recentemente formadas estagnou, e a relação entre o aumento da banda $\nu(\text{NH})$ e a diminuição da banda $\nu(\text{N}^2\text{H})$ após a irradiação, dada por: $\left| \frac{\Delta I [\nu(\text{NH})]}{\Delta I [\nu(\text{N}^2\text{H})]} \right|$, passou de 0.27 nos primeiros 150 de irradiação para 0.63 nos subsequentes 420s. Esta é uma indicação que as espécies que emergem nos primeiros instantes da irradiação, nomeadamente o $5^2H,5H\text{-BzIm}$, deverão ser intermediários de uma reação sequencial (que envolve mais espécies), e, por isso, no segundo estágio de irradiação encontram-se num estado estacionário. A extensão da reação global passa a ser maior quando os intermediários já possuem uma população suficiente para o desenrolar da segunda etapa da reação.

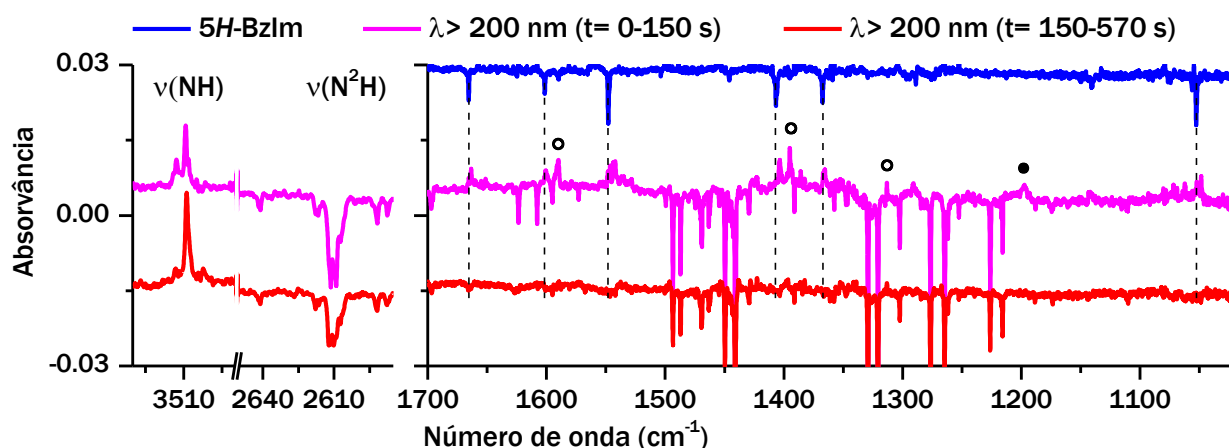
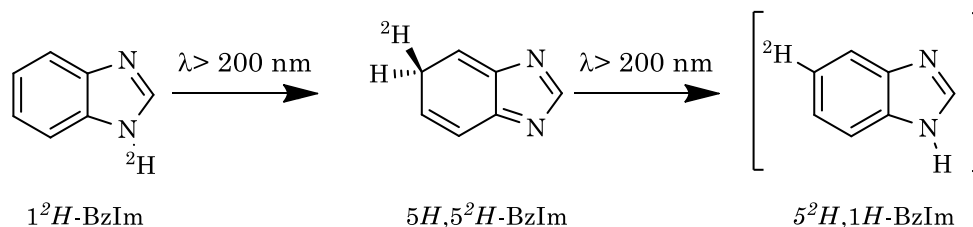


Figura 4.11 - Espectro diferença obtido pela subtração dos espectros de infravermelho da amostra D2 isolada em árgon antes de qualquer irradiação e após 150 segundos de irradiação ($\lambda > 200$ nm) (—, cor de rosa). Espectro diferença da mesma amostra para os subsequentes 420 segundos de irradiação (—, vermelho). Assinatura espectral da espécie $5H$ -BzIm (—, azul).

Fazendo o paralelismo entre a reatividade do $1H$ -BzIm para a do 1^2H -BzIm, seria expectável que o tautómero $5^2H,5H$ -BzIm, uma vez formado, estabelece-se um fotoequilíbrio com o reagente inicial (1^2H -BzIm). No entanto, no caso do tautómero $5^2H,5H$ -BzIm, a transferência do átomo da posição 5 de volta para a posição 1 pode ocorrer não só para o deutério, repovoando a espécie 1^2H -BzIm e estabelecendo um fotoequilíbrio, mas também para o hidrogénio, resultando na formação de uma nova espécie ($5^2H,1H$ -BzIm). No caso de se verificar esta última hipótese, não se estabeleceria um fotoequilíbrio, uma vez que a formação de $5^2H,1H$ -BzIm funcionaria como um canal de saída. Esta hipótese explicaria o facto do $5^2H,5H$ -BzIm ser produzido apenas na primeira fase da irradiação e depois encontrar-se num estado estacionário, a diminuição da intensidade da banda $\nu(N^2H)$ e o aumento da banda $\nu(NH)$. Contudo, a confirmação da formação da espécie $5^2H,1H$ -BzIm requer experiências adicionais, que neste momento estão em curso. Ainda assim, reunindo o conhecimento prévio da fotoquímica do BzIm não deuterado, e face aos resultados apresentados para a espécie deuterada, sumariza-se no esquema 4.3 a proposta de reatividade para o 1^2H -BzIm.



Esquema 4.3 - Proposta de fotoreatividade do 1^2H -BzIm (estudo em curso).

Capítulo 5
Isomerismo do 5-Metoxi-
Benzimidazol

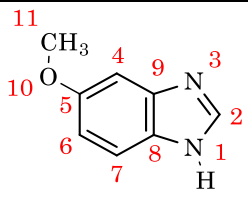
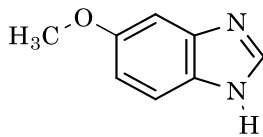
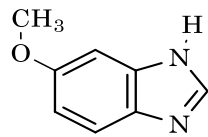
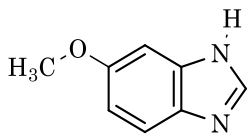
Capítulo 5 - Isomerismo do 5-Metoxi-Benzimidazol

5.1 - Caracterização Estrutural

No capítulo anterior discutiu-se o isomerismo tautomérico do BzIm. Dado que a possibilidade de isomerismo conformacional não se aplica a este sistema molecular, avançou-se para o estudo de um derivado do BzIm que exibisse esta possibilidade. O 5-metoxi-benzimidazol (5M-BzIm). Tal como o BzIm, o 5M-BzIm pode exibir tautomerismo anular. Neste caso, a introdução do grupo metoxilo cria a desigualdade topológica entre os azotos na posição 1 e 3. Em semelhança à molécula de BzIm, os tautómeros prototrópicos do 5M-BzIm com grupos CH₂ apresentam energias superiores a 100 kJ.mol⁻¹ relativamente aos tautómeros com o grupo NH, e, por isso, é expectável que estes não estejam presentes na amostra de 5M-BzIm em condições de pressão e temperatura normais.

No que diz respeito aos tautómeros mais estáveis, 1*H*-5M-BzIm e 3*H*-5M-BzIm, cada um deles exibe dois isómeros conformacionais, dependendo se o grupo metoxilo está orientado em direção ao grupo NH (*syn*) ou em direção oposta (*anti*). Da combinação de dois tautómeros, cada um deles a poder existir em duas conformações distintas, resultam quatro espécies, todas elas mínimos na SEP, e com simetria C_s. As estruturas, energias relativas e populações na fase gasosa, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP para cada uma das espécies, estão apresentadas na tabela 5.1. As populações relativas foram calculadas considerando a equação 1.1 e a energia de Gibbs relativa, para cada espécie.

Tabela 5.1 - Estruturas, energias eletrónicas e de Gibbs relativas (kJ.mol⁻¹), e populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os conformémeros e tautómeros mais estáveis do 5M-BzIm. As energias relativas de Gibbs (ΔG) incluem os termos da energia eletrónica (ΔE), da energia vibracional do ponto zero, e as correções da entalpia e entropia para a temperatura de 298.15 K.

					
		1 <i>H-anti</i>	1 <i>H-syn</i>	3 <i>H-syn</i>	3 <i>H-anti</i>
B97-1	ΔE	0.02	5.18	0	1.64
	ΔG	0	3.89	0.52	0.78
	pop.	36.4	7.6	29.5	26.6
MP2	ΔE	0	6.69	0.68	3.33
	ΔG	0	5.74	0.67	2.92
	pop.	46.1	4.5	35.2	14.2

De acordo com os cálculos realizados, qualquer uma das espécies apresenta uma população na fase gasosa suficientemente alta (5-50 %) para a sua detecção experimental. A maior proximidade energética dos conforméromos *3H-syn* e *3H-anti*, em comparação com os análogos do tautómero *1H-5M-BzIm*, será de elevada relevância na análise dos resultados futuros, nomeadamente a análise da relaxação conformacional induzida termicamente na matriz criogénica.

As superfícies de energia potencial para a torsão do grupo -OCH₃ em torno da ligação C-O, para cada um dos tautómeros, estão apresentadas na figura 5.1, considerando-se apenas a energia eletrónica. Estas foram calculadas ao nível MP2/Def2-TZVP, otimizando todas as coordenadas internas à exceção do ângulo diedro (C₍₁₁₎O₍₁₀₎C₍₅₎C₍₄₎), para o qual se realizou um aumento sucessivo de 10°.

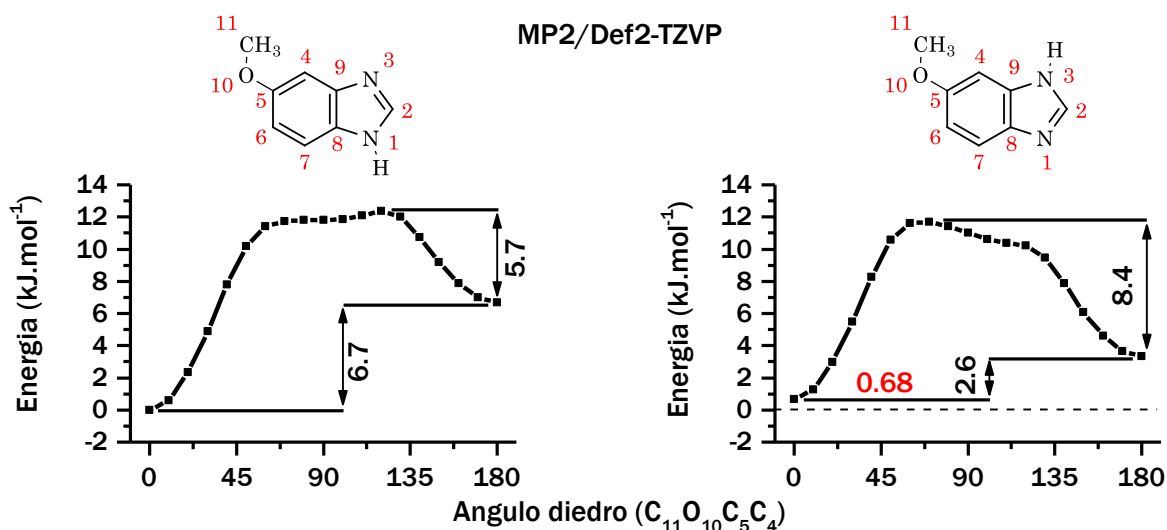


Figura 5.1 - SEP para cada estrutura tautomérica (*1H-5M-BzIm* e *3H-5M-BzIm*) ao longo da coordenada reacional para a isomerização conformacional (ângulo diedro C₍₁₁₎O₍₁₀₎C₍₅₎C₍₄₎). Ambas as SEP estão representadas em termos de energia eletrónica relativa, e a energia do conforméromo *1H-anti* foi utilizada como zero da escala. O valor de 0.68 kJ.mol⁻¹ relaciona os mínimos globais de cada uma das SEP.

Destacam-se dois aspetos fundamentais em ambos os tautómeros: i) A barreira de energia para a conversão: conforméromo mais estável → conforméromo menos estável, é suficientemente baixa (12.4 e 11 kJ.mol⁻¹ para os tautómeros *1H-5M-BzIm* e *3H-5M-BzIm*, respetivamente) para que a isomerização ocorra durante o processo de sublimação ($T > 300$ K). ii) A barreira de energia relativa à conversão oposta, é suficientemente alta (5.7 e 8.4 kJ.mol⁻¹ para os tautómeros *1H-5M-BzIm* e *3H-5M-BzIm*, respetivamente) para que o fenómeno de *conformational cooling* seja evitado, ou seja, para que a relaxação da conformação menos estável na matriz criogénica ($T \sim 15$ K) seja evitada, preservando-se assim o equilíbrio térmico à temperatura de sublimação.

Devido à proximidade energética entre as quatro estruturas isoméricas mais estáveis, e dado que as energias foram calculadas para as moléculas isoladas, é razoável colocar a hipótese de que na fase cristalina o 5M-BzIm possa ser estabilizado em mais do que uma conformação/estrutura tautomérica, ou, ainda que as condições estabilizem uma espécie única, não há qualquer garantia que seja a espécie *1H-anti*. Para averiguar esta possibilidade, e obter uma melhor compreensão da estrutura do 5M-BzIm, preparou-se um cristal único a partir da amostra comercial, como descrito no capítulo 2.4.6, e resolveu-se a sua estrutura cristalina através da técnica de difração de raios X de cristal único. A célula unitária e a representação da interação intermolecular entre duas unidades do 5M-BzIm estão apresentadas na figura 5.2. Os parâmetros cristalográficos obtidos estão disponíveis na tabela 5.2.

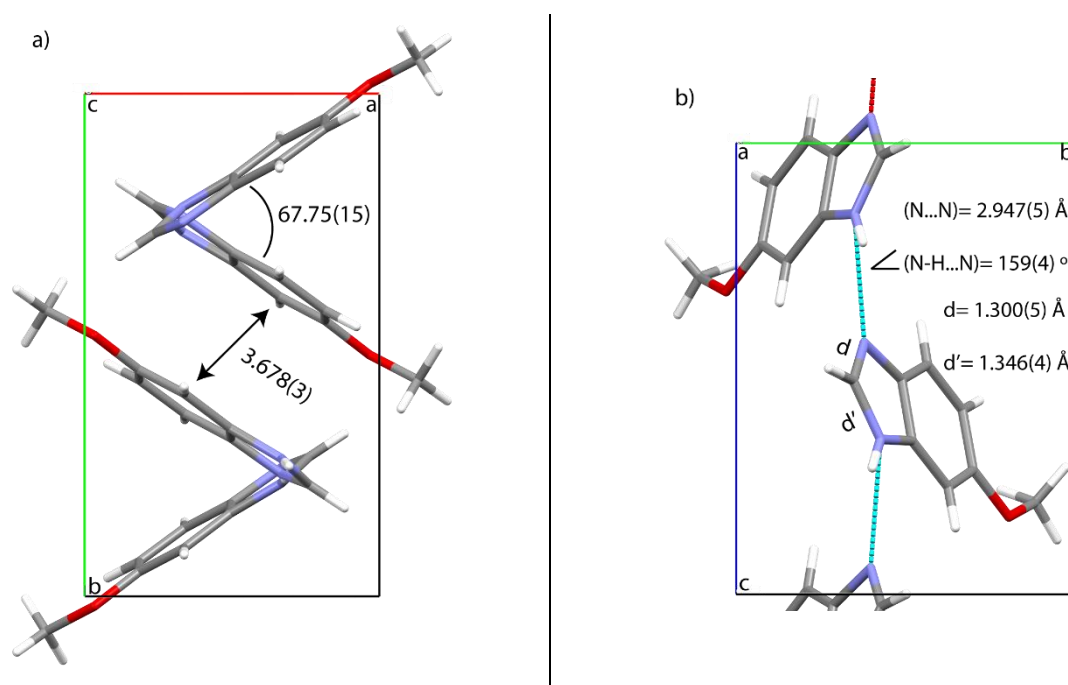


Figura 5.2 - a) Projeção da célula unitária do cristal de 5M-BzIm, obtido após sublimação da amostra comercial, ao longo do eixo cristalográfico c. Os valores representados referem-se à distância entre dois centros do anel benzénico e ao ângulo entre o plano de duas moléculas não paralelas. b) Projeção de duas unidades da célula unitária no cristal de 5M-BzIm, interligadas por uma ponte de hidrogénio (representada a tracejado e azul claro), ao longo do eixo cristalográfico a. Os valores representados referem-se aos parâmetros geométricos da ligação de hidrogénio intermolecular e às distâncias $N_{(3)}C_{(2)}$ (d') e $N_{(1)}C_{(2)}$ (d).

A comparação entre os comprimentos de ligação $N_{(1)}C_{(2)}$ e $N_{(3)}C_{(2)}$ evidencia o carácter duplo da primeira ligação, por esta ser mais curta, e, conseqüentemente, possibilita a determinação da posição do átomo de hidrogénio lábil. Registou-se que este está ligado ao $N_{(3)}$ e que somente a conformação *3H-anti* está presente na estrutura cristalina. A célula unitária do cristal contém quatro moléculas do conformero *3H-anti* ($Z=4$), empilhadas de forma paralela duas a duas, pelos seus sistemas de eletrões π conjugados. A distância entre os centros do anel

benzénico é de 3.678(3) Å. No caso das moléculas que não são paralelas, os seus planos apresentam uma orientação relativa de 67.75(15) °. As moléculas no cristal estabelecem, ao longo do eixo cristalográfico *c*, ligações de hidrogénio intermoleculares, cujos parâmetros geométricos estão apresentados na figura 5.2. Estas ligações são caracterizados por possuírem um grupo dador (N₍₁₎) e um grupo aceitador (N₍₃₎H) de eletrões, e repetem-se a cada quatro ligações covalentes, ao longo de uma cadeia infinita. Logo, de acordo com a nomenclatura proposta por Etter *et al*⁸⁸, este padrão é descrito como C(4).

Tabela 5.2 - Parâmetros cristalográficos do cristal único de 5M-BzIm obtidos à temperatura de 298.15 K.

	Sistema cristalino	Monoclínico
	Grupo de simetria	P 2 ₁ /c
Dimensões da célula unitária	a (Å)	7.016(3)
	b (Å)	10.925(3)
	c (Å)	10.273(3)
	α (°)	90.00
	β (°)	114.18(2)
	γ (°)	90.00
	Volume (Å ³)	718.337
	Densidade (g.cm ⁻³)	1.367
	Z	4

Devido à quase isoenergia dos diferentes tautómeros do 5M-BzIm, postulou-se que outras formas cristalinas poderiam ser estabilizadas, utilizando metodologias alternativas à sublimação, e, posteriormente, caracterizadas. Para o efeito, realizou-se um conjunto de recristalizações em solventes com propriedades distintas, como discutido por C.-H. Gu *et al.*⁸⁹ Os solventes utilizados foram o dietil éter, diclorometano, acetato de etilo, tetrahydrofurano, acetona e acetonitrilo. Nos casos em que a recristalização foi bem-sucedida, os espectros de infravermelho, obtidos pela técnica de ATR-IR (do inglês, Attenuated Total Reflection-InfraRed), revelaram-se idênticos aos espectros obtidos para o cristal obtido por sublimação, e, por isso, não se avançou para a resolução das suas estruturas cristalinas.

Apesar do 5M-BzIm existir no cristal único numa só estrutura (*3H-anti*), a preparação de uma matriz criogénica requer, no caso de compostos sólidos à temperatura ambiente, a sua sublimação. Logo, se as barreiras de energia para os restantes isómeros forem acessíveis, as restantes estruturas podem ser povoadas na fase gasosa, e, posteriormente, detetadas na matriz criogénica. Verificando-se esta condição, a população de cada estrutura será ditada pela distribuição de Boltzmann à temperatura de sublimação. Enquanto que a barreira para a interconversão conformacional se espera baixa (na casa das unidades de kJ.mol⁻¹, ver figura 5.1), uma vez que envolve a torsão do grupo -OCH₃ em torno da ligação simples C-O. A barreira para a interconversão tautomérica espera-se mais alta (na casa das dezenas ou

centenas de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dependendo do mecanismo). Esta transferência de hidrogénio pode ocorrer no processo de sublimação, na interface sólido-gás, de forma concertada ao longa das ligações de hidrogénio que interligam os átomos $\text{N}_{(3)}$ e $\text{N}_{(1)}$ no cristal do 5M-BzIm.

Uma vez caracterizado o espaço conformacional teoricamente e conhecida a estrutura cristalina do 5M-BzIm, avançou-se para a caracterização estrutural e vibracional do 5M-BzIm isolado em matrizes criogénicas. Para o efeito, prepararam-se duas matrizes criogénicas distintas. Uma onde se isolou o 5M-BzIm em árgon (16 K) e outra em xénon (20 K). Os espectros de infravermelho médio da amostra em cada uma das matrizes estão representados na figura 5.3

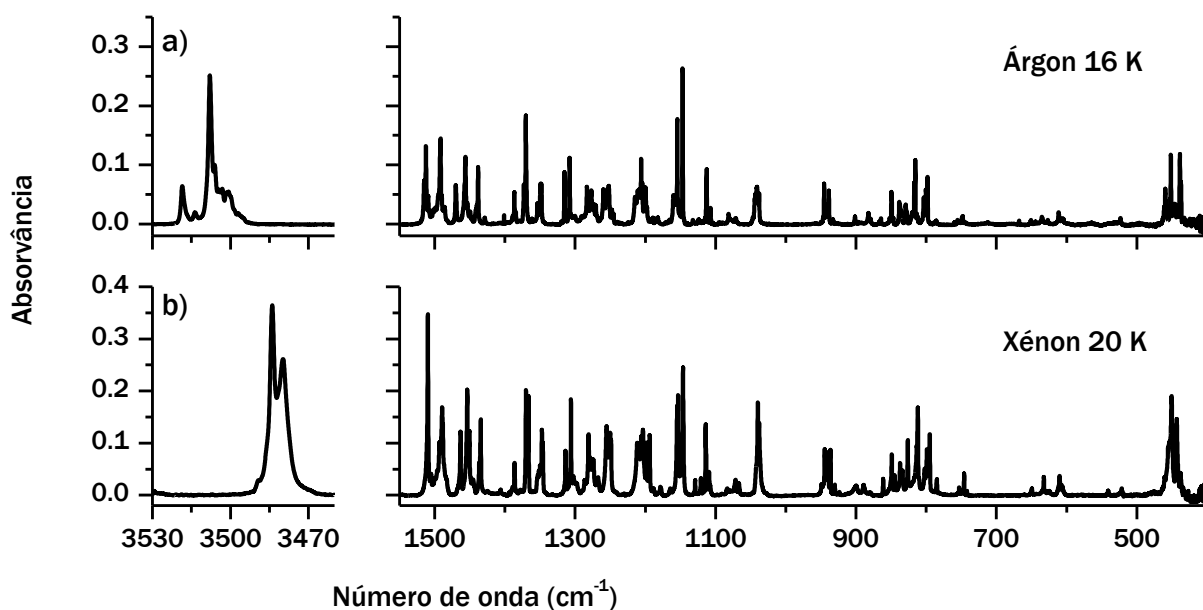


Figura 5.3 - Espectro de infravermelho do 5M-BzIm monomérico isolado em árgon a 16 K (a) e em xénon a 20 K (b).

Os espectros de infravermelho do 5M-BzIm diferem dependendo do material hospedeiro utilizado, devido aos efeitos da matriz. Este efeito é mais pronunciado na matriz de xénon, uma vez que este material tem um raio atómico superior ao do árgon. As bandas neste material surgem, regra geral, desviadas para as frequências mais baixas, exceto a banda $\gamma(\text{NH})$, que apresenta o comportamento oposto. É notório que, em ambas as matrizes, o espectro de infravermelho do 5M-BzIm apresenta uma complexidade muito superior ao do BzIm (ver figura 4.1). A maior complexidade do espectro do 5M-BzIm não pode ser justificada, somente, pelas bandas que a introdução do grupo $-\text{OCH}_3$ acarreta, mas sim devido à presença de múltiplas espécies na matriz. Este facto será mais tarde suportado, através do estudo da reatividade do 5M-BzIm em matrizes criogénicas, que permitirá atribuir detalhadamente o espectro de infravermelho do 5M-BzIm. As bandas de alongação NH (3507 e 3483 cm^{-1} , em árgon e xénon, respetivamente) apresentam um perfil distinto, resultado de um *site splitting* mais pronunciado no caso da matriz de árgon, ou resultado de um maior desfasamento das

bandas de cada uma das estruturas presentes no caso da matriz de árgon, e uma maior sobreposição no caso da matriz de xénon.

5.2 - Isomerização Conformacional

Nesta secção reportar-se-á a reatividade do 5M-BzIm, isolado em matrizes criogénicas, induzida por excitação vibracional ou termicamente. As experiências de manipulação conformacional foram conduzidas maioritariamente na matriz de xénon, uma vez que: o espectro de infravermelho neste material é menos complexo (menos *site splitting*); as cavidades internas são mais espaçosas, e esta matriz não restringe tanto a torsão de grupos volumosos, quando comparada com a matriz de árgon; a matriz de xénon apresenta uma estabilidade térmica superior à matriz de árgon, permitindo aquecer a amostra num intervalo de temperaturas mais vasto. Enquanto que a matriz de xénon pode ser aquecida até $T \sim 65$ K, sem a sua estrutura ser afetada, a matriz de árgon deteriora-se a partir de $T \sim 35$ K.

Durante a preparação da amostra de 5M-BzIm isolada na matriz de xénon, observou-se que as bandas do espectro de infravermelho apresentavam intensidades relativas diferentes com o passar do tempo. Isto é, os espectros recolhidos nos primeiros instantes da preparação da matriz e nos últimos, com intensidades normalizadas para uma banda arbitrária, eram distintos. É de notar que a preparação de uma amostra para isolamento em matrizes criogénicas requer a deposição das moléculas durante aproximadamente 1.5 a 2 horas, e que, durante todo este tempo, a amostra está exposta à fonte do espectrofotómetro de infravermelho. Inclusive, após o termino da preparação da amostra, e mantendo a amostra exposta a esta fonte, observou-se que um conjunto de bandas perdia intensidade e outro conjunto de bandas ganhava. Esta reatividade não pode ser atribuída ao efeito de *conformational cooling*, porque, como será demonstrado adiante, a reatividade observada envolvia o consumo das espécies mais estáveis e produção das menos estáveis. Em todo o caso, este fenómeno é, por si só, uma evidencia da presença de múltiplas espécies na amostra inicial.

Ao contrário da irradiação de banda estreita, que permite irradiar seletivamente uma das espécies presentes na matriz, a fonte do espectrofotómetro é caracterizada por um espectro de banda larga. Todas as espécies presentes na matriz absorvem a radiação proveniente do espectrofotómetro e, por isso, existe a possibilidade de se estabelecer um fotoequilíbrio, caso as reações sejam bidirecionais. Por não haver qualquer seletividade, a distinção espectroscópica de múltiplas espécies presentes na amostra torna-se uma tarefa complicada. Por isso, não se iniciará a discussão da reatividade por este efeito de exposição

da amostra à fonte do espectrofotômetro, apesar de cronologicamente esta ter sido a reatividade estudada em primeiro lugar, mas sim pela reatividade induzida pela irradiação de banda estreita. Esta última ferramenta permitiu a diferenciação do espectro experimental de cada uma das estruturas presentes na amostra, e, posteriormente, a atribuição completa do espectro experimental do 5M-BzIm isolado em xénon. Após a atribuição detalhada do espectro de infravermelho, discutir-se-á o efeito da exposição da amostra à fonte do espectrofotômetro e a reatividade induzida termicamente, em maior detalhe.

5.2.1 - Isomerização por Irradiação NIR de Banda Estreita

Os estudos da isomerização conformacional induzida por excitação vibracional seletiva iniciaram-se pela preparação de uma nova amostra em xénon a 30 K. Durante a preparação e o desenrolar de toda a experiência, a amostra de 5M-BzIm isolada em xénon foi protegida da fonte do espectrofotômetro com um filtro de passagem longa 1600 cm^{-1} . Desta forma, a reatividade anteriormente enunciada, pela simples exposição ao espectrofotômetro de infravermelho, pode ser substancialmente retardada. Nos casos estritamente necessários, o filtro foi retirado durante o tempo necessário para a aquisição completa do espectro de infravermelho.

O espectro na região do infravermelho próximo do 5M-BzIm, isolada em xénon, está representado na figura 5.4-a, com destaque para a banda $[2\nu(\text{NH})]$. Esta banda surge como um dubleto, à semelhança do perfil observado para a banda fundamental $\nu(\text{NH})$. A amostra foi posteriormente submetida a um conjunto de irradiações monocromáticas com frequências coincidentes com a do primeiro sobretom da elongação NH. Para o efeito, sintonizou-se o sistema LASER:OPO no intervalo $[6832\text{-}6816\text{ cm}^{-1}]$ e efetuaram-se irradiações com incrementos de 2 cm^{-1} . Após cada irradiação, a reatividade foi monitorizada pela recolha do espectro de infravermelho das regiões NIR e MIR (do inglês, *Mid InfraRed*), tendo-se observado que: nos casos em que a irradiação induzia uma transformação química, não se observava a formação de bandas novas, mas sim uma alteração de intensidade das bandas inicialmente presentes no espectro. A reatividade observada variava consoante a frequência de irradiação escolhida. Não só quantitativamente, isto é, as transformações não eram apenas mais extensas, mas, também, qualitativamente, dado que a intensidade de algumas bandas só era alterada quando a amostra era irradiada em frequências específicas. Em destaque na figura 5.4-a encontram-se as frequências de irradiação que induziram, com maior eficácia ou maior seletividade, uma determinada reação química. O resultado das irradiações a 6828 , 6816 e 6826 cm^{-1} (por esta ordem) está representado nas figuras 5.4-(b, c e d), respetivamente.

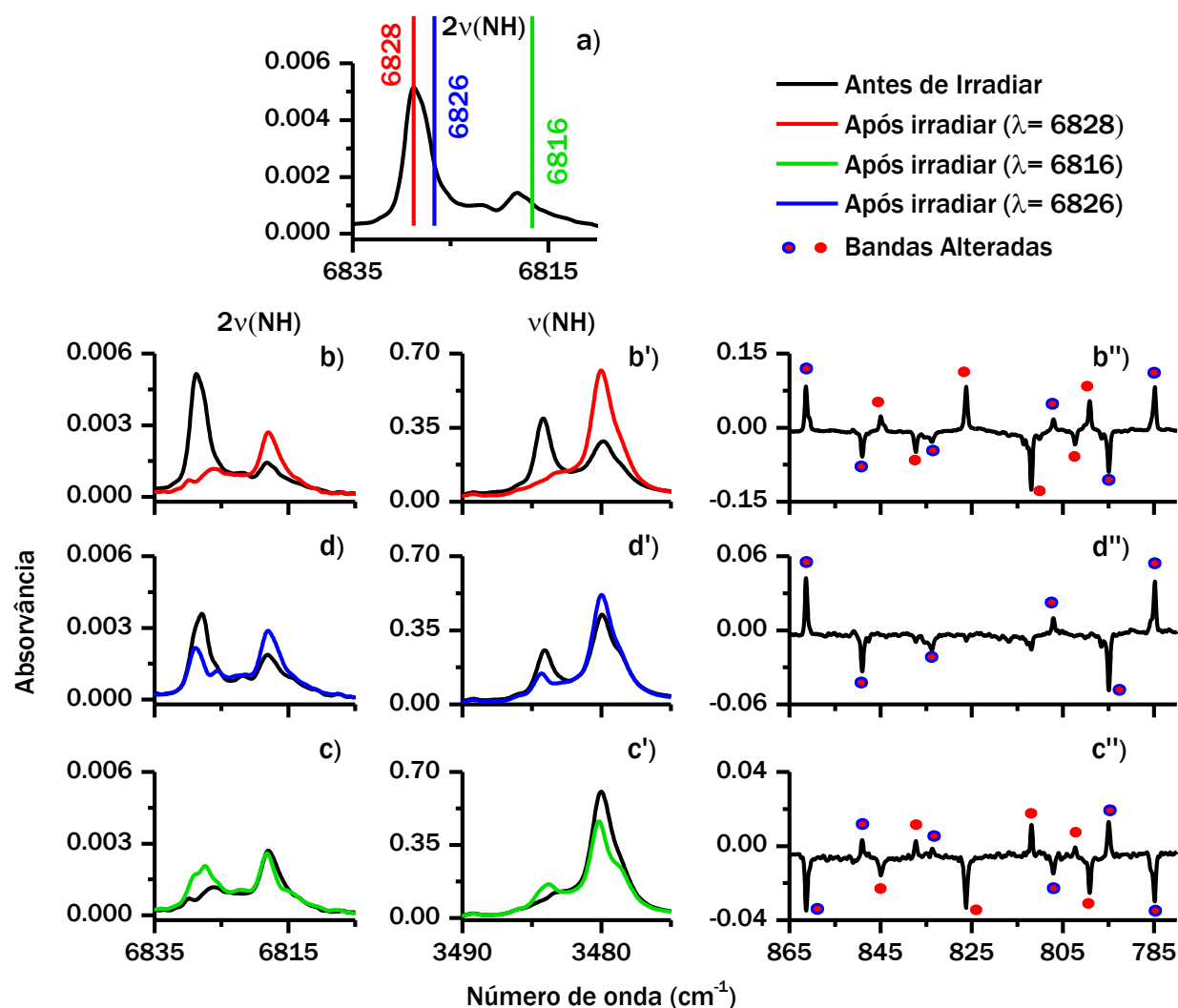


Figura 5.4 - a) Fragmento do espectro NIR do 5M-BzIm isolado em xénon a 30 K. As linhas verticais coloridas representam as frequências de irradiação que conduziram a uma maior conversão conformacional. b), c), d) Resultado da irradiação da amostra de 5M-BzIm durante 10 minutos nas frequências 6828 (—, vermelho), 6816 (—, verde) ou 6826 (—, azul) cm^{-1} , respetivamente, representado no formato de espectro antes (preto) e após (colorido) a irradiação da amostra, ou no formato de espectro diferença entre estes.

Consideremos numa primeira instância o resultado das irradiações na componente de maior frequência do duplete [$2\nu(\text{NH})$], isto é, as irradiações a 6828 cm^{-1} (no centro da banda, —, vermelho) e 6826 cm^{-1} (no ombro da banda, —, azul). Em ambos os casos, a intensidade da componente de maior frequência das bandas [$2\nu(\text{NH})$] e $\nu(\text{NH})$ diminuiu, e a intensidade da componente de menor frequência aumentou. Apesar da diferente extensão da reação consoante a frequência de irradiação selecionada, devido a uma quantidade de reagente inicial diferente e de uma diferente secção de corte para cada uma das irradiações, qualitativamente, pela análise das bandas [$2\nu(\text{NH})$] e $\nu(\text{NH})$, poderia argumentar-se que a reatividade observada era independente da frequência utilizada. No entanto, quando comparado o resultado destas irradiações noutras regiões espectrais, como é o caso da região

reportada nas figuras 5.4-b” e 5.4-d”, é evidente que as duas irradiações não conduzem ao mesmo resultado. Algumas bandas são alteradas independentemente da frequência de irradiação selecionada (marcadas a vermelho com contorno azul), mas outras só são alteradas na irradiação a 6828 cm^{-1} (marcadas a vermelho). Logo, e sabendo que todas estas bandas correspondem a espécies inicialmente presentes na amostra, é factual que, pelo menos, quatro espécies estão presentes na amostra e envolvidas nesta reatividade. O par que é consumido/produzido independentemente da frequência de irradiação, e o par que só é consumido/produzido na irradiação a 6826 cm^{-1} . A análise dos resultados da fotoreatividade considerando as bandas de elongação NH, fundamental ou primeiro sobretom, deverá ser realizada com especial atenção, dado que cada componente do duplete deve-se à absorção de duas espécies distintas. A análise e comparação dos espectros diferença, irradiando a 6828 ou a 6826 cm^{-1} , permitiu distinguir, espectroscopicamente, as quatro espécies presentes na amostra.

No que diz respeito às irradiações na componente de menor frequência do duplete [$2\nu(\text{NH})$], não foi possível isolar a reatividade entre os dois pares de tautómeros, possivelmente por uma maior sobreposição das bandas que constituem esta componente do duplete. Observou-se, independentemente da frequência de irradiação, a reatividade inversa daquela registada para a irradiação a 6828 cm^{-1} (comparar figuras 5.4-b” e 5.4-c”).

Sabendo que o leque de possíveis reações induzidas por irradiação NIR é muito pequeno, dado que os fótons nesta gama espectral são pouco energéticos ($6828\text{ cm}^{-1} = 81.6\text{ kJ.mol}^{-1}$). Será expectável que, para a molécula de 5M-BzIm, somente as reações de isomerização conformacional possam ser induzidas. Logo, e uma vez que se observou dois pares de reações, é factual que a reatividade observada envolve a conversão *syn-anti* do grupo metoxilo para cada um dos tautómeros ($1H\text{-}5\text{M-BzIm}$ e $3H\text{-}5\text{M-BzIm}$), dado que estes processos têm barreiras de energia associadas acessíveis pela irradiação NIR (ver figura 5.1). Este facto foi suportado pela comparação dos espectros diferença experimentais com os espectros diferença teóricos, representados na figura 5.5. Numa primeira instância comparou-se o espectro diferença após a irradiação a 6826 cm^{-1} (figura 5.5-b), onde se verificou que somente um dos equilíbrios conformacionais era alterado, com o espectro diferença teórico (figura 5.5-c), para as possíveis reações de isomerização conformacional, isto é, a conversão $1H\text{-}anti \leftrightarrow 1H\text{-}syn$ ou $3H\text{-}anti \leftrightarrow 3H\text{-}syn$. Registou-se uma excelente concordância entre o espectro experimental e o espectro teórico que descreve a reação $1H\text{-}anti$ (\circ) \rightarrow $1H\text{-}syn$ (\bullet).

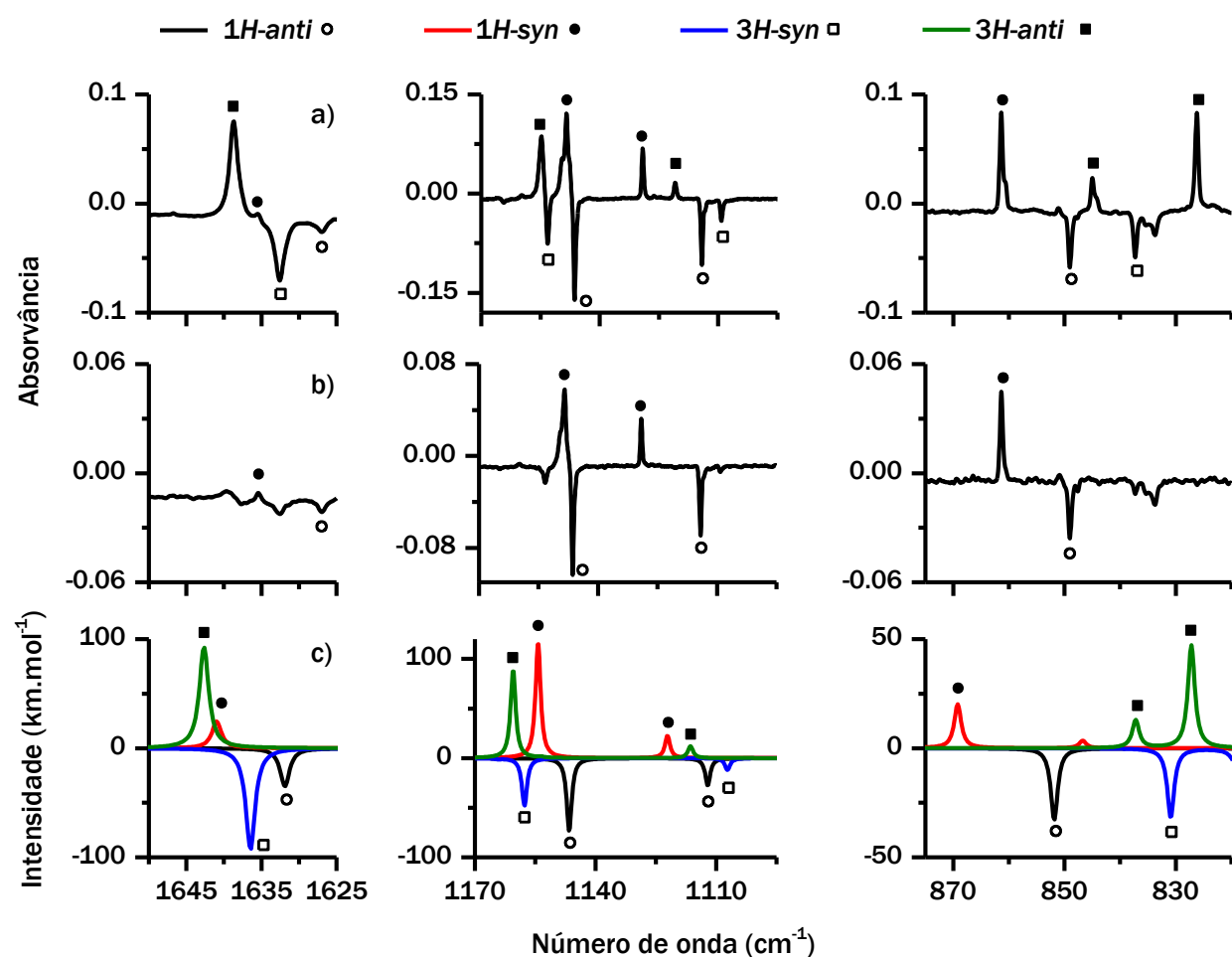


Figura 5.5 - Fragmentos dos espectros diferença, obtidos pela subtração antes e após a irradiação da amostra de 5M-BzIm, isolada em xénon a 30 K, a 6828 cm^{-1} (a) e 6826 cm^{-1} (b). Fragmentos dos espectros harmônicos para os tautômeros e conformêros mais estáveis do 5M-BzIm (c). Todas as frequências vibracionais teóricas foram escaladas por um fator comum de 0.983, e as intensidades dos espectros do $1H\text{-anti}$ e do $3H\text{-syn}$ foram multiplicadas por -1.

De seguida, e conhecidas as bandas destas duas espécies, avançou-se para a atribuição do segundo equilíbrio, desta vez pela comparação do espectro diferença após a irradiação a 6828 cm^{-1} (figura 5.5-a), com o espectro diferença teórico para as possíveis reações. Nestas condições, a reação $1H\text{-anti}$ (\circ) \rightarrow $1H\text{-syn}$ (\bullet) volta a ser induzida, mas existe um conjunto de outras bandas a serem consumidas/produzidas. A comparação entre as bandas cuja intensidade é alterada somente nestas condições, e o espectro teórico para a reação $3H\text{-syn}$ (\square) \rightarrow $3H\text{-anti}$ (\blacksquare), permitiu atribuir esta reação ao fenómeno observado e, conseqüentemente, as bandas de cada uma das espécies presentes. A atribuição detalhada das quatro espécies presentes na amostra está descrita na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Atribuição do espectro de infravermelho dos tautômeros e confôrmeros do 5M-BzIm isolado em xénon a 30 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.

<i>1H-anti</i>				<i>1H-syn</i>				<i>3H-syn</i>				<i>3H-anti</i>				Atribuição Aproximada ^{c)}
Xénon		Teórico ^{b)}		Xénon		Teórico ^{b)}		Xénon		Teórico ^{b)}		Xénon		Teórico ^{b)}		
v	I ^{a)}	v	A th	v	I ^{a)}	v	A th	v	I ^{a)}	v	A th	v	I ^{a)}	v	A th	
3484	s	3502	67	3480	s			3484	s	3501	56	3480	s	3501	62	v(NH)
1627	w	1632	35	1635	w	1641	25	1632	m	1636	91	1639	m	1642	91	v(CC)
1596	w	1593	45	1591	m	1587	69									v(CC)
								1510	m	1519	89	1509	m	1517	65	v(N ₍₁₎ C ₍₂₎)
1451	m	1449	100	1435	m	1443	73	1453	s	1454	41	1445	w	1443	22	δ(C ₍₁₁₎ H ₃)s
				1463	s	1478	84					1463	s	1479	49	δ(C ₍₁₁₎ H ₃)ass
1386	m	1391	12	1394	w	1396	7	1366	s	1372	73	1369	s	1368	88	v(CN) + δ(NH)
1352	w	1350	29	1350	w	1350	61	1347	m	1347	19	1346	m	1348	49	v(CC) + v(CN)
1306	s	1305	67	1286	m	1290	57	1313	m	1318	34	1302	w	1305	7	v(CN) + δ(C ₍₂₎ H)
1273	m	1281	62	1275	m	1275	68	1281	m	1284	68	1278	m	1280	65	v(C ₍₅₎ O ₍₁₀₎) + δ(CH)
1248	m	1244	18					1250	m	1255	70	1255	m	1256	91	δ(CH) + δ(NH)
1211	m	1211	81	1197	s	1199	99	1203	m	1211	85	1193	m	1198	81	δ(r)(C ₍₁₁₎ H ₃) + δ(C ₍₄₎ H)
1146	s	1146	72	1148	s	1154	114	1153	m	1157	47	1154	s	1160	88	δ(r)(C ₍₁₁₎ H ₃) + δ(CH)
1114	m	1112	27	1129	m	1123	23	1109	w	1107	12	1120	w	1116	12	δ(C ₍₆₎ H + C ₍₇₎ H)
				1084	w	1086	17	1066	w	1074	15	1071	w	1071	24	δ(C ₍₂₎ H) + δ(NH)
1035	w	1043	33	1033	w	1041	20	1039	s	1048	37	1038	m	1044	24	v(O ₍₁₀₎ C ₍₁₁₎)
944	m	939	19	940	w	928	6	936	m	943	8	943	w	930	6	δ(bz)
								837	m	831	32	844	w	837	13	γ(C ₍₂₎ H)
				879	w	882	10									γ(CH)
849	m	851	32	861	m	869	20					826	s	828	46	γ(C ₍₂₎ H + C ₍₄₎ H)
795	m	791	35	785	m	780	30	812	s	818	26	799	m	803	12	γ(C ₍₆₎ H + C ₍₇₎ H)
				807	w	801	9	802	w	809	15					δ(bi)
								753	w	750	4	745	w	744	10	δ(bz)
610	w	612	12	606	w	609	13					632	w	629		γ(bi)
443	s	395	82	437	s	391	87	450	s	410	48	454	m	410	56	γ(NH)

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) - As frequências (cm⁻¹) teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para v > 1700 cm⁻¹ e v < 1700 cm⁻¹, respectivamente, e as intensidades teóricas estão expressas em km.mol⁻¹. c) - Os termos bi e bz referem-se às frações de benzimidazol e benzeno, respectivamente.

A reatividade induzida por irradiação NIR teve um carácter bidirecional. Isto é, a irradiação a 6828 cm^{-1} consumiu os confórmeros teoricamente previstos como mais estáveis, de cada um dos tautómeros (*1H-anti* e *3H-syn*), e produziu aqueles menos estáveis (*1H-syn* e *3H-anti*). Pelo contrário, a irradiação a 6816 cm^{-1} resultou no processo inverso, como reportado na figura 5.4. Isto porque, uma vez irradiado seletivamente um dos confórmeros, se a energia introduzida for suficiente para ultrapassar a barreira de conversão conformacional, a reação ocorrerá, independentemente de resultar na produção de uma estrutura menos ou mais estável do que aquela que é consumida.

5.2.2 - Isomerização por Irradiação IR de Banda Larga e *Annealing*

Como referido no início da secção 5.2, a exposição da amostra 5M-BzIm à fonte do espectrofotómetro de infravermelho leva a uma progressiva alteração das populações de cada confórmero presente na amostra. Este fenómeno tem vindo a ser explorado recentemente pelo nosso grupo de investigação, para casos como a isomerização *cis-trans* do ciano-fenol ou *syn-anti* do 6-metoxi-indol.^{77,90} No caso particular aqui apresentado, a possibilidade de se estudar, simultaneamente, dois equilíbrios conformacionais, torna este sistema inovador e interessante. Neste subcapítulo apresentar-se-á a reatividade induzida pela fonte do espectrofotómetro, e termicamente. Inicialmente numa abordagem qualitativa, apresentando-se o efeito de cada uma das fontes de energia, e depois, quantitativa, através da análise cinética da reatividade observada.

Para tal, preparou-se uma amostra de 5M-BzIm isolada em xénon a 30 K, protegida da fonte do espectrofotómetro por um filtro de passagem longa (1600 cm^{-1}). No final da preparação da amostra, retirou-se o filtro e adquiriram-se espectros de infravermelho, sucessivamente. Observou-se que, à medida que o tempo de monitorização passava, a intensidade relativa das bandas alterava-se, sendo este efeito cada vez menos pronunciado. Passadas 20 horas, estabeleceu-se um fotoequilíbrio. Na figura 5.6 estão representados os fragmentos espectrais mais relevantes do 5M-BzIm antes e após 20 horas de exposição à radiação do espectrofotómetro não filtrada. Qualitativamente, a reatividade induzida pelo efeito do espectrofotómetro é idêntica àquela observada após a irradiação da amostra a 6828 cm^{-1} . Isto é, as espécies *1H-anti* (○) e *3H-syn* (□) são parcialmente consumidas e as espécies *1H-syn* (●) e *3H-anti* (■) são produzidas. No entanto, quantitativamente, enquanto que a irradiação monocromática (usando o LASER:OPO) permite irradiar seletivamente uma das conformações e, por isso, consumi-la quase totalmente (ver figura 5.4-b e b'), a fonte do espectrofotómetro, por ser de banda larga, não o permite. Logo, após um determinado tempo de exposição à fonte do espectrofotómetro, estabelece-se um fotoequilíbrio e os pares de

conformeros, para cada tautômero, passam a estar num estado estacionário. Por esta razão, a conversão conformacional não é tão extensa como nas irradiações monocromáticas. A exposição da amostra à fonte do espectrofotômetro não filtrada resulta na diminuição de cerca de 50 % da intensidade da componente de maior frequência do duplete $\nu(\text{NH})$.

Passadas as 20 horas de exposição à fonte do espectrofotômetro, recolocou-se o filtro de passagem longa, e realizou-se um aquecimento progressivo da amostra, com incrementos de 2 K. Atingindo os 36 K, observou-se que o conformero menos estável do tautômero 1*H*-5*M*-BzIm (1*H*-*syn*) fora quase totalmente depopulado, e o seu par (1*H*-*anti*) povoado. Contudo, para o tautômero 3*H*-5*M*-BzIm, que apresenta uma barreira de energia (8.4 kJ.mol⁻¹) de relaxação para o conformero mais estável superior à análoga do tautômero 1*H*-5*M*-BzIm (5.7 kJ.mol⁻¹), a relaxação térmica era inexistente, ou muito pouco pronunciada. A matriz foi progressivamente aquecida até 55 K e, mesmo a esta temperatura, não se observou uma alteração significativa na população dos conformeros 3*H*-*syn* ou 3*H*-*anti*. Na figura 5.6 estão representados os fragmentos espectrais mais relevantes, que demonstram o efeito de *annealing* da amostra até 55 K.

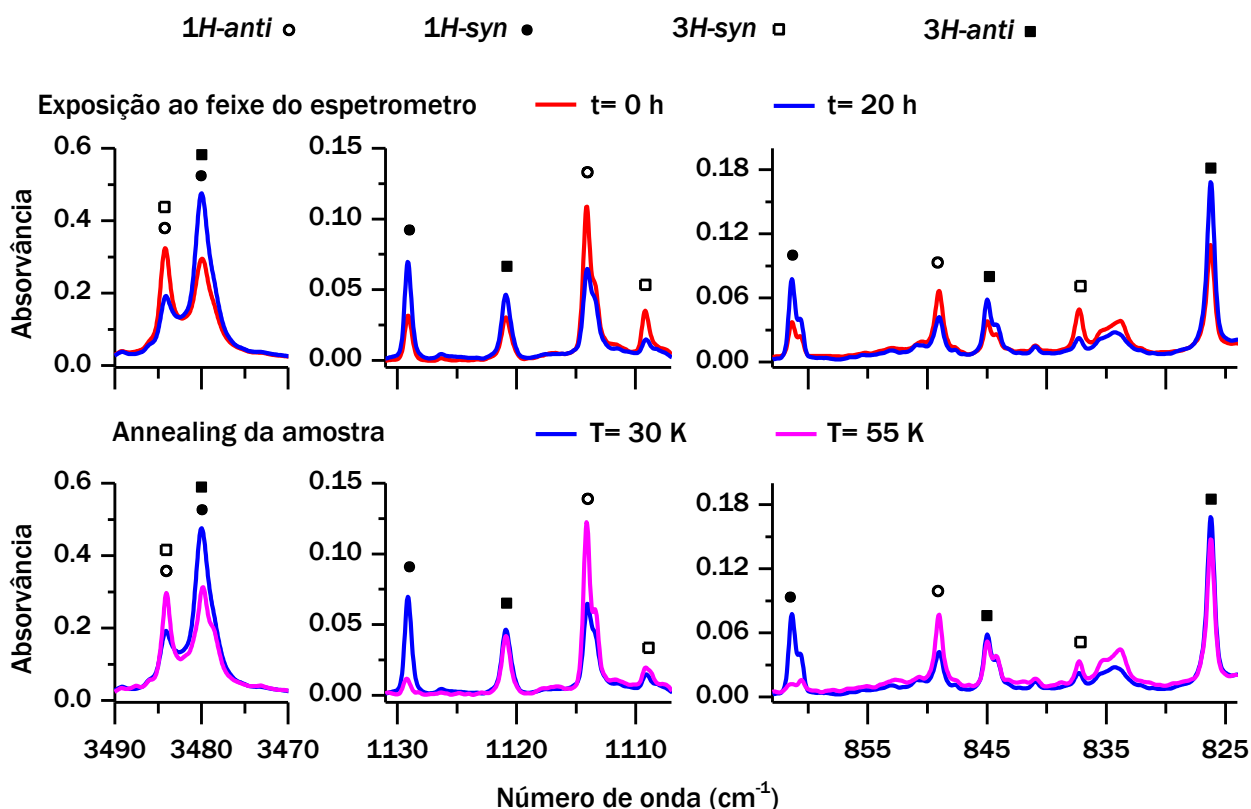
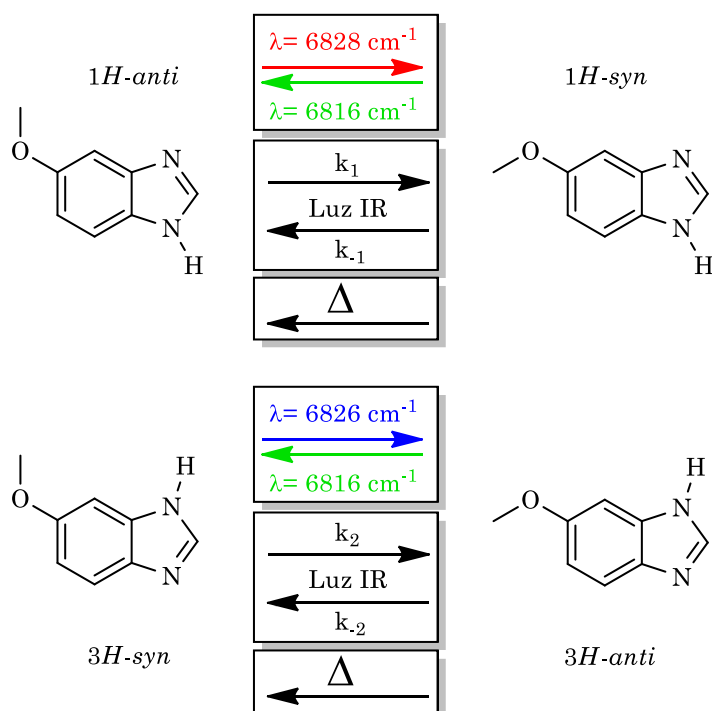


Figura 5.6 - Fragmentos do espectro de infravermelho médio do 5*M*-BzIm, isolado em xénon a 30 K, adquiridos: (—, vermelho) Antes de remover o filtro de passagem longa 1600 cm⁻¹. (—, azul) Após a exposição da amostra à radiação do espectrofotômetro não filtrada, durante 20 horas. (—, cor de rosa) Após o aquecimento progressivo da amostra até à temperatura de 55 K, e retorno à temperatura de 30 K.

A distribuição de Boltzmann prevê, considerando as energias relativas de Gibbs calculadas tanto ao nível MP2/Def2-TZVP como B97-1/Def2-TZVP, que o conformero menos estável do tautómero 1H-5M-BzIm (1H-syn) seja quase totalmente depopulado (pop.< 1%) à temperatura de 55 K. Contudo, experimentalmente, após o processo de *annealing*, a espécie 1H-syn perfazia ~7 % da amostra de 5M-BzIm. A população não residual desta espécie pode estar relacionada com a conversão continua 1H-anti → 1H-syn induzida pela fonte do espectrofotómetro, ainda que filtrada a 1600 cm⁻¹. Por outro lado, no que diz respeito ao tautómero 3H-5M-BzIm, a previsão do equilíbrio térmico a 55 K varia dependendo da aproximação considerada. Considerando o cálculo MP2, seria expectável que o conformero menos estável 3H-anti tivesse uma população inferior a 1%. Contudo, considerando as energias de Gibbs relativas calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP, seria expectável que o equilíbrio térmico não fosse significativamente alterado, em comparação com o equilíbrio à temperatura ambiente. Experimentalmente, observou-se uma conversão entre o par de conformeros do 3H-5M-BzIm de cerca de 3 %, em prol da espécie (3H-syn). A esta temperatura, não há razão para que a barreira 3H-anti → 3H-syn, apesar de ser ligeiramente superior à análoga do tautómero 1H-5M-BzIm, não seja superada. Logo, a não relaxação, ou pouco pronunciada, do conformero 3H-anti deverá estar relacionada com uma quase degenerescência energética dos conformeros 3H-syn e 3H-anti. Em qualquer um dos tautómeros, a espécie enriquecida durante o processo de *annealing* foi teoricamente prevista como a mais estável, tal como seria de esperar, uma vez que a amostra antes de ser aquecida encontra-se num estado meta-estável cuja composição conformacional corresponde ao equilíbrio térmico à temperatura de sublimação ($T \sim 300$ K), e, após o aquecimento, o sistema evolui no sentido do estado de equilíbrio à temperatura da amostra ($T = 55$ K). O equilíbrio à temperatura de 55 K, em comparação com o equilíbrio à temperatura de sublimação da amostra, caracteriza-se por um enriquecimento das espécies mais estáveis, em prol das menos estáveis. Em jeito de sumário, o esquema 5.1 ilustra a reatividade observada para a amostra de 5M-BzIm isolada em xénon.



Esquema 5.1 - Sumário da reatividade do 5M-BzIm isolado em xénon.

No caso do estudo da amostra de 5M-BzIm em árgon não se observou qualquer sucesso na indução de reações de isomerização conformacional. A exposição da amostra de 5M-BzIm à radiação do espectrofotómetro durante 1 hora não alterou o espectro de infravermelho. É de salientar que nesta escala temporal, mas para a amostra em xénon, observou-se uma alteração do equilíbrio conformacional de 7 e 4 % para os tautómeros 1H-5M-BzIm e 3H-5M-BzIm, respetivamente. Este processo ou estará impedido na matriz de árgon, ou ocorrerá numa escala temporal significativamente mais lenta do que na matriz de xénon, possivelmente devido a uma maior restrição das moléculas nas cavidades da matriz de árgon. A relaxação conformacional induzida termicamente também não foi observada. No entanto, é importante realçar que ao contrário da matriz de xénon, onde o *annealing* da amostra foi realizado posteriormente à povoação dos confórmeros menos estáveis pela fonte do espectrofotómetro, na matriz de árgon esta povoação não ocorreu. Por isso, antes do *annealing* da amostra, as espécies presentes na matriz estavam povoadas de acordo com a sua população na fase gasosa à temperatura de sublimação. Para além disso, a matriz de árgon deixa de ser estável a partir de $T \sim 35 \text{ K}$, não se tendo aquecido a amostra além desta temperatura. Acumulado a estes dois fatores, junta-se o facto da possível restrição mais significativa das moléculas nas cavidades da matriz de árgon e, conseqüentemente, uma maior barreira de energia associada ao fenómeno de isomerização conformacional.

Caracterizada a reatividade do 5M-BzIm isolado em xénon, avançou-se para um estudo cinético da reatividade induzida pela fonte do espectrofotómetro. Realizaram-se três

experiências distintas, onde se mantiveram todas as condições experimentais à exceção da temperatura da janela criogénica durante a exposição à fonte do espectrofotómetro. Para cada experiência, preparou-se uma amostra fresca de 5M-BzIm em xénon a 30 K com o filtro de passagem longa (1600 cm^{-1}). No final da preparação das amostras, definiu-se a temperatura da janela criogénica desejada (30, 20 ou 10 K), retirou-se o filtro de passagem longa, e recolheram-se sucessivos espectros de infravermelho. A abundância relativa de cada uma das espécies presentes na amostra foi posteriormente calculada, em função do tempo, para cada uma das experiências, como descrito no capítulo 2.2.3, utilizando as quatro bandas na região [1130-1100], cada uma delas atribuída a uma das espécies presentes na amostra.

As cinéticas de isomerização para os tautómeros $1H$ -5M-BzIm e $3H$ -5M-BzIm, recolhidas a 20 K, estão representadas na figura 5.7-a) a cores azuladas e avermelhadas, respetivamente. A população inicial ($t=0$ min) de cada uma das espécies é equiparável à população prevista pela distribuição de Boltzmann ao nível B97-1/Def2-TZVP (ver tabela 5.1). No caso do tautómero $3H$ -5M-BzIm, as duas conformações apresentam populações muito próximas (25:24 %, $3H$ -anti: $3H$ -syn), e no caso do $1H$ -5M-BzIm, a conformação $1H$ -anti domina por um largo excesso (43:8 %, $1H$ -anti: $1H$ -syn). Após a remoção do filtro, e à medida que o tempo de exposição avançou, observou-se uma convergência da população dos confórmeros $1H$ -anti e $1H$ -syn, e uma divergência das populações dos confórmeros $3H$ -anti e $3H$ -syn. A quantidade absoluta (syn + anti) de cada tautómero ($1H$ ou $3H$) manteve-se inalterada durante toda a experiência. Nas figuras 5.7-b e 5.7-c estão representadas as cinéticas de isomerização para os tautómeros $1H$ -5M-BzIm e $3H$ -5M-BzIm, respetivamente, às três temperaturas distintas.

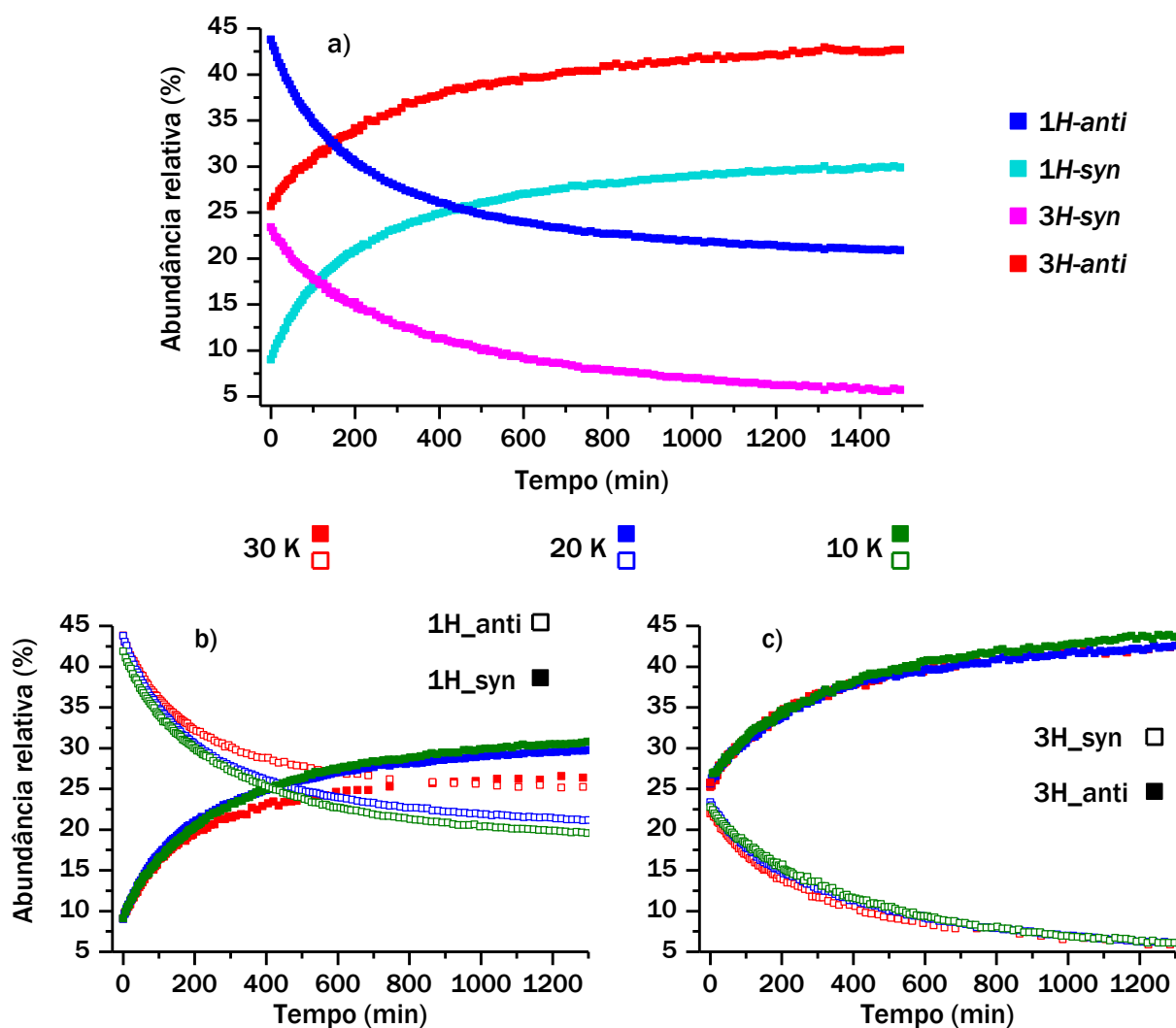


Figura 5.7 - a) Cinéticas das isomerizações conformacionais, induzidas pela radiação do espectrofotómetro não filtrada, para os tautómeros 1H-5M-BzIm e 3H-5M-BzIm na matriz de xénon a 20 K. b) e c) Efeito da temperatura (30 K, vermelho; 20 K, azul; 10 K, verde) nas cinéticas das isomerizações conformacionais induzidas pela fonte do espectrofotómetro para os tautómeros 1H-5M-BzIm e 3H-5M-BzIm, respetivamente.

Enquanto que para o tautómero 3H-5M-BzIm (figura 5.7-c) a isomerização induzida pelo espectrofotómetro não aparenta depender da temperatura. No caso do 1H-5M-BzIm (figura 5.7-b), observou-se que à temperatura de 30 K, não só a reação é mais lenta, como a composição do fotoequilíbrio é notoriamente distinta daquela observada para as restantes temperaturas, favorecendo a espécie 1H-anti. Para cada uma das cinéticas registadas, ajustou-se um modelo cinético, considerando uma cinética reversível de primeira ordem, como representado nas equações 5.1 e 5.2 para o caso do tautómero 1H-5M-BzIm.

$$-\frac{d[1H-anti]}{dt} = k_{-1}[1H-anti] - k_1[1H-syn] \quad (5.1)$$

$$-\frac{d[1H-syn]}{dt} = k_{-1}[1H-syn] - k_1[1H-anti], \quad (5.2)$$

onde k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade da reação direta e inversa, respetivamente. Realizou-se o mesmo exercício para o tautómero $3H$ -5M-BzIm, tendo-se obtido as constantes k_2 e k_{-2} . As constantes de velocidade, e os respetivos intervalos de confiança a 95 %, estão expressos na tabela 5.4 em função das diferentes temperaturas da amostra estudadas.

Tabela 5.4 - Constantes de velocidade das reações de isomerização conformacional para os tautómeros $1H$ -5M-BzIm e $3H$ -5M-BzIm (ver esquema 5.1), induzidas pela fonte do espectrofotómetro não filtrada a 30, 20, e 10 K.

Temperatura (K)	Constantes de velocidade x 10^{-3} (min $^{-1}$)			
	$1H$ -		$3H$ -	
	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}
30	2.360 ± 0.0647	2.367 ± 0.0877	3.079 ± 0.0877	0.4679 ± 0.0267
20	2.227 ± 0.0492	1.630 ± 0.0523	2.532 ± 0.0502	0.3595 ± 0.0127
10	2.024 ± 0.0282	1.304 ± 0.0311	2.319 ± 0.0423	0.2977 ± 0.0111

Numa primeira análise da tabela 5.4 é notório que todas as constantes de velocidade diminuem com a diminuição da temperatura. Este fenómeno pode ser racionalizado com base num maior endurecimento da matriz de xénon e maior restringimento das moléculas nas suas cavidades internas, à medida que a temperatura da matriz diminui. A reação estudada, por envolver a torsão de um grupo volumoso, deverá ser parcialmente retardada à medida que a matriz endurece. No entanto, nem todas as constantes de velocidade são afetadas de igual forma. Tome como exemplo o tautómero $1H$ -5M-BzIm. Enquanto que a 30 K as constantes k_1 e k_{-1} são iguais (0.00236), a 20 K a constante k_{-1} (0.00163) é menor do que a constante k_1 (0.00222), ou seja, a 20 K a formação de $1H$ -*syn* é favorecida. Esta diferença é notória na figura 5.7-b, quando se comparam as cinéticas a 30 e 20 K. É de recordar que o processo de *annealing* tem um papel especialmente relevante no tautómero $1H$ -5M-BzIm, e que conduz à relaxação $1H$ -*syn* \rightarrow $1H$ -*anti*. Logo, à medida que a temperatura da amostra diminui, a contribuição da relaxação térmica para o equilíbrio também diminui, e, por isso, a abundância relativa da espécie $1H$ -*syn* aumenta. No fundo, a isomerização observada é induzida, paralelamente, pela fonte do espectrofotómetro e pela relaxação térmica, sendo a última menos pronunciada à medida que se diminui a temperatura da amostra.

Em relação ao tautómero $3H$ -5M-BzIm, a análise da tabela 5.4 revela que as constantes de velocidade são afetadas pela temperatura de uma forma mais homogénea, isto é, a diminuição relativa das constantes de velocidade k_2 e k_{-2} , com a temperatura, é semelhante para cada uma das constantes e deverá estar apenas relacionada com o endurecimento da matriz em função da diminuição da temperatura. Este facto reforça que o equilíbrio *syn-anti* do tautómero $3H$ -5M-BzIm é menos afetado pela relaxação térmica, do que o equilíbrio análogo para o tautómero $1H$ -5M-BzIm.

Capítulo 6
Isomerismos Fotoinduzidos em
5-Metoxi-Azaindóis

Capítulo 6 - Isomerismos Fotoinduzidos em 5-Metoxi-Azaindóis

Neste capítulo, os isomerismos tautoméricos e conformacionais do 5-metoxi-6-azaindol (5M-6AzI) e do 5-metoxi-4-azaindol (5M-4AzI), isolados em matrizes criogénicas, serão discutidos paralelamente. Estes dois sistemas moleculares são isoméricos, diferenciando-se pela posição de um dos átomos de azoto no anel. As principais semelhanças e diferenças da sua estrutura e reatividade serão destacadas.

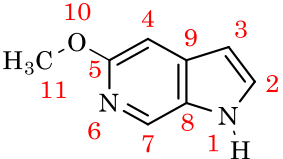
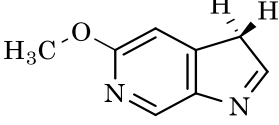
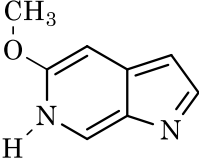
6.1 - Caracterização Estrutural e Vibracional

6.1.1 - 5-Metoxi-6-Azaindol

O 5M-6AzI pode existir, teoricamente e à semelhança dos compostos anteriormente estudados, em mais do que uma forma tautomérica. As energias eletrónicas relativas de todos os tautómeros prototrópicos, caracterizados como mínimos na SEP ao nível B97-1/Def2-TZVP, estão disponíveis no anexo 5. Na tabela 6.1 destacam-se as estruturas e energias relativas dos tautómeros mais estáveis ($\Delta E < 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$), nomeadamente o 1H-5M-6AzI, 3H-5M-6AzI e 6H-5M-6AzI. O primeiro tautómero apresenta uma conjugação do sistema de eletrões π totalmente aromática, o que lhe confere uma estabilidade adicional. Os tautómeros 1H-5M-6AzI, 3H-5M-6AzI podem existir em duas conformações distintas (*syn* e *anti*), conforme a orientação relativa do grupo metoxilo em relação ao anel. No caso do tautómero 6H-5M-6AzI somente uma das conformações (*anti*) é um mínimo na SEP, devido à proximidade entre os grupos $-\text{OCH}_3$ e NH que destabiliza a putativa conformação *syn*. Ainda que o tautómero 6H-5M-6AzI possua um grupo NH, à semelhança do tautómero mais estável 1H-5M-6AzI, o seu sistema de eletrões π não é deslocalizado, levando a que este tautómero não seja tão estável quanto o 1H-5M-6AzI. As estruturas, energias relativas e populações de Boltzmann, na fase gasosa a 298.15 K, para os tautómeros 1H-5M-6AzI, 3H-5M-6AzI e 6H-5M-6AzI estão disponíveis na tabela 6.1.

Qualquer um dos métodos teóricos utilizados prevê que a espécie 1H-5M-6AzI-*syn* domine na fase gasosa à temperatura de 298.15 K, com uma população superior a 99 %, sendo por isso expectável que as amostras em matrizes criogénicas, antes de qualquer manipulação, sejam unicamente constituídas por esta espécie. A estabilidade acrescida desta conformação em comparação com a conformação *anti*, está relacionada com a proximidade entre os hidrogénios do grupo metoxilo e o átomo de azoto do anel. Em contrapartida, no caso do

Tabela 6.1 - Estruturas, energias eletrônicas e de Gibbs relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os tautômeros *1H-5M-6AzI*, *3H-6M-6AzI*, e *6H-5M-6AzI*.

				
		<i>1H-5M-6AzI-syn</i>	<i>3H-5M-6AzI-anti</i>	<i>6H-5M-6AzI</i>
B97-1	ΔE	0.0 / 12.4	37.6 / 55.8	61.7
	ΔG	0.0 / 16.7	36.0 / 57.6	66.6
	pop.	99.9 / 0.1	0.0 / 0.0	0.0
MP2	ΔE	0.0 / 11.5	42.5 / 60.6	63.9
	ΔG	0.0 / 12.8	41.3 / 59.8	65.5
	pop.	99.4 / 0.6	0.0 / 0.0	0.0

Nos casos em que existam duas conformações (*syn* e *anti*), apenas a estrutura do confórmero mais estável está apresentada. Os valores a negrito referem-se ao confórmero menos estável.

confórmero *anti*, a proximidade entre o grupo metoxilo e o grupo $\text{C}_{(4)}\text{H}$ do anel gera uma desestabilização acrescida. A conformação mais estável (*syn*) pode ser convertida na menos estável (*anti*), através da torsão do grupo metoxilo sobre a ligação C-O, tendo este processo uma barreira de energia prevista de 25.2 e 23.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, respetivamente. Esta barreira é cerca de duas vezes superior à análoga para o sistema 5M-BzIm (11-12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), quer para o tautómero *1H-5M-BzIm* como para o *3H-5M-BzIm*, por causa da presença do átomo de azoto na posição adjacente ao grupo metoxilo, a interação entre estes dois grupos estabiliza uma das conformações e impede parcialmente a torsão do grupo metoxilo. As SEP dos tautômeros *1H-5M-6AzI*, *3H-5M-6AzI* e *6H-5M-6AzI* ao longo do angulo diedro ($\text{C}_{(11)}\text{O}_{(10)}\text{C}_{(5)}\text{N}_{(6)}$) estão representadas no anexo 7.

Uma vez caracterizado o espaço conformacional do 5M-6AzI, avançou-se para a preparação de uma amostra desta molécula em matrizes criogénicas de árgon ($T= 16$ K) e xénon ($T= 30$ K). Os espectros de cada amostra estão representados na figura 6.1, em conjunto com o espectro harmónico do *1H-5M-6AzI-syn*, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP. Tal como previsto teoricamente, o espectro recolhido em qualquer uma das matrizes criogénicas indica a presença única do *1H-5M-6AzI-syn*, não tendo sido identificado qualquer outro tautómero ou confórmero na matriz após a sua preparação. Os efeitos de matriz são notórios quando comparados os dois espectros experimentais, nomeadamente na banda devido ao modo $\nu(\text{NH})$, que surge a 3515 e 3490 cm^{-1} para as matrizes de árgon e xénon, respetivamente. Tal como reportado no caso do 5M-BzIm, esta banda surge desdobrada e com um perfil complexo no caso da matriz de árgon, devido ao elevado *site splitting*, mas na matriz de xénon surge mais estreita e com um perfil de dubleto.

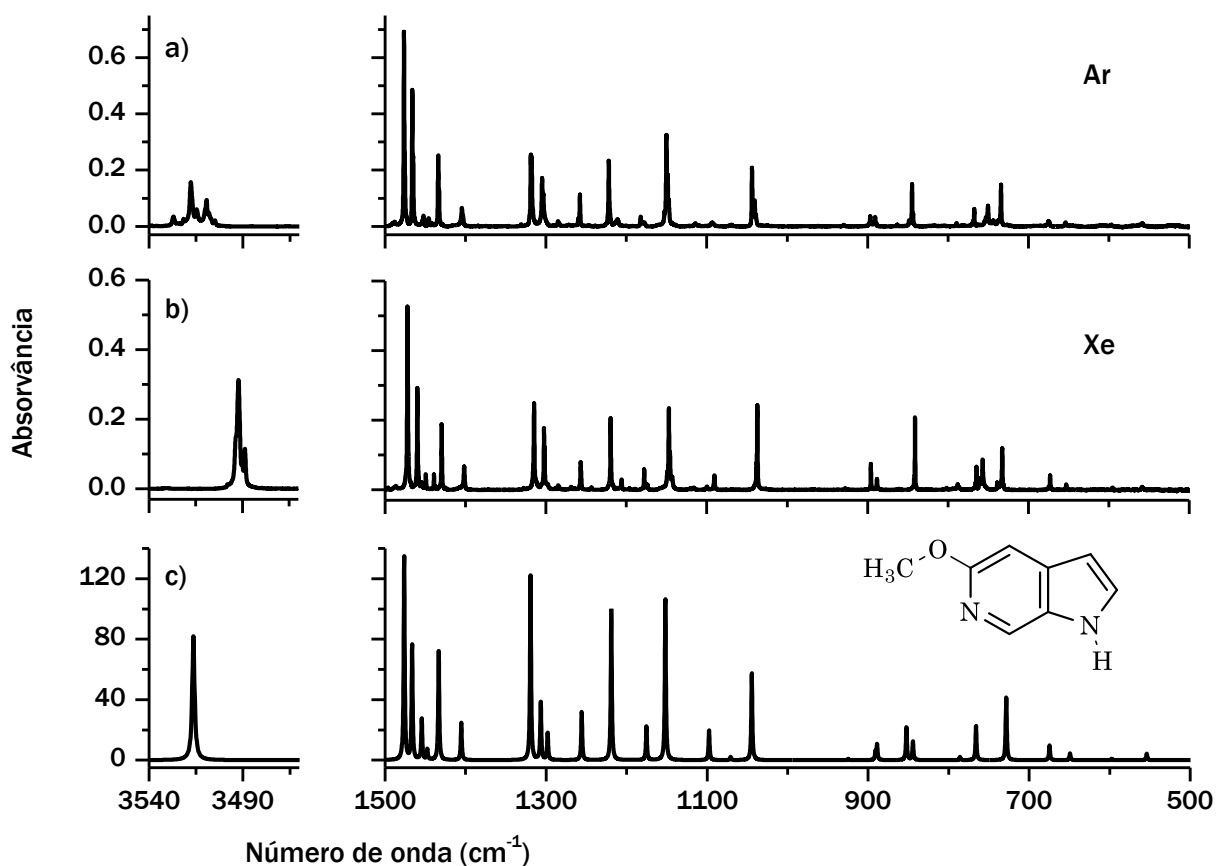
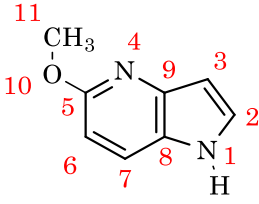
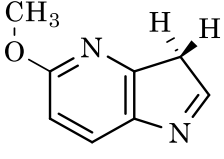
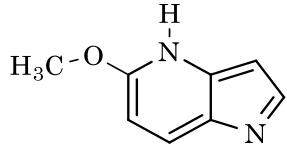


Figura 6.1 - Espectro de infravermelho do 5M-6AzI monomérico isolado em árgon a 16 K -a), e isolado em xénon a 30 K -b). Espectro harmónico (c) do 1*H*-5M-6AzI-*syn* calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $v > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $v < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente.

6.1.2 - 5-Metoxi-4-Azaindol

A estrutura do 5M-4AzI foi caracterizada teoricamente, revelando-se equiparável em grande parte dos aspetos à do 5M-6AzI, apesar de possuir pequenas nuances merecedoras dos seguintes comentários: os tautómeros 1*H*-5M-4AzI, 3*H*-5M-4AzI e 4*H*-5M-4AzI revelaram-se os mais estáveis da molécula, pelos fatores enunciados para a molécula de 5M-6AzI. No entanto, a estabilidade conformacional destes tautómeros surge invertida. A presença do átomo de azoto na posição 4 do anel passa a estabilizar o confórmero *anti*, no caso do tautómero 1*H*-5M-4AzI, e o confórmero *syn* no caso do tautómero 3*H*-5M-4AzI. As estruturas e energias relativas dos tautómeros e confórmeros mais estáveis do 5M-4AzI estão disponíveis na tabela 6.2, estando as energias relativas de todos os restantes tautómeros, caracterizados como mínimos na SEP ao nível B97-1/Def2-TZVP, disponíveis no anexo 6.

Tabela 6.2 - Estruturas, energias eletrônicas e de Gibbs relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e populações (pop., %) de Boltzmann na fase gasosa a 298.15 K, calculadas aos níveis B97-1/Def2-TZVP e MP2/Def2-TZVP, para os tautômeros 1H-5M-4AzI, 3H-5M-4AzI, e 4H-5M-4AzI.

				
		1H-5M-4AzI- <i>anti</i>	3H-5M-4AzI- <i>syn</i>	4H-5M-4AzI
B97-1	ΔE	0.0 / 19.7	43.3 / 58.0	70.1
	ΔG	0.0 / 20.4	40.6 / 57.2	72.2
	pop.	100 / 0.0	0.0 / 0.0	0.0
MP2	ΔE	0.0 / 21.7	49.1 / 65.4	76.2
	ΔG	0.0 / 21.8	47.1 / 63.8	77.0
	pop.	100 / 0.0	0.0 / 0.0	0.0

Nos casos em que existam duas conformações (*syn* e *anti*), apenas a estrutura do conformero mais estável está apresentada. Os valores a negrito referem-se ao conformero menos estável.

A teoria prevê que a espécie mais estável (1H-5M-4AzI-*anti*) domine na fase gasosa à temperatura de 298.15 K, sendo a população prevista de todas as outras espécies inferior a 0.1 %. Logo, será expectável que após a deposição da amostra de 5M-4AzI na janela criogénica, somente esta espécie seja espectroscopicamente detetada. A conformação menos estável do tautómero 1H-5M-4AzI difere da mais estável pela torsão do grupo metoxilo em torno da ligação C-O, tendo o processo de conversão *anti* \rightarrow *syn* uma barreira de energia prevista de $29.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ao nível B97-1/Def2-TZVP. A barreira de energia associada a este processo é superior à do processo análogo para o 5M-6AzI ($25.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). As SEP dos tautômeros 1H-5M-4AzI, 3H-5M-4AzI e 4H-5M-4AzI em função do ângulo diedro ($\text{C}_{(11)}\text{O}_{(10)}\text{C}_{(5)}\text{N}_{(4)}$) estão representadas no anexo 7.

A amostra de 5M-4AzI foi depositada numa matriz de árgon ($T= 16 \text{ K}$), e numa matriz de xénon ($T= 30 \text{ K}$), tendo-se obtido os espectros representados na figura 6.2-a,b). O espectro harmónico do 1H-5M-4AzI-*anti*, calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, está representado na figura 6.2-c).

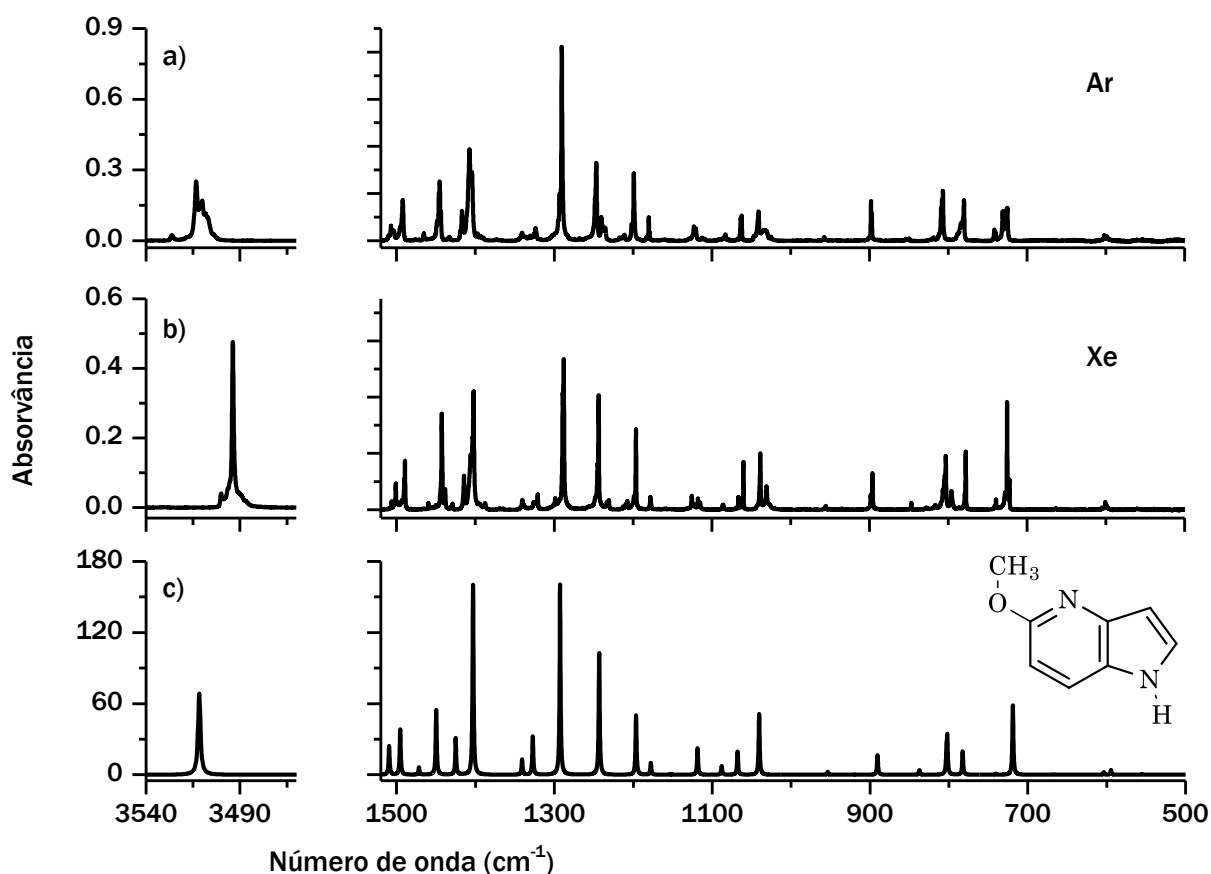


Figura 6.2 - Espectro de infravermelho do 5M-4AzI monomérico isolado em árgon a 16 K -a), e isolado em xénon a 30 K -b). Espectro harmônico (c) do 1H-5M-4AzI-*anti* calculado ao nível B97-1/Def2-TZVP, com frequências vibracionais escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente.

Todas as bandas presentes no espectro experimental têm uma boa concordância com o espectro simulado, ao nível B97-1/Def2-TZVP, de uma só espécie (1H-5M-4AzI-*anti*). Os efeitos de matriz são notórios na forma das bandas, nomeadamente nas bandas devidas aos modos $\nu(\text{NH})=3513/3490$ e $\gamma(\text{C}_{(2)}\text{H} + \text{C}_{(3)}\text{H})=727/725$.

Apesar de todas as semelhanças entre os dois sistemas moleculares 5M-6AzI e 5M-4AzI, as assinaturas espectrais de cada uma das moléculas são distintas e devidamente reproduzidas pelos cálculos harmônicos realizados. A atribuição dos espectros de infravermelho de cada um dos sistemas moleculares isolados nas matrizes de árgon e xénon está descrita na tabela 6.3. No próximo subcapítulo apresentar-se-á a fotoquímica induzida por irradiação no ultravioleta para cada uma das moléculas, evidenciando-se as principais diferenças na formação dos respetivos fotoprodutos.

Tabela 6.3 - Atribuição dos espectros de infravermelho do 1*H*-5*M*-6*AzI-syn* e do 1*H*-5*M*-4*AzI-anti*, isolados em matrizes de árgon e xénon. As frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP para cada um dos compostos, estão apresentadas em jeito de comparação.

Árgon (Xénon)		5M-6AzI			Atribuição Aproximada ^{c)}	Árgon (Xénon)		5M-4AzI		Atribuição Aproximada ^{c)}
v	I ^{a)}	v	A th	v		I ^{a)}	v	A th		
3517 (3492)	s	3516	82	v(NH)	3513 (3493)	s	3512	69	v(NH)	
1631 (1628)	w	1631	107	v(CC)	1584 (1582)	w	1580	116	v(CC) + v(CN ₍₄₎)	
1571 (1568)	w	1572	75	v(CC) + v(CN ₍₆₎)	1508 (1500)	w	1510	24	v(CC)	
1477 (1477)	s	1478	134	δ(C ₍₁₁₎ H ₃) _s	1491 (1489)	m	1495	38	v(CN ₍₄₎)	
1466 (1460)	s	1468	76	δ(C ₍₁₁₎ H ₃) _{as}	1464 (1460)	w	1472	6	δ(C ₍₁₁₎ H ₃) _{as}	
1452 (1449)	w	1456	27	δ(C ₍₇₎ H) + δ(NH)	1446 (1442)	m	1450	49	δ(C ₍₁₁₎ H ₃) _s	
1446 (1439)	w	1449	7	δ(C ₍₁₁₎ H ₃) _{as}	1417 (1415)	w	1425	31	v(N ₍₁₎ C ₍₂₎) + δ(NH)	
1433 (1429)	m	1435	73	δ(C ₍₁₁₎ H ₃) _s + v(CC)	1407 (1402)	s	1403	162	v(CC)	
1404 (1402)	w	1407	25	v(C ₍₂₎ N ₍₁₎)	1342 (1340)	w	1341	13	v(CC) + v(CN ₍₄₎)	
1316 (1315)	s	1321	124	v(C ₍₅₎ O ₍₁₀₎)	1324 (1320)	w	1327	32	v(CC) + v(C ₍₉₎ N ₍₁₎)	
1304 (1302)	m	1308	39	v(CC)	1289 (1287)	s	1293	161	v(C ₍₅₎ O ₍₁₀₎)	
1256 (1256)	w	1257	32	δ(C ₍₇₎ H) + δ(NH)	1247 (1243)	s	1243	104	δ(CH) + δ(NH)	
1222 (1220)	m	1220	100	δ(C ₍₄₎ H)	1198 (1196)	m	1196	50	δ(r)(C ₍₁₁₎ H ₃) _s + δ(CH)	
1182 (1176)	w	1177	22	δ(r)(C ₍₁₁₎ H ₃) _s	1180 (1178)	w	1178	10	δ(r)(C ₍₁₁₎ H ₃) _s - δ(CH)	
1149 (1146)	s	1153	107	δ(r)(C ₍₁₁₎ H ₃) _s + δ(CH)	1121 (1125)	s	1118	23	δ(CH)	
1093 (1091)	w	1099	20	δ(N ₍₁₎ H) + δ(C ₍₂₎ H)	1081 (1087)	w	1088	7	δ(N ₍₁₎ H) + (C ₍₂₎ H)	
1044 (1036)	s	1046	58	v(O ₍₁₀₎ C ₍₁₁₎)	1063 (1060)	w	1068	20	δ(C ₍₂₎ H + C ₍₃₎ H)	
896 (896)	w	892	5	γ(C ₍₇₎ H)	1040 (1038)	m	1040	52	v(O ₍₁₀₎ C ₍₁₁₎)	
890 (888)	w	890	10	δ(pr)	898 (896)	m	890	17	δ(pr)	
844 (840)	m	845	12	γ(C ₍₂₎ H)	808 (804)	m	803	19	δ(pd)	
767 (764)	w	767	14	δ(pd)	807 (803)	m	802	29	γ(C ₍₆₎ H + C ₍₇₎ H)	
751 (756)	w	767	9	γ(azi)	780 (778)	m	782	20	γ(azi)	
733 (733)	m	729	42	γ(C ₍₂₎ H + C ₍₃₎ H)	727 (725)	s	719	59	γ(C ₍₂₎ H + C ₍₃₎ H)	
674 (673)	w	675	10	γ(pd)	600 (600)	w	604	2	γ(pr)	
653 (653)	w	650	4	δ(COC)	476 (472)	w	471	6	δ(pd)	

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) – As frequências (cm⁻¹) teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para v > 1700 cm⁻¹ e v < 1700 cm⁻¹, respetivamente. As intensidades teóricas estão expressas em km.mol⁻¹. c) - Os termos azi, pd e pr referem-se às frações de azaindol, piridina e pirrol, respetivamente.

6.2 - Isomerização Tautomérica Induzida Fotoquimicamente

6.2.1 - 5-Metoxi-6-Azaindol

As amostras de 5M-6AzI isolado nas matrizes de árgon e xénon foram irradiadas no UV e a sua fotoquímica estudada. O espectro de absorção no UV-Vis do 5M-6AzI em solução de etanol à temperatura ambiente (ver figura 3.1), indica que a origem da primeira transição eletrónica é 330 nm. As amostras foram irradiadas pela luz UV proveniente da lâmpada de Hg(Xe), utilizando-se um filtro de água, e um filtro de passagem longa ($\lambda_{\text{irr}} > 290$ nm). Um conjunto de irradiações sucessivas, no total de dois minutos, resultou no consumo de 60 e 20 % de 1*H*-5M-6AzI-*syn* nas matrizes de árgon e xénon, respetivamente. Simultaneamente, um conjunto de novas bandas emergiu no espectro de infravermelho. Curiosamente, algumas dessas bandas foram observadas nos espectros das duas matrizes, enquanto que outras somente no espectro da matriz de árgon. Os espectros dos fotoprodutos, obtidos pela subtração do espectro antes e após a irradiação da amostra em cada uma das matrizes criogénicas, estão representados na figura 6.3. Em conjunto encontram-se os espectros harmónicos dos tautómeros 6*H*-5M-6AzI e 3*H*-5M-6AzI-*anti* e do radical 5-metoxi-6-azaindolyl (5M-6AzI-yl), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP.

O primeiro fotoproduto identificado foi o 6*H*-5M-6AzI (—, vermelho). Este tautómero possui um grupo NH, à semelhança do reagente inicial (1*H*-5M-6AzI-*syn*). A natureza distinta dos grupos N₍₁₎H e N₍₆₎H dita que os modos vibracionais envolvendo estes grupos deverão possuir frequências distintas e muito características. Uma das bandas dos fotoprodutos surge na região típica do modo $\nu(\text{NH})$, a 3452 cm⁻¹, desviada para menores frequências por 65 cm⁻¹, quando comparada com a banda devido a este modo do reagente inicial (3517 cm⁻¹). Este elevado desvio exclui a hipótese de ser uma segunda conformação do tautómero 1*H*-5M-6AzI, e é bem reproduzido pela comparação dos cálculos teóricos entre as espécies 1*H*-5M-6AzI-*syn* e 6*H*-5M-6AzI. Na outra extremidade espectral, surge uma banda a 567 cm⁻¹, prevista com elevada exatidão (563 cm⁻¹) para o modo $\gamma(\text{NH})$ do tautómero 6*H*-5M-6AzI. Para além disso, ambas as bandas [$\nu(\text{NH})$ e $\gamma(\text{NH})$] apresentam o mesmo padrão, isto é, apenas surgem no espectro dos fotoprodutos do 5M-6AzI em árgon. As bandas marcadas a (●, vermelho) na figura 6.3 são observadas somente na matriz de árgon, sendo devidamente previstas pelo cálculo harmónico do 6*H*-5M-6AzI.

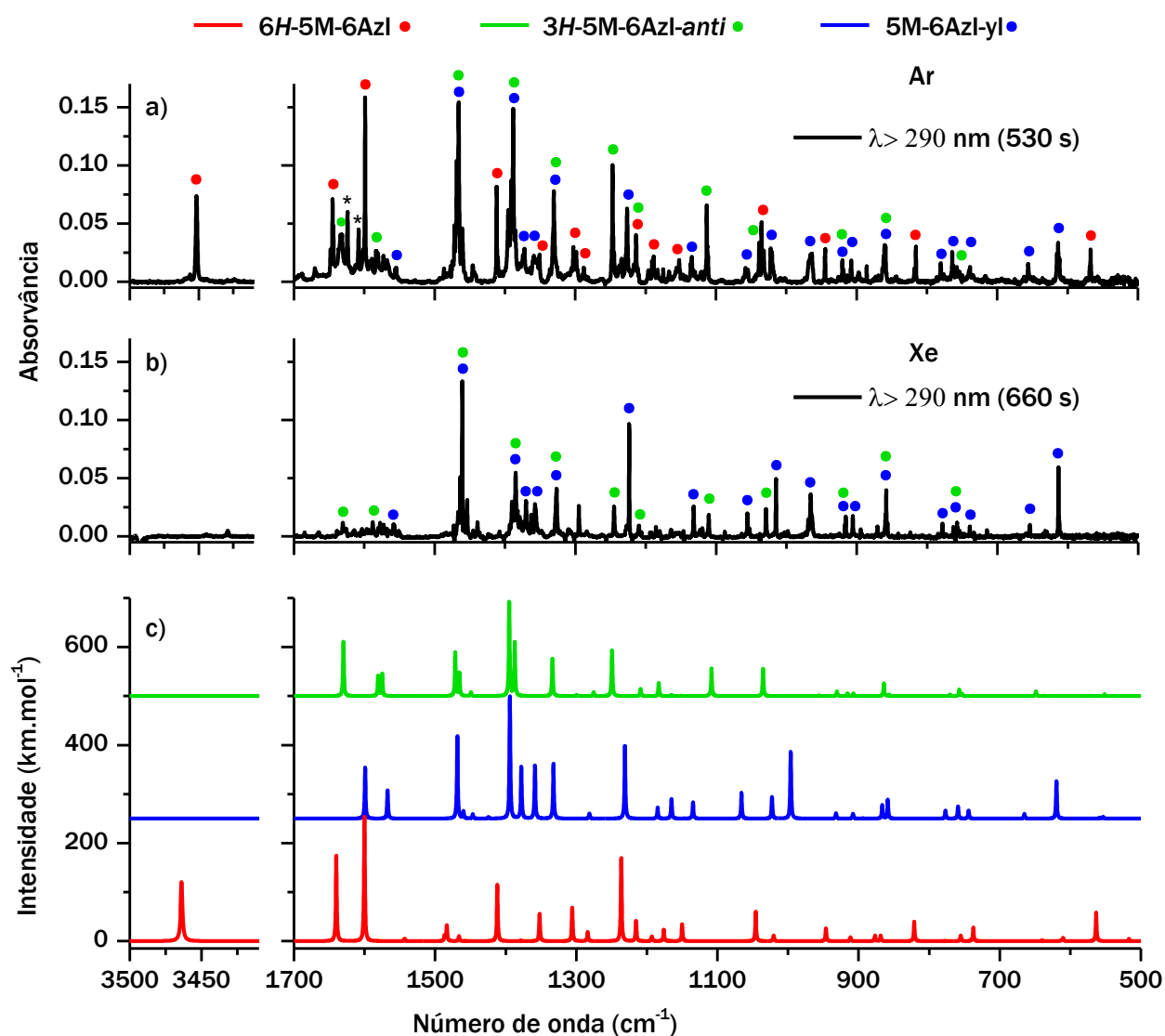


Figura 6.3 - Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do 5M-6AzI antes e após a irradiação da amostra com $\lambda > 290$ nm, na matriz de árgon -a), e na matriz de xénon -b). Espectros harmônicos (c) das espécies 6H-5M-6AzI (—, ●, vermelho), 3H-5M-6AzI-anti (—, ●, verde), e 5M-6AzI-yl (—, ●, azul), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700$ cm^{-1} e $\nu < 1700$ cm^{-1} , respectivamente.

O segundo fotoproduto identificado foi o radical 5M-6AzI-yl. A sua assinatura espectral foi obtida com maior sucesso nas experiências em xénon. Na sequência das irradiações da amostra de 5M-6AzI em xénon, e sabendo que as espécies radicalares podiam estar envolvidas nesta reatividade, realizou-se um aquecimento progressivo da matriz, com o objetivo de diminuir a rigidez da mesma e aumentar a difusão das moléculas hóspedes. Atingido a temperatura de 39 K, observou-se que um conjunto de bandas, marcadas a (●, azul), perdia intensidade, como demonstrado na figura 6.4. Este conjunto de bandas é reproduzido pelo cálculo harmônico da espécie 5M-6AzI-yl. A banda a 613 cm^{-1} é uma das

mais intensas desta espécie, e surge numa região espectral livre de quaisquer outras bandas, sendo uma das mais características desta espécie. O consumo do radical 5M-6AzI-yl pelo aumento da temperatura resultou na formação de um conjunto de bandas alargadas e pouco intensas, não se tendo estudado a atribuição dos produtos em detalhe. No entanto, o consumo seletivo do radical permitiu a atribuição das bandas do próprio.

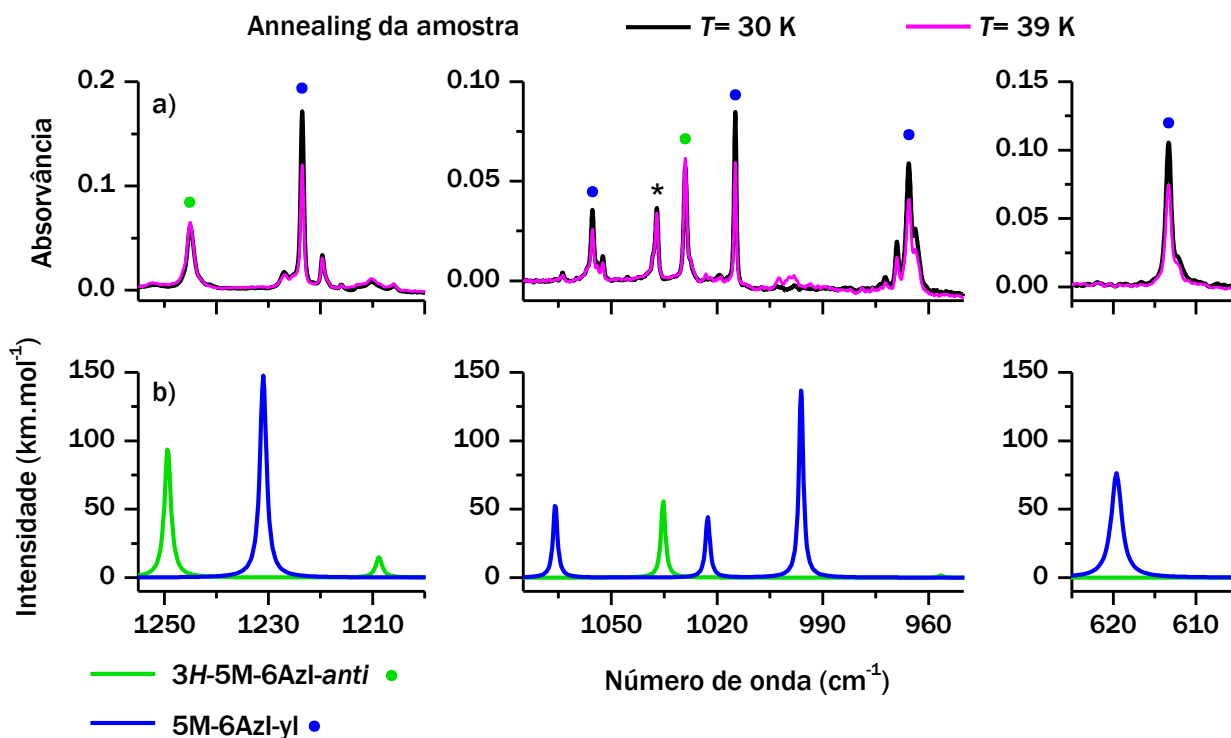


Figura 6.4 - a) Fragmentos dos espectros de infravermelho médio do 5M-BzIm, isolado em xénon a 30 K, adquiridos: (—, preto) Após 660 s de irradiação no UV ($\lambda > 290$ nm). (—, cor de rosa) Após o aquecimento progressivo até 39 K e retorno à temperatura de 30 K. A banda marcada com asterisco deve-se à presença do reagente inicial (1H-5M-6AzI-syn) remanescente na matriz. b) Fragmentos dos espectros harmónicos do 3H-5M-6AzI-anti (—, ●, verde) e do 5M-6AzI-yl (—, ●, azul), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP.

O aquecimento da matriz de xénon após a irradiação da amostra também revelou que um outro conjunto de bandas, marcadas a (●, verde), estaria presente. Ao contrário das bandas marcadas a (●, azul) que perdem intensidade durante o aquecimento, as bandas marcadas a (●, verde) não sofreram qualquer alteração, como demonstrado na figura 6.4. A espécie 6H-5M-6AzI não é formada nesta matriz, ao contrário da matriz de árgon, e, por isso, estas bandas deverão pertencer a uma terceira espécie. Este conjunto foi atribuído ao tautómero 3H-5M-6AzI-anti, através da comparação do conjunto de bandas experimentais (●, verde) com os espectros harmónicos de possíveis fotoprodutos. A atribuição do espectro de infravermelho dos fotoprodutos do 5M-6AzI está descrita na tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Atribuição do espectro de infravermelho dos fotoprodutos do 5M-6AzI isolados nas matrizes de árgon e xénon, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP, para cada um deles.

6H-5M-6AzI					3H-5M-6AzI-anti					5M-6AzI-yl				
Árgon		Teórico ^{b)}		Atribuição Aproximada ^{b)}	Árgon (Xénon)		Teórico ^{b)}		Atribuição Aproximada ^{b)}	Árgon (Xénon)		Teórico ^{b)}		Atribuição Aproximada ^{c)}
v	I ^{a)}	v	A th		v	I ^{a)}	v	A th		v	I ^{a)}	v	A th	
3451	s	3464	122	v(NH)										
1644	s	1642	175	v(CC)	1632 (1632)	w	1632	113	v(CC)	1466 (1460)	s	1470	171	$\delta(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{s}$
1598	s	1602	255	v(CC)	1582 (1587)	w	1582	41	v(C ₍₂₎ N ₍₁₎)	1388 (1386)	s	1395	250	v(CC) + v(CN ₍₆₎)
1412	s	1413	115	v(C ₍₂₎ N ₍₁₎)	1466 (1460)	s	1473	89	$\delta(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{s}$	1373 (1371)	m	1379	106	v(C ₍₃₎ C ₍₂₎) + v(C ₍₉₎ N ₍₁₎) + $\delta(\text{C}_{(2)}\text{H})$
1351	w	1353	56	v(C ₍₃₎ C ₍₂₎)	1388 (1386)	s	1388	108	$\delta(\text{sc})(\text{C}_{(3)}\text{H}_2)$	1358 (1356)	m	1359	109	v(CC) + v(CN ₍₆₎)
1302	m	1307	69	v(C ₍₅₎ O ₍₁₀₎)	1328 (1326)	m	1335	76	v(C ₍₅₎ N ₍₆₎)	1328 (1326)	m	1334	113	$\delta(\text{C}_{(2)}\text{H} + \text{C}_{(3)}\text{H})$
1287	w	1285	18	v(C ₍₂₎ N ₍₁₎)	1246 (1244)	m	1251	93	$\gamma(\text{w})(\text{C}_{(3)}\text{H}_2) + \delta(\text{C}_{(4)}\text{H} - \text{C}_{(7)}\text{H})$	1226 (1224)	s	1232	148	$\delta(\text{C}_{(4)}\text{H} - \text{C}_{(7)}\text{H})$
1212	m	1217	42	$\delta(\text{r})(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{s} + \delta(\text{CH})$	1212 (1209)	w	1210	15	$\gamma(\text{w})(\text{CH}_2) + v(\text{C}_{(9)}\text{C}_{(3)}) + v(\text{C}_{(8)}\text{N}_{(1)})$	1134 (1132)	m	1136	34	$\delta(\text{CH})$
1189	w	1194	9	$\delta(\text{r})(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{s} + \delta(\text{CH})$	1114 (1109)	m	1109	56	$\delta(\text{CH})$	1059 (1055)	w	1067	53	v(C ₍₂₎ N ₍₁₎) + $\delta(\text{C}_{(3)}\text{H})$
1151	w	1151	34	$\delta(\text{NH}) + \delta(\text{CH})$	1037 (1030)	m	1039	56	v(O ₍₁₀₎ C ₍₁₁₎)	1020 (1013)	m	1024	44	v(O ₍₁₀₎ C ₍₁₁₎)
1035	m	1047	61	v(O ₍₁₀₎ C ₍₁₁₎)	920 (916)	w	917	6	$\gamma(\text{w})(\text{CH}_2) + \delta(\text{C}_{(2)}\text{H})$	965 (965)	m	997	137	v(C ₍₂₎ N ₍₁₎) - v(C ₍₃₎ C ₍₂₎)
945	w	947	26	$\delta(\text{pd})$	858 (858)	m	865	26	$\gamma(\text{C}_{(4)}\text{H})$	920 (916)	w	932	11	$\gamma(\text{C}_{(7)}\text{H})$
815	m	822	39	$\gamma(\text{C}_{(4)}\text{H})$	759 (756)	w	758	13	$\delta(\text{azi})$	905 (903)	w	909	10	$\delta(\text{pd})$
567	m	564	57	$\gamma(\text{NH})$						861 (856)	m	867	27	$\gamma(\text{C}_{(4)}\text{H})$
567	m	564	57	$\gamma(\text{NH})$						781 (779)	w	778	16	$\delta(\text{azi})$
										764 (759)	w	760	25	$\delta(\text{COC}) + \delta(\text{pd})$
										738 (739)	w	745	17	$\gamma(\text{C}_{(2)}\text{H} + \text{C}_{(3)}\text{H})$
										657 (655)	w	665	10	$\gamma(\text{pd})$
										612 (613)	s	620	76	$\delta(\text{pr})$

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) - As frequências (cm⁻¹) teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para v > 1700 cm⁻¹ e v < 1700 cm⁻¹, respetivamente, e as intensidades teóricas estão expressas em km.mol⁻¹. c) - Os termos azi, pd e pr referem-se às frações de azaindol, piridina e pirrol, respetivamente.

As abundâncias relativas de cada uma das espécies produzidas nas amostras de 5M-6AzI em árgon e xénon foram seguidas ao longo das irradiações por espectroscopia de IV, e estão representadas na figura 6.5 para três etapas distintas da irradiação em cada matriz.

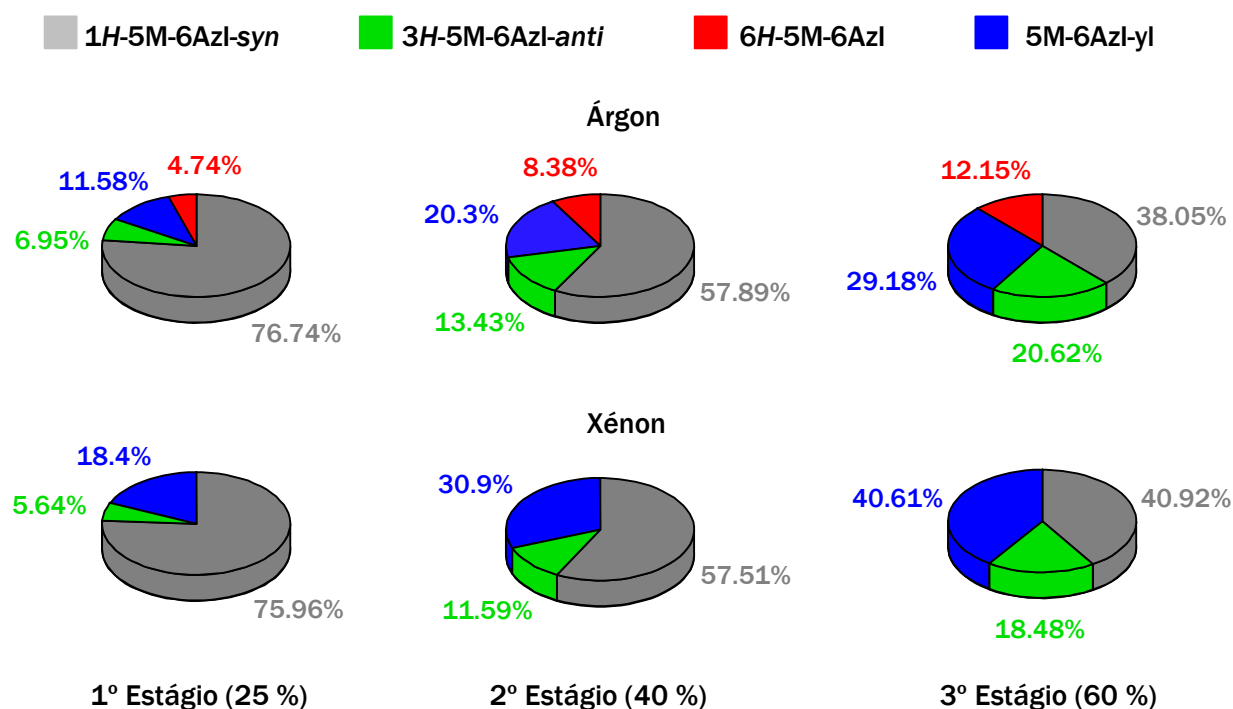


Figura 6.5 - Abundância relativa do 1H-5M-6AzI-syn e dos fotoprodutos (3H-5M-6AzI-anti, 6H-5M-6AzI e 5M-6AzI-yl) isolados em matrizes criogénicas de árgon ou xénon, para três etapas distintas de exposição à fonte de irradiação, em cada uma das matrizes.

A comparação direta entre os estágios (25, 40, 60 %) de irradiação onde o consumo de reagente inicial (1H-5M-6AzI-syn) é equiparável nas duas matrizes revelou que: i) A quantidade formada da espécie 3H-5Me6AzI-anti é praticamente independente da matriz utilizada. ii) A quantidade formada das espécies 6H-5M-6AzI e 5M-6AzI-yl na matriz de árgon é equiparável à quantidade de 5M-6AzI-yl formada na matriz de xénon. Estes resultados indicam que a fotoquímica do 5M-6AzI deverá seguir, numa etapa inicial, dois caminhos reacionais distintos. A formação do tautómero 3H-5M-6AzI-anti e do radical 5M-6AzI-yl. Numa segunda etapa, o radical 5M-6AzI-yl poderá recombinar com o átomo de hidrogénio na posição 6 do anel, formando a espécie 6H-5M-6AzI, ou poderá não recombinar e continuar a acumular-se. A recombinação entre os radicais verificou-se na matriz de árgon, onde as cavidades internas da matriz são mais pequenas e o encapsulamento da espécie 5M-6AzI-yl e do radical de hidrogénio na mesma cavidade é mais provável. A recombinação não ocorreu na matriz de xénon, que é mais flexível e contém cavidades internas maiores. É conhecido que nesta matriz, os átomos de hidrogénio podem difundir pela matriz e recombinar entre si para formar hidrogénio molecular,⁹¹ levando assim à perda do par radicalar que recombinaria com o 5M-6AzI-yl.

À semelhança da caracterização realizada para o radical benzimidazolyl no capítulo 4.1.3, a estrutura eletrónica do radical 5M-6AzI-yl, otimizada ao nível B97-1/Def2-TZVP, foi caracterizada por intermédio da análise NBO. As superfícies de isodensidade de spin e os valores da densidade de spin natural estão representados na figura 6.6.

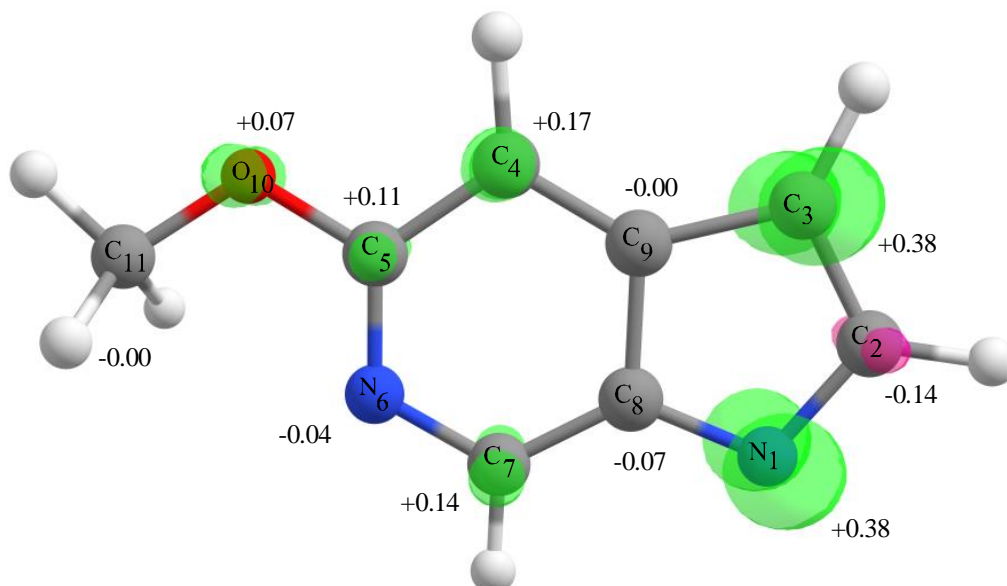


Figura 6.6 - Superfície de isodensidade de spin (0.015) do radical 5M-6AzI-yl representada a verde (α spin) e cor de rosa (β spin). Os valores numéricos representam a densidade de spin natural para os núcleos pesados. Ambos os cálculos foram realizados ao nível B97-1/Def2-TZVP.

A densidade de spin α encontra-se centrada, maioritariamente, nos núcleos N₍₁₎ e C₍₃₎ do radical 5M-6AzI-yl, e numa menor fração nos núcleos C₍₄₎, C₍₅₎, C₍₇₎ e O₍₁₀₎. O radical 5M-6AzI-yl foi observado experimentalmente, em conjunto com os tautómeros 3H-5M-BzIm-anti e 6H-5M-BzIm. No entanto, os resultados experimentais indicam que a recombinação entre o radical 5M-6AzI-yl e o radical de hidrogénio ocorre somente na posição 6. A teoria prevê que a densidade de spin nesta posição seja próxima de zero (ver figura 6.6). Esta previsão poderá ser uma limitação do cálculo teórico, ou a falta de consideração de uma conformação alternativa do radical (por não ter sido observada), necessitando da realização de cálculos mais abrangentes para a sua averiguação.

6.2.2 - 5-Metoxi-4-Azaindol

O estudo da fotoquímica do 5M-4AzI foi igualmente conduzido nas matrizes de árgon e xénon. O espectro de absorção no UV-Vis do 5M-4AzI em solução de etanol à temperatura ambiente (ver figura 3.1) revela que a origem da transição eletrónica situa-se a 320 nm, e, por isso, utilizou-se o mesmo protocolo de irradiação que no caso da molécula 5M-6AzI ($\lambda_{irr} > 290$ nm). A exposição á lâmpada de Hg(Xe) durante 4 minutos resultou no consumo de 50 e

20 % do reagente inicial (*1H-5M-4AzI-anti*) presente nas matrizes de árgon e xénon, respetivamente. Acompanhando este consumo, observou-se um conjunto de bandas novas a emergir nos espectros de infravermelho de cada uma das matrizes, sendo, desta vez, o resultado da irradiação igual nas duas matrizes utilizadas. Os espectros dos fotoprodutos em cada matriz, obtidos pela diferença entre o espectro antes e após a irradiação da amostra, estão representados na figura 6.7, em conjunto com os espectros harmónicos do *4H-5M-4AzI*, *3H-5M-4AzI-syn* e do *5M-4AzI-yl*, calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP.

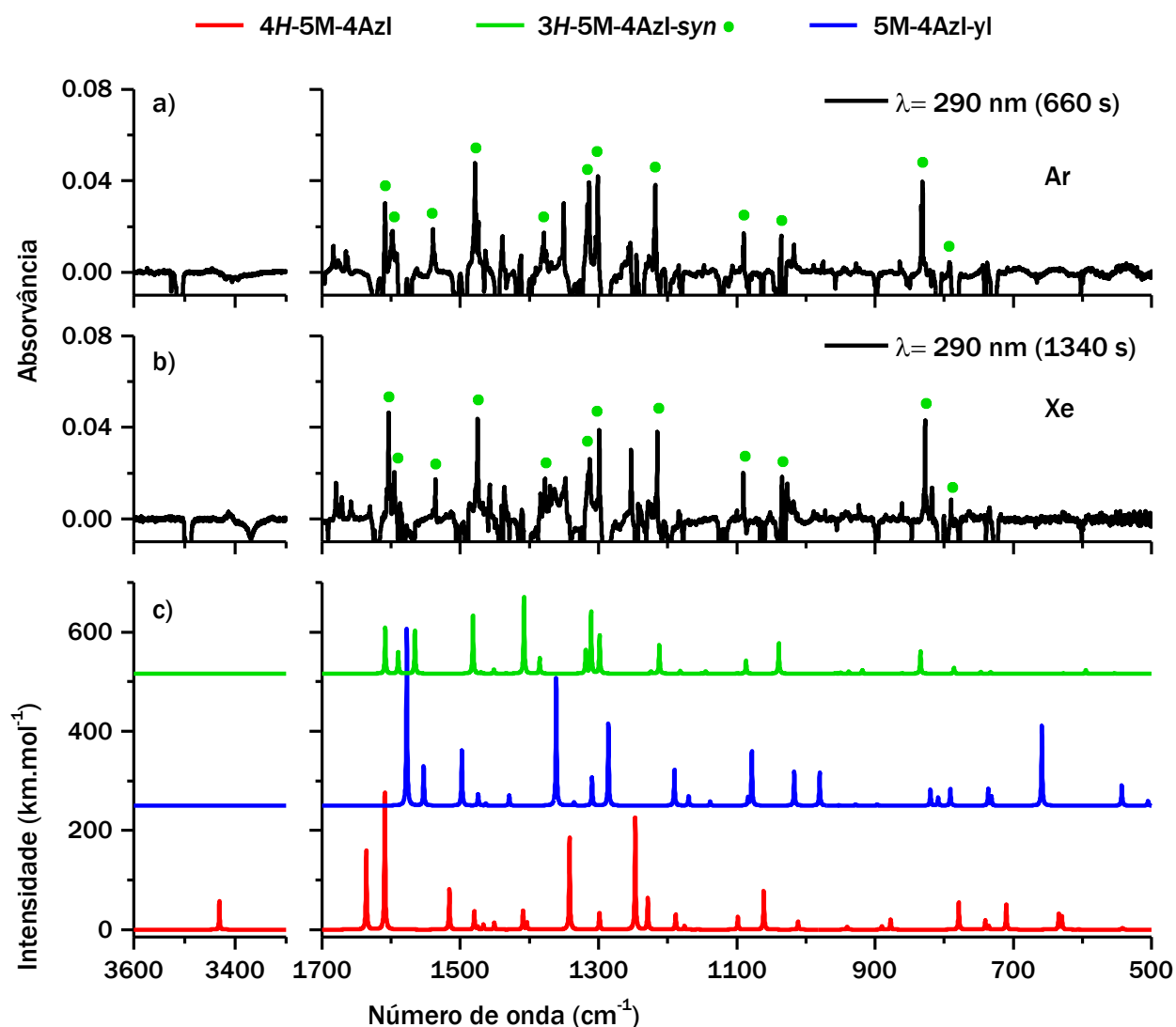


Figura 6.7 - Espectro diferença experimental, obtido pela subtração dos espectros de infravermelho do *5M-4AzI* antes e após a irradiação da amostra com $\lambda > 290 \text{ nm}$, na matriz de árgon -a), e na matriz de xénon -b). Espectros harmónicos (c) das espécies *4H-5M-4AzI* (—, vermelho), *3H-5M-4AzI-syn* (—, ●, verde), e *5M-4AzI-yl* (—, azul), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente.

A análise dos espectros dos fotoprodutos revelou numa primeira instância a não formação do tautómero *4H-5M-4AzI*, visto que não se observou a formação de qualquer banda

na região típica da elongação NH, prevista a 3432 cm^{-1} , nem na região da deformação NH para fora do plano, prevista a 631 cm^{-1} (ver figura 6.7 —, vermelho). Uma das bandas mais características do radical 5M-6AzI-yl foi observada na região [$700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$], a 613 cm^{-1} , tendo o análogo 5M-4AzI-yl uma banda igualmente intensa prevista a 659 cm^{-1} . No entanto, o espectro dos fotoprodutos não revela qualquer banda nesta região, evidenciando a não formação da espécie radicalar.

Relativamente às bandas produzidas, foi possível separar espectroscopicamente dois conjuntos de bandas. Esta separação foi possibilitada pela normalização de dois espectros diferença obtidos antes e após a irradiação da amostra. Um espectro diferença foi obtido pela irradiação UV da amostra com o filtro ($\lambda_{\text{irr}} > 290\text{ nm}$), e o outro foi obtido na sequência da irradiação UV sem filtro ($\lambda_{\text{irr}} > 200\text{ nm}$). A taxa de formação dos dois fotoprodutos é distinta nas condições diferentes, o que possibilita através da normalização da intensidade dos espectros diferença para a banda a 832 cm^{-1} (atribuída a um dos fotoprodutos), separar os dois conjuntos. Um dos conjuntos de bandas, marcadas a (●, verde), foi atribuído ao tautómero 3H-5M-4AzI-syn. No entanto, o segundo conjunto não pode ser atribuído inequivocamente, sendo necessárias futuras experiências para realizar uma atribuição devidamente fundamentada. A atribuição do espectro de infravermelho do 3H-5M-4AzI-syn está descrita na tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Atribuição do espectro de infravermelho do 3H-5M-4AzI-syn isolado nas matrizes de árgon e xénon, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.

Árgon (Xénon)		Teórico		Atribuição Aproximada ^{b)}
v	I ^{a)}	v	A th	
1610 (1605)	s	1609	93	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN}_{(4)})$
1596 (1594)	m	1590	44	$\nu(\text{CC})$
1540 (1536)	m	1566	88	$\nu(\text{C}_{(2)}\text{N}_{(1)})$
1479 (1474)	s	1482	119	$\delta(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{s}$
1379 (1377)	w	1385	31	$\delta(\text{C}_{(3)}\text{H}_2)$
1317 (1314)	m	1319	48	$\delta(\text{C}_{(2)}\text{H})$
1300 (1298)	s	1311	126	$\nu(\text{C}_{(5)}\text{O}_{(10)})$
1219 (1214)	s	1212	58	$\gamma(\text{w})(\text{C}_{(3)}\text{H}_2) + \delta(\text{CH})$
1088 (1090)	m	1087	27	$\delta(\text{C}_{(6)}\text{H}) + \text{C}_{(7)}\text{H}$
1037 (1034)	m	1039	61	$\nu(\text{O}_{(10)}\text{C}_{(11)})$
831 (827)	s	834	45	$\gamma(\text{C}_{(6)}\text{H} + \text{C}_{(7)}\text{H})$
792 (789)	w	786	12	$\delta(\text{azi})$

a) - Intensidades experimentais expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) - As frequências (cm^{-1}) teóricas foram escaladas por um fator de 0.983, e as intensidades teóricas estão expressas em $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$. c) - O termo azi refere-se ao anel de azaindol.

A análise da densidade de spin para o radical 5M-4AzI foi também efetuada, apesar desta espécie não ter sido detetada experimentalmente. As superfícies de isodensidade de spin e os valores da densidade de spin natural estão representados na figura 6.8.

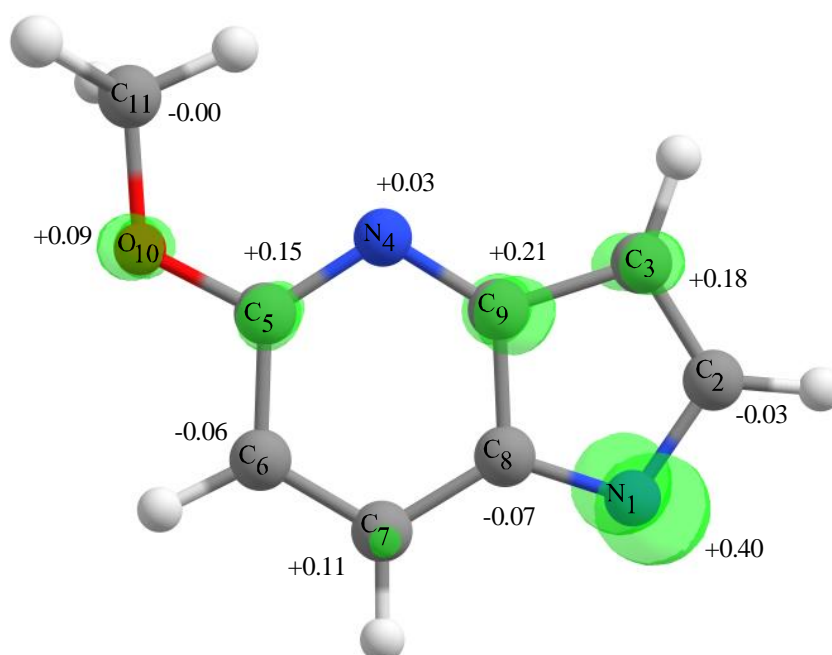
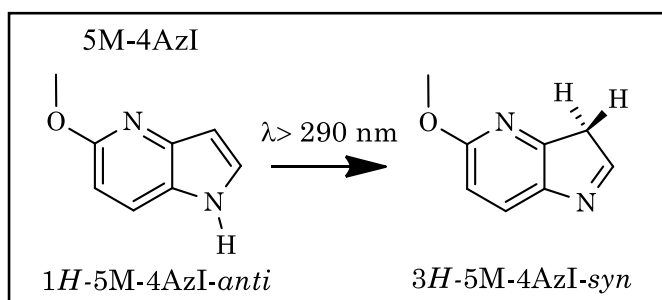
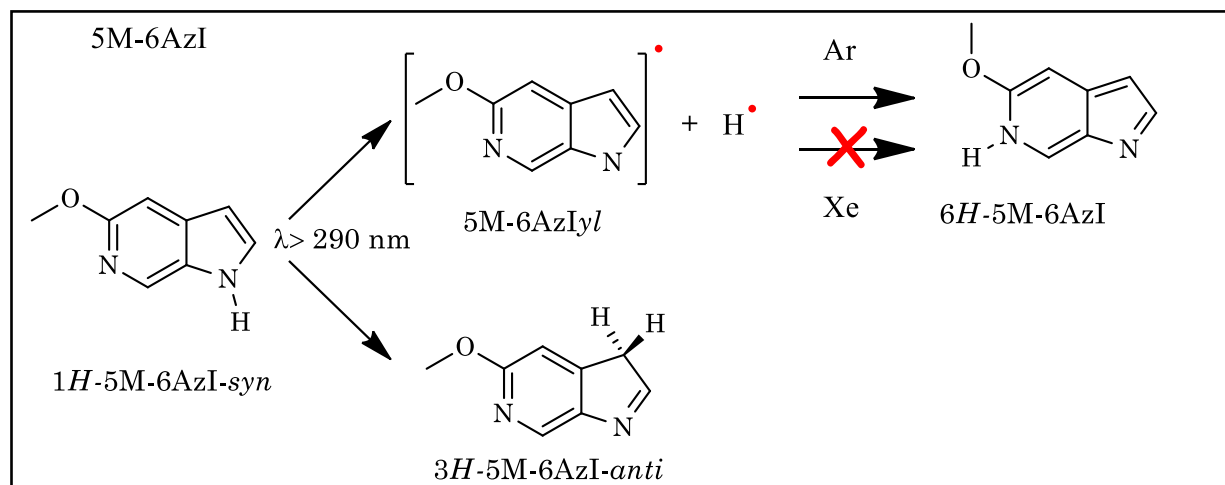


Figura 6.8 - Superfície de isodensidade de spin (0.015) do radical 5M-4AzI-yl representada a verde (α spin). Os valores numéricos representam a densidade de spin natural para os núcleos pesados. Ambos os cálculos foram realizados ao nível B97-1/Def2-TZVP.

A densidade de spin está maioritariamente centrada no núcleo N₍₁₎, estando a restante distribuída quase igualmente nos núcleos C₍₃₎, C₍₅₎, C₍₇₎, C₍₉₎ e O₍₁₀₎. Uma vez mais, o átomo de azoto do anel de piridina tem uma densidade de spin calculada perto de zero. Contudo, a consideração de outra conformação do radical poderá indicar uma densidade de spin neste centro, sendo necessário a realização de cálculos mais abrangentes para verificar esta condição. O núcleo C₍₃₎ volta a ter uma densidade de spin apreciável, tendo sido observado a formação do tautómero 3H-5M-4AzI-syn. No entanto, existem evidências que a formação do tautómero 3H-5M-4AzI-syn não deverá ser governada pela recombinação entre o radical 5M-4AzI-yl e o átomo de hidrogénio, baseadas no estudo reportado para o isómero 5M-6AzI, e no facto que o radical 5M-4AzI-yl não foi detetado experimentalmente.

O esquema 6.1 sumariza a reatividade observada para os isómeros 5M-6AzI e 5M-4AzI. A formação do tautómero 3H- é comum aos dois sistemas (5M-6AzI e 5M-4AzI), num caso capturando e caracterizando a espécie radicalar, e no outro caso não. Por outro lado, a formação do radical e do tautómero hidrogenado no átomo de azoto do anel de piridina ocorre somente para o sistema 5M-6AzI, sendo a formação do último observada apenas na matriz de árgon. As observações experimentais indicam que a formação dos tautómeros 3H- e do

tautómero 6*H*- deverão ser governadas por mecanismos distintos, no caso do último envolvendo o radical 5M-6AzI-yl.



Esquema 6.1 - Sumário da fotoreatividade do 5M-6AzI e do 5M-4AzI, isolados em matrizes de árgon e xénon.

6.3 - Isomerização Conformational Induzida por Excitação

Vibracional

Os resultados das irradiações no ultravioleta, até agora apresentados para as moléculas de 5M-6AzI e 5M-4AzI, não revelaram qualquer isomerização conformational do grupo -OCH₃ em torno da ligação C-O. Nesta secção, a reatividade induzida por excitação vibracional destes dois compostos, isolados na matriz de xénon, será discutida.

Para o efeito, prepararam-se para cada composto amostras criogénicas em xénon a 30 K, e registaram-se os espectros de infravermelho próximo, observando-se, em ambos os casos, uma banda única atribuída ao modo 2ν(NH), centrada a 6841 e 6846 cm⁻¹ para o 5M-6AzI e 5M-4AzI, respetivamente. De seguida, irradiou-se cada uma das amostras, utilizando a radiação monocromática sintonizada nas frequências correspondentes à respetiva banda 2ν(NH). Estas irradiações, no caso da amostra de 5M-6AzI, não resultaram em qualquer alteração no espectro de infravermelho, apesar de várias tentativas utilizando condições

distintas (e.g. frequência do feixe, temperatura da amostra). Em contrapartida, no caso da amostra de 5M-4AzI, a sua irradiação a $2\nu(\text{NH}) = 6846 \text{ cm}^{-1}$, durante 75 minutos, resultou no consumo de 5 % do 1H-5M-4AzI-*anti* e produção de uma nova espécie, atribuída ao conformero 1H-5M-4AzI-*syn*. O espectro diferença antes e após a irradiação da amostra de 5M-4AzI, e os espectros harmónicos das duas conformações do tautómero 1H-5M-4AzI estão representados na figura 6.9. O espectro na região do infravermelho próximo está representado na figura 6.9-a).

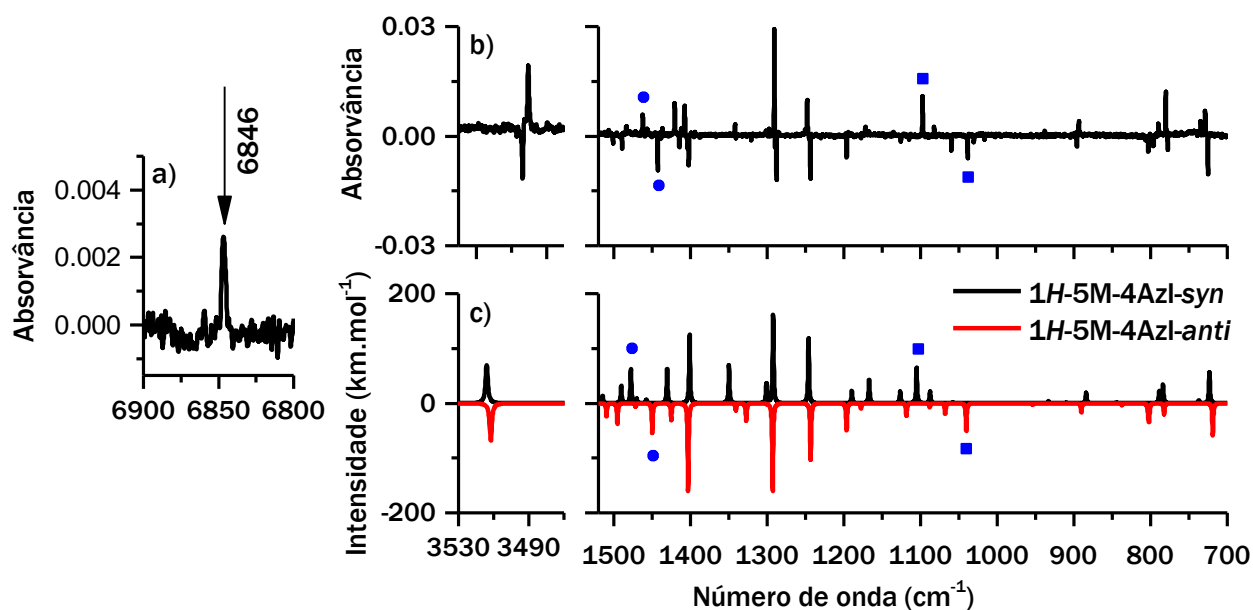


Figura 6.9 - a) Fragmento do espectro NIR do 5M-4AzI isolado em xénon a 30 K. A linha vertical indica a frequência da radiação utilizada para a irradiação da amostra, gerada pelo sistema LASER:OPO. b) - Espectro diferença experimental, obtido pela subtração do espectro de infravermelho médio do 5M-4AzI antes e após 75 minutos de irradiação ($\lambda = 6846 \text{ cm}^{-1}$). C) – Espectros harmónicos do 1H-5M-4AzI-*syn*, e do 1H-5M-4AzI-*anti* multiplicado por -1, calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências teóricas foram escaladas por um fator de 0.955 e 0.983 para $\nu > 1700 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$, respetivamente. As bandas marcadas a (●) devem-se a modos de deformação angular no plano do grupo CH_3 , e as bandas marcadas a (■) devem-se ao modo de alongação da ligação $\text{O}_{(10)}\text{C}_{(11)}$.

O espectro diferença obtido (figura 6.9-b) revela que os reagentes e os produtos possuem espectros de infravermelho praticamente sobreponíveis. As bandas de cada um deles surgem aos pares e pouco desviados (ca. $4\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$), exceto aquelas atribuídas a modos vibracionais associados ao grupo metoxilo, por exemplo: as bandas marcadas (●) correspondem aos modos $\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}} = 1462 \text{ cm}^{-1}$ e $\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}} = 1442 \text{ cm}^{-1}$ no caso do 1H-5M-4AzI-*syn* e do 1H-5M-4AzI-*anti*, respetivamente. As bandas marcadas (■) correspondem ao modo $\nu(\text{O}_{(10)}\text{C}_{(11)})$ e surgem separadas por 57 cm^{-1} , sendo este padrão reproduzido pelo cálculo harmónico de cada um dos conformeros. Estas bandas são características de cada uma das conformações e permitem a diferenciação entre estas. A atribuição do espectro de infravermelho da conformação de alta energia produzida está descrita na tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Atribuição do espectro de infravermelho do 1H-5M-4AzI-*syn* isolado em xénon a 10 K, em conjunto com as frequências e intensidades teóricas, calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.

Xénon		Teórico		Atribuição Aproximada ^{b)}
ν	I ^{a)}	ν	A^{th}	
3490	s	3514	70	$\nu(\text{NH})$
1507	w	1515	14	$\nu(\text{C}_{(2)}\text{C}_{(3)})$
1484	w	1490	31	$\nu(\text{CN}_{(4)})$
1460	w	1478	63	$\delta(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{as}$
1420	m	1431	63	$\nu(\text{CN}_{(1)})$
1408	m	1401	126	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN}_{(4)})$
1341	w	1350	70	$\nu(\text{C}_{(9)}\text{N}_{(4)})$
1290	s	1292	161	$\nu(\text{C}_{(5)}\text{O}_{(10)})$
1247	m	1246	119	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{NH})$
1171	w	1167	43	$\delta(\text{r})(\text{C}_{(11)}\text{H}_3)\text{s}$
1097	m	1105	65	$\nu(\text{O}_{(10)}\text{C}_{(11)})$
1082	w	1088	22	$\delta(\text{C}_{(2)}\text{H}) + \delta(\text{NH})$
893	w	884	19	$\delta(\text{pr})$
789	w	789	22	$\gamma(\text{C}_{(6)}\text{H} + \text{C}_{(7)}\text{H})$
780	m	784	32	$\gamma(\text{azi})$
734	w	737	6	$\delta(\text{pd})$
729	m	723	57	$\gamma(\text{C}_{(2)}\text{H} + \text{C}_{(3)}\text{H})$
625	w	621	13	$\delta(\text{pd})$

a) – Intensidades expressas em termos qualitativos: s(forte), m(médio), w(fraco). b) – Os termos azi, pd e pr referem-se às frações de azaindol, piridina e pirrol, respectivamente.

Na sequência da produção desta conformação de alta energia, observou-se a sua posterior relaxação, de volta ao confórmero mais estável (1H-5M-4AzI-*anti*), inclusive quando a temperatura da amostra era a mais baixa possível no nosso equipamento ($T=10$ K). A esta temperatura não é expectável que o processo seja induzido termicamente, uma vez que a teoria prevê uma barreira associada à relaxação de $9.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Logo, é provável que, à semelhança da reatividade observada para o 5M-BzIm, induzida pela fonte do espectrofotómetro, possa também ser esta a causa que induz a relaxação. De forma a averiguar esta situação, seguiu-se a relaxação da conformação de alta energia em função do tempo de exposição ao feixe do espectrofotómetro, na presença e na ausência do filtro de passagem longa 1600 cm^{-1} . A banda representada na figura 6.10-a [$\nu(\text{O}_{(10)}\text{C}_{(11)})=1097 \text{ cm}^{-1}$] foi utilizada para o cálculo da abundância relativa ao longo do tempo. Os decaimentos obtidos estão disponíveis na figura 6.10-b).

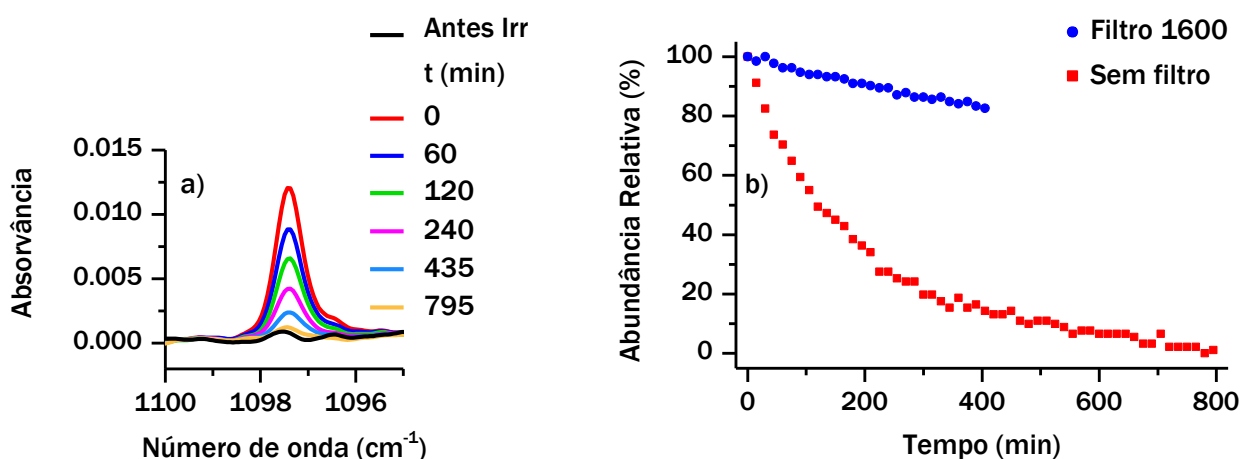
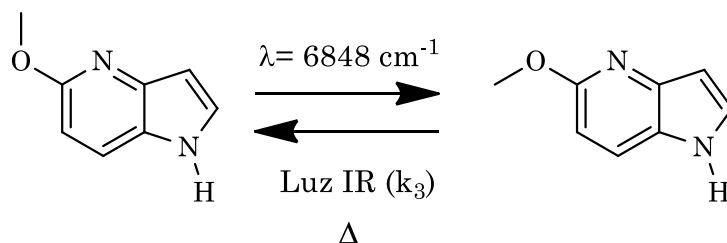


Figura 6.10 - a) Fragmento do espectro de infravermelho em função do tempo de exposição à fonte do espectrofotómetro, mostrando o decaimento do conformémero 1H-5M-4AzI-*syn* na matriz de xénon a 10 K. b) Cinéticas de decaimentos do conformémero 1H-5M-4AzI-*syn* durante a exposição à fonte do espectrofotómetro filtrada (●, azul) e não filtrada (■, vermelho).

A cada um dos decaimentos obtidos foi ajustada uma função exponencial ($y = y_0 \cdot e^{-k_3 t}$), obtendo-se, no caso do decaimento sem filtro uma constante de velocidade $k_3 = (4.90 \pm 0.16) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, e no caso do decaimento com filtro $k_3 = (4.63 \pm 0.24) \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. A presença do filtro retarda a reação de isomerização num fator superior a 10^3 , evidenciando que este processo é de facto induzido pela fonte do espectrofotómetro. Este efeito ou é unidirecional, dado que o conformémero menos estável foi completamente consumido quando a amostra se encontrava exposta à radiação não filtrada do espectrofotómetro, ou, no caso de ser bidirecional e se atingir um fotoequilíbrio, este estará completamente desviado na direção do conformémero mais estável, enquanto que o conformémero menos estável é mantido numa quantidade residual. No final da monitorização do decaimento da conformação de alta energia exposta à fonte do espectrofotómetro filtrada, manteve-se este filtro e realizou-se um aquecimento progressivo da matriz. Verificou-se que à temperatura de 35 K esta espécie relaxava de volta à conformação mais estável, numa escala temporal de poucos minutos (*ca.* 10 minutos). O esquema 6.2 sumariza a reatividade conformacional do 5M-4AzI isolado na matriz de xénon à temperatura de 10 K.



Esquema 6.2 - Sumário da reatividade conformacional do 5M-4AzI isolado em xénon a 10 K.

Conclusões

Os compostos estudados na presente dissertação revelaram-se extremamente interessantes do ponto de vista da sua fotoquímica e permitiram avaliar em detalhe os isomerismos propostos. Observou-se que a transferência de átomos de hidrogénio é o principal canal reativo induzido pela irradiação UV do BzIm, 5M-6AzI e 5M-4AzI isolados em matrizes criogénicas. A irradiação dos tautómeros 1H-5M-6AzI-*syn* e 1H-5M-4AzI-*anti*, inicialmente povoados nas matrizes de árgon e xénon, resultou na transferência de hidrogénio para a posição 3 dos seus anéis, independente da matriz utilizada. A formação dos tautómeros 3H- é recorrente na fotoquímica de compostos análogos ao indol, formando-se sempre, no melhor do nosso conhecimento, independentemente do material hospedeiro utilizado. A posição 3 do anel indol é altamente reativa relativamente a reações de protonação, halogenação, alquilação e acilação.⁹² Paralelamente, no caso do 5M-6AzI, observou-se a formação do radical 5M-6AzI-yl e do tautómero 6H-5M-6AzI, o tautómero apenas na matriz de árgon e com evidências de se formar à custa do radical 5M-6AzI-yl.

A dependência de reações fototautoméricas com o material hospedeiro utilizado foi observada recentemente por Nowak *et al.*^{61,76} Neste trabalho os autores questionam se a dependência fototautomérica com o material hospedeiro utilizado será uma indicação de uma reação governada pelo mecanismo PIDA. Os resultados apresentados nesta dissertação sobre a fotoquímica do 5M-6AzI suportam esta hipótese, e levam-nos a uma segunda questão pertinente. Dado que as reações de formação dos tautómeros 6H-5M-6AzI e 3H-5M-6AzI-*anti* apresentam uma dependência distinta com o material hospedeiro utilizado, não deverão elas ser regidas por mecanismos distintos? No caso da formação 6H-5Me6AzI pelo mecanismo PIDA, e no caso do 3H-5Me6AzI-*anti* por um mecanismo distinto, possivelmente de carácter intramolecular, sendo essa a razão para não depender no material utilizado. A reatividade do 5M-4AzI suporta esta hipótese, visto que a formação do tautómero 3H-5M-4AzI-*syn* ocorre nas duas matrizes e não tendo sido detetada a espécie radicalar.

A molécula do BzIm constitui um caso particular dos análogos do indol, visto que os tautómeros 1H-BzIm e 3H-BzIm não são distinguíveis. O estudo da sua fotoquímica revelou, ainda assim, que as reações de transferência de hidrogénio são o principal canal reativo. Observou-se a formação dos tautómeros de alta energia 5H-BzIm e 7H-BzIm, que podem ser interconvertidos consoante o λ_{irr} utilizado para irradiar a amostra, não se tendo observado a formação de radicais. No entanto a análise teórica da estrutura eletrónica do radical benzimidazolyl revelou que este poderá ser a espécie-chave na reatividade observada.

Relativamente aos isomerismos conformacionais, estes foram induzidos com sucesso pela excitação vibracional das moléculas 5M-BzIm e 5M-4AzI. Verificou-se que a amostra de 5M-BzIm existe inicialmente na matriz em duas formas tautoméricas, cada uma delas adotando duas conformações distintas, e que a composição conformacional de cada tautómero é alterada pela simples exposição à fonte do espectrofotómetro, inclusive a 10 K, tanto durante como depois da deposição das moléculas na matriz. Este processo culmina num estado de fotoequilíbrio, onde todas as espécies possuem uma população de, pelo menos, 5 %. Verificou-se que a composição conformacional de cada tautómero pode ser manipulada, seletivamente, pela excitação do primeiro sobretom da elongação NH, tanto para o tautómero 1H-5M-BzIm como 3H-5M-BzIm, e que as reações ocorrem extensamente, consumindo a quase totalidade da espécie a ser irradiada, numa escala temporal curta (ca. 10 minutos).

Por outro lado, a molécula de 5M-4AzI existe na matriz numa única espécie, a teoricamente prevista como mais estável, e nesta conformação permanece mesmo quando exposta à fonte do espectrofotómetro. A conformação de alta energia pode ser produzida pela excitação do primeiro sobretom da elongação NH, mas ao contrário do 5M-BzIm, este processo ocorre numa menor extensão, tendo-se consumido no máximo 5 % da conformação mais estável, mesmo quando a amostra foi irradiada durante 75 minutos. Após a sua formação, a fonte do espectrofotómetro promove a relaxação da conformação menos estável, ainda que este processo também seja drasticamente distinto do observado para o 5M-BzIm. Para o sistema 5M-4AzI, a conformação menos estável relaxa totalmente, até possuir uma abundância imensurável. Dois fatores deverão ter um papel fulcral na maior dificuldade de produção e estabilização da conformação de alta energia no caso do 5M-4AzI. i) A mais elevada energia relativa desta conformação ($20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), cerca de 4 vezes superior às energias relativas de qualquer um dos conformémeros de alta energia dos tautómeros do 5M-BzIm ($5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); ii) A mais elevada barreira de energia ($30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) associada ao processo de formação da conformação de alta energia, cerca de 2.5 vezes superior às análogas do 5M-BzIm ($12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), mas apenas cerca de 1.25 vezes superior relativamente ao processo inverso, $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no caso do 5M-4AzI e $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ no caso do 5M-BzIm. Estas diferenças na SEP devem-se à presença ou não do átomo de azoto do anel na posição adjacente ao grupo metoxilo, e justificam as diferenças observadas na reatividade de cada derivado estudado.

Destaque para o facto de nenhuma reação conformacional ter sido detetada no seguimento da irradiação UV do 5M-6AzI e do 5M-4AzI, e, no caso do último composto, a conformação de alta energia ter sido produzida com sucesso pela excitação vibracional. Esta é uma evidencia que a química induzida por excitação vibracional pode ser inovadora e levar a caminhos reacionais de outra forma inacessíveis.

Perspetivas Futuras

Os resultados apresentados erguem algumas questões que merecem atenção futura.

O estudo das superfícies de energia potencial dos estados excitados dos tautómeros de alta energia do BzIm (*5H*- e *7H*-) poderá revelar a acessibilidade ou não de estados do tipo $\pi\sigma^*$, após a sua excitação para estados do tipo $\pi\pi^*$. Esta avaliação poderá revelar aspetos da mecanística seguida nas reações do BzIm, visto que os tautómeros de alta energia estabelecem um fotoequilíbrio com o tautómero mais estável (*1H*-BzIm).

O estudo da fotoquímica de outros compostos análogos ao indol, de forma a fortalecer a hipótese de que a formação dos tautómeros *3H*- é um processo transversal a estas moléculas. Este estudo pode ser inclusive realizado para a molécula de BzIm, através da marcação isotópica e seletiva de um dos átomos de azoto com ^{15}N , permitindo assim a diferenciação entre os dois átomos de azoto no anel.

Procurar fortalecer a hipótese de que as reações de transferência de hidrogénio regidas pelo mecanismo PIDA dependem do material hospedeiro utilizado. Para isso poderá rever-se a fotoquímica de compostos onde a observação de radicais tenha sido conseguida, mas utilizando diversas matrizes criogénicas.

No que diz respeito aos isomerismos conformacionais induzidos por excitação vibracional, e tendo em conta que este processo foi observado para a molécula de 5M-4AzI com uma barreira prevista (ca. 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), será pertinente estudar sistemas moleculares onde a barreira para a isomerização conformacional aumente progressivamente (e.g. 6-fluor-5-metoxi-4-azaindol). A presença do átomo de fluor na posição adjacente ao grupo metoxilo deverá desestabilizar uma das conformações e, inevitavelmente, aumentar a barreira de energia do processo.

Por outro lado, será interessante avaliar se a isomerização conformacional é afetada pela maior distância entre o grupo que é vibracionalmente excitado e o grupo que isomeriza, mas mantendo a barreira de energia na ordem da dos processos até agora estudados. Este estudo poderá ser efetuado nas moléculas como 7-metoxilo-1H-benzo[e]indol ou 7-metoxilo-1H-benzo[g]indol.

Bibliografia

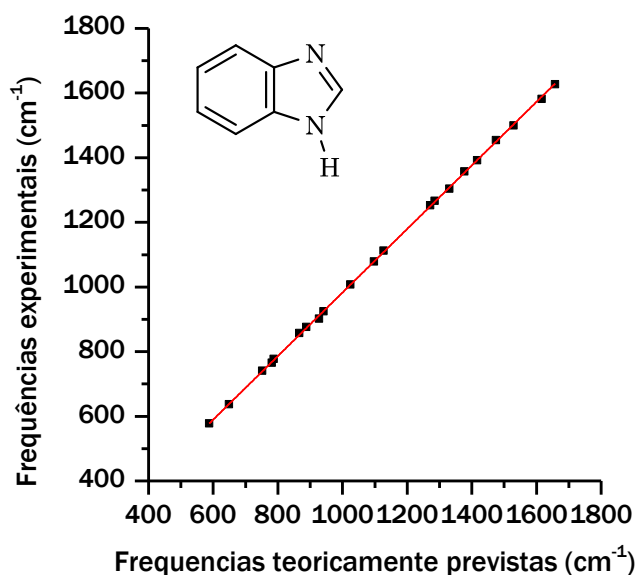
- (1) Cohen, E. R., Mills, I., Strauss, H. L., Frey, J. G., Mills, I., Homann, K., Kuchitsu, K., *et al.*, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3ª Edição., RSC Publishing, **2007**.
- (2) Eicher, T., Hauptmann, S. *The Chemistry of Heterocycles*, **1995**, pp 174-178.
- (3) Roberts, T. R., Hutson, D. H., *Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 2: Insecticides and Fungicides*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**.
- (4) Anand, K., Wakode, S. *Int. J. Chem. Stud.* **2017**, 5 (2), 350–362.
- (5) Gaba, M., Singh, S., Mohan, C. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 76, 494–505.
- (6) Berneth, H. *Methine Dyes and Pigments*. **2012**, 23, 49–109.
- (7) Diaz, C., Llovera, L., Echevarria, L., Hernández, F. E. *J. Comput. Aided. Mol. Des* **2015**, 29, 143–154.
- (8) Nieto, C. I., Cabildo, P., García, M. Á., Claramunt, R. M., Alkorta, I., Elguero, J. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1620–1629.
- (9) Schmitt, M., Krugler, D., Bohm, M., *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 228–235.
- (10) Brand, C., Rolf, J., Wilke, M., Schmitt, M. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 12812–12820.
- (11) Tway, P. C., Cline Love, L. J. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86 (26), 5223–5226.
- (12) Borin, A. C., Serrano-andrés, L. *Chem. Phys.* **2000**, 262, 253–265.
- (13) Arulmozhiraja, S., Coote, M. L. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 575–584.
- (14) Cole, E. R., Crank, G., Sheikh, A-S. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14(32), 2987–2988.
- (15) Smitka, J., Lemos, A., Porel, M., Jockusch, S., Belderrainm, T. R., Tesarová, E., Da silva, J. P. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, 13, 310–315.
- (16) Schoone, K., Smets, J., Houben, L., Vam Bael, M. K., Adamowicz, L., Maes, G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4863–4877.
- (17) Popowycz, F., Mérour, J.-Y., Joseph, B. *Tetrahedron* **2007**, 63, 8689–8707.
- (18) Mérour, J.-Y., Routier, S., Suzenet, F., Joseph, B. *Tetrahedron* **2013**, 69(24), 4767.
- (19) Taylor, C. A., El-Bayoumit, M. A., Kasha, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1969**, 63, 253–260.
- (20) Négrerie, M., Bellefeuille, S. M., Whitham, S., Petrich, J. W., Thornburg, R. W. *Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (20), 7419–7421.
- (21) Carnerero, J. M., González-Benjumea, A., Carmona, C., Balón, M. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 97, 1072–1078.
- (22) Evans, R. C., Douglas, P., Burrows, H. D. *Applied Photochemistry*, Springer, Ed., 2013.
- (23) Michl, B. J. In *Handbook of Photochemistry*, Group, T. and F., 3º edição., 2006, pp 1–47.

-
- (24) Lowry, T. M. *Chem. Rev.* **1927**, *4* (3), 231–253.
- (25) Laar, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1885**, *18*, 648–657.
- (26) Watson, J. D., Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, *171*, 964–967.
- (27) Brown, G. H. *Photochromism*, John Wiley & Sons, 1971, pp 558-594.
- (28) Ismael, A., Cristiano, M. L. S., Fausto, R., Gómez-Zavaglia, A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (50), 13076–13085.
- (29) Barton, D. H. R. *Nobel Lect.* **1969**, 298–311.
- (30) Borba, A., Gomez-Zavaglia, A., Fausto, R. *J. Mol. Struct.* **2006**, *794*, 196–203.
- (31) Jarmelo, S., Fausto, R. *J. Mol. Struct.* **2006**, *786*, 175–181.
- (32) Kasha, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1986**, *82*, 2379–2392.
- (33) Weller, A. *Zeitschrift für Elektrochemie* **1956**, *60*, 1144–1147.
- (34) Song, P., Sun, M., Koziolowa, A., Koziol, J. *J. Am. Chem. Soc* **1974**, *96* (13), 4319–4323.
- (35) Itoh, M., Adachi, T., Tokumura, K. *J. Am. Chem. Soc* **1983**, *105* (14), 4828–4829.
- (36) Nowak, M. J., Fulara, J., Lapinski, L. *J. Mol. Struct.* **1988**, *175*, 91–96.
- (37) Gerega, A., Lapinski, L., Nowak, M. J., Rostkowska, H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10236–10244.
- (38) Nowak, M. J., Lapinski, L., Fulara, J. *Spectrochim. Acta Part A*. **1989**, *45* (2), 229–242.
- (39) Sobolewski, A. L., Domcke, W., Dedonder-Lardeux, C., Jouvret, C. *Phy* **2002**, *4*, 1093–1100.
- (40) Chmura, B., Rode, M. F., Sobolewski, A. L., Lapinski, L., Nowak, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (51), 13655–13661.
- (41) Reva, I., Nowak, M. J., Lapinski, L., Fausto, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4888–4898.
- (42) Reva, I., Lapinski, L., Lopes Jesus, A. J., Nowak, M. J. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 194304.
- (43) Baldeschwieler, J. D., Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33* (4), 1008–1015.
- (44) Hall, R. T., Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1889–1897.
- (45) Pettersson, M., Lundell, J., Khriachtchev, L., Rasanen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11715–11716.
- (46) Bázsó, G., Magyarfalvi, G., Tarczay, G. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1025*, 33–42.
- (47) Sharma, A., Reva, I., Fausto, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8752–8753.
- (48) Halasa, A., Reva, I., Lapinski, L., Rostkowska, H., Fausto, R., Nowak, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 2647–2656.
- (49) Lopes Jesus, A. J., Reva, I., Araujo-Andrade, C., Fausto, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**,

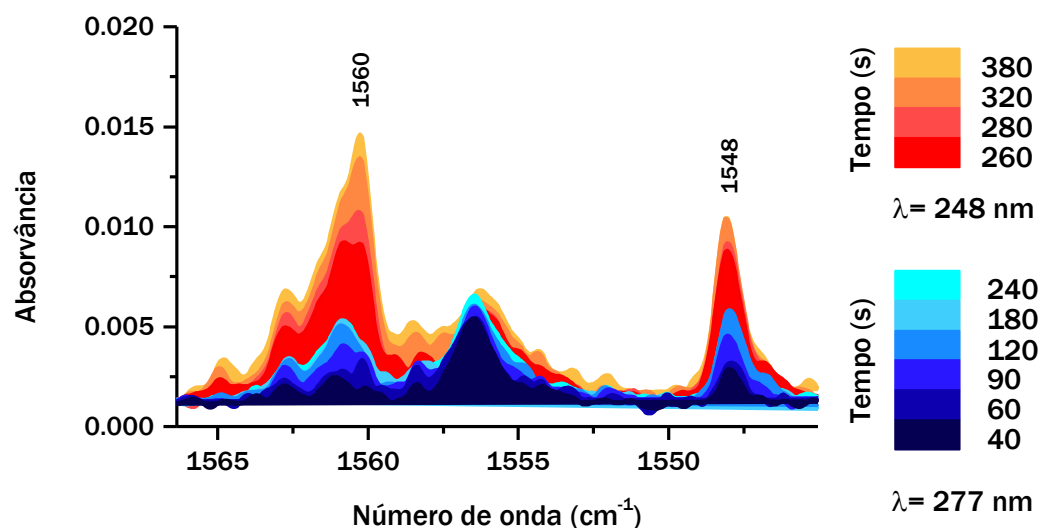
- 137, 14240–14243.
- (50) Halasa, A., Lapinski, L., Rostkowska, H., Nowak, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9262–9271.
- (51) Lopes Jesus, A. J., Nunes, C. M., Fausto, R., Reva, I. *Chem. Commun* **2018**, *54*, 4778–4781.
- (52) Whittle, E., Dows, D. A., Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943–1943.
- (53) Norman, I., Porter, G. *Nature* **1954**, *174*, 508–509.
- (54) Becker, E. D., Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 224–228.
- (55) Barnes, A. J., Halam, H. E., Scrimshaw, G. F. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3172–3178.
- (56) Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição., Bookman, **2002**, pp 342-361.
- (57) Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2004**, pp 1-13.
- (58) Larkin, P. J. *IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier B.V., **2011**, pp 55-63.
- (59) Barnes, J. D., Orville-Thomas, W. J., Muller, A., Gauffrès, R., Eds., D. Reidel, **1980**, pp 13-26.
- (60) Duarte, L., Fausto, R., Reva, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16919–16930.
- (61) Lapinski, L., Nowak, M. J., Rostkowska, H. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 094306.
- (62) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 2ª Ed., **2004**.
- (63) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2ª Ed., John Wiley & Sons, **2007**.
- (64) Born, M., Oppenheimer, R., *Annalen Der Physik*, **1927**, *20*, 457-484.
- (65) Hartree, D. R. *Math. Proc. Crambridge Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89–110.
- (66) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210.
- (67) Fock, V. *Zeitschrift fur Physik.* **1930**, *62*, 795–805.
- (68) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69–89.
- (69) Møller, C., Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- (70) Kohn, W., Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133–1138.
- (71) Hamprecht, F. A., Cohen, A. J., Tozer, D. J., Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264–6271.
- (72) Kesharwani, M. K., Brauer, B., Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1701–1714.
- (73) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57–64.
- (74) Boys, S. F. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *200*, 542–554.

-
- (75) Weigend, F., Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (76) Nowak, M. J., Reva, I., Rostkowska, H., Lapinski, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 11447–11454.
- (77) Lopes Jesus, A. J., Reva, I., Araujo-Andrade, C., Fausto, R. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 124306.
- (78) Schmidt, M. W., Baldrige, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., et al. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (11), 1347–1363.
- (79) Glendening, E. D., Landis, C. R., Weinhold, F. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- (80) Becker, R. S., Seixas de Melo, J., Maçanita, A. L., Elisei, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *110*, 18683–18695.
- (81) Brouwer, A. M. *Pure appl. Chem.* **2011**, *83* (12), 2213–2228.
- (82) Wardle, B. *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, **2009**, pp 29-57.
- (83) Formosinho, S. J., Arnaut, L. G. *Cinética Química: Estrutura Molecular e Reatividade Química*, Imprensa da Universidade de Coimbra, **2003**, pp 95-98.
- (84) Seixas De Melo, J. S., Pina, J., Dias, F. B., Maçanita, A. L. In *Applied Photochemistry*, **2013**, pp 533–585.
- (85) Klots, T. D., Devlin, P., Collier, W. B. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1997**, *53*, 2445–2456.
- (86) Jacoby, C., Roth, W., Schmitt, M. *Appl. Phys. B.* **2000**, *71*, 643–649.
- (87) Corbelli, G. *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *152*, 434–440.
- (88) Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. *Acta Cryst.* **1990**, *B46*, 256–262.
- (89) Gu, C.-hui., Li, H., Gandhi, R. B., Raghavan, K. *Int. J. Pharm.* **2004**, *283*, 117–125.
- (90) Lopes Jesus, A. J., Nunes, C. M., Reva, I., Pinto, S. M. V, Fausto, R., *Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 4396–4405.
- (91) Labrake, D., Weitz, E., *Chem. Phys. Letters*, **1993**, *211*, 430-435.
- (92) Sundberg, R. J. In *Heterocyclic Scaffolds II: Reactions and Applications of Indoles*, Springer, **2010**, pp 47–115.

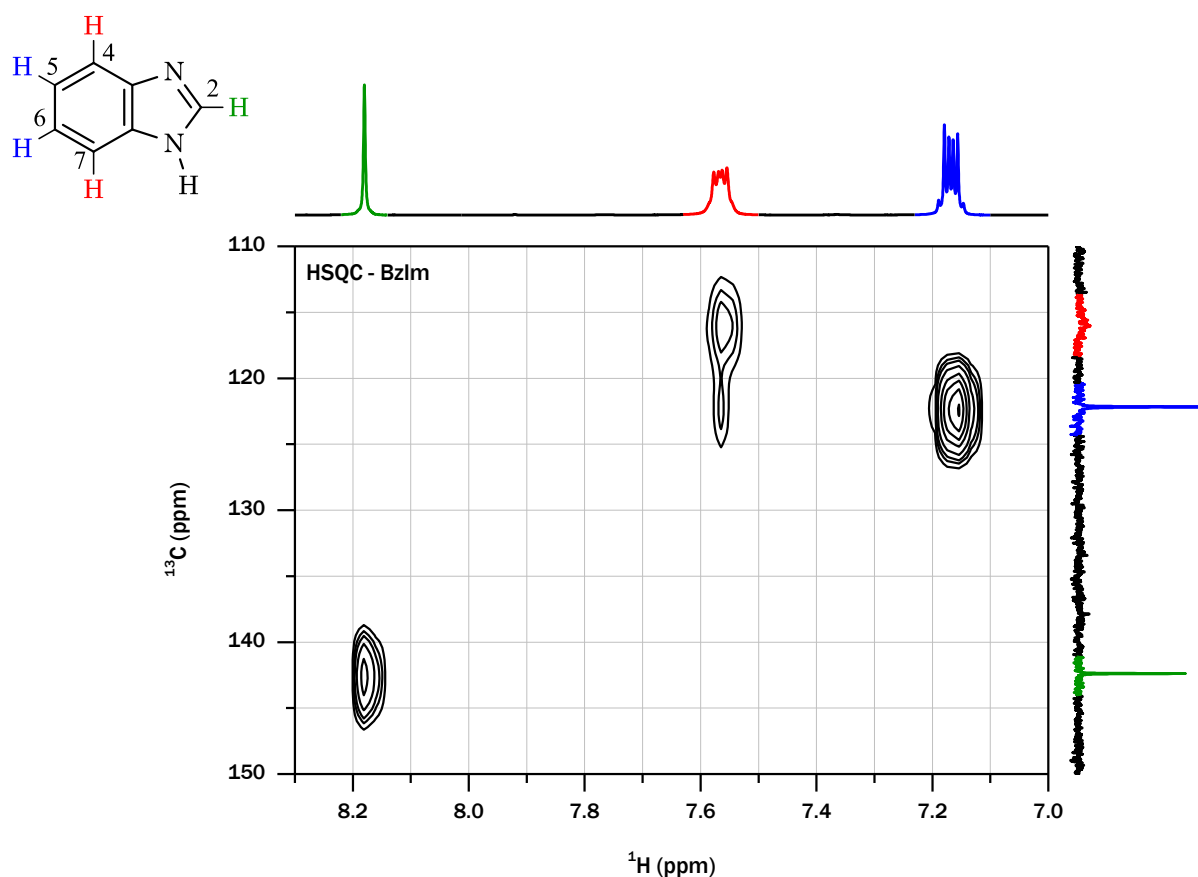
Anexos



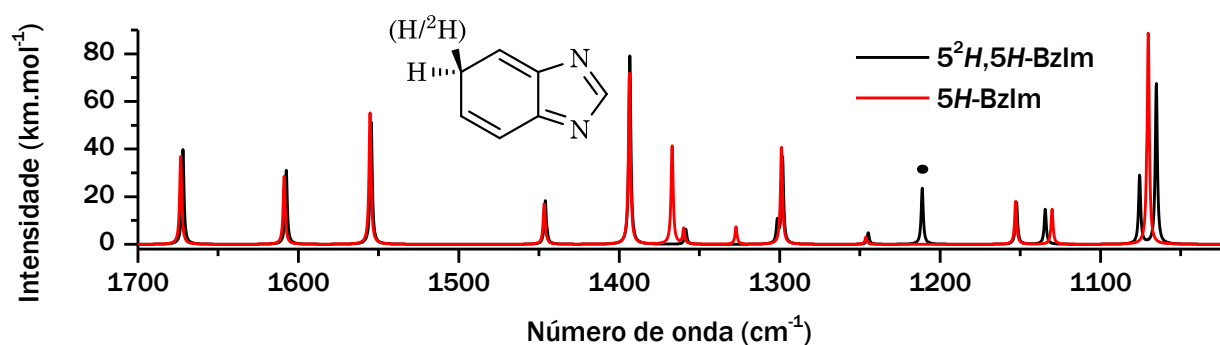
Anexo 1 – (●) Frequências experimentais do 1H-BzIm isolado em árgon a 16 K, comparadas com as frequências harmônicas previstas ao nível B97-1/Def2-TZVP. (—, vermelho) regressão linear ($y=mx$) ajustada aos pontos (●). Obteve-se um fator de correlação $R^2= 0.99999$ e um declive $m= 0.983$. O valor do declive foi posteriormente utilizado como fator de escala das frequências calculadas ao mesmo nível de teoria, para todas as espécies.



Anexo 2 – Fragmento do espectro de infravermelho do BzIm isolado em árgon a 16 K, recolhido após sucessivas irradiações da amostra utilizando o sistema LASER:OPO sintonizado a 277 nm (tons azulados) e 248 nm (tons alaranjados), demonstrado fotoequilíbrios distintos.



Anexo 3 – Espectro de RMN HSQC do BzIm obtido à temperatura ambiente em DMSO-D6. O mapa representa as isolinhas que correspondem à correlação entre os átomos de hidrogénio e de carbono covalentemente ligados. Os espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN estão representados na abcissa e ordenada, respetivamente.



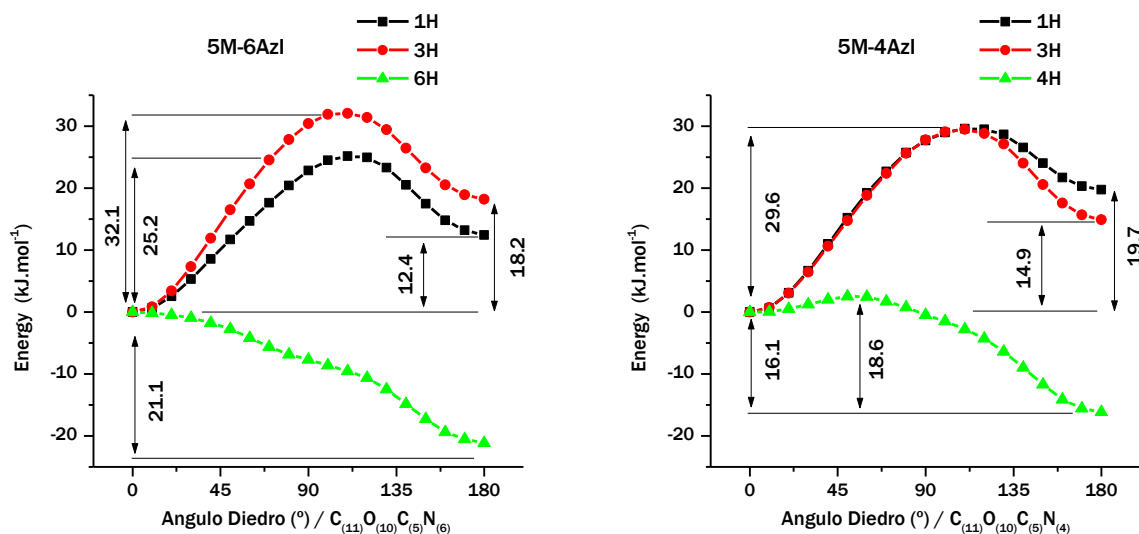
Anexo 4 – Fragmento dos espectros harmónicos do $5H,5^2H\text{-BzIM}$ (—) e do $5H\text{-BzIM}$ (—), calculados ao nível B97-1/Def2-TZVP. As frequências foram escaladas por um fator de 0.983.

Anexo 5 - Energias eletrônicas relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP, para os tautômeros prototrópicos do 5M-6AzI encontrados como mínimos na SEP.

		5M-6AzI								
		1H-	2H-	3H-	4H-	5H-	6H-	7H-	8H-	9H-
ΔE		0.0	140.0	37.5	107.2	208.1	61.7	136.6	179.2	208.0
		12.4	142.2	55.8	137.8			172.4	177.2	207.7

Anexo 6 - Energias eletrônicas relativas ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP, para os tautômeros prototrópicos do 5M-4AzI encontrados como mínimos na SEP.

		5M-4AzI								
		1H-	2H-	3H-	4H-	5H-	6H-	7H-	8H-	9H-
ΔE		0.0	106.2	43.3	70.2	209.9	112.3	196.2	151.2	171.9
		19.7	138.2	58.0			144.7	196.0	182.3	205.5



Anexo 7 - SEP para os tautômeros mais estáveis do 5M-6AzI e 5M-4AzI, em função da coordenada reacional para a isomerização conformacional (ângulo diedro COCN). As SEP estão expressas em termos de energias eletrônicas relativas à conformação com diedro COCN= 0° , e foram calculadas ao nível B97-1/Def2-TZVP.