



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Maria Beatriz Ana Carvalho

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO CONFORMACIONAL
E VIBRACIONAL, E ESTUDO DA FOTOQUÍMICA DE
AZIDO-NAFTÓIS ISOLADOS EM MATRIZES
CRIOGÉNICAS

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Avançada e Industrial variante Química-Física experimental e teórica orientada pelo Prof. Doutor Cláudio M. Nunes e pela Prof. Doutora Ana Lúcia C. Lopes apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciência e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Setembro de 2023

Maria Beatriz Ana Carvalho

Síntese, caracterização conformacional e vibracional, e estudo da fotoquímica de azidonaftóis isolados em matrizes criogénicas

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

Orientação:

**Prof. Doutor Cláudio Manaia Nunes
Prof. Doutora Ana Lúcia Lopes Cardoso**

Setembro 2023

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

A dissertação de mestrado apresentada, foi realizada sob orientação do Prof. Doutor Cláudio Manaia Nunes e da Prof. Doutora Ana Lúcia Cardoso Lopes, a quem expresseo o meu mais sincero agradecimento pelo apoio constante e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo deste ano.

Agradeço ao Professor Doutor Rui Fausto e à Professora Doutora Teresa Pinho e Melo a oportunidade de desenvolver o trabalho nos seus grupos de investigação.

À Susy Lopes, agradeço todo o acompanhamento laboratorial, todos os ensinamentos sobre o trabalho desenvolvido com isolamento em matrizes e por todo o apoio e motivação ao longo da escrita da tese.

Agradeço ao laboratório de Computação Avançada da Universidade de Coimbra por ter fornecido recursos de computação que contribuíram para os resultados de investigação apresentados nesta tese: URL.: <https://www.uc.pt/lca>.

Aos colegas dos LQO e LBCM, agradeço toda a ajuda e apoio ao longo do ano no desenvolvimento desta dissertação, em especial à minha colega e amiga Sofia Braz.

Aos meus colegas e amigos de Lisboa e Coimbra, com carinho especial à Bruna e à Rita, o meu agradecimento profundo por terem sempre acreditado no meu trabalho e por me terem acompanhado em todo o percurso.

À minha família, em especial aos meus pais, à Gabi e à minha irmã, a quem dedico esta tese, agradeço pela oportunidade, confiança e incentivo em todos os momentos.

“No profit grows where is no pleasure ta’en; in brief, sir, study what you most affect”

William Shakespeare
The Taming of the Shrew (1623)

Índice

Agradecimentos.....	iii
Nomenclatura e abreviaturas.....	ix
Nomenclatura dos compostos e respetivos conformeros utilizados nesta dissertação	ix
Nomenclatura dos modos vibracionais	x
Abreviaturas	xi
Resumo	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Esquemas	xiv
Índice de Tabelas	xvi
Índice de Equações	xvii
1. Introdução	1
1.1. Compostos azido-naftol	1
1.1.1. Breve introdução	1
1.1.2. Síntese de azido-naftóis	2
1.1.3. Reatividade UV de azido-naftóis com geração de nitrenos e conversão em azirinas	3
1.1.4. Reatividade por excitação IV	5
1.1.5. Descrição do trabalho realizado	9
1.2. Métodos teóricos	10
1.2.1. Teoria da densidade Funcional (DFT)	10
1.2.2. Método composto CBS-QB3	13
1.2.3. Bases de Função	14
1.3. Fundamentos teóricos – técnicas espectroscópicas	15
1.3.1. Espectroscopia de RMN	15
1.3.2. Espectroscopia de Infravermelho	17
1.3.3. Isolamento em matrizes criogénicas	22
2. Metodologia experimental e computacional.....	26
2.1. Materiais e métodos	26
2.1.1. Procedimento geral para a preparação dos compostos	26
2.1.2. Metodologia Computacional	28

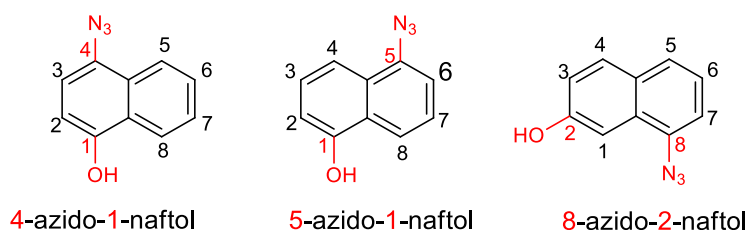
2.1.3. Estudo de Isolamento em matrizes criogénicas	28
3. Síntese orgânica dos compostos	34
3.1. Resultados e Discussão	34
3.2.1. Síntese dos compostos estudados	34
4. Estudo conformacional, espectro vibracional e fotólise de 5-azido-1-naftol como precursor de azirinas-naftol	44
4.1. Estudo conformacional e energético	44
4.2. Caracterização vibracional da molécula do 5-azido-1-naftol	48
4.3. Fotólise de 5-azido-1-naftol e acesso a azirina-naftol	51
5. Estudo conformacional, espectro vibracional e fotólise de 8-azido-2-naftol como precursor de azirinas-naftol	59
5.1. Estudo conformacional e energético	59
5.2. Caracterização conformacional e vibracional	62
5.3. Fotólise de 8-azido-2-naftol e acesso a azirina-naftol	65
6. Conclusões	75
Bibliografia	77
Material Suplementar	90

Nomenclatura e abreviaturas

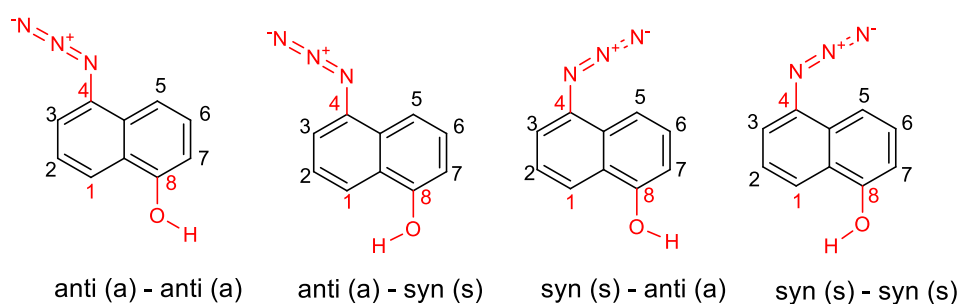
Nomenclatura dos compostos e respectivos confórmeros utilizados nesta dissertação

A nomenclatura utilizada nesta dissertação será, em regra geral, a utilizada pelas normas IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)^[1], como apresentado no **Esquema 1**. Nomenclatura IUPAC dos compostos estudados nesta dissertação., para os 3 diferentes compostos considerados. Os compostos serão denominados por 4NA-OH, 5NA-OH e 8NA-OH, respectivamente.

No geral, ao longo desta dissertação vão ser utilizados nomes para os compostos relativamente ao seu nome seguindo as normas IUPAC e relativamente aos confórmeros, que serão referenciados de acordo com a orientação relativa dos grupos funcionais: $-N_3$ e $-OH$, como exemplificado no **Esquema 2**. O **Esquema 2** apresenta a nomenclatura utilizada para os confórmeros estudados para o composto 5NA-OH e 8NA-OH, estando apenas representado para o 5NA-OH.



Esquema 1. Nomenclatura IUPAC dos compostos estudados nesta dissertação.



Esquema 2. Nomenclatura dos isómeros conformacionais do 5-azido-1-naftol. Assumindo igual nomenclatura para os 2 compostos estudados conformacionalmente nesta dissertação (5-azido-1-naftol **34** e 8-azido-2-naftol **35**).

Nomenclatura dos modos vibracionais

Nesta dissertação de mestrado é feita uma descrição dos modos normais de vibração das espécies obtidas. Na **Tabela 1** é feita a descrição dos modos vibracionais, que é feita com nomenclatura específica, derivando da língua inglesa. Esta nomenclatura é utilizada pela comunidade científica.

Tabela 1. Símbolos, designações e respetivas descrições dos modos de vibração e definição de coordenadas de simetria molecular.

Símbolo	Designação	Tipo	Descrição
v	Modo de alongação (“stretching”)	Simétrica v(s)	O modo de alongação ocorre por distensão ou contração sucessivas numa ou mais ligações entre átomos.
		Antissimétrica v(as)	
δ	Modo de deformação angular no plano (Vibração contida no plano de um grupo de átomos ou molécula)	“Scissoring” δ(sc)	O modo “Scissoring” é um modo de deformação que envolve o deslocamento dos átomos apenas no plano, com variação do ângulo de valência por eles formado.
		“Rocking” δ(r)	O modo “rocking” é um modo de deformação que envolve o deslocamento dos átomos apenas no plano, sem variação do ângulo de valência por eles formado.
			O modo “wagging” é um modo de deformação que ocorre por movimento perpendicular ao plano que contém os átomos, no mesmo sentido, sem variação do ângulo de valência por eles formado.

γ	Modo de deformação angular fora do plano (Vibração perpendicular a um plano formado por um grupo de átomos ou molécula)	Modo “Wagging” $\gamma(w)$	O modo “twisting” é um modo de deformação que ocorre por movimento perpendicular ao plano que contém os átomos, em sentidos contrários, sem variação do ângulo de valência por eles formado.
		Modo “twisting” $\gamma(tw)$	

Abreviaturas

As caracterizações das espécies obtidas por isolamento de matriz necessitam da elaboração de tabelas de atribuição, de forma a fazer-se uma caracterização espectroscópica pormenorizada. A **Tabela 2** apresenta algumas dessas abreviaturas e o seu significado.

Tabela 2. Abreviaturas utilizadas para a caracterização e espectroscopia vibracional das moléculas em estudo.

Abreviatura utilizada	Descrição
ν	Frequência em número de onda (cm^{-1}), de um modo normal de vibração ou de uma banda no espectro experimental.
I	Intensidades das bandas experimentais de absorção no IV (termo qualitativo)
Ath	Intensidade de absorção no IV (km/mol), calculada com B3LYP/6-311+G(2d,p)
vs, s, m, w, vw, br, ov	Indica a intensidade das bandas no espectro de IV experimental: vs (muito forte, <i>very strong</i>), s (forte, <i>strong</i>), m (médio, <i>medium</i>), w (fraca, <i>weak</i>), vw (muito fraca, <i>very weak</i>), br (larga, <i>broad</i>), ov (sobreposta, <i>overlap</i>).

Ao longo deste trabalho são utilizadas outras abreviaturas que serão apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Abreviaturas utilizadas.

Abreviatura	Descrição
4-NA-OH	4-azido-1-naftol
5-NA-OH	5-azido-1-naftol
8-NA-OH	8-azido-2-naftol
DFT	Density Functional Theory (teoria do funcional da densidade)
d	dubleto
dd	duplo dubleto
FWHM	largura total da banda a meia altura
IV	infravermelho
RMN	espetroscopia de ressonância magnética nuclear
RMN – ¹H	espetroscopia de ressonância magnética nuclear protónica
RMN – ¹³C	espetroscopia de ressonância magnética nuclear de Carbono 13
ppm	partes por milhão
UV	ultravioleta
NIR	infravermelho próximo (do inglês, Near Infrared)
MIR	infravermelho médio (do inglês, mid infrared)
m	multiplete
t	triplete
J	constante de acoplamento

Resumo

O projeto teve como objetivo a síntese de três derivados azido-naftóis, compostos com dois anéis benzênicos fundidos e um grupo funcional -OH em posições distintas relativas ao grupo azido -N₃. E subsequentes estudos computacionais, de caracterização conformacional, vibracional e fotoquímica em matrizes criogénicas. A investigação de química induzida por excitação vibracional com IV e de química por efeito de túnel quântico nas 2*H*-azirinas correspondentes (espécies produzidas após irradiações UV *in situ* de precursores azido-naftóis) foi também abordada neste projeto.

É conhecido pela literatura que moléculas análogas aos azido-naftóis, quando expostas à radiação UV, sofrem a perda de N₂, formando o tripleto nitreno, e estes quando expostos a radiação UV e 2 tipos de isómeros de 2*H*-azirinas quando expostos a radiação UV. Estes intermediários são bastante reativos, no entanto, nas condições da técnica de isolamento em matrizes criogénicas podem ser estabilizados e caracterizados por espectroscopia de infravermelho.

O trabalho iniciou-se com a síntese orgânica dos compostos utilizados. Esta foi efetuada com vista à preparação dos três compostos azido-naftóis: 5-azido-1-naftol (5NA-OH, **34**), 8-azido-2-naftol (8NA-OH, **35**) e 4-azido-1-naftol (4NA-OH, **36**). Tendo apenas sido possível a síntese de **34** e **35**. Os cálculos computacionais ao nível de teoria B3LYP/6-311+G(2d,p) revelaram que a molécula de 5NA-OH **34** apresenta como conformero mais estável o **34-aa** (87.4%), que difere por torção do grupo -OH em 13.2 kJ mol⁻¹ do conformero **34-as** (13.9%). Os outros dois conformeros mais energéticos, **34-sa** e **34-ss**, apresentam populações muito baixas e energias relativas de 14.9 e 20.6 kJ mol⁻¹, respetivamente. O estudo computacional revelou que para a molécula 8NA-OH **35** o conformero de energia mais baixa é o **35-as** (81.6%). A conversão de **35-aa** (18.4%), pela torção do grupo -OH para o conformero mais estável **35-as** é de 15.1 kJ mol⁻¹. Os conformeros com estruturas mais energéticas (**35-sa** e **35-ss**), apresentaram energias relativas de 18.3 e 15.6 kJ mol⁻¹, respetivamente. As populações dos diferentes conformeros de **34** e **35** no equilíbrio da fase gasosa à temperatura ambiente foram estimadas pela distribuição de Boltzmann com base nos valores de ΔG_{298K} calculados ao nível teórico de CBS-QB3.

A deposição de 5-NA-OH **34** monomérico em matrizes de Cripton (Kr) a 15 K permitiu identificar o seu conformero mais estável e mais abundante **34-aa**. A fotólise de **34-aa** com luz UV a $\lambda > 280$ nm permitiu gerar e identificar, pela primeira vez, o correspondente *anti*-5-nitreno-1-naftol **341-a**. Através da subsequente fotoquímica de **341-a** com luz a UV-Vis a $\lambda > 417$ nm foi possível gerar e identificar a formação da correspondente 2*H*-azirina **42-a**. Cálculos anarmónicos ao nível B3LYP/SNSD estimaram o primeiro sobretom da elongação OH de **42-a** a 7113 [$2\nu(\text{OH})$] cm⁻¹, e o valor experimental obtido foi de 7079 cm⁻¹. Em seguida foi investigada a reatividade química de **42-a**. A 2*H*-azirina **42-a** isolada em Kr a 15 K foi mantida no escuro durante ca. 24 h, não se tendo verificado neste período qualquer transformação, indicando assim a

ausência de reatividade por efeito de túnel. A *2H*-azirina **42-a** foi também sujeita a irradiação com luz NIR de banda larga (ca. 24 h), não se verificando qualquer reatividade induzida por efeito de excitação vibracional.

A deposição de 8-NA-OH **35** monomérico em matrizes de Cripton (Kr) a 15 K permitiu identificar o seu conformero mais estável e mais abundante **35-as**. A fotólise de **35-as** com luz UV a $\lambda > 280$ nm permitiu gerar e identificar, pela primeira vez, o correspondente *syn*-5-nitreno-1-naftol **344-s**. Através da subsequente fotoquímica de **344-s** com luz a UV-Vis a $\lambda > 417$ nm foi possível gerar e identificar a formação da correspondente *2H*-azirina **45-a**. Cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD estimaram o primeiro sobretom da elongação OH de **45-a** 7109 [$2\nu(\text{OH})$] cm^{-1} , e o valor experimental obtido foi de 7083 cm^{-1} . Em seguida foi investigada a reatividade química de **45-a**. A *2H*-azirina **45-a** isolada em Kr a 15 K foi mantida no escuro durante ca. 24 h, não se tendo verificado neste período qualquer transformação, indicando assim a ausência de reatividade por efeito de túnel. A *2H*-azirina **45-a** foi também sujeita a irradiação com luz NIR de banda larga (ca. 24 h), tendo-se verificado reatividade induzida por efeito de excitação vibracional e formação novamente do nitreno **344-s** na matriz.

Abstract

The project aimed at synthesizing three derivatives of azido-naphthols. These compounds consist of molecules with two fused benzene rings and a -OH functional group in distinct positions relative to the azido -N₃ group. Subsequent computational, conformational, vibrational, and photochemical characterization studies were conducted on cryogenic matrices. The investigation of chemistry induced by vibrational excitation with IR and chemistry through the quantum tunneling effect in the corresponding azirines (species produced after in situ UV irradiation of azido-naphthol precursors) was also addressed in this project.

It is known in the literature that molecules analogous to azido-naphthols, when exposed to UV radiation, undergo the loss of N₂, forming the nitrene triplet. These nitrenes, when exposed to UV radiation, can lead to two types of azirine isomers. These intermediates are highly reactive; however, under cryogenic matrix isolation conditions, they can be stabilized and characterized using infrared spectroscopy.

The work began with organic synthesis aimed at preparing the three azido-naphthol compounds: 5-azido-1-naphthol (5NA-OH, **34**), 8-azido-2-naphthol (8NA-OH, **35**), and 4-azido-1-naphthol (4NA-OH, **36**). However, only the synthesis of **34** and **35** was successful. Computational calculations at the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory revealed that the molecule 5NA-OH **34** exhibits the most stable conformation, **34-aa** (87.4%), which differs from the **34-as** conformation (13.9%) by a torsion of the -OH group with an energy difference of 13.2 kJmol⁻¹. The other two more energetic conformers, **34-sa** and **34-ss**, have very low populations and relative energies of 14.9 and 20.6 kJ mol⁻¹, respectively.

Computational studies showed that for the molecule 8NA-OH **35**, the lowest-energy conformation is **35-as** (81.6%). The conversion of **35-aa** (18.4%) to the more stable conformation **35-as** through torsion of the -OH group has an energy difference of 15.1 kJ mol⁻¹. The conformers with higher energy structures (**35-sa** and **35-ss**) have relative energies of 18.3 and 15.6 kJ mol⁻¹, respectively. The populations of the different conformers of **34** and **35** in the gas phase equilibrium at room temperature were estimated using the Boltzmann distribution based on the ΔG_{298K} values calculated at the theoretical CBS-QB3 level.

The deposition of monomeric 5-NA-OH **34** into krypton (Kr) matrices at 15 K allowed for the identification of its most stable and abundant conformer, **34-aa**. The photolysis of **34-aa** using UV light with $\lambda > 280$ nm enabled the generation and identification, for the first time, of the corresponding *anti*-5-nitrene-1-naphthol **³41-a**. Subsequent photochemistry of **³41-a** using UV-Vis light with $\lambda > 417$ nm facilitated the generation and identification of the corresponding *2H*-azirine **42-a**. Anharmonic calculations at the B3LYP/SNSD level estimated the first overtone of the OH elongation in **42-a** at 7113 [$2\nu(\text{OH})$] cm⁻¹, and the experimental value obtained was 7079 cm⁻¹.

Next, the chemical reactivity of **42-a** was investigated. The isolated *2H*-azirine **42-a** in Kr at 15 K was kept in the dark for ca. 24 hours, during which no transformation occurred. This indicates the absence of reactivity due to tunneling effects. *2H*-azirine **42-a** was also subjected to irradiation with broadband NIR light (ca. 24 hours), and no reactivity induced by vibrational excitation effects was observed.

The deposition of monomeric 8-NA-OH **35** into krypton (Kr) matrices at 15 K allowed for the identification of its most stable and abundant conformer, **35-as**. The photolysis of **35-as** using UV light with $\lambda > 280$ nm enabled the generation and identification, for the first time, of the corresponding anti-5-nitrene-1-naphthol **344-s**. Subsequent photochemistry of **344-s** using UV-Vis light with $\lambda > 417$ nm facilitated the generation and identification of the corresponding *2H*-azirine **45-a**. Anharmonic calculations at the B3LYP/SNSD level estimated the first overtone of the OH elongation in **45-a** at 7109 [$2\nu(\text{OH})$] cm^{-1} , and the experimental value obtained was 7083 cm^{-1} . Next, the chemical reactivity of **45-a** was investigated. The isolated azirine **45-a** in Kr at 15 K was kept in the dark for around 24 hours, during which no transformation occurred. This indicates the absence of reactivity due to tunneling effects. *2H*-azirine **45-a** was also subjected to irradiation with broadband NIR light (around 24 hours), and reactivity induced by vibrational excitation effects was observed, leading to the reformation of the nitrene **344-s** within the matrix.

Índice de Figuras

Figura 1.1. Representação de um composto azido-naftol (1).....	1
Figura 1.2. Representação das estruturas do 5-azido-1-naftol (5NA-OH 34), 8-azido-2-naftol (8NA-OH 35) e do 4-azido-1-naftol (4NA-OH 36).....	10
Figura 1.3. Representação dos modos vibracionais que uma molécula pode assumir..	19
Figura 1.4. Representação esquemática de uma das moléculas estudada ao longo deste trabalho e os átomos de gás de suporte (circunferências) da matriz isolada.	23
Figura 3.1. Estruturas do 5-amino-1-naftol (37) e 8-amino-2-naftol (38).....	34
Figura 3.2. Expansão do espectro de RMN ¹ H do composto 5NA-OH 34	37
Figura 3.3. Expansão do espectro de RMN ¹ H do composto 8NA-OH 35	38
Figura 3.4. Espectro FTIR-ATR característico do composto 5-azido-1-naftol (34).....	39
Figura 3.5. Espectro FTIR-ATR característico do composto 8-azido-2-naftol (35).....	39
Figura 3.6. Representação da estrutura do hidrocloreto do 4-amino-1-naftol (39) e do 4-amino-1-naftol (40).	40
Figura 4.1. Representação esquemática dos possíveis conformémeros de 5NA-OH (34). a) anti-anti (aa); b) anti-syn (as); c) syn-anti (sa); d) syn – syn (ss).....	45
Figura 4.2. Conformémeros mais estáveis da molécula de 5-azido-1-naftol (34). Conformémeros 34-aa (Esquerda) e 34-as (Direita), referentes às estruturas com ângulo diedro de C–N ₃ igual a 180° e ângulo diedro C=C–O–H igual a 0° e 180°, respetivamente.	45
Figura 4.3. Conformémeros menos estáveis da molécula de 5-azido-1-naftol (34). Conformémeros 34-sa (esquerda) e 34-ss (direita), referentes às estruturas degeneradas com ângulo diedro de C–N ₃ de ~0° e ângulo diedro C=C–O–H igual a 0° e 180°, respetivamente.	46
Figura 4.4. (a) Espectro de infravermelho experimental do 5-azido-1-naftol (34) isolado em matriz de Kr a 15 K. O símbolo asterisco (*) indica a presença de CO ₂ na matriz. (b) espectro de infravermelho calculado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para o conformémero 34-aa (ver Tabela S1).....	49
Figura 4.5. (a) Espectros de infravermelho experimental na região do IV-próximo (esquerda) e na região do IV-médio (direita) do 5-azido-1-naftol (34) isolado numa matriz de Kr a 15 K. (b) Espectros de infravermelho anarmónico calculado ao nível B3LYP/SNSD para os modos 2ν(OH) (esquerda) e ν(OH) (direita) para o conformémero 34-aa	50

Figura 4.6. (a) Região espectral selecionada do espectro IV experimental do 5-azido-1-naftol **34** isolado em matriz de Kr a 15 K. As bandas atribuídas ao conformero **34-aa** são indicadas por triângulos. O símbolo asterisco (*) indica uma banda característica de CO₂ atmosférico. Espectro IV simulado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para os conformeros (b) **34-aa** (preto) e (c) **34-as** (cinzento). O retângulo tracejado destaca uma banda IV calculada de **34-as** sem correspondência no espectro IV experimental. 51

Figura 4.7. (a) Espectros de IV experimental diferença, mostrando as mudanças que resultam da (a) irradiação da azida **1** a $\lambda > 280$ nm (1 min, Kr, 15 K) e (c) irradiação do tripleto anti-5-nitreno-1-naftol **341-a** $\lambda > 417$ nm (20 min, Kr, 15 K). No painel (c), as bandas negativas são devidas às espécies consumidas e estão atribuídas a **34-a** (quadrados azuis). O símbolo asterisco indica as bandas monoméricas da água. (b) Espectro IV calculado ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) do nitreno tripleto **341-a** (quadrados azuis). Apenas bandas de IV com intensidades > 0.5 km mol⁻¹ são mostradas. 53

Figura 4.8. (a) Espectro de IV experimental diferença onde são mostradas as diferenças dos resultados obtidos com a irradiação do nitreno **341-a** a >417 nm (20 min, Kr, 15 K). (b) Espectro de IV calculado do **42-a** (círculos vermelhos). Apenas bandas de IV com intensidades >2.5 km mol⁻¹ são mostradas. O símbolo asterisco indica a presença de bandas monoméricas da água. (c) Espectro de IV experimental depois da irradiação de **34** a >280 nm e irradiação de **341-a** a >417 nm (Kr, 15K). As bandas IV de **42-a** estão assinaladas (círculos vermelhos). O símbolo asterisco indica a banda monomérica da água. 55

Figura 4.9. Regiões espectrais no IV-próximo (esquerda) e no IV-médio (direita) que mostram os espectros diferença resultado da (a) irradiação da azida **34** a $\lambda > 280$ nm (Kr, 15 K), e da (c) irradiação do nitreno tripleto **341-a** a $\lambda > 417$ nm (Kr, 15 K). Espectro anarmônicos calculado ao nível B3LYP/SNSD referente aos modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) do (b) nitreno tripleto **341-a** (quadrados azuis) e da (d) azirina **42-a** (círculos vermelhos). 57

Figura 5.1. Representação esquemática dos possíveis conformeros de 8NA-OH (**2**). a) anti-anti (aa); b) anti-syn (as); (c) syn-anti (sa); (d) syn – syn (ss). 59

Figura 5.2. Conformeros mais estáveis da molécula de 8-azido-2-naftol (**35**). Conformeros **35-as** (Esquerda) e **35-aa** (Direita), referentes às estruturas com ângulo diedro de C–N₃ igual a 180° e ângulo diedro C=C–O–H igual a 180° e 0°, respetivamente. 60

Figura 5.3. Conformeros menos estáveis da molécula de 8-azido-2-naftol (**35**). Conformeros **35-ss** (Esquerda) e **35-sa** (Direita), referentes às estruturas degeneradas com ângulo diedro de C–N₃ de $\sim 0^\circ$ e ângulo diedro C=C–O–H igual a 180° e 0°, respetivamente. 60

Figura 5.4. (a) Espectro de infravermelho experimental do 8-azido-2-naftol (**35**) isolado em matriz de Kr a 15K. (b) espectro de infravermelho calculado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para o conformero **35-as** (ver Tabela S4). 63

Figura 5.5. (a) Espectros de infravermelho experimental na região do IV-próximo (esquerda) e na região do IV-médio (direita) de 8-azido-1-naftol **35** isolada numa matriz de Kr a 15 K. (b) Espectros de infravermelho anarmônico calculado ao nível B3LYP/SNSD para os modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) para o conformero **35-as**..... 64

Figura 5.6. (a) Região espectral selecionada do espectro IV experimental de 8-azido-2-naftol **35** isolado em matriz de Kr a 15 K. As bandas atribuídas ao conformero **35-as** são indicadas por triângulos. Espectro IV simulado obtido ao nível teórico B3LYP/6-311+G (2d,p) (b) para **35-as** (preto) e (c) conformero **35-aa** (cinzento). O retângulo tracejado destaca uma banda IV calculada de **35-aa** sem correspondência no espectro IV experimental. 65

Figura 5.7 (a) Espectros de IV experimental diferença, mostrando as mudanças que resultam da (a) irradiação da azida **35** a $\lambda > 280$ nm (1 min, Kr, 15 K) e (c) irradiação do nitreno triplete **344-s** a $\lambda > 417$ nm (20 min, Kr, 15 K). No painel (c), as bandas negativas são devidas às espécies consumidas e estão atribuídas a **344-s** (quadrados azuis). (b) Espectro IV calculado ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) do nitreno triplete **344-s** (quadrados azuis). Apenas bandas com intensidades IV > 0.5 km mol⁻¹ são mostradas. 67

Figura 5.8 (a) Espectro de IV experimental de diferença onde são mostradas as diferenças dos resultados obtidos com a irradiação do nitreno **344-s** a > 417 nm (20 min, Kr, 15 K). (b) Espectro IV calculado da 2H-azirina **45-s** (círculos vermelhos). Apenas as bandas IV calculadas de intensidades 2.5 km mol⁻¹ são mostradas. (c) Espectro de IV experimental depois da irradiação de **34** a >280 nm e irradiação de **344-a** a >417 nm (Kr, 15K). As bandas IV de **45-a** estão assinaladas (círculos vermelhos). O símbolo asterisco indica a banda monomérica da água... 69

Figura 5.9 Regiões espectrais específicas do espectro de IV experimental de diferença do IV-próximo (esquerda) e no IV-médio (direita) que mostra os resultados da (a) irradiação da azida **35** a > 280 nm (Kr, 15 K), e (c) espectro da 2H-azirina formada (Kr, 15 K). Números de onda anarmônicos e intensidades IV calculadas ao nível B3LYP/SNSD para os modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) de (b) nitreno triplete **344-s** (quadrados azuis), e (b,d) 2H-azirina **45-s** (círculos vermelhos)..... 70

Figura 5.10. (a) Região específica selecionada do espectro IV experimental da 2H-azirina **8-s** (Kr, 15 K). As bandas atribuídas ao conformero **45-s** são indicadas por círculos vermelho. (b) Espectro diferença experimental resultante da irradiação da azirina 3-s com banda larga NIR (24 h, Kr a 15K) (c) Espectro IV calculado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para **344-s**. 72

Índice de Esquemas

Esquema 1. Nomenclatura IUPAC dos compostos estudados nesta dissertação.	ix
Esquema 2. Nomenclatura dos isômeros conformacionais do 5-azido-1-naftol. Assumindo igual nomenclatura para os 2 compostos estudados conformacionalmente nesta dissertação (5-azido-1-naftol 34 e 8-azido-2-naftol 35).	ix
Esquema 1.1. Esquema de reação de libertação de gás nitrogênio (-N ₂) em azidas orgânicas por aquecimento ou por fotoirradiação, produzindo nitrenos (adaptado da referência [8])	1
Esquema 1.2. Formação do sal diazônio ^[11]	2
Esquema 1.3. Síntese de azidonaftalenos e azido-naftóis a partir de naftilaminas pelo método de diazotização descrito por Spagnolo et. al. ^[12, 13]	3
Esquema 1.4. Representação esquemática da energia e do comprimento de onda das radiações UV (ultravioleta) e IV (infravermelha), no espectro eletromagnético.	4
Esquema 1.5. Arilnitreno 9 , produzido a partir da arilazida 8 , a produzir 2H- benzazirina 10 . A expansão do anel da 2H-benzazirina 10 para a cetenimina cíclica 11 , também está representado ^[17]	4
Esquema 1.6. Esquema dos compostos formados no estudo da fotólise em matriz Ar de 2 isômeros de posição de naftilazidas (adaptado da referência [21]).	5
Esquema 1.7. Mudanças conformacionais no 6-metoxiindole (Xe, 30 K) induzida por excitação vibracional IV usando antena remota NH ^[32]	6
Esquema 1.8. Sumário dos resultados da experiência de expansão do anel da benzazirina 22 para a cetenimina 23 (Kr, 15 K) induzida por excitação vibracional IV usando antena remota OH (7054 cm ⁻¹) ^[34]	7
Esquema 1.9. Efeito de túnel e reatividade por excitação vibracional (7056 cm ⁻¹) da isomérica 6-fluoro- e 2-fluoro-4-hidroxi-2H-benzazirinas, 25 e 27 (Kr, 15K). Apenas os confórmeros OH de baixa energia dos produtos que puderam ser detetados experimentalmente no estudo foram descritos OH (Esquema adaptado da referência [39]).	8
Esquema 1.10. Observações espectroscópicas diretas de efeito de túnel por átomos pesados, envolvendo benzazirinas substituídas 29 b-e (esquema adaptado das referências [40- 43])	9
Esquema 1.11. Observações espectroscópicas diretas de efeito de túnel por átomos pesados de carbono e nitrogênio, envolvendo benzazirinas substituídas 32 (esquema adaptado das referências [40-43])	9

Esquema 1.12. Plano de trabalhos seguidos nesta dissertação.....	10
Esquema 2.1. Representação do sistema de criogenia utilizado nas experiências descritas nesta tese.....	29
Esquema 3.1. Rota sintética para a obtenção de 5NA-OH (34) e 8NA-OH (35) via 5-amino-1-naftol (37) e 8-amino-2-naftol (38), proposta por Spagnolo et. al. ^[13]	35
Esquema 3.2. Mecanismo de reação para obtenção de 5-NA-OH (34) e de 8NA-OH (35).	36
Esquema 3.3. Rotas sintéticas para a obtenção 4NA-OH via 4-amino-1-naftol hidrocloreto, iniciada por neutralização e proposta por Spagnolo et. al. ^[13]	41
Esquema 4.1. Energias relativas calculadas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) (eletrônica + ZVPE; kJ mol ⁻¹) para os conformeros de 5-azido-1-naftol (1) e os correspondentes estados de transição. Nos conformeros 34-ss e 34-as , o grupo azida (N ₃) apresenta-se fora do plano, havendo assim 2 estruturas degeneradas... 46	
Esquema 4.2. Sumário da experiência idealizada após deposição do composto 5-azido-naftol 34-aa na matriz criogénica (Kr, 15 K).	52
Esquema 4.4. Esquema dos possíveis produtos obtidos pela irradiação a >417 nm do nitreno 341-a	54
Esquema 5.1. Energias relativas calculadas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) (eletrônica + ZVPE; kJ/mol para os conformeros de 8-azido-2-naftol 35 e os correspondentes estados de transição. Nos conformeros 35-ss e 35-sa , o grupo azida (N ₃) apresenta-se fora do plano, havendo assim 2 estruturas degeneradas.....	61
Esquema 5.2. Sumário da experiência idealizada após deposição do composto 8-azido-2-naftol 35-as na matriz criogénica (Kr, 15 K).	66
Esquema 5.3. Esquema de possibilidades de produtos obtidos pelas irradiações de 8NA-OH.	68
Esquema 5.4. Resultados obtidos após deposição e irradiação de banda larga no NIR de 45-s na matriz isolada.	71

Índice de Tabelas

Tabela 1. Símbolos, designações e respetivas descrições dos modos de vibração e definição de coordenadas de simetria molecular.....	x
Tabela 2. Abreviaturas utilizadas para a caracterização e espectroscopia vibracional das moléculas em estudo.....	xi
Tabela 3. Abreviaturas utilizadas.	xii
Tabela 4.1. Energia de Gibbs relativa a 298.15K (ΔG_{298K} em kJ mol^{-1}) calculada pelos níveis teóricos B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3 para os conformeros do 5-azido-1-naftol (34) e as suas populações de equilíbrio a 298.15 K (Pop_{298K} em %) ^a	47
Tabela 5.1. Energia de Gibbs relativa a 298.15K (ΔG_{298K} em kJ mol^{-1}) calculada pelos níveis teóricos B3LYP/6-311+G (2d,p) e CBS-QB3 para os conformeros do 8-azido-2-naftol 35 e as suas populações de equilíbrio a 298.15 K (Pop_{298K} em %) ^a	62

Índice de Equações

(1.1) Energia do funcional da densidade com base no formalismo de Kohn-Sham.....	11
(1.2) Expressão da densidade eletrónica com base nas orbitais de Kohn-Sham.....	12
(1.3) Pseudo-equação de valores próprios para determinar as orbitais de Kohn-Sham..	12
(1.4) Operador monoelétrónico de Kohn-Sham	12
(1.5) Funcional de correlação-permuta.....	13
(1.6) Funcional híbrido B3LYP.....	13
(1.7) Desvio químico da técnica de RMN.....	16
(1.8) Diferença de energias entre estados.....	16
(1.9) Relação entre a energia e a frequência de uma vibração.....	17
(1.10) Energia do fóton emitido ou absorvido.....	17
(1.11) Lei de Hook.....	20
(1.12) Expressão da frequência com base no modelo do oscilador harmónico	20
(1.13) Lei de Beer-Lambert.....	21
(1.14) Variação do momento dipolar em função da coordenada vibracional.....	21
(1.15) Representação de que a intensidade da banda é diretamente proporcional ao quadrado da mudança de dipolo durante a vibração.....	21
(4.1) Distribuição de Boltzmann.....	44

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Compostos azido-naftol

1.1.1. Breve introdução

Os azido-naftol são compostos químicos insaturados que apresentam uma estrutura molecular de um naftol (hidroxi-naftaleno) e a presença de um grupo azido (-N₃) ligados a este (**Figura 1.1**). O naftol é um composto bicíclico que pode possuir duas formas isoméricas: alfa naftol (1-naftol) e beta-naftol (2-naftol). Os naftóis substituídos são uma classe importante de compostos químicos presentes em muitos produtos naturais e sintéticos [2-4]. Os derivados de naftóis podem ser sintetizados utilizando diversas metodologias sintéticas, a partir de alcinos, ietos de enxofre, substratos diazo, alcenos/ciclopropenos, entre outros [5]. O grupo funcional OH, ligado a um dos anéis benzénicos do naftaleno, para além de permitir à molécula em estudo apresentar dois confórmeros, é bastante interessante no que diz respeito à sua utilização para excitação vibracional por radiação infravermelha, denominando-se por “antena vibracional”, termo cunhado por R. Fausto *et al* [6]. Este fragmento remoto pode funcionar para introduzir energia vibracional de forma seletiva em moléculas alvo e consequentemente induzir transformações química altamente controladas.

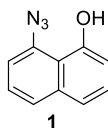
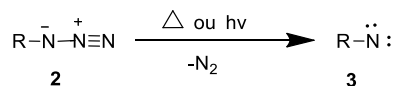


Figura 1.1. Representação de um composto azido-naftol (1)

A presença do grupo azida (-N₃) na estrutura naftol confere-lhe propriedades reativas específicas que poderão ser exploradas. As azidas e os seus derivados têm sido aplicadas de forma ampla nas mais diversas áreas científicas [7], devido ao facto de apresentarem uma boa reatividade química, devido aos seus eletrões e a todo o tipo de reações que estas podem sofrer, como cicloadição de Huisgen. As reações sob condições de aquecimento (Δ) ou por fotoirradiação ($h\nu$) produzem facilmente nitrenos (espécies altamente reativa) a partir de azidas orgânicas [8].



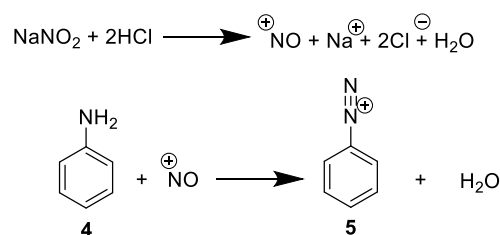
Esquema 1.1. Esquema de reação de libertação de gás nitrogénio (-N₂) em azidas orgânicas por aquecimento ou por fotoirradiação, produzindo nitrenos (adaptado da referência [8])

Não são conhecidos estudos de compostos azido-naftol por irradiação UV *in situ* em condições de isolamento em matrizes. O estudo de compostos azido-naftol com

diferentes posições do grupo hidroxilo em relação ao grupo azido, torna-se interessante para a avaliação do seu comportamento reativo e conformacional. Nomeadamente no que diz respeito à possibilidade de transformações destes derivados em nitrenos por fotólise UV. Acresce também a possibilidade de conversão destes nitrenos em azirinas e a subsequente utilização da antena vibracional OH (excitação no sobretom da elongação OH) para o estudo de transformações induzidas por IV em matrizes criogénicas.

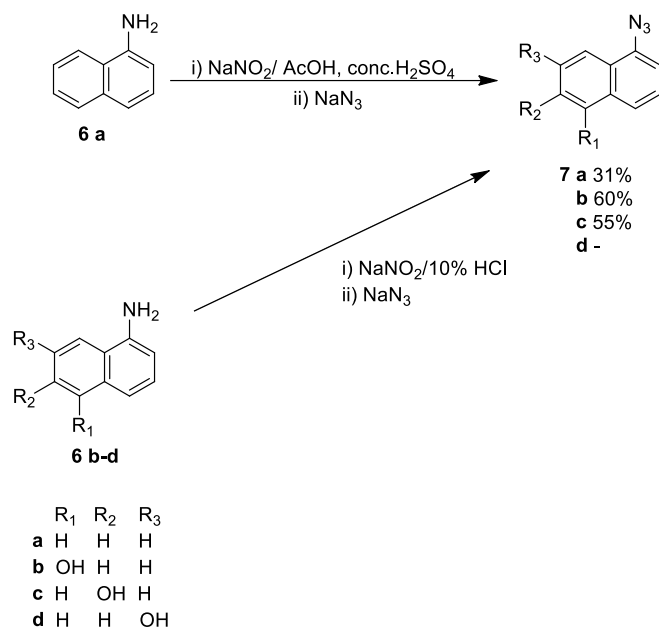
1.1.2. Síntese de azido-naftóis

A síntese dos compostos azido-naftol estudados neste trabalho efetuou-se utilizando compostos de partida obtidos comercialmente, com o grupo amina (NH₂), de forma a transformá-lo num grupo azido (N₃). A transformação sintética do grupo amina em sal diazónio (N₂⁺), como intermediário reativo, foi necessária num primeiro passo da reação. Estes sais são uma classe de compostos amplamente utilizada em Química orgânica, tendo diversas aplicações, como por exemplo, corantes, sendo compostos muito utilizados em reações de hetero-acoplamento. O estudo desta classe de compostos iniciou-se em 1858, quando foram descobertos por Peter Griess^[9], visto serem compostos de bastante interesse sintético devido à sua elevada reatividade^[10]. Sais diazónio (**5**) são obtidos sinteticamente a partir de aminas aromáticas primárias (**4**), também denominadas por anilinas, na presença de nitrito de sódio em meio ácido a 0 °C, processo descrito como diazotização^[11].



Esquema 1.2. Formação do sal diazónio^[11].

No estudo de síntese e atividade quimiluminescente de 8,9-dihidrobenzo[g]piridazino[4,5-b]índole-7,10(11H)-dionas, foi demonstrada a síntese de azido-naftóis, baseada na síntese de azidonaftalenos a partir de naftilaminas^[12]. Apenas as reações de síntese dos azidonaftalenos documentadas, foram registados neste trabalho. As reações baseiam-se no processo de diazotização descrito por Spagnolo *et.al*^[12, 13], para **6 b-d**, ao contrário da síntese de **6 a** que se baseou-se no método de Forster *et al.*^[14]. Tendo sido apenas o método de Spagnolo *et al.* relevante para as sínteses efetuadas nesta dissertação.

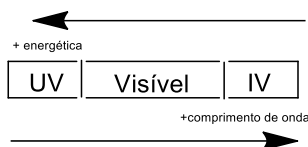


Esquema 1.3. Síntese de azidonaftalenos e azido-naftóis a partir de naftilaminas pelo método de diazotização descrito por Spagnolo *et. al.* [12, 13].

Os compostos b e d, foram os sintetizados neste trabalho com base no método Spagnolo *et. al.*. A síntese destes compostos consiste numa diazotização em meio ácido (HCl), seguida numa substituição nucleofílica. O composto **7b** foi purificado por cromatografia em coluna e obtido com um rendimento de 60%. O composto **7d** foi extraído da mistura reacional com acetato de etilo, sem purificação adicional. Para a síntese orgânica dos compostos utilizados na presente dissertação, os valores molares e valores de massa utilizados, foram baseados nos valores documentados acima por M. Kurumi *et al.*[12].

1.1.3. Reatividade UV de azido-naftóis com geração de nitrenos e conversão em azirinas

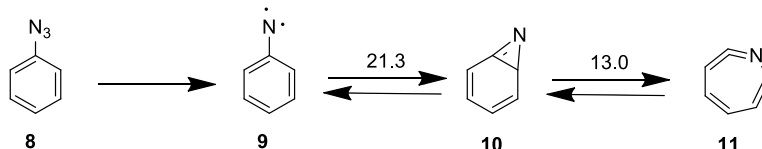
A radiação UV é utilizada frequentemente para induzir transformações moleculares através da excitação eletrónica, fornecendo energia numa região aproximada de 300-1200 kJ mol⁻¹. Quando o objetivo é estudar transformações conformacionais ou outras transformações de baixas barreiras de ativação em sistemas moleculares que apresentem outras vias reacionais, a excitação eletrónica UV pode induzir reações que não são as desejadas, como por exemplo, a tautomerização ou decomposição. Nestes casos radiação menos energética, como a infravermelha, poderá ser mais adequada, pois apresenta energias entre 75 e 85 kJ mol⁻¹ com radiação entre 6200 e 7200 cm⁻¹, permitindo o estudo de reações com energias de ativação mais baixas de forma altamente seletiva como irá ser mencionado na secção seguinte.



Esquema 1.4. Representação esquemática da energia e do comprimento de onda das radiações UV (ultravioleta) e IV (infravermelha), no espectro eletromagnético.

Os processos fotoquímicos por radiação UV, radiação do espectro eletromagnético de 100 a 400 nm, podem ser realizados dentro de UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm), sendo esta denominação recomendada pelo Comitê Internacional da Iluminação [15]. A interação direta entre a radiação UV e a amostra em estudo, insere-se nos processos primários de processos fotoquímicos, sendo sempre o primeiro passo a transição eletrônica/transição para o estado excitado. As espécies excitadas podem evoluir de diversas formas: dissociação, ionização, tautomerização, etc. [16].

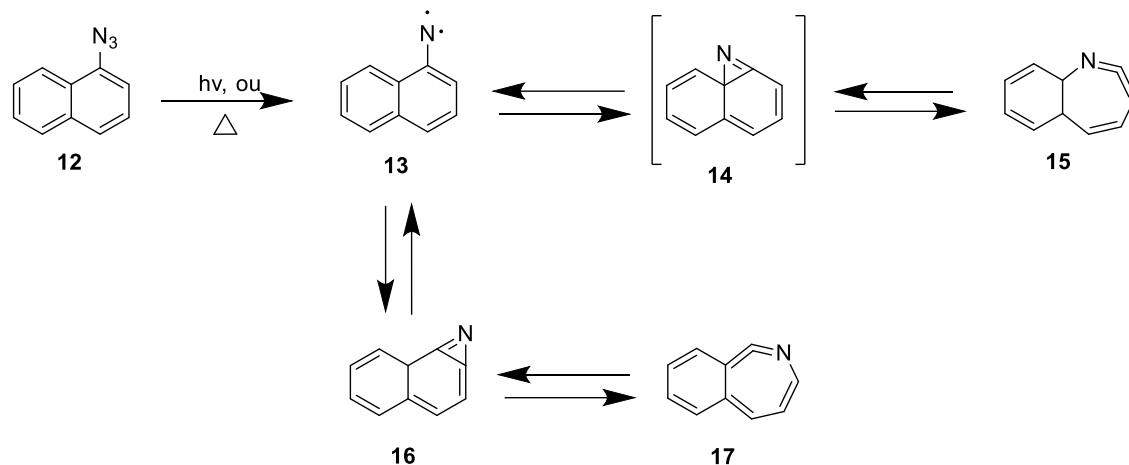
Foi já anteriormente documentado que arilazidas **8** produzem arilnitrenos **9**, que por sua vez produzem as benzazirinas correspondentes **10** [17]. As benzazirinas são espécies químicas com bastante potencial, que apresentam uma natureza altamente reativa, tornando-se por isso, espécies bastante interessantes. Estas espécies podem ser obtidas através da irradiação UV *in situ* dos nitrenos correspondentes. Neste estudo, estimou-se que a benzazirina **10** poderia sofrer rápida expansão do anel para a cetanimina cíclica **11** com uma barreira de energia calculada no valor de ca. 13 kJ/mol (~3 kcal/mol), nunca se tendo observado experimentalmente [18-20].



Esquema 1.5. Arilnitreno **9**, produzido a partir da arilazida **8**, a produzir 2*H*-benzazirina **10**. A expansão do anel da 2*H*-benzazirina **10** para a cetanimina cíclica **11**, também está representado [17].

Na literatura, não são encontrados relatos de estudos fotoquímicos em matriz criogénica de azido-naftóis, sendo este o foco do nosso estudo. Apresentamos aqui alguns dados da literatura referentes a espécies idênticas a azido-naftóis. Por exemplo, em 2003, A. Maltsev *et al.*, [21] descreveram um trabalho sobre a fotólise em matriz de Ar de 2 isómeros de posição de naftilazidas. No **Esquema 1.6**, estão representados os resultados de uma das naftilazidas **12** estudadas. Neste estudo foi postulado, que a irradiação a 313 nm produziriam inicialmente naftilnitrenos singuleto **13**, documentando que após a sua formação era competitiva o decaimento de energia para nitreno tripleto **14** e a transformação para as benzazirinas **14** e **16**, sendo que estas também poderiam ser formadas fotoquimicamente pelo naftilnitreno tripleto. Foi documentado ainda que a irradiação prolongada de **14** e **16** produziria as cetaniminas cíclicas **15** e **17**,

respetivamente. Apesar disso, as suas irradiações não levaram aos resultados postulados inicialmente [21]. Este fenómeno já teria sido descrito anteriormente por Dunkin e Thomson [22]. Neste trabalho [21], foram observadas experimentalmente pela primeira vez as espécies ileto heterocumulênicas.



Esquema 1.6. Esquema dos compostos formados no estudo da fotólise em matriz Ar de 2 isómeros de posição de naftilazidas (adaptado da referência [21]).

1.1.4. Reatividade por excitação IV

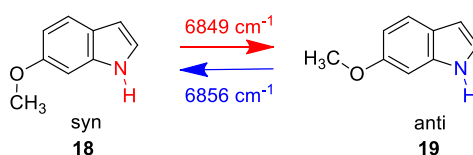
Desde a invenção dos lasers na década de 60, que o uso como fonte de radiação IV, de forma a manipular moléculas de forma seletiva desperta grande interesse pelos químicos [23-26]. O uso de excitação vibracional infravermelha (IV), nas últimas 2 décadas, tem permitido uma abordagem poderosa no alcance de manipulações de estruturas moleculares com bastante potencial e sem precedente para controlo de espaço-tempo [23, 24, 27]. Esta técnica tem sido aplicada de forma a manipular conformações moleculares de vários tipos de moléculas orgânicas sob condições de isolamento em matriz, mostrando-se uma técnica extremamente seletiva.

A luz de banda estreita de IV é utilizada de forma a depositar seletivamente energia num determinado sistema molecular utilizando um estado vibracional específico, a energia depositada é referente a determinado modo vibracional específico, como por exemplo OH ou CH. Em vários estudos documentados, a energia foi depositada para que se efetuassem mudanças estruturais na ligação OH [28-31]. Assim, o uso de um grupo funcional, ligado à molécula alvo numa posição distante do centro de reação, usado como antena vibracional localizada, tornou-se relevante para este tipo de estudos e para modificações estruturais na estrutura da molécula [6, 32]. Alterações ou isomerizações conformacionais são estudadas já ao longo dos vários anos por irradiação de excitação vibracional com luz IV de banda estreita sob condições de isolamento em matriz [33].

A manipulação de conformações moleculares é uma das transformações mais descritas utilizando esta metodologia, tendo vindo a ser utilizada em diferentes tipos de compostos orgânicos, como por exemplo, ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido propiônico) e ácidos cetocarboxílicos (ácido pirúvico) [34, 35] ou álcoois [36, 37]. Nessas modificações conformacionais é muito comum a excitação vibracional de uma antena do grupo hidroxilo (OH), normalmente no seu primeiro sobretom, referente à sua alongação.

A utilização, por exemplo, do primeiro sobretom do modo de alongação OH, para induzir excitação vibracional ao invés do modo fundamental, é feita porque o primeiro sobretom permite introduzir mais energia na molécula, possibilitando acesso a transformações com energias de ativação maiores. Estes modos vibracionais apresentam elevada anarmocidade, ou seja, caracterizam-se por coeficientes de absorção relativamente elevados, facilitando a sua identificação espectral e tornando o processo de introdução de energia na molécula mais eficiente [6, 38-40]. A excitação vibracional de determinado modo, promove a excitação da molécula para um estado vibracional excitado, tomando como base o estado eletrónico fundamental. Após a excitação, a molécula decai do estado excitado por processo de redistribuição de energia intramolecular de energia vibracional (IVR), relaxando a molécula para níveis vibracionais inferiores. Se neste processo, for populado um estado vibracional excitado associado a uma coordenada reacional (por exemplo, um modo torsional acoplado a uma rotação interna em torno de uma ligação), a dissipação de energia pode resultar em isomerizações ou outras modificações estruturais [27, 28].

Em 2015, A. J. Lopes Jesus *et al.* [32] publicaram um trabalho onde foi reportado a interconversão conformacional induzida seletiva e reversível por excitação do primeiro sobretom da alongação do grupo NH da molécula 6-metoxiindole isolada numa matriz de Xenón a 30 K (**Esquema 1.7**). Tendo sido demonstrado este conceito, induzindo a isomerização. Esta comprova a possibilidade de relaxamento vibracional eficiente para transportar a energia depositada na coordenada de alongação NH no modo torsional reativo em torno da ligação C–O localizado no grupo metoxi afastado do grupo NH excitado [32].

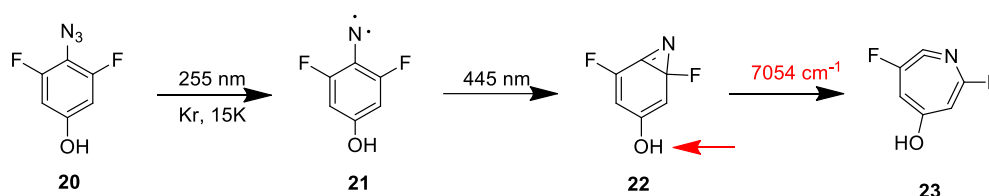


Esquema 1.7. Mudanças conformacionais no 6-metoxiindole (Xe, 30 K) induzida por excitação vibracional IV usando antena remota NH [32].

Foi recentemente demonstrado que além das isomerizações conformacionais era possível induzir reações de quebra e formação de ligações por excitação vibracional IV sob condições de isolamento em matriz [33]. Acerca deste tipo de processos químicos, encontram-se apenas dois exemplos descritos na literatura, sob condições de isolamento em matrizes criogénicas, ambos produzidos no LMCB: (i) a tautomerização bidirecional

da tiotropolona, que envolve a migração do próton ^[33], através da excitação vibracional dos primeiros sobretons ou modos de combinação de dois quanta das elongações CH dos tautômeros; (ii) a reação de expansão do anel de 2,6-difluoro-4-hidroxi-2*H*-benzazirina para a correspondente cetenimina cíclica através da irradiação do primeiro sobreton do modo de elongação OH ^[34].

O estudo da expansão da benzazirina **22** (2,6-difluoro-4-hidroxi-2*H*-benzazirina) na correspondente cetenimina **23**, foi documentado em 2021. Consistiu em utilizar a antena OH vibracional localizada remotamente no centro de reação da molécula alvo da benzazirina, de forma a demonstrar esta expansão, irradiando no primeiro sobreton de OH a 7054 cm⁻¹. O estudo iniciou-se com isolamento em matriz e irradiação UV *in situ*, de um composto com 2 orto átomos de fluór (2,6-difluoro-4-hidroxifenilazida) (**20**), onde foi documentada a formação do nitreno **21** e posterior formação da benzazirina **22**. (Esquema 1.8)



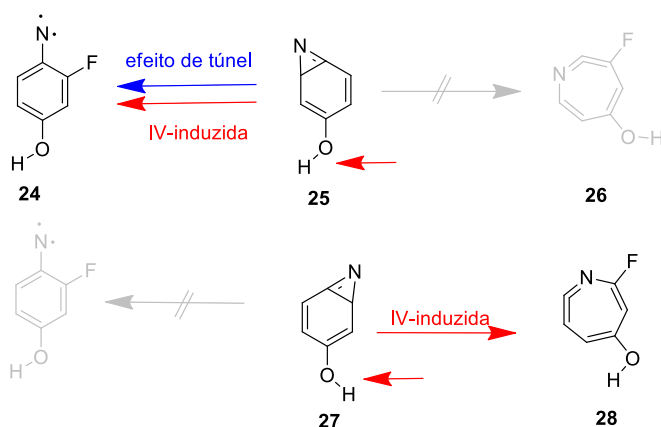
Esquema 1.8. Sumário dos resultados da experiência de expansão do anel da benzazirina **22** para a cetenimina **23** (Kr, 15 K) induzida por excitação vibracional IV usando antena remota OH (7054 cm⁻¹) ^[34].

É necessário relatar que simultaneamente ao estudo de excitação vibracional IV tem por vezes sido associado o estudo de processos de efeito de túnel em matrizes criogénicas ^[30, 35].

O efeito de túnel, caracteriza-se como um fenómeno quântico na qual uma partícula atravessa uma barreira de energia potencial mesmo que não contenha a energia suficiente. Pelo princípio da dualidade onda-partícula, na mecânica quântica, as partículas (como os eletrões) exibem características e comportamento de ondas, apresentando como propriedade o comprimento de onda de De Broglie. Quando a partícula se depara com uma barreira de energia potencial, pela física quântica, a partícula seria refletida e não seria capaz de a atravessar se a sua energia cinética não fosse suficiente. Pode afirmar-se que o efeito de túnel se baseia no princípio de incerteza de Heisenberg: há uma limitação fundamental na precisão com que podemos medir simultaneamente a posição e o momento da partícula, havendo uma probabilidade finita de que a partícula exista para além da barreira, mesmo que a sua energia não seja suficiente para atravessá-la de acordo com a física clássica. Assim, o efeito de túnel da mecânica quântica retrata como os núcleos atravessam através das barreiras de energia potencial, contrastando com que os núcleos de comportam como partículas duras ^[36, 37]. Após ser considerado impossível o efeito de túnel em átomos pesados ^[36, 37], devido à diminuição exponencial do efeito com

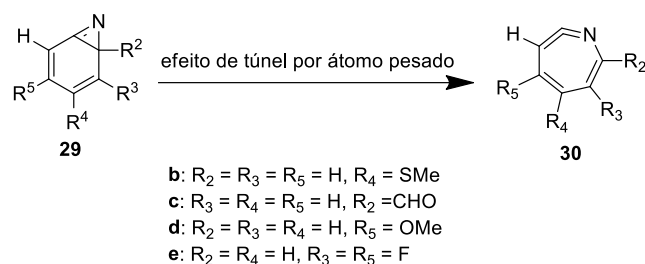
a raiz quadrada da massa do núcleo em movimento, foi possível verificar experimentalmente em matrizes criogénicas efeito de túnel em átomos pesados [29, 38].

Recentemente, foram descobertas duas benzazirinas isoméricas (**25** e **27**), geradas em matriz de cripton por irradiação UV do nitreno correspondente, que exibem reatividade diferencial por efeito de túnel ou por indução de excitação vibracional [39], sendo esta última conversão um exemplo único de efeito de túnel pelo átomo de nitrogénio. Neste estudo, um dos isómeros (**25**), mostrou-se estável no escuro enquanto o outro (**27**) rearranjou espontaneamente para o nitreno correspondente. Tendo-se verificado que a excitação vibracional com irradiação de luz IV no primeiro sobretudo da elongação, usado como antena vibracional, induzia num dos isómeros a expansão do anel para um anel de 7 membros, formando uma cetenimina (**28**) ou abertura do anel para nitreno tripleto (**24**), no outro isómero.

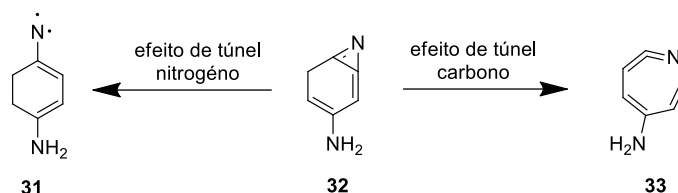


Esquema 1.9. Efeito de túnel e reatividade por excitação vibracional (7056 cm^{-1}) da isomérica 6-fluoro- e 2-fluoro-4-hidroxi-2*H*-benzazirinas, **25** e **27** (Kr, 15K). Apenas os confórmeros OH de baixa energia dos produtos que puderam ser detetados experimentalmente no estudo foram descritos OH (Esquema adaptado da referência [39]).

De mencionar que também a reatividade de efeito de túnel descoberta para as transformações de benzazirinas **29 a-d** em cetaniminas cíclicas **30 a-d** [40, 41, 42], foi descoberta e que o efeito de túnel competitivo espontâneo entre o nitrogénio e o carbono [39, 43], foi também documentado, podendo ser observado no **Esquema 1.11**. De facto, as benzazirinas tem sido os sistemas moleculares mais interessantes para investigar efeito de túnel por átomos pesados [41- 43, 44-57]



Esquema 1.10. Observações espectroscópicas diretas de efeito de túnel por átomos pesados, envolvendo benzazirinas substituídas **29 b-e** (esquema adaptado das referências [40- 43]).



Esquema 1.11. Observações espectroscópicas diretas de efeito de túnel por átomos pesados de carbono e nitrogênio, envolvendo benzazirinas substituídas **32** (esquema adaptado das referências [40-43])

1.1.5. Descrição do trabalho realizado

Iniciaram-se os trabalhos experimentais pela síntese dos compostos, pela sua caracterização conformacional e vibracional em matriz criogénica (Kr, 15 K), e o estudo da sua fotoquímica UV *in situ*, de forma a produzir os respetivos nitrenos (>280 nm) e azirinas (>417 nm) (espécies altamente reativas) por irradiação UV. Para futura irradiação seletiva IV, obtiveram-se os primeiros sobretons da elongação de OH de cada uma das azidas sintetizadas, **34** e **35** (**Figura 1.2**). O presente trabalho, efetuou-se no seguimento das investigações realizadas no LCBM com hidroxifenilazidas (**20**)^[39].

O estudo realizado contemplou componentes em três áreas distintas da química, permitindo o contacto com diferentes técnicas experimentais e computacionais. Parte do trabalho realizado consistiu na realização de cálculos de química computacional (cálculos DFT e de estrutura eletrónica), a partir dos quais foi possível estudar os confórmeros de várias espécies, a sua energia relativa e os respetivos espectros vibracionais. Nos estudos experimentais efetuou-se síntese química e a caracterização por espectroscopia de RMN e outras técnicas (química orgânica). Efetuaram-se também experiências com a técnica de isolamento em matrizes conjugadas com irradiação UV e caracterização por espectroscopia de IV (métodos de química-física). O **Esquema 1.12** apresenta o plano de trabalhos seguido neste projeto.

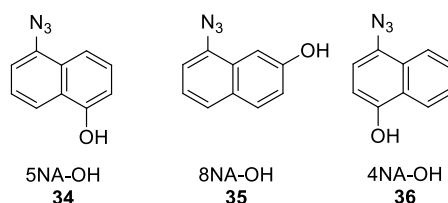
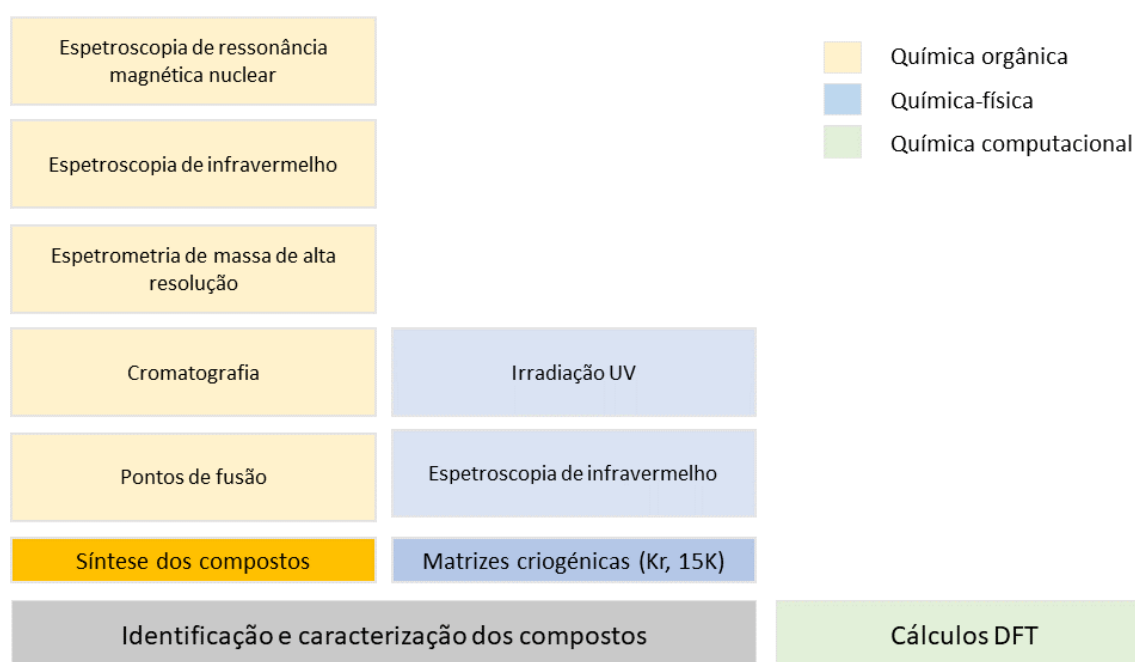


Figura 1.2. Representação das estruturas do 5-azido-1-naftol (5NA-OH **34**), 8-azido-2-naftol (8NA-OH **35**) e do 4-azido-1-naftol (4NA-OH **36**).



Esquema 1.12. Plano de trabalhos seguidos nesta dissertação.

1.2. Métodos teóricos

1.2.1. Teoria da densidade Funcional (DFT)

O método de cálculo utilizado ao longo deste trabalho foi o DFT (“Density Functional Theory”) e o método de elevado nível CBS-QB3. Utilizou-se o funcional, B3LYP, com a base de funções 6-311+G(2d,p) de tamanho médio, por questões de eficiência computacional, dada a dimensão e o número de cálculos a realizar. O principal objetivo dos cálculos realizados foi determinar as geometrias, as conformações de mais baixa energia adotada pelas moléculas em estudo e a sua população de equilíbrio foi estimada pela distribuição de Boltzmann a 298 K, pelos dois níveis de teoria, B3LYP e CBS-QB3.

O método DFT fornece uma abordagem de primeiros princípios para a descrição mecânico-quântica eletrônica e ignora a necessidade de um cálculo direto de uma função de onda de muitos elétrons ^[58], o que torna o método muito eficaz do ponto de vista de recursos computacionais. A prática tem permitido concluir que o método não é só eficaz computacionalmente, mas permite obter cálculos de elevada qualidade, em particular para moléculas orgânicas.

Os métodos de cálculo DFT são considerados métodos pós-Hartree-Fock (HF) ^[59]. No método Hartree-Fock, o tratamento dos elétrons é efetuado individualmente, ou seja, são considerados independentes uns dos outros, as suas interações são estimadas como o somatório das interações entre cada um dos elétrons e um campo médio provocado pelos outros elétrons. Esta aproximação reproduz que a repulsão intereletrônica calculada seja sobrestimada, o que conduz a uma energia total superior à energia real do sistema molecular. Neste contexto, surge a energia de correlação eletrônica ^[60], definida como a diferença entre a energia exata e a energia limite do método HF. A teoria do funcional de densidade foi um dos métodos desenvolvidos para o tratamento parcial da correlação eletrônica. Esta teoria consegue fornecer uma aproximação distinta de outros métodos para o tratamento da correlação eletrônica.

Os fundamentos da teoria do funcional de densidade baseiam-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn ^[61]. Estes teoremas provam a existência de um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$ que determina exatamente a energia do estado fundamental de um sistema (em vez de uma função de onda). Adicionalmente, a densidade eletrônica obedece ao teorema variacional, ou seja, dada uma densidade eletrônica específica a sua energia será maior ou igual à energia exata.

Os métodos de DFT são baseados na sugestão de Kohn e Sham (1965), de que a energia cinética de um elétron pode ser calculada a partir de um funcional da densidade eletrônica ^[58, 62]. Esta sugestão, considera como ponto de partida um sistema “ideal” de elétrons não interagentes, cuja densidade eletrônica total no estado fundamental é a mesma que a de um sistema “real” onde os elétrons interagem entre si. Assim a energia do funcional pode ser dividida em diferentes contribuições, como pode ver-se pela **Equação (1.1)**.

O problema da atualidade, e que não se consegue resolver, é o facto de não se conhecer a forma exata desse funcional, pelo que funcionais diferentes têm vindo a ser sugeridos tendo em vista a descrição de propriedades específicas.

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.1)$$

onde, $T_{ni}[\rho(r)]$, se refere à energia cinética dos elétrons que não interagem entre si, $V_{ne}[\rho(r)]$ corresponde à interação núcleo-elétron, $V_{ee}[\rho(r)]$ representa a repulsão entre

eletrões, $\Delta T[\rho(r)]$ representa a correção relativa à energia cinética devida à consideração da natureza não interativa dos eletrões e $V_{ee}[\rho(r)]$, a correção não clássica às energias de repulsão elétron-eletrão.

Os termos $\Delta T[\rho(r)]$ e $\Delta V_{ee}[\rho(r)]$ são termos considerados, normalmente, em conjunto, num termo que se designa por E_{xc} (correlação-permuta). Este termo inclui os efeitos quânticos de correlação e permuta e de correção à energia intereletrónica clássica e a diferença da energia cinética entre o sistema “ideal” de eletrões não interagentes e o sistema “real”.

$\rho(r)$ define a densidade eletrónica e está relacionada com as chamadas orbitais de Kohn-Sham, Ψ_i^{ks} , podendo estas ser descritas como uma combinação linear de funções de base:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orb}} |\Psi_i^{ks}(r)|^2 \quad (1.2)$$

É necessário determinar as orbitais de Kohn-Sham, Ψ_i^{ks} , sendo necessário a minimização de energia, que se procede reduzindo uma pseudo-equação de valores próprios:

$$\hat{h}_i^{ks} \Psi_i^{ks} = \varepsilon_i \Psi_i^{ks} \quad (1.3)$$

onde, \hat{h}_i^{ks} é o operador monoelétrónico de Kohn-Sham, definido por:

$$\hat{h}_i^{ks} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{núcleo}} \frac{z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r)}{|r_i - r|} dr + V_{xc} \quad (1.4)$$

onde, $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$.

As orbitais de Kohn-Sham, permitem o cálculo da densidade eletrónica utilizando um procedimento iterativo, conhecido por método de campo autoconcente, SCF (“Self-Consistent Field”).

Para se obter E_{xc} , parte-se de um valor da densidade aproximada. Posteriormente, as equações de Kohn-Sham são resolvidas, originando o novo conjunto de orbitais Ψ_i^{ks} , usados novamente para que se consiga calcular a densidade. O cálculo repete-se até que a densidade e a energia de correlação-permuta preencham os critérios de convergência.

O funcional de correlação-permuta é normalmente descrito como a soma de duas componentes, que como o nome indica, uma parte de permuta e outra de correlação, descritas em termos de densidade de energia:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (1.5)$$

É importante referir a diferença fundamental entre a teoria de HF e DFT. Esta, reside no facto da teoria de DFT ser exata, mas as suas equações terem de ser resolvidas aproximadamente, o contrário da teoria de HF. Nos métodos de DFT é necessário conhecer-se $E_{xc}[\rho(r)]$, sendo que a sua teoria não oferece nenhuma indicação acerca da sua formulação. Em consequência do descrito anteriormente, foram desenvolvidos vários funcionais para descrever a densidade eletrónica e obter-se um valor de E_{xc} , razoável.

Como referido anteriormente, o funcional utilizado neste trabalho foi o B3LYP [63, 64]. Um funcional híbrido, que combina um termo de permuta desenvolvido por Becke, e os funcionais de correlação de Lee, Yang e Parr. Este funcional é talvez o mais utilizado em cálculos de estrutura eletrónica, e sabe-se que apresenta boa capacidade preditiva para estruturas, energias relativas e espetros (eletrónicos, vibracionais e de RMN) de moléculas orgânicas. Permite também uma descrição qualitativa adequada de interações intermoleculares [69].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (1.6)$$

O acrónimo “3” origina os parâmetros a , b e c . A definição destes parâmetros foi obtida a um amplo conjunto de dados experimentais, com energias de otimização e de ionização, contendo este método, numa certa extensão, uma natureza semi-empírica.

1.2.2. Método composto CBS-QB3

O método composto de elevado nível de Petersson *et al.* [65], o CBS-QB3, que foi o utilizado neste trabalho, implica que a otimização de energia e o cálculo de frequências sejam efetuados por métodos do funcional de densidade B3LYP. Este método complementa-se com correlações empíricas, de forma a ter em conta efeitos relativísticos ou de acoplamento de spin-orbital e é considerado que apresenta uma precisão, no cálculo de energias, na ordem de 1 kcal mol⁻¹. Os métodos compostos adotam uma abordagem na qual o efeito de um conjunto de funções de base extenso e o efeito do tratamento da correlação eletrónica de ordem-superior podem ser aproximados por correções aditivas ou extrapolativas de cálculos de menor nível de computação, ou seja, um método computacional muito exigente poderá eventualmente ser reproduzido com resultados de uma série de cálculos muito mais simples.

1.2.3. Bases de Função

Como na grande maioria dos métodos quânticos de estrutura eletrônica, o método DFT requer a utilização de um conjunto de funções de base para descrever as orbitais atômicas a partir das quais se constroem as orbitais moleculares. Esses conjuntos bases de funções de base podem ser mais simples ou mais complexos, procurando-se na prática encontrar um compromisso entre a qualidade dos resultados e a eficiência computacional da base de funções. Na determinação da energia e da função de onda de um sistema molecular usando o método Hartree-Fock, cada orbital molecular é expressa como uma combinação linear de orbitais atômicas, que são conhecidas como funções de base. O princípio variacional define que se for utilizado um conjunto de orbitais atômicas infinito, será obtida a menor energia possível. No entanto, como este método ignora as interações intereletrônicas instantâneas, a energia calculada será sempre superior à energia do estado fundamental do sistema. A utilização de um conjunto infinito de funções de orbitais atômicos é impraticável, por isso, a combinação linear tem de ser truncada. Para que se defina de forma facilitada as funções orbitais, utiliza-se as funções da solução exata da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio (orbitais de Slater), não sendo prática a aplicação matemática na aplicação na matriz Fock, devido em grande parte, à necessidade de truncar séries infinitas. A utilização de combinações de funções gaussianas, GTO (“*Gaussian Type Orbital*”), é muito comum, de modo a simular as funções STO (“*Slater Type Orbital*”), e é utilizada frequentemente. Este tipo de base de funções insere-se nas bases de funções definidas por base de funções de Pople, desenvolvidas pelo químico John A. Pople, utilizadas como outras bases de funções para cálculos de energias de moléculas ou outro tipo de sistemas químicos. Estas bases de funções são essenciais na utilização de métodos ab initio, como por exemplo, teoria do funcional de densidade (DFT) e a teoria do método pós Hartree-Fock. O conjunto mais simples que usa funções de base de forma semelhante às funções de onda de Slater, são as STO. Outros conjuntos mais avançados são também utilizados como, por exemplo, 6-311G, 6-311G(d,p), que descrevem densidade eletrônica, polarização e melhoram a representação das regiões eletrônicas mais afastadas do núcleo.

Neste trabalho, a base de funções utilizada foi 6-311+G(2d,p), uma base de tamanho intermédio ^[66], esta base utiliza 6 gaussianas contraídas para definir cada função de onda monoelétrica (orbital) dos elétrons internos (do core), que significa o número de funções gaussianas por cada função de base da camada interna dos átomos. As orbitais de valência são constituídas por 3 gaussianas contraídas e duas gaussianas primitivas, estas primeiras indicam o número de funções gaussianas por cada função de base de valência do átomo, como existem 3 números definem-se por z-triplo (TZ). A flexibilidade das funções de base pode ser aumentada se forem utilizadas funções de polarização, que simulam as orbitais atômicas do momento angular maior que o espaço de valência, as letras d e p identificam os tipos de funções de polarização incluídas na base de funções e servem para melhorar a descrição das ligações entre os átomos ao contabilizarem polarizações provocadas nas orbitais pela interação com orbitais de outros átomos. O sinal

+ indica que se trata de uma função difusa de átomos pesados ^[67]. Estas são funções de expoente elevado que difundem a base aumentando a probabilidade de encontrar um elétron, ao contrário de uma base “normal” que não conseguiria difundir até à distância dos elétrões, permitindo a expansão da densidade molecular para um maior volume adicionam-se estas funções difusas. Esta base é denominada de valência desdobrada z-triplo (TZ), onde cada orbital atômica de valência é dividida numa parte mais interior e mais compacta e uma parte mais exterior mais difusa.

É uma base de funções que tem vindo a ser utilizada frequentemente e que se sabe fornece, em geral, bons resultados no que concerne a energias relativas, geometrias moleculares e propriedades espectroscópicas de moléculas orgânicas simples.

1.3. Fundamentos teóricos – técnicas espectroscópicas

1.3.1. Espectroscopia de RMN

1.3.1.1. Contexto histórico

Entre o início dos anos 20 e meados dos anos 50, diversos investigadores como Stern e Gerlach ^[68], Pauli ^[69], Rabi e colaboradores ^[70], Bloch ^[71], Purcell ^[72] e colaboradores e Packard, contribuíram para a investigação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Em 1953, foi produzido pela primeira vez em 1953 o primeiro espectrómetro RMN, que apresenta elevada resolução e sensibilidade, quando comparado a outros espectrómetros, por exemplo, de IV ou Vis-uv. Tendo, a primeira experiência de RMN concebida para detetar e medir o spin nuclear.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear resulta da ocorrência de transições entre níveis energéticos correspondentes às diferentes orientações permitidas do spin nuclear quando o núcleo se encontra sujeito à ação de um campo magnético muito intenso ^[73].

O efeito de ressonância magnética nuclear, foi constatado pela primeira vez quando se submeteu um feixe de moléculas de hidrogénio em vácuo, num campo magnético não homogéneo e num campo magnético homogéneo, ao mesmo tempo que era aplicada radiação no domínio das radio-frequências (r.f.). Tendo-se verificado que para um certo valor de frequência, o feixe molecular de H₂ absorvia energia e apresentava um pequeno desvio ^[70]. A r.f. possui energia de valor adequado para promover as transições entre os níveis referidos, sendo emitida por emissores de radiofrequência, e a sua captação leva à deteção da ocorrência das transições, quando os núcleos excitados regressam ao nível mais baixo.

Ao longo do desenvolvimento da técnica de RMN, verificou-se que o núcleo de um elemento dava origem a vários sinais vizinhos, caracterizando-o. Sendo possível, através desta técnica a caracterização estrutural dos compostos em estudo.

Atualmente, a espectroscopia de RMN apresenta aplicações na identificação de estruturas simples e macromoléculas, como polímeros, determinação de composição e distribuição isotópica, sendo na caracterização de estruturas a mais utilizada na química orgânica e ao longo deste trabalho.

1.3.1.2. Fundamentos teóricos

Na espectroscopia de RMN é observado o fenómeno experienciado por certos núcleos atômicos que apresentem spin nuclear diferente de zero. Se o próton apresenta características equivalentes a uma partícula com carga elétrica e rotação mecânica (spin), em rotação os núcleos apresentarão campo magnético, que se pode apresentar em duas direções opostas e o spin nuclear pode orientar-se no sentido do campo magnético externo ou no sentido oposto. Alguns exemplos de núcleos são o ^1H , ^{13}C , ^{19}F ou ^{31}P .

Para se considerar a geração de um campo magnético de um próton é necessário considerar também, em conjunto, com o movimento de rotação, o movimento de precessão, que resulta da interação do spin com o campo gravitacional vertical.

Elétrões em átomos e moléculas apresentam momentos angulares relativamente às orbitais. Este momento angular está quantizado e pode ser expresso em termos de número quântico. Um núcleo de spin I apresenta $2I+1$ orientações distintas em relação à orientação do campo externo a que está sujeito. O momento angular de spin é proporcional ao momento magnético nuclear (μ), como se pode observar na **Equação (1.7)**.

$$\mu = \frac{\gamma h}{2\pi} I \quad (1.7)$$

sendo h a constante de Planck e γ a constante magnetogírica do núcleo.

Quando aplicado um campo magnético (B_0) a interação entre o campo e o momento magnético associado ao spin nuclear favorece o estado mais estável. Inicialmente, os núcleos magnéticos não apresentavam orientação preferida, e após aplicação do campo magnético externo passam a orientar-se segundo este. A alteração no momento magnético (ΔE) corresponde à energia absorvida ou emitida, e esta diferença de energia corresponde à diferença entre os dois níveis de energia correspondentes aos dois estados de spin, como podemos observar na **Equação (1.8)**. Quanto maior o ΔE maior a sensibilidade do método de RMN. Conforme a espécie nuclear o momento nuclear experienciado é diferente, sendo possível obter espectros com seletividade para o elemento a seguir.

$$\Delta E = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.8)$$

Além disto, núcleos da mesma espécie em ambientes químicos diferentes dentro da mesma molécula absorvem (e reemitem) energias diferentes, apresentando desvios químicos distintos. Os sinais são apresentados em forma de desvios químicos em relação a um sinal de referência, geralmente tetrametilsilano (TMS).

É possível estabelecer uma relação simples entre o número de grupos de átomos diferentes numa molécula e o número de conjunto de sinais no espectro de RMN, assim como entre o número de átomos equivalentes e a intensidade relativa dos sinais, medida a partir da área dos sinais. Cada grupo de núcleos quimicamente equivalentes podem aparecer desdobrados em dupletos, tripletos, quartetos ou multipletos, devido a interações com núcleos magnéticos de grupos vizinhos quimicamente diferentes. O número de picos em cada multipletto é igual ao número de núcleos no grupo vizinho com o qual está acoplado, acrescido de 1.

Fundamentalmente, a ressonância magnética nuclear assemelha-se a outras técnicas espectroscópicas, apesar dos seus aparelhos não se assemelharem aos outros espectrômetros. Induz-se uma fonte de radiação eletromagnética na amostra em estudo, para que se atinja a condição de Bohr ($\Delta E = h\nu$). Um dos requisitos dos aparelhos de RMN é possuir um ímã capaz de criar um campo magnético forte e criar homogeneidade no local de recolha onde se coloca a amostra em estudo.

1.3.2. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia molecular divide-se geralmente em dois tipos: de Absorção e de Emissão. Na espectroscopia de absorção, a molécula em estudo absorve um fóton e sofre uma transição de um nível menos energético para um nível mais energético, normalmente, uma transição do estado fundamental (E_0) para o primeiro estado excitado (E_1). Na Espectroscopia de emissão, a molécula em estudo transita de um nível de mais alta energia para um de mais baixa energia, emitindo um fóton. O fóton que é absorvido/emitado apresenta uma energia específica, que pode ser determinada utilizando as **Equações (1.9)** e **(1.10)**.

$$E = h\nu \quad (1.9)$$

$$h\nu = |E_0 - E_1| \quad (1.10)$$

onde h é a constante de Planck e apresenta um valor de $6.626 \times 10^{-34} \text{ JHz}^{-1}$, ν é a frequência de radiação absorvida/emitada e E_0 e E_1 representam os níveis de mais baixa energia e mais alta energia, respetivamente.

As moléculas em estudo têm vários modos vibracionais, que serão estudados por espectroscopia molecular. Representações destes modos podem ser visualizadas na **Figura 1.3**.

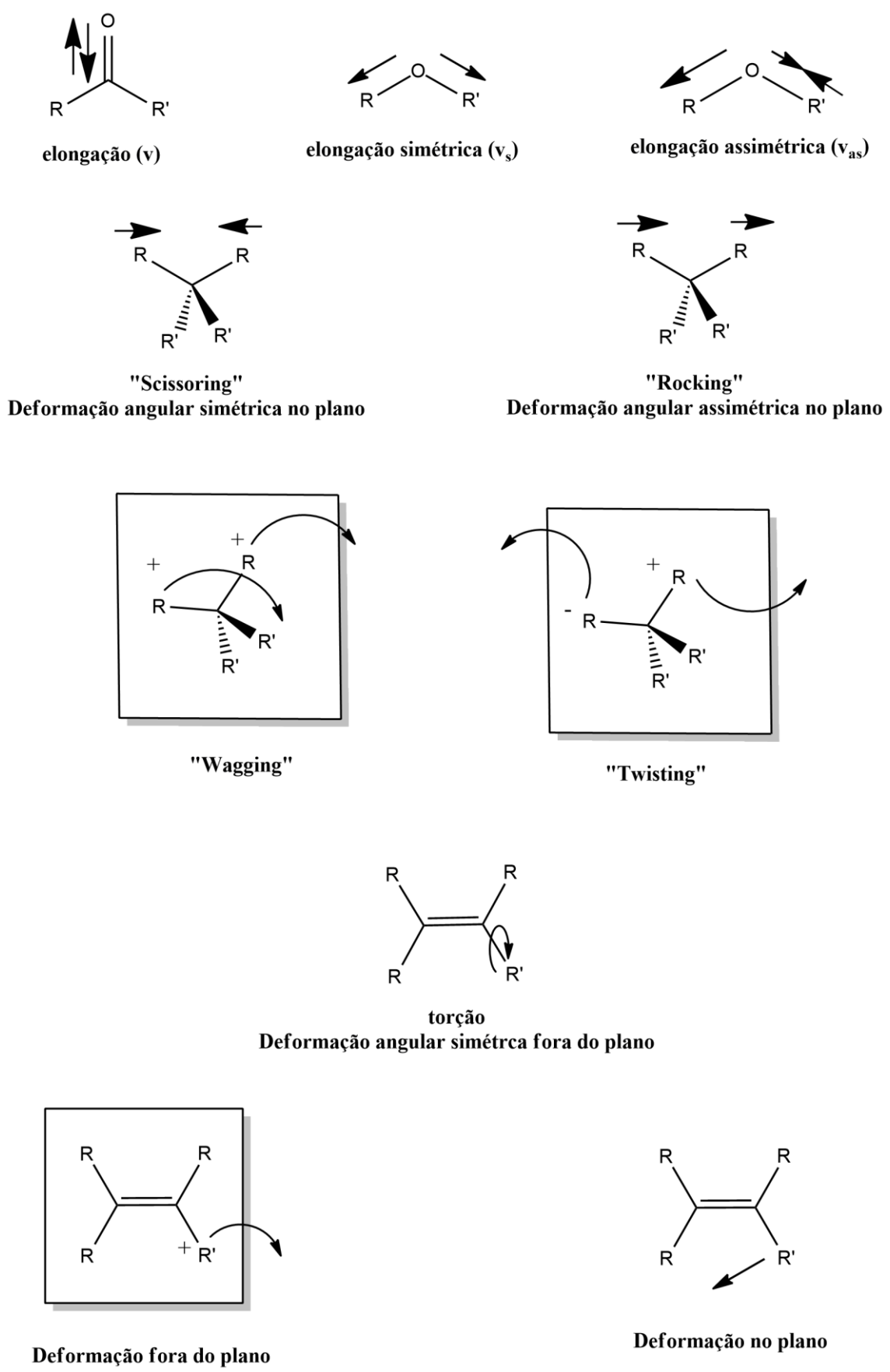


Figura 1.3. Representação dos modos vibracionais que uma molécula pode assumir.

Estes modos de vibração são considerados movimentos simples. Para se descreverem vibrações moleculares complexas com base nestes movimentos utiliza-se o método FG de Wilson e Decius ^[74].

A espectroscopia de infravermelho investiga as vibrações dos átomos numa determinada molécula. A região do Espectro correspondente à luz Infravermelha foi descoberta em 1800 por William Herschel, tendo este observado que a parte mais “quente” da radiação ocorria numa zona não visível ultrapassando a banda vermelha ^[75]. Esta é a radiação eletromagnética com comprimentos de onda imediatamente superiores aos da radiação visível. A região do IV é subdividida em 3 regiões: IV próximo (12500cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹), o IV-médio (4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹) e o IV-longínquo (400 cm⁻¹ a 10 cm⁻¹).

Um espectro de Infravermelho é recolhido fazendo com que um feixe de luz IV passe através da amostra em estudo e analisando a fração de radiação incidente que é absorvida em cada frequência ^[76, 77]. Se se relacionar a energia (E) com a frequência (freq), onde h é a constante de Planck, é possível determinarmos a frequência a que um dado modo vibracional absorve, como podemos observar na **Equação (1.9)**.

A frequência específica de cada modo vibracional depende da constante de força e da massa reduzida dos átomos envolvidos na vibração molecular. Através do modelo do oscilador harmónico, é possível explicar esta dependência. No modelo do oscilador harmónico, a vibração de uma molécula diatómica explica-se pela lei de Hooke:

$$F = -kx \tag{1.11}$$

onde F é a força necessária para levar os 2 átomos, de massas m₁ e m₂, à posição de equilíbrio e x é o comprimento da ligação nesse exato momento; k é a constante de força que relaciona F e x e depende das características da ligação dos 2 átomos. A frequência vibracional do sistema é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \tag{1.12}$$

onde $\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{-1}$ se define como a massa reduzida do sistema.

No espectro de IV, as bandas que aparecem em determinada frequência correspondem às frequências das vibrações da respetiva molécula. Existe uma característica específica para que a vibração se obtenha por irradiação IV, a molécula tem que alterar o seu dipolo elétrico durante a vibração, de forma que a sua derivada na geometria de equilíbrio não desapareça. Assim, moléculas homonucleares diatómicas são inativas na espectroscopia de Infravermelho, visto os seus momentos dipolares

permanecerem nulos ao longo da vibração, enquanto as moléculas heteronucleares diatómicas são ativas na espectroscopia de Infravermelho.

Uma molécula que possui N átomos tem 3N graus de liberdade de movimento. 3 são relativos a translações, 3 a rotações (moléculas diatómicas têm apenas 2 graus de liberdade rotacional) e os restantes são graus de liberdade vibracional. Assim, uma molécula não linear apresenta 3N-6 vibrações fundamentais, embora estas tenham de satisfazer as condições acima descritas para serem ativas em IV.

A relação entre as intensidades da luz incidente (I_0) e da radiação IV transmitida (I) e a concentração de analito (c) é geralmente dada pela lei de Beer-Lambert:

$$A = \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (1.13)$$

onde A é a absorção de analito, ϵ o coeficiente de extinção molar e l representa a largura da amostra.

Como descrito anteriormente, em termos de mecânica quântica a absorção IV é uma transição mediada pelo operador dipolo elétrico onde a variação no momento de dipolo, μ , em relação a uma mudança numa amplitude vibracional, Q, é maior do que zero, como mostra a **Equação (1.14)**.

$$\mathcal{H} \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q} \right)_0 \neq 0 \quad (1.14)$$

onde μ é uma das componentes do momento dipolar, Q representa a coordenada vibracional, e o índice significa configuração molecular de equilíbrio.

$$A \propto \left(\frac{\delta\mu_x}{\delta Q} \right)_0^2 + \left(\frac{\delta\mu_y}{\delta Q} \right)_0^2 + \left(\frac{\delta\mu_z}{\delta Q} \right)_0^2 \quad (1.15)$$

No entanto, o facto de uma vibração molecular alterar o momento elétrico da molécula não é suficiente para que essa vibração seja observada num espectro IV, pois às vezes a sua intensidade é muito baixa para ser detetada.

A interpretação de bandas de IV em espectros de infravermelho na fase líquida ou sólida (convencionais), torna-se muitas vezes complicada devido ao desdobramento das bandas. Que é bastante melhor em espectros de IV em matriz, onde a largura das bandas é pequena.

Existem alguns fatores que podem complicar a interpretação de um espectro infravermelho, como o aparecimento de um sobretom ou ressonâncias de Fermi. As frequências harmónicas são múltiplos próximos das frequências de absorção fundamental. Para uma vibração da elongação, a energia necessária para o primeiro elongação

harmónico é um pouco menos que o dobro da fundamental, devido à anarmocidade da vibração. As ressonâncias de Fermi aparecem quando duas transições (uma fundamental e harmónico ou combinado) estão quase a degenerarem e a pertencer à mesma simetria, dando características espectrais duplas (Fermi) ^[78, 79].

1.3.3. Isolamento em matrizes criogénicas

1.3.3.1. Contexto histórico

Em 1954, foi introduzida a expressão matriz isolada por Pimentel, Whittle e Dows ^[80], tendo sido introduzido pela primeira vez gases nobres solidificados por George Pimentel ^[80, 81]. Esta expressão foi usada de forma a descrever o processo da captação de um átomo ou molécula num material sólido/rígido. As espécies isoladas quando se encontram isoladas, estão impedidas de sofrer difusão, não podendo assim, participar em reações bimoleculares e podendo apenas reagir com a substância da matriz. O objetivo da matriz é simular a fase gasosa das espécies em estudo, visto estarem envolvidas num sólido inerte e transparente (na maioria das vezes, gases raros como árgon, cripton e xénon ou nitrogénio molecular).

O termo “isolamento em matriz” é uma expressão usada quando há referência a uma técnica do isolamento de átomos ou moléculas em gases inertes solidificados, através do uso de temperaturas extremamente baixas ^[82]. Em 1954, foi apenas possível alcançar temperaturas em torno de 66K, com arrefecimento de nitrogénio líquido, sendo que o único gás nobre que solidifica a esta temperatura é o xénon. Mesmo a esta temperatura o xénon não consegue formar uma matriz suficientemente sólida, não sendo possível isolar moléculas muito pequenas como NO₂, por exemplo. Por outro lado, impede que moléculas pequenas como o HCN ou HBr, formassem dímeros ou polímeros através de ligações de hidrogénio. O processo de atingir temperaturas mais baixas passou por várias tentativas, por exemplo, como o uso de outras refrigerações ao invés do nitrogénio líquido, utilizando hidrogénio ou hélio líquidos, apresentando estes sempre diversos problemas: em conjunto com o oxigénio, o hidrogénio líquido é altamente inflamável e o hélio líquido por possuir calor de vaporização muito baixo, leva à formação de uma grande quantidade de gás se sujeito a pouca quantidade de calor, podendo provocar explosões. O material base das matrizes pode ser um sólido cristalino, um vidro (formado pelo congelamento de um líquido ou de um gás) ou um polímero. Temperaturas mais baixas, em torno de 10K, foram usadas neste trabalho, o que permite espécies altamente reativas (com tempo de vida curto), por exemplo, intermediários reativos ou outras espécies instáveis, serem estudadas. É possível através de diversos métodos espectroscópicos caracterizar-se e detetar-se as espécies que se encontram isoladas na matriz, como por exemplo, Espectroscopia de Infravermelho (IV), Ultravioleta/Visível (UV/Vis), de ressonância magnética nuclear (RMN) e de difusão de Raman.

1.3.3.2. Técnica e detalhes experimentais de Espectroscopia de IV com isolamento em Matriz

Uma amostra isolada da matriz pode ser preparada por deposição de uma mistura gasosa pré-misturada (gás de suporte da matriz) ou por co-deposição de espécies a ser estudadas (ou um precursor adequado) e um gás hospedeiro. Se a pressão de vapor da espécie em estudo for elevada, este pode ser misturado com o gás da matriz numa linha de vácuo independente, o recipiente onde se encontra a pré-mistura é de seguida acoplado ao criostato para que se proceda à deposição da amostra, a velocidade controlada, na janela fria, formando a matriz. Se a espécie em estudo apresentar baixa volatilidade à temperatura ambiente, a amostra é volatilizada numa célula de Knudsen ou num forno pequeno que se acopla ao criostato, enquanto o gás da matriz é co-depositado através de uma linha totalmente independente. Em qualquer uma das formas, a mistura de gás dirige-se para uma janela fria que é mantida no intervalo de temperaturas 4-60 K e a uma pressão também muito baixa, entre 10^{-8} – 10^{-10} atm, no interior do criostato. As temperaturas criogénicas atingem-se tipicamente usando sistemas de refrigeração que utilizam compressores de hélio de ciclo fechado.

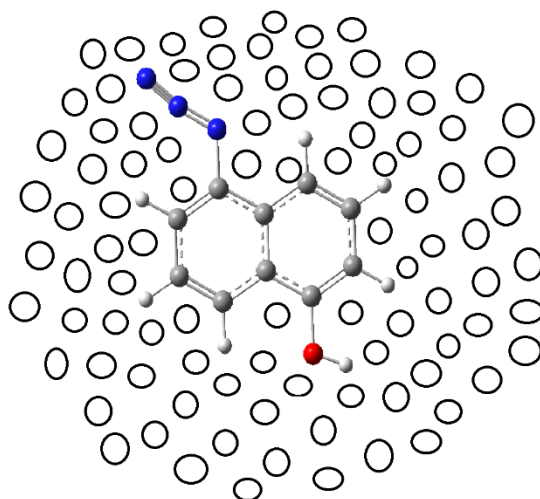


Figura 1.4. Representação esquemática de uma das moléculas estudada ao longo deste trabalho e os átomos de gás de suporte (circunferências) da matriz isolada.

A Espectroscopia de IV fornece informação da estrutura detalhada de uma amostra, que se pode encontrar em diferentes estados físicos, a informação detalhada deve-se ao facto da técnica apresentar alta sensibilidade no que concerne a alterações na estrutura molecular. Quando comparados com os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho convencional, a largura das bandas obtidas em espectroscopia de isolamento em matriz é bastante menor, o que torna esta técnica bastante vantajosa, onde bandas devidas a diferentes vibrações se encontram sobrepostas, de tal modo que não é possível a sua separação. Nas bandas de espectros obtidos por isolamento em matriz observam-se vários desdobramentos nas bandas devido à anisotropia da matriz, tendo-se por isso, de

ter cuidado na atribuição das bandas. O desdobramento das bandas pode também ser devida a diferentes conformeros (desdobramento conformacional) ou diferentes espécies químicas, e os efeitos devidos ao isolamento da mesma espécie química em diferentes zonas da matriz (anisotropia matricial). A alteração do gás na matriz é a maneira mais eficaz para distinguir entre estas características mais comuns na espectroscopia de isolamento em matriz. O estudo de espécies isolada em matriz, torna-se vantajoso, pelo facto de as interações intermoleculares serem muito baixas, levando a uma diminuição da dispersão dos níveis vibracionais, o que leva a um aumento da resolução espectral e consequentemente uma maior facilidade na comparação de espectros experimentais com espectros teóricos/ calculados, que tratam a molécula em condições idênticas às da espécie isolada em matriz, *i.e.*, isolada em vácuo. Também a rigidez da cavidade da matriz inibe a difusão das moléculas e minimiza a agregação, contribuindo também para aumentar a resolução espectral.

Neste trabalho, o método espectroscópico utilizado é a Espectroscopia de IV. Atualmente, a interpretação destes espectros é muito facilitada quando são utilizados métodos teóricos, como cálculos harmónicos e anarmónicos, ao nível de teoria DFT ^[83].

Outro método muito útil em isolamento em matrizes, é o estudo de mecanismos de reação através de irradiação *in situ* por luz UV. A irradiação *in situ* torna-se relevante, pois quando ocorre reação e existe perda de fragmentos, estes não interagem com outras moléculas presentes. A excitação fotoquímica por irradiação UV pode gerar a formação de outras novas espécies por fragmentação das moléculas iniciais ou também por rearranjos da estrutura, por formação ou quebra de ligação/ões, ou ainda por isomerismo conformacional ^[84-92]. Quando ocorre este tipo de reação, geralmente os fragmentos resultantes das espécies iniciais não se conseguem soltar da matriz onde inicialmente foram isolados, impedindo assim, reações cruzadas entre fragmentos de diferentes moléculas.

Capítulo 2

**Metodología computacional e
experimental**

2. Metodologia experimental e computacional

2.1. Materiais e métodos

2.1.1. Procedimento geral para a preparação dos compostos

Nesta secção encontram-se descritos os procedimentos experimentais utilizados para a preparação dos compostos, incluindo as respetivas reações. A caracterização dos mesmos e a descrição dos aparelhos utilizados é também apresentada.

Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C), espectroscopia de Infravermelho (IV) e espetrometria de massa (MS). Foi ainda medido o ponto de fusão dos compostos sólidos obtidos.

2.1.1.1. Aparelhagem utilizada

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização dos compostos sintetizados foi realizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), tendo sido dissolvidas em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO). Os espetros de RMN foram obtidos utilizando um espetrómetro Bruker Avance III, que opera a 400 MHz para os espetros de RMN ^1H e a 100 MHz para os espetros de RMN ^{13}C . A referência interna utilizada foi o tetrametilsilano (TMS). Os desvios químicos estão indicados em ppm relativamente ao padrão interno (TMS) e os valores das constantes de acoplamento (J) em Hz.

Espetroscopia de IV

Os espetros de IV foram obtidos num espetrómetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR, utilizando o método reflectância total atenuada (ATR).

Cromatografia

Nas reações em que se utilizou TLC, foram utilizadas placas de sílica 60 F₂₅₄ com suporte de alumínio. Para as cromatografias em coluna utilizou-se gel de sílica 60 (0.040-0.063) fornecido pela Merck ou Fluka.

Pontos de Fusão

Os pontos de fusão foram determinados pelo método de capilar de vidro aberto, num aparelho de medição de pontos de fusão Electrothermal IA9100.

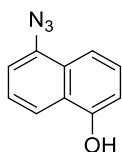
2.1.1.2. Síntese dos compostos 34 e 35

O processo de síntese para os compostos **34** e **35** envolveu a diazotização das aminas precursoras seguindo de substituição nucleofílica aromática com a azida de sódio, e foi adaptado do procedimento descrito por Spagnolo *et. al.* na literatura^[13, 14].

Procedimento Geral

A uma suspensão de amino-naftol (0,5 g, 31,4 mmol) em solução de HCl 10% (13,4 mL) arrefecida a 0 °C, é adicionada gota-a-gota uma solução de NaNO₂ (0,232 g, 3,36 mmol) em água (3,2 mL). A mistura reacional é agitada a 0 °C durante 30 minutos. De seguida, é adicionado NaN₃ (0,250 g, 3,85 mmol) em água (4,3 mL) e a mistura reacional é agitada à temperatura ambiente durante 90 minutos. Após a extração com acetato de etilo (3 x 50 mL), secagem com MgSO₄ anidro, filtração e evaporação, o resíduo é purificado por coluna cromatográfica (eluição com hexano/diclorometano (3:1) v/v).

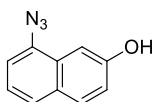
5-Azido-1-naftol (5NA-OH 1)



O composto **34** foi preparado seguindo o procedimento geral e foi obtido como um sólido castanho escuro, com 19% de rendimento- p.f. 145.1-146.2 °C.

IV (5NA-OH) cm⁻¹: 2100 (N₃), 3250 (OH). RMN ¹H (400 MHz, DMSO): δ (ppm) 6.94 (dd, *J* = 0.8, 7.6 Hz, 1H), 7.35 (pseudo t, 1H), 7.40 (dd, *J* = 0.8, 7.2 Hz, 1H), 7.45 – 7.50 (m, 2H), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 10.28 (s, 1H). RMN ¹³C (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 109.5, 112.9, 115.3, 119.5, 125.0, 126.0, 127.4, 127.4, 135.8, 153.7.

8-azido-2-naftol (8NA-OH 2)



O composto **35** foi preparado seguindo o procedimento geral e foi obtido como um sólido amarelo, com 21% de rendimento –p.f. 124.3-125.2 °C.

IV (8NA-OH) cm⁻¹: 2080 (N₃), 3260 (OH). RMN ¹H δ: 7.14 (dd, *J* = 2.4 e 8.8 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.30 – 7.34 (m, 2H), 7.61 – 7.66 (m, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.8 Hz,

1H), 9.95 (s, 1H). RMN ^{13}C δ : 103.9, 115.2, 120.1, 123.1, 125.1, 127.7, 129.0, 130.1, 134.1, 156.3.

2.1.2. Metodologia Computacional

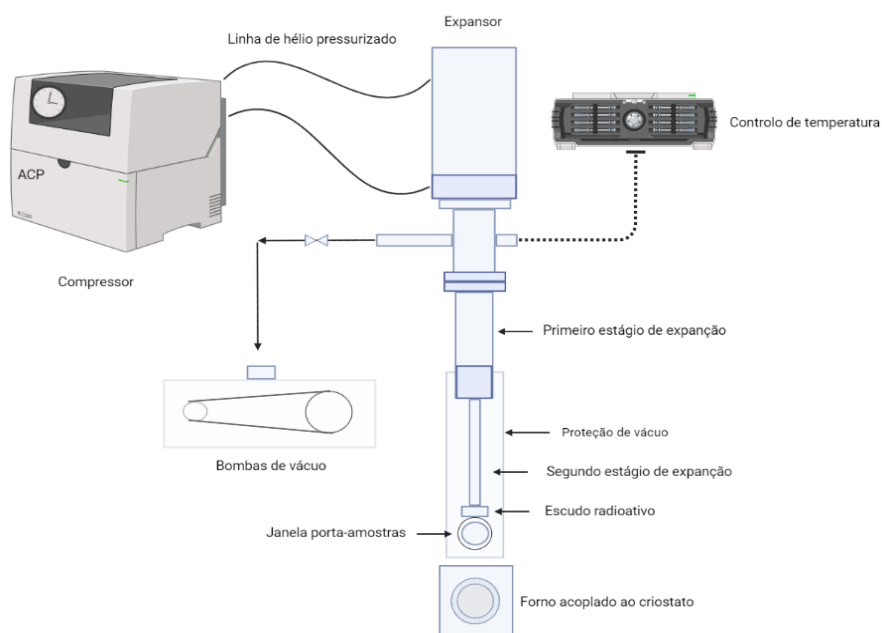
Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa *Gaussian16* ^[93] ao nível DFT, usando a base de funções 6-311+G(2d,p) ^[94]. O funcional utilizado foi o B3LYP, que inclui os funcionais de troca e correção de Becke ^[63] e o funcional de correção de Lee, Yang e Parr ^[95]. Os cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais harmônicas para as diferentes espécies foram feitos aos níveis de teoria B3LYP/6-311+G(d,p). Para as moléculas iniciais foram realizados cálculos de teoria B3LYP/6-311+G(d,p) e CBS-QB3. Os cálculos foram realizados para que se obtivessem as geometrias otimizadas e os respectivos espectros vibracionais harmônicos. As frequências dos modos de elongação $\nu(\text{OH})$ e os respectivos sobretons $2\nu(\text{OH})$ das diferentes espécies foram ainda obtidos por cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD ^[96]. A atribuição dos modos vibracionais foi feita por análise de animações das vibrações moleculares produzidas com o programa Chemcraft ^[97]. Os espectros calculados/simulados foram obtidos com as frequências obtidas pelo cálculo em B3LYP/6-311+G(2d,p), em conjunto com as intensidades calculadas. Estes foram sujeitos à convolução com uma função Lorentziana de largura total a meia altura (FWHM) de 2 cm^{-1} . As frequências calculadas foram corrigidas (efeitos de anarmonicidade vibracional e outras aproximações intrínsecas ao método de cálculo) por um fator de 0.979 para valores abaixo de 3200 cm^{-1} .

2.1.3. Estudo de Isolamento em matrizes criogénicas

2.1.3.1. Preparação das amostras em matrizes criogénicas

As amostras utilizadas no presente estudo foram depositadas simultaneamente e independente com um gás inerte (Kr) numa janela criogénica de CsI (15 K). O arrefecimento da janela é efetuado por um compressor de hélio em ciclo fechado (APD Cryogenics), com um expansor DE-202. A temperatura foi medida por um sensor de díodo de silício e é regulada por um controlador digital (Scientific Instruments, modelo 9650-1). A ilustração do sistema de criogenia apresenta-se no **Esquema 2.1**. A deposição do gás inerte fez-se através de uma linha de volume definido e composta com o gás pretendido. O fluxo de deposição foi controlado por uma válvula micrométrica e monitorizado pela alteração de pressão nessa linha, através do medidor de pressão. Os compostos em estudo foram depositados por sublimação utilizado um forno miniatura acoplado ao criostato. Este forno é constituído por um copo de fundo redondo e rodeado por uma resistência elétrica. O fluxo de composto que é sublimado durante a experiência é controlado pela intensidade de corrente que percorre a resistência elétrica usando uma fonte de alimentação elétrica (Vitecom 75HY-5003). Devido às propriedades físico-químicas dos compostos, como a temperatura de fusão e a sua pressão de vapor, o

aquecimento com o forno realizou-se de forma muito controlada com aumentos mínimos de temperatura. A preparação das matrizes demorou cerca de 2 horas, acrescentando às 5-6 horas para evacuar e arrefecer o sistema. O criostato, durante toda a experiência, foi mantido em vácuo, recorrendo-se a bombas de vácuo, cuja sua componente principal é uma bomba turbo molecular Alcatel PTR5001. Os detalhes da deposição de cada amostra, investigada por espectroscopia de IV com isolamento em matriz, vêm descritos em detalhe na secção 2.1.3.2.



Esquema 2.1. Representação do sistema de criogenia utilizado nas experiências descritas nesta tese.

2.1.3.2. *Espectroscopia de Infravermelho com Isolamento em Matrizes criogénicas*

Os espectros de infravermelho das matrizes criogénicas, na região de IV-médio (MIR) de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, foram obtidos com resolução de 0.5 cm^{-1} , usando um espectrómetro FTIR Nicolet 6700, equipado com um detetor DTGS (sulfato de triglicina deuterada) e um divisor de feixe de Ge/KBr. Os espectros de infravermelho das matrizes criogénicas, na região de IV-próximo (NIR) de $7500 - 4000\text{ cm}^{-1}$, foram obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1} e foi utilizado um divisor de feixe de CaF_2 e um detetor MCT-B (mercúrio cádmio telureto) ou InGaAs (arseneto de índio gálio).

O compartimento da amostra no espectrómetro é atravessado por um fluxo de ar seco isento de CO₂ que permite remover vapores de água e CO₂ atmosféricos.

2.1.3.3. Irradiação UV das matrizes

Efetuar-se irradiações UV-Vis das matrizes através de uma janela de Quartzo do criostato. Utilizou-se um feixe de luz UV, fornecido por uma fonte de banda larga, constituída por uma lâmpada de arco Hg(Xe) (Oriel, Newport – Spectra-Physics), com 200 W de potência, em conjunto com um filtro de água (de modo a evitar o aquecimento da matriz) e um filtro ótico de forma a restringir os comprimentos de onda de irradiação, para que se formassem as espécies reativas relevantes para este trabalho. Os filtros utilizados permitiram selecionar as irradiações para regiões acima dos comprimentos de onda de 280 nm e 417 nm, de forma, a formar o nitreno e a azirina, respetivamente, a partir do composto isolado na matriz isolada na matriz. A irradiação com os respetivos filtros de 280 nm e 417 nm, demorou na totalidade cerca de 4h, aproximadamente.

2.1.3.4. Irradiação NIR das matrizes

Efetuar-se irradiações na região IV-próximo (7500-4000 cm⁻¹) com luz de banda larga nas matrizes através de uma janela de Quartzo do criostato. Registaram-se os espetros com uma resolução de 1 cm⁻¹, utilizando-se um divisor de feixe de CaF₂ e um detetor InGaAs (arsenato de índio gálio). Não foi utilizado nenhum filtro de passagem. O detetor foi protegido durante a irradiação.

Capítulo 3 a 5

Resultados e Discussão

Capítulo 3

Síntese orgânica dos compostos

3. Síntese orgânica dos compostos

3.1. Resultados e Discussão

Neste Capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante esta investigação, no Laboratório de Química orgânica, relativos à síntese dos compostos utilizados posteriormente para o estudo reativo em matrizes criogénicas.

Como referido na Secção 2.1.1, o processo de síntese utilizado para os compostos **34** e **35** foi igual. O precursor do composto **36** foi comprado na forma de hidrocloreto e foi necessário efetuar a sua neutralização antes das reações de diazotização e substituição nucleofílica. Para tal, foram utilizadas 2 estratégias diferentes. No entanto, ambos os métodos não conduziram à formação com composto-alvo **36**. Estes processos, serão descritos de seguida.

3.2.1. Síntese dos compostos estudados

3.2.1.1. Síntese de 5NA-OH **34** e 8NA-OH **35**

O 5-amino-1-naftol (**37**), o 8-amino-2-naftol (**38**), são os precursores utilizados para a síntese dos compostos **35** e **36** estudados neste trabalho e as suas estruturas estão representadas na **Figura 3.1**. As sínteses de cada um dos compostos foram realizadas de forma independente. Ao longo desta secção, o processo descrito foi igual para a síntese de ambos.

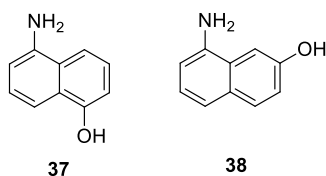
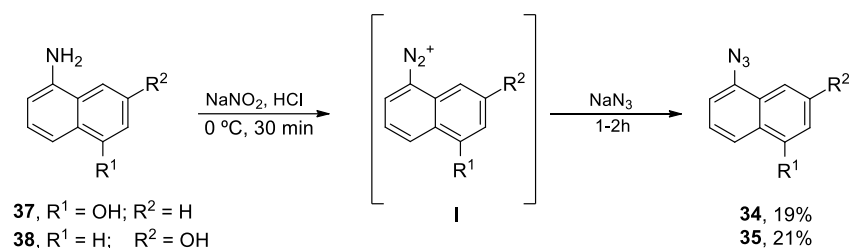


Figura 3.1. Estruturas do 5-amino-1-naftol (**37**) e 8-amino-2-naftol (**38**).

A via sintética utilizada para a síntese dos compostos **34** e **35** apresenta-se no **Esquema 3.1**.^[13]

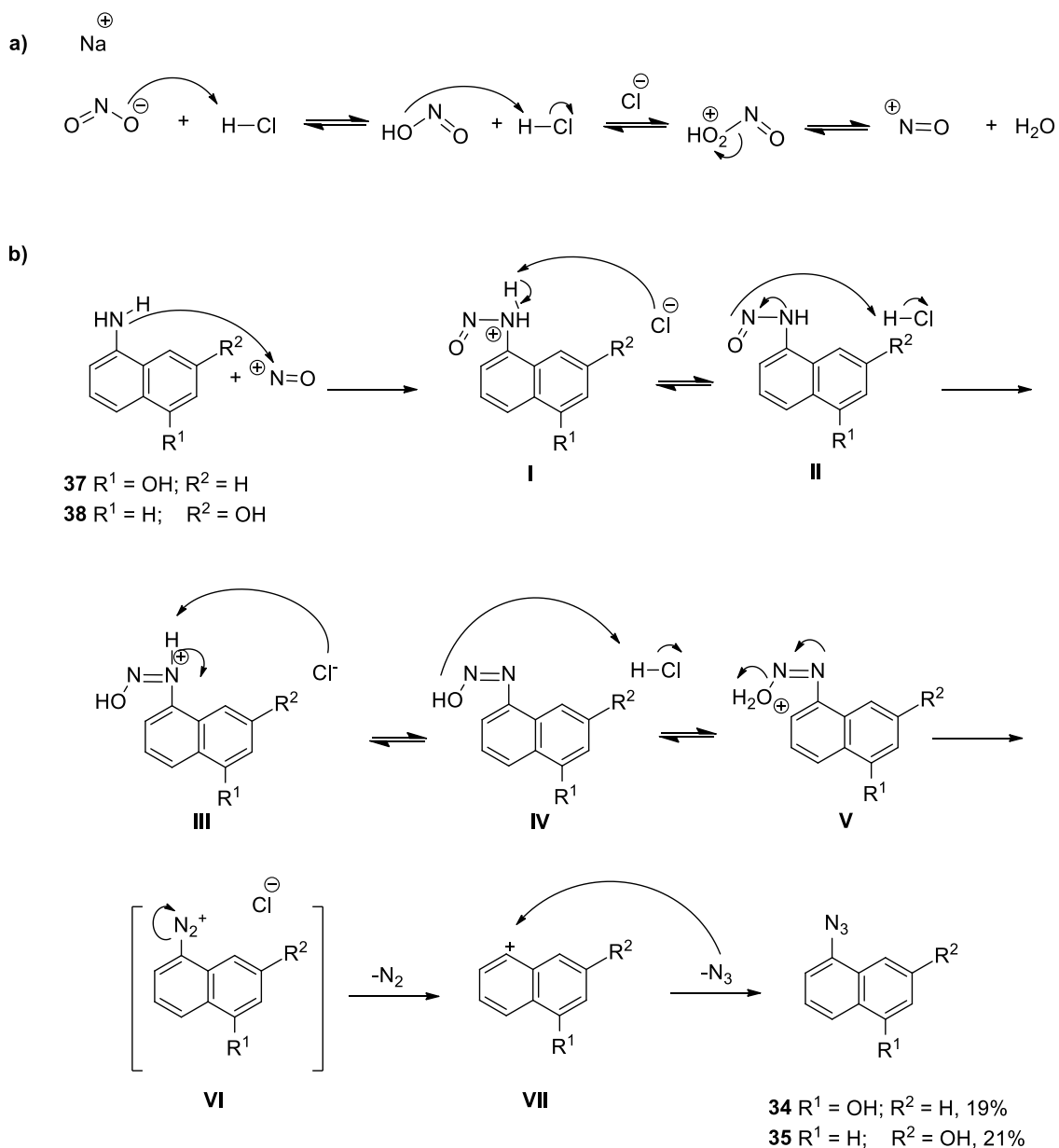


Esquema 3.1. Rota sintética para a obtenção de 5NA-OH (**34**) e 8NA-OH (**35**) via 5-amino-1-naftol (**37**) e 8-amino-2-naftol (**38**), proposta por Spagnolo *et. al* ^[13].

O 5-amino-1-naftol (**37**) e o 8-amino-2-naftol (**38**) foram obtidos comercialmente (Aldrich e Alfa Aesar, respetivamente) e utilizados sem purificação prévia. O primeiro passo das sínteses envolveu a diazotização dos precursores amino-naftóis **37** e **38** por reação com o catião nitrosilo, gerado a partir de NaNO₂ e HCl, e originou a formação *in situ* dos respetivos sais diazónio **I**. Durante esta etapa, a mistura reacional foi agitada a 0 °C durante 30 minutos para assegurar a formação do intermediário de reação **I**. De seguida, foi adicionada a azida de sódio e a mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente durante 1h30, ocorrendo a libertação de N₂. Posteriormente, efetuou-se a extração líquido-líquido com acetato de etilo, a secagem das frações orgânicas com agente secante (MgSO₄ anidro), filtração e evaporação do solvente num evaporador. De seguida, efetuou-se a análise da amostra por TLC e observaram-se 2 manchas distintas. Para a obtenção final do composto e respetiva purificação, efetuou-se uma coluna cromatográfica de sílica utilizando a mistura hexano/diclorometano (3:1, v/v) como eluente. Os compostos **34** e **35** foram obtidos com um rendimento de 19% e 21%, respetivamente.

A estrutura dos produtos obtidos foi confirmada por espectroscopia de ¹H RMN (**Figura 3.2** e **Figura 3.3**) e por espectroscopia de ¹³C RMN (**Figura S4** e **Figura S6**).

O mecanismo envolvido na formação dos compostos **34** e **35**, pode ser visualizado no **Esquema 3.2**.



Esquema 3.2. Mecanismo de reação para obtenção de 5-NA-OH (**34**) e de 8NA-OH (**35**).

Na **Figura 3.2** está representada a expansão do espectro de RMN protónico do 5-azido-1-naftol **34**, onde é possível observar o duplo dubleto a 6.94 ppm correspondente ao próton H-2, e o dubleto a 7.98 ppm correspondente ao próton H-8 da molécula. O sinal a 10.28 ppm (singuleto), indica a presença do próton de OH, apresentando-se com um maior desvio químico.

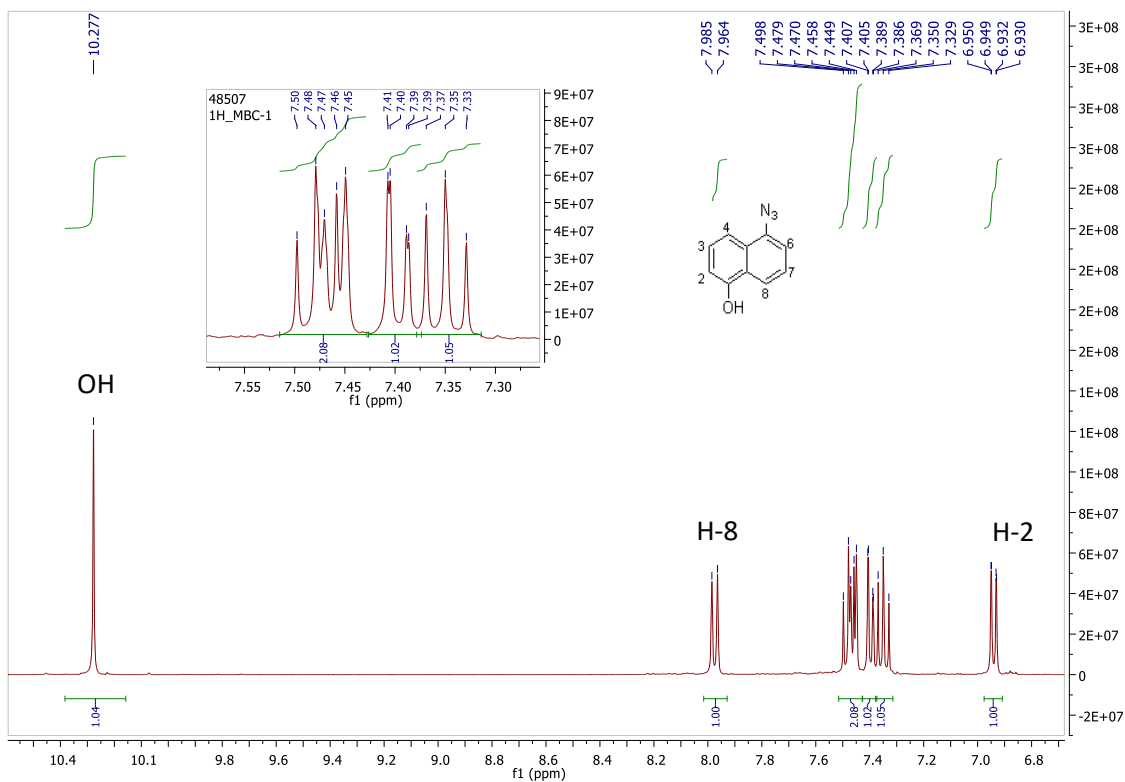


Figura 3.2. Expansão do espectro de RMN ^1H do composto 5NA-OH 34.

Na **Figura 3.3** está representada a expansão do espectro de RMN protônico de 8-azido-2-naftol 35, com sinais e desvios químicos diferentes do obtido para o composto anterior, como seria expectável. Observa-se um duplo dubleto a 7.14 ppm correspondente a H-3. É ainda possível identificar o singuleto a 7.32 ppm característico do H-1 e o singuleto correspondente ao próton do OH, com um maior desvio químico a 9.96 ppm

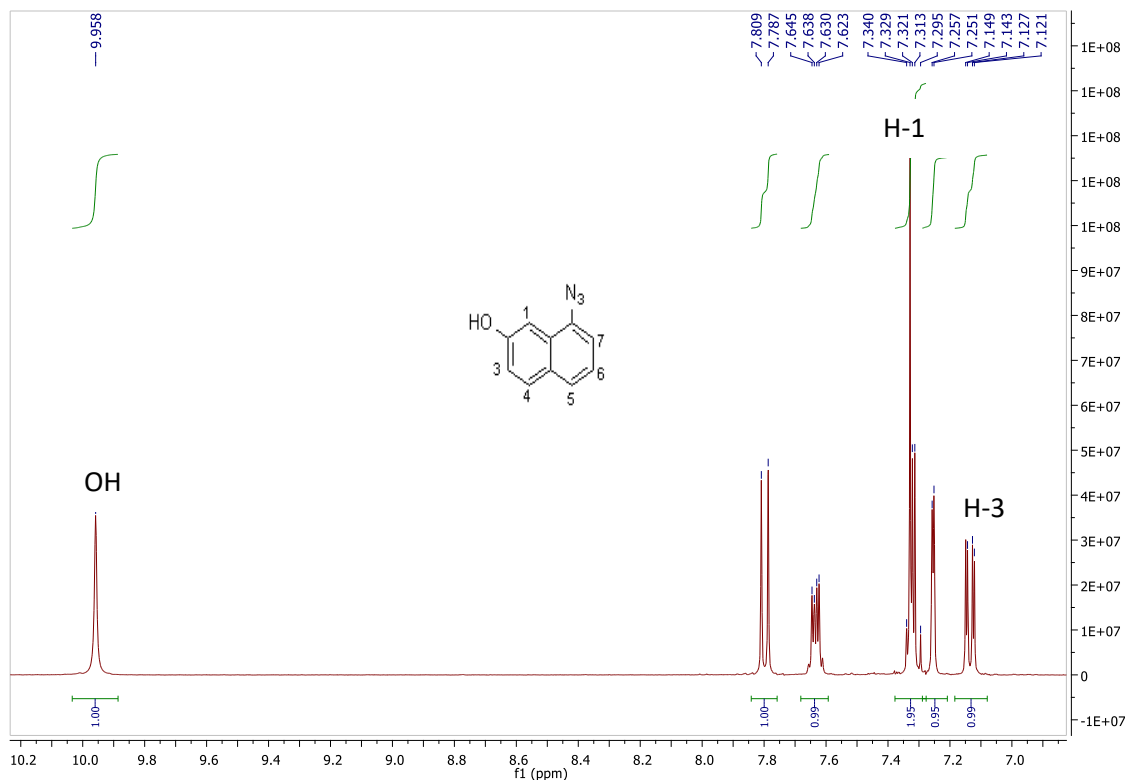


Figura 3.3. Expansão do espectro de RMN ^1H do composto 8NA-OH 35.

Os espectros de ^{13}C RMN obtidos para ambos os compostos se encontram nas **Figura S4** e **Figura S6** (MS).

Os espectros obtidos experimentalmente de Infravermelho encontram-se nas **Figura 3.4** e **Figura 3.5**.

As bandas do grupo hidroxilo e do grupo azida (grupos funcionais) são bastante características em ambos os compostos e apresentam zonas específicas nos espectros de FTIR. A banda larga a $\lambda \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ que indica a presença do grupo hidroxilo, mais especificamente do modo de alongação de OH, e a banda a $\lambda \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ do grupo azida, relativa ao modo de alongação de N_3 .

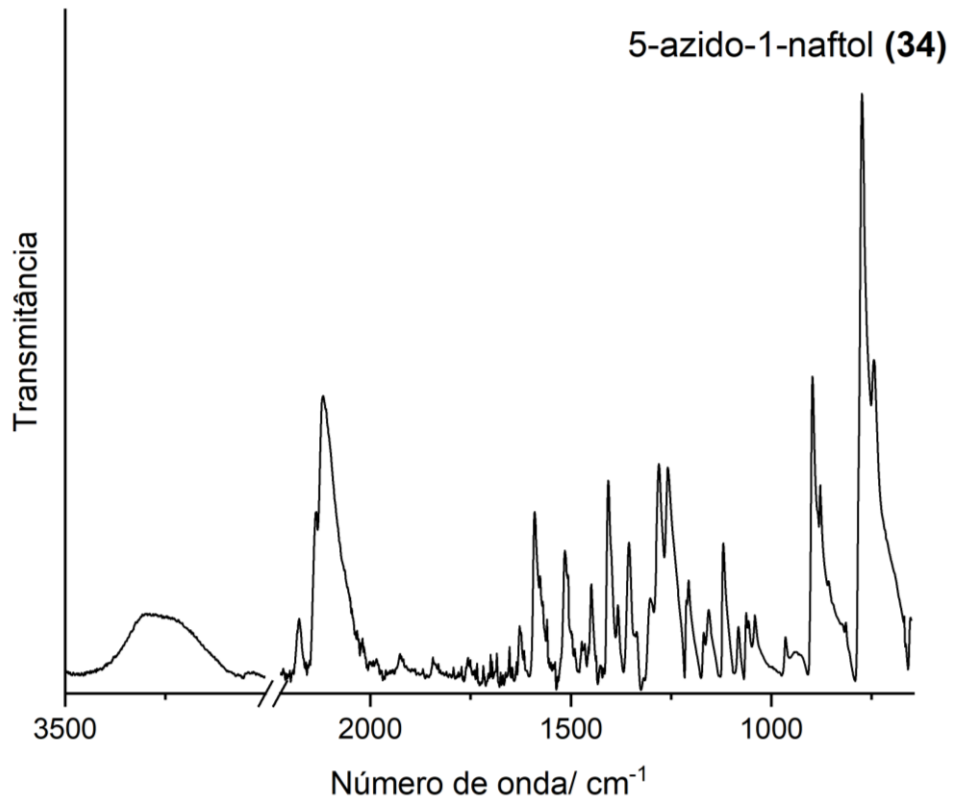


Figura 3.4. Espectro FTIR-ATR característico do composto 5-azido-1-naftol (34).

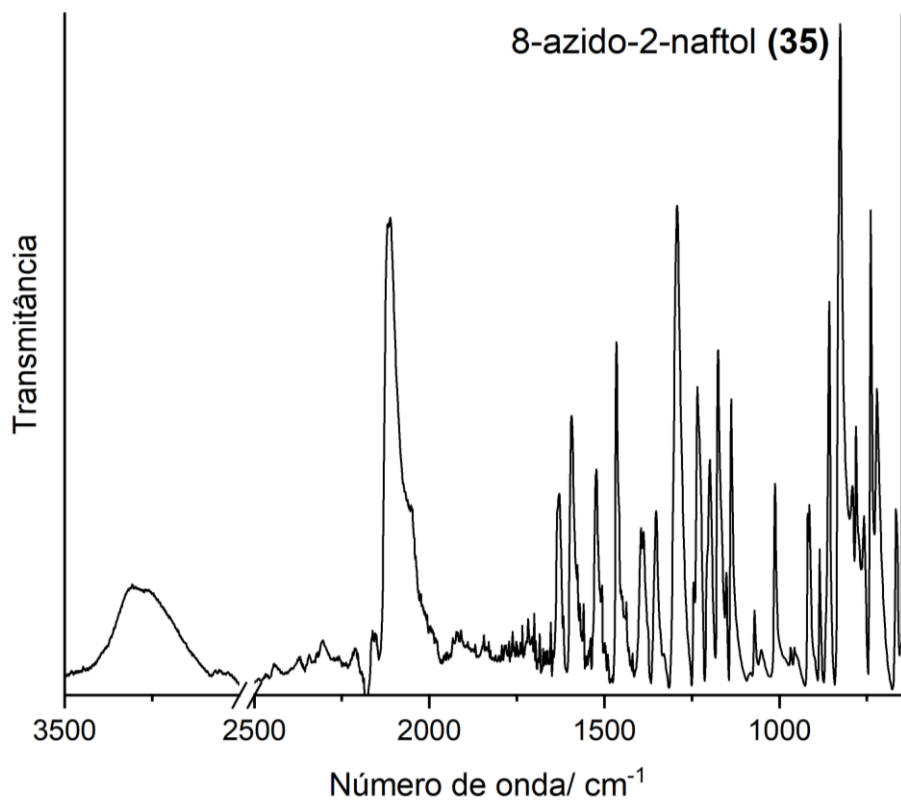


Figura 3.5. Espectro FTIR-ATR característico do composto 8-azido-2-naftol (35).

3.2.1.2. Tentativas de síntese de 4NA-OH 3

As estratégias sintéticas utilizadas para obtenção do composto-alvo **36** encontram-se ilustradas no **Esquema 3.2**. Tal como foi mencionado anteriormente, o precursor **39** deste composto está na forma de hidrocloreto, sendo necessário realizar a sua neutralização e preparar o composto **40** com o grupo amina livre para a posterior reação de diazotização. Inicialmente, promoveu-se a reação de neutralização por dissolução do composto **39** em diclorometano e adição de uma solução aquosa saturada de NaHCO_3 (Esquema 3.3, Método A). A dificuldade em dissolver o composto em diclorometano, levou à utilização de acetato de etilo, que facilitou o processo. Após a separação das fases e secagem da fração orgânica, efetuou-se a filtração e evaporação do solvente. O composto isolado foi utilizado nos passos seguintes (diazotização e S_N) sem purificação adicional, utilizando o procedimento experimental descrito anteriormente para a síntese dos compostos **34** e **35**. No final, uma amostra do composto isolado foi enviada para RMN ^1H e o espectro obtido revelou apenas degradações. Foi realizado um novo ensaio utilizando o método A, mas com um aumento do tempo de reação do último passo para 2 h, no entanto, também não foi possível isolar o composto desejado e observaram-se novamente degradações no espectro de RMN ^1H correspondente.

De seguida, realizámos a neutralização do hidrocloreto **39** com trietilamina em tetrahidrofurano à temperatura ambiente durante 3 h (Esquema 3.3, Método B). Após o isolamento do composto, o espectro de RMN ^1H correspondente confirmou a obtenção do composto **40**. De seguida, efetuámos a reação de diazotização do composto **40** com NaNO_2 em meio ácido para formar o respetivo sal de diazónio **I**, seguido da adição de NaN_3 para formar o composto **3**, utilizando as condições descritas no procedimento geral. Após o procedimento, o composto foi isolado e enviado para RMN ^1H . No entanto, o espectro revelou que não se tinha obtido novamente o composto pretendido. Por falta de tempo, não foi possível realizar mais nenhuma tentativa de síntese deste composto.

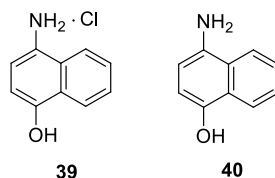
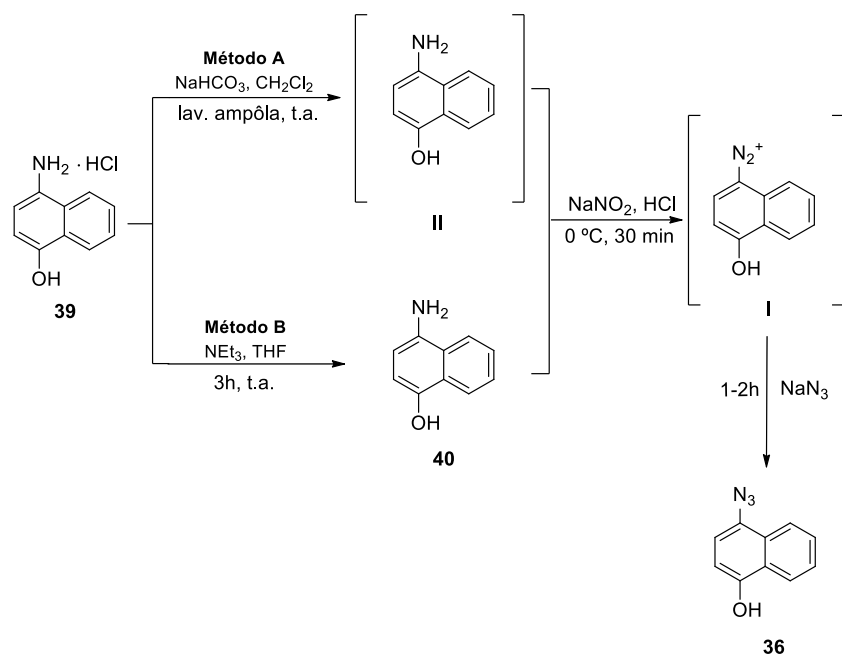


Figura 3.6. Representação da estrutura do hidrocloreto do 4-amino-1-naftol (**39**) e do 4-amino-1-naftol (**40**).



Esquema 3.3. Rotas sintéticas para a obtenção 4NA-OH via 4-amino-1-naftol hidrocloreto, iniciada por neutralização e proposta por Spagnolo *et. al.* ^[13].

Capítulo 4

Estudo conformacional, espectro vibracional e fotólise de 5-azido-1-naftol como precursor de azirinas-naftol

4. Estudo conformacional, espectro vibracional e fotólise de 5-azido-1-naftol como precursor de azirinas-naftol

4.1. Estudo conformacional e energético

Conhecer e caracterizar diferentes conformações associadas a uma molécula torna-se bastante interessante, visto estes poderem apresentar diferentes propriedades físico-químicas. No caso dos cálculos realizados preverem mais do que um conformero para a molécula em estudo, as barreiras de conversão entre os mesmos são bastante relevantes, e por isso, foram calculadas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) neste trabalho. Numa situação onde existirem 2 conformeros, se a energia que os separa for suficientemente elevada ($> 10 \text{ kJ mol}^{-1}$), a população relativa de ambas as estruturas conformacionais, antes da deposição (na fase gasosa), é mantida na matriz. Existindo a exceção de casos de isomerização por efeito de túnel que são muito prováveis e requerem energias elevadas ($\sim 30\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$), para deteção das formas mais energéticas. Se a barreira for relativamente baixa, acontece (geralmente) que o conformero menos estável é transformado no mais estável, observando-se apenas um conformero na matriz ^[98].

No seu estado eletrónico fundamental, a molécula 5-azido-1-naftol (**34**) apresenta 2 graus de liberdade conformacional relevantes, rotação em torno da ligação C–N₃ e rotação em torno da ligação C–O (grupo –OH), levando à existência de 4 possíveis conformeros (**Figura 4.1**) A energia relativa dos conformeros e as barreiras de energia conformacional que os separam foram calculadas aos níveis teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3.

As proporções da presença dos 4 conformeros das moléculas em estudo à temperatura ambiente foram determinados pela equação da distribuição de Boltzmann, dada pela **Equação 4.1**.

$$pop(i) = \frac{e^{\left(\frac{-G_i}{k_B T}\right)}}{\sum_{i=1}^m e^{\left(\frac{-G_i}{k_B T}\right)}} \quad (4.1)$$

onde i corresponde a cada uma das estruturas envolvidas no equilíbrio, m ao número de estruturas consideradas, k_B à contante de Boltzmann ($k_B = 1.373 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T à temperatura absoluta e G_i à energia de Gibbs.

As Tabelas apresentadas nos respetivos capítulos e respetivas secções resumem os resultados obtidos.

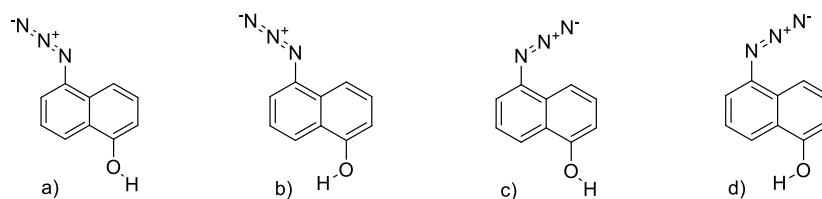


Figura 4.1. Representação esquemática dos possíveis conforméros de 5NA-OH (**34**). a) anti-anti (aa); b) anti-syn (as); c) syn-anti (sa); d) syn – syn (ss).

No seu estado eletrónico fundamental, como referido, a molécula apresenta 2 graus de liberdade conformacional, em torno da ligação –OH e da ligação –N₃, levando à existência de 4 conforméros (**Figura 4.1**). Os conforméros que diferem na liberdade conformacional em torno da ligação OH, são ambos pertencentes ao grupo pontual de simetria C_s e apresentam geometria planar (**Figura 4.2**). A maior diferença energética observa-se entre os conforméros que diferem das posições da ligação –N₃. Os cálculos realizados aos níveis teóricos B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3 indicam que nos conforméros mais estáveis, o grupo –N₃ adota uma orientação *anti*, diferindo apenas na orientação do grupo funcional hidroxilo.

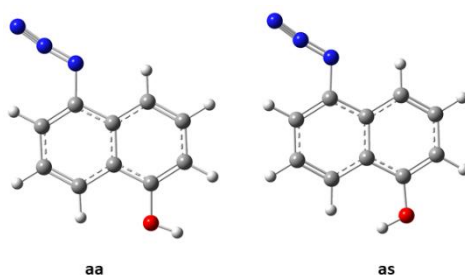


Figura 4.2. Conforméros mais estáveis da molécula de 5-azido-1-naftol (**34**). Conforméros **34-aa** (Esquerda) e **34-as** (Direita), referentes às estruturas com ângulo diedro de C–N₃ igual a 180° e ângulo diedro C=C–O–H igual a 0° e 180°, respetivamente.

Na **Figura 4.3** podem ser visualizadas as estruturas dos conforméros de energia mais elevada, **34-sa** (14.9 kJ mol⁻¹) e **34-ss** (20.6 kJ mol⁻¹). Estas estruturas apresentam o grupo azida (–N₃) em posição *syn* em relação ao centro dos anéis e o grupo apresenta-se em fora do plano, considerando-se serem 2 estruturas degeneradas. Estas estruturas mais energéticas diferem 15-20 kJ mol⁻¹ das estruturas menos energéticas **34-aa** e **34-as**.

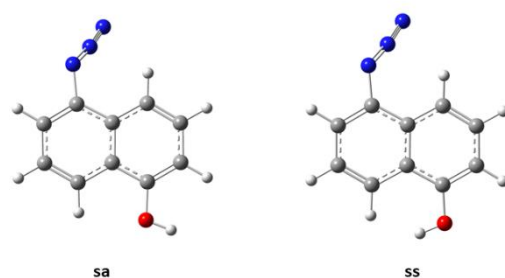
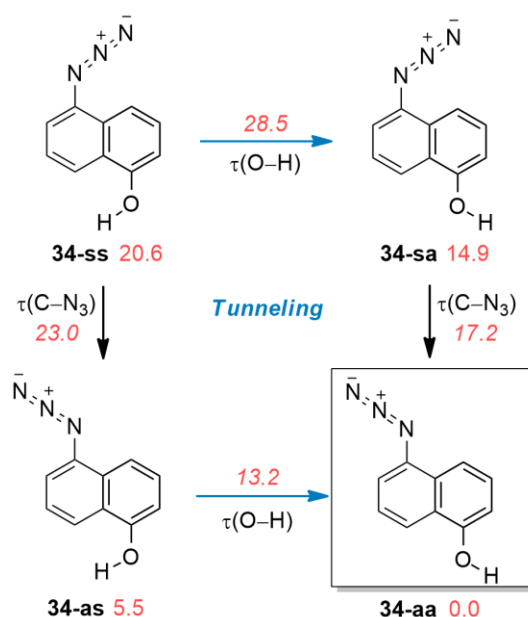


Figura 4.3. Confórmeros menos estáveis da molécula de 5-azido-1-naftol (**34**). Confórmeros **34-sa** (esquerda) e **34-ss** (direita), referentes às estruturas degeneradas com ângulo diedro de C–N₃ de $\sim 0^\circ$ e ângulo diedro C=C–O–H igual a 0° e 180° , respetivamente.

No **Esquema 4.1** são apresentadas as energias relativas das 4 estruturas conformacionais de **34** e as respetivas barreiras que as separam (relativamente às torções O–H e C–N₃), calculadas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p).



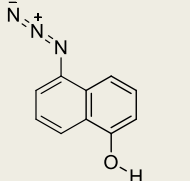
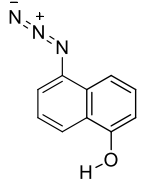
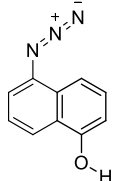
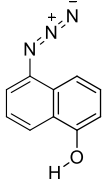
Esquema 4.1. Energias relativas calculadas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) (eletrónica + ZVPE; kJ mol^{-1}) para os confórmeros de 5-azido-1-naftol (**1**) e os correspondentes estados de transição. Nos confórmeros **34-ss** e **34-as**, o grupo azida (N₃) apresenta-se fora do plano, havendo assim 2 estruturas degeneradas.

O conformero mais estável é o conformero **34-aa**. O conformero **34-as** com energia relativa ao conformero mais estável igual a 5.5 kJ mol^{-1} , pode ser obtido a partir da forma **34-aa** por rotação interna (180°) em torno da ligação C–O. Assim, a barreira de energia entre os confórmeros mais estáveis é de 13.2 kJ mol^{-1} , relativa à torção de –OH

(τ_{OH}). As estruturas dos conformémeros de energia mais elevada, **34-sa** e **34-ss**, apresentam energias relativas de 14.9 kJ mol⁻¹ e 20.6 kJ mol⁻¹, respetivamente. A barreira de conversão de **34-sa** → **34-aa** é de 17.2 kJ mol⁻¹ e a conversão de **34-as** → **34-aa** é de 13.2 kJ mol⁻¹. Nas conversões, que envolvem as torções de –OH (τ_{OH}) e a torção em torno da ligação C–N₃, **34-ss** → **34-sa** e **34-ss** → **34-as**, respetivamente, considerando a estrutura mais estável (**34-aa**), estas apresentam uma energia intrínseca de conversão de 7.9 e 2.4 kJ mol⁻¹, respetivamente.

A proporção de ocorrência natural de todos os conformémeros assumidos à temperatura ambiente (~298.15 K) foi determinada pela **Equação (1.15)**. Na **Tabela 4.1** apresentam-se os resultados desse cálculo e das energias de Gibbs relativas a 298.15 K aos níveis B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3.

Tabela 4.1. Energia de Gibbs relativa a 298.15K (ΔG_{298K} em kJ mol⁻¹) calculada pelos níveis teóricos B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3 para os conformémeros do 5-azido-1-naftol (**1**) e as suas populações de equilíbrio a 298.15 K (Pop_{298K} em %)^a

Estrutura				
Nome	34-aa	34-as	34-sa	34-ss
ΔG_{298K} (B3LYP)	0.0	4.9	14.6	20.1
ΔG_{298K} (CBS-QB3)	0.0	4.5	12.1	16.8
Pop _{298K}	84.7 (98.5)	13.9 (0.0)	1.3 (1.5)	0.2 (0.0)

^a As populações de equilíbrio foram estimadas pela distribuição de Boltzmann com base no valor calculado de ΔG_{298K} ao nível teórico CBS-QB3. Os valores entre parenteses indicam a população assumindo que as conformações OH mais energéticas (**34-as** e **34-ss**) decaíam para as mais estáveis (**34-aa** e **34-sa**) por efeito de túnel espontâneo (ver o texto principal). Nos nomes das estruturas, **a** e **s** representam *anti* e o *syn*, que corresponde à orientação do ângulo diedro do N₃ (primeira letra) e do fragmento OH (segunda letra). O fragmento da azida está fora do plano nos conformémeros **34-ss** e **34-sa**, consequentemente existem 2 estruturas degeneradas.

As populações calculadas de **34-aa** e **34-as** revelam que é possível observar a presença destes 2 conformémeros na matriz criogénica, pois os conformémeros apresentam populações consideráveis de 84.7% e 13.9%, respetivamente. É de notar, no entanto, que as estruturas **34-sa** e **34-ss** deverão sofrer rotomerização rápida por efeito de túnel, decaindo energeticamente para as estruturas **34-aa** e **34-as**. Admitindo-se assim uma população de 98.5% e 1.5% para **34-aa** e **34-sa**, respetivamente, assumindo o decaimento espontâneo. Dado os valores das barreiras energéticas >4 kJ mol⁻¹, esperar-se-ia esta isomerização conformacional fosse suprimida sob condições de isolamento em matrizes criogénicas a baixas temperaturas (3-15 K). No entanto, tem sido documentado que os

confórmeros de fenóis e similares de alta energia, que apresentam barreiras de isomerização de conformação de ca. de 13 kJ mol^{-1} sofrem rotomerização rápida por efeito de túnel para os mais estáveis, em matrizes criogénicas, impedindo a sua deteção por métodos espectroscópicos, no estado estacionário [34, 39, 99, 100]. Conclui-se, portanto, que a deposição da amostra gasosa à temperatura ambiente nas matrizes criogénicas conduza apenas ao isolamento do confórmero mais estável, **34-aa**.

4.2. Caracterização vibracional da molécula do 5-azido-1-naftol

Neste trabalho efetuou-se a análise por espectroscopia de infravermelho com a técnica de isolamento em matriz. Esta técnica fornece condições de isolamento dos confórmeros, estabilizando-os e permitindo a sua análise. A estabilização dos confórmeros é possível pela baixa temperatura da matriz, pela sua rigidez e pela natureza do material inerte de suporte da matriz.

As matrizes criogénicas foram preparadas sublimando a amostra num forno com aquecimento. O 5-azido-1-naftol (**34**) foi depositado na sua forma monomérica na matriz de Crip-ton em condições criogénicas a 20 K, baixando a temperatura para 15 K após a deposição, tendo-se obtido o espectro IV da amostra depositada (**Figura 4.4 a**). Dos resultados obtidos computacionalmente, concluiu-se que à temperatura ambiente, a molécula de 5OH-NA (**34**) poderia apresentar 2 confórmeros (**34-aa** e **34-as**), apesar da percentagem do confórmero **34-as** (13.9%) ser inferior à de **34-aa** (84.7%).

Após a obtenção do espectro infravermelho da amostra depositada (Kr, 15K), foi verificada apenas a presença do confórmero **34-aa** na matriz, como mostra a **Figura 4.4**. Estes resultados estão em acordo com a expectativa de decaimento por efeito de túnel, mencionado acima.

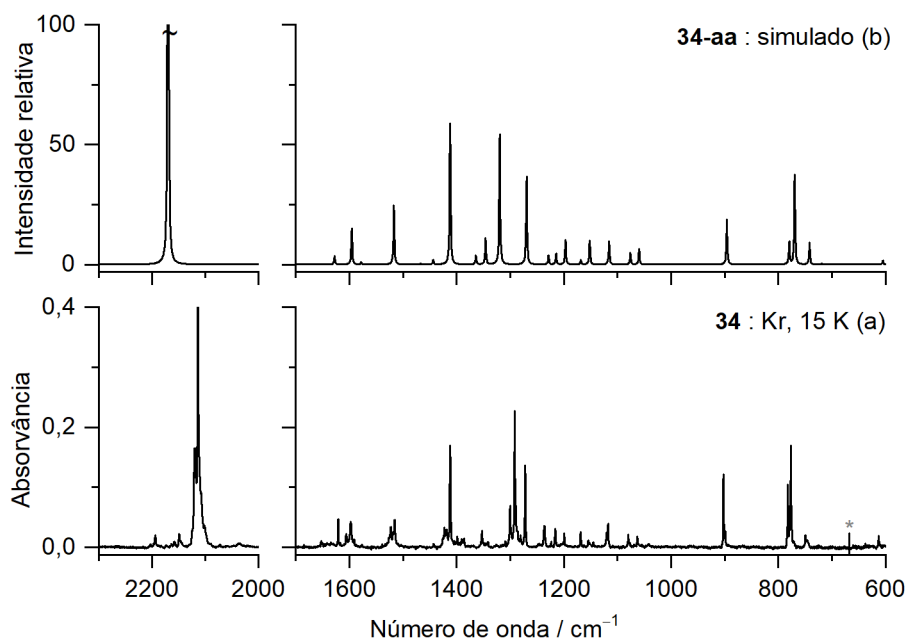


Figura 4.4. (a) Espectro de infravermelho experimental do 5-azido-1-naftol (**34**) isolado em matriz de Kr a 15 K. O símbolo asterisco (*) indica a presença de CO₂ na matriz. (b) espectro de infravermelho calculado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para o conformero **34-aa** (ver Tabela S1).

O espectro infravermelho médio experimental do 5NA-OH (**34**) isolado em matriz apresenta excelente correspondência com o espectro simulado ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) do conformero **34-aa** (**Figura 4.4**). A banda mais intensa foi observada a 2113.8 cm⁻¹, assumindo uma boa concordância com o espectro calculado a 2168 [ν_{as} (N≡N)] cm⁻¹. A atribuição completa das bandas e dos modos vibracionais correspondentes a estes espectros, pode ser visualizada na **Tabela S1 (MS)**.

Os espectros da **Figura 4.5** mostram nas regiões IV-próximo e IV-médio na região da banda do modo de alongação ν (OH) e 2ν (OH), respectivamente. Os espectros da **Figura 4.5 b** mostra as frequências anarmônicas e respectivas intensidades absolutas dos modos e 2ν (OH) (*esquerda*) e ν (OH) (*direita*) da espécie **34** calculados ao nível B3LYP/SNSD. Observa-se uma boa correspondência dos espectros IV experimentais com os simulados para os modos de alongação relativos à primeira e segunda frequência de OH. A banda na região do IV-médio apresenta-se a 3628 cm⁻¹, correspondendo à banda teórica 3643 cm⁻¹ [ν (OH)], a banda na região do IV-próximo apresenta-se a 7085 cm⁻¹, apresentando igualmente excelente concordância com a banda simulada a 7116 [2ν (OH)] cm⁻¹.

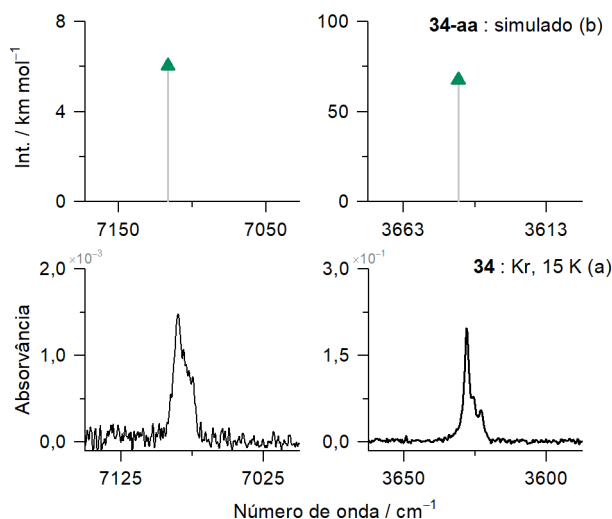


Figura 4.5. (a) Espectros de infravermelho experimental na região do IV-próximo (esquerda) e na região do IV-médio (direita) do 5-azido-1-naftol (**34**) isolado numa matriz de Kr a 15 K. (b) Espectros de infravermelho anarmônico calculado ao nível B3LYP/SNSD para os modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) para o conformero **34-aa**.

Na **Figura 4.6 b**) e **c**) são apresentados os espectros IV simulados dos conformeros mais estáveis **34-aa** e **34-as** em comparação com o espectro IV obtido após a deposição de **34** na matriz criogénica **Figura 4.6 a**), de forma a comprovar a existência de apenas o conformero mais estável **34-aa** na matriz. As 4 bandas assinaladas no espectro IV experimental revelam boa concordância com o espectro IV simulado de **34-aa**. Nomeadamente, as bandas experimentais a 902.5, 782.5, 776.8 e 749.6 cm^{-1} e a correspondência com às bandas teóricas a 896 [$\delta_{1\text{naftaleno}}$], 780 [$\delta_{\text{sc naftaleno}}$], 770 [$\gamma(\omega)$ (CH) naftaleno] e 742 [$\delta_{1(\text{N}\equiv\text{N})} + \text{br1}$ (naftaleno)] cm^{-1} . A inexistência do conformero **1-as** na matriz, é suportada pela ausência de uma banda no espectro IV experimental e pela simultânea existência dessa banda em torno 710 cm^{-1} prevista no seu espectro de IV teórico.

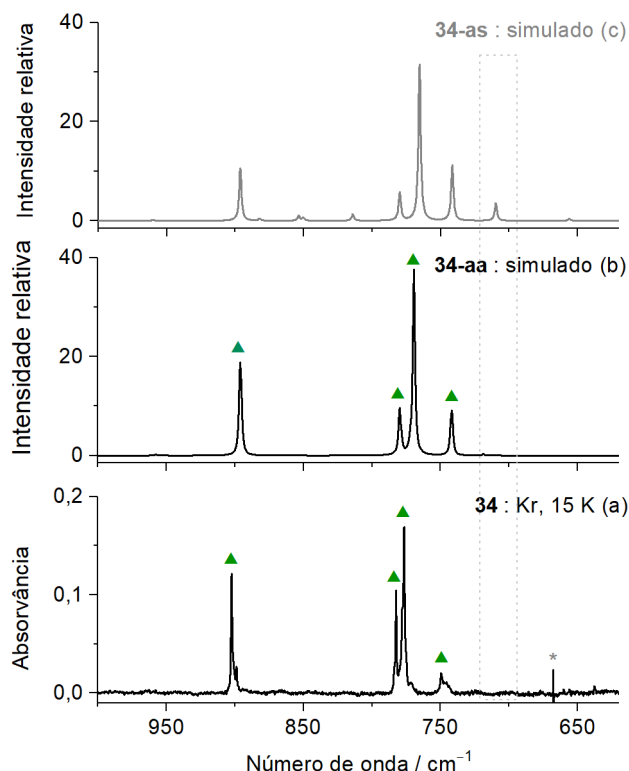


Figura 4.6. (a) Região espectral selecionada do espectro IV experimental do 5-azido-1-naftol **34** isolado em matriz de Kr a 15 K. As bandas atribuídas ao conformero **34-aa** são indicadas por triângulos. O símbolo asterisco (*) indica uma banda característica de CO₂ atmosférico. Espectro IV simulado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para os conformeros (b) **34-aa** (preto) e (c) **34-as** (cinzento). O retângulo tracejado destaca uma banda IV calculada de **34-as** sem correspondência no espectro IV experimental.

4.3. Fotólise de 5-azido-1-naftol e acesso a azirina-naftol

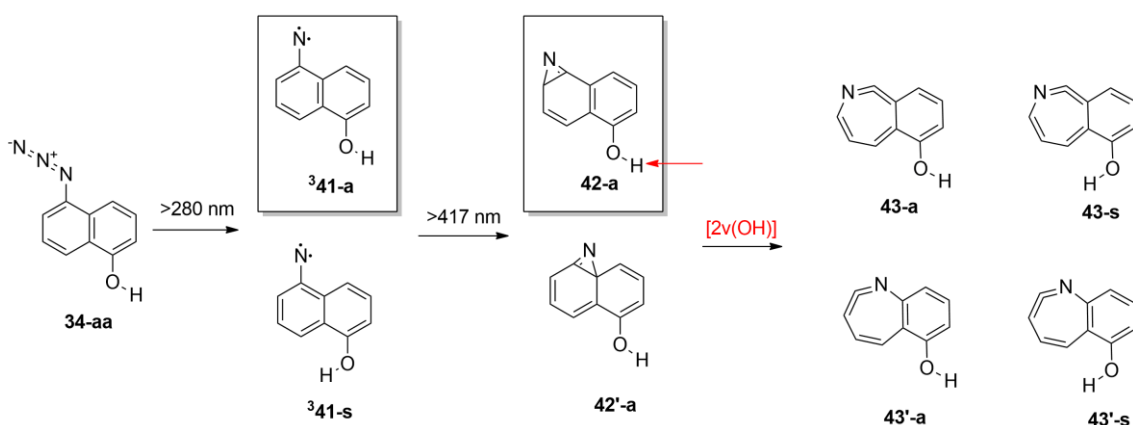
A irradiação UV *in situ* do 5-azido-1-naftol **34-aa** isolado na matriz de Kr a 15 K foi efetuada usando um filtro, para que usando a luz de banda larga as irradiações de perpetuassem para comprimentos de onda superiores a 280 nm ($\lambda > 280$ nm). O objetivo desta primeira irradiação na matriz, era gerar o tripleto 5-nitreno-1-naftol, **341**, e o objetivo da irradiação UV *in situ* a $\lambda > 417$ nm do nitreno formado, seria a formação de isômeros da 2*H*-azirina, correspondente: **42** ou **42'**, respectivamente.

A irradiação UV *in situ* de espécies azido, leva à formação de nitrenos (R-N), perdendo o fragmento -N₂, estes intermediários são espécies bastante instáveis e altamente versáteis, são intermediários bastante reativos, que por apresentarem alta reatividade, são bastantes utilizados em diversas áreas da química e da biologia e o seu estudo é bastante ativo [101-108]. Os nitrenos podem apresentar duas formar eletrônicas distintas: singuleto (estado de spin igual a zero) e tripleto (estado de spin igual a um), sendo espécies que possuem carga formal neutra [109, 110].

O **Esquema 4.2** resume a experiência inicialmente postulada nas matrizes criogênicas. Neste Esquema, encontram-se representados os possíveis fotoprodutos (nitrenos e azirinas) formados na matriz, relativamente aos seus confórmeros (de acordo com a posição de -OH) e às possibilidades de isômeros da azirina-naftol. É também demonstrada a possibilidade de formação da cetenimina correspondente **43**, por excitação vibracional IV seletiva do primeiro sobretom da elongação OH da azirina **42**, provando que o desencadeamento da expansão do anel eletrocíclico será possível através dessa metodologia. No entanto, durante este trabalho não foi possível efetuar a irradiação IV seletiva **42-a** à frequência do modo $2\nu(\text{OH})$. Tendo-se realizado a experiência de obtenção espectral do primeiro sobretom da elongação OH e realizado cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD, para futuros estudos com esta irradiação.

Como relatado, na literatura, as benzazirinas são espécies bastante adequadas para poderem ser ativadas por excitação vibracional IV, pois comportam-se como intermediários altamente reativos, apresentando barreiras de energia muito baixas, tanto para expansão de anel para ceteniminas como para a abertura de anel para nitrenos [17, 40, 43]. Assim, postula-se que o comportamento das 2H-azirinas seja semelhante.

No **Esquema 4.2** pode observar-se os confórmeros que estão destacados de cada espécie e as possibilidades de formação após as irradiações. Após a irradiação do nitreno **341-a**, foi possível a obtenção de **42-a**, e obteve-se o espectro na região IV-próximo para verificar a frequência harmônica relativa ao modo $2\nu[\text{OH}]$, para realizar futuramente a excitação vibracional na antena remota (-OH), para a verificação da expansão do anel para formação de um dos isômeros da cetenimina, ou quebra para formação novamente do nitreno **341-a**.



Esquema 4.2. Sumário da experiência idealizada após deposição do composto 5-azido-naftol **34-aa** na matriz criogênica (Kr, 15 K).

A formação de $^3\mathbf{41-a}$ do nitreno detetado na matriz corresponde à mais estrutura mais estável pelos cálculos ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p). Os cálculos indicam que o confórmero $^3\mathbf{41-s}$ é 6.5 kJ mol^{-1} mais energético que o confórmero $^3\mathbf{41-a}$. Assim, pode esperar-se que se o confórmero $^3\mathbf{41-s}$ for produzido, decaia na matriz por rotomerização rápida por efeito de túnel para o confórmero mais estável $^3\mathbf{41-a}$.

Os resultados das irradiações foram monitorizados por espectroscopia de IV-médio (MIR) e próximo (NIR) em matrizes. Os resultados da irradiação UV sistemática com diferentes comprimentos de onda, podem ser observados nas Figuras seguintes.

As **Figura 4.7 a)** e **Figura 4.7 c)** apresentam os espectros de infravermelho experimental diferença na região de IV-médio, revelando que após a primeira irradiação a $\lambda > 280 \text{ nm}$ (ca. 5 min) há formação do nitreno $^3\mathbf{41}$ e consumo da espécie inicial $\mathbf{34}$, e que após a segunda irradiação a $\lambda > 417 \text{ nm}$ há aparecimento de uma nova espécie e consumo do nitreno $^3\mathbf{41}$. Na **Figura 4.7 b)** apresenta-se o espectro simulado de $^3\mathbf{41-a}$ obtido ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) comparando-se as bandas simuladas com as bandas negativas (consumo do nitreno) na segunda irradiação.

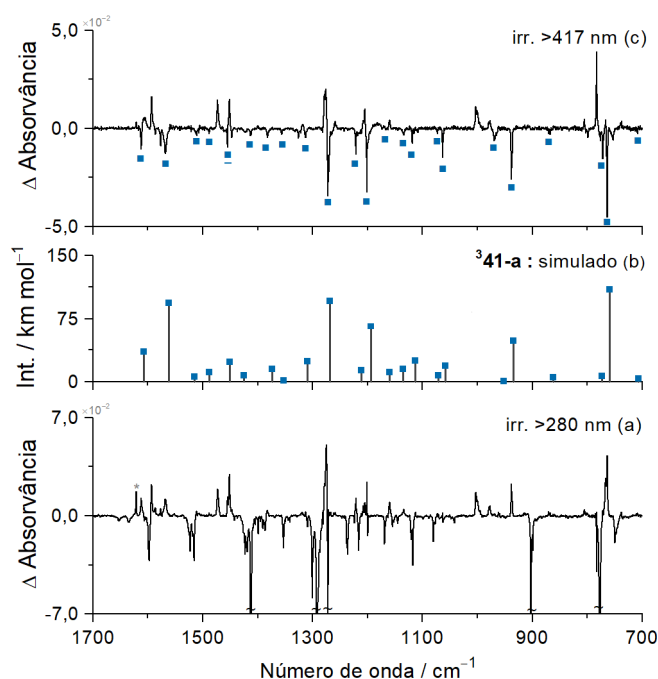
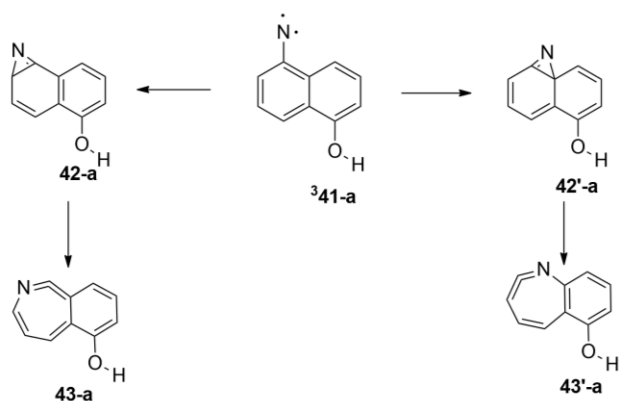


Figura 4.7. (a) Espectros de IV experimental diferença, mostrando as mudanças que resultam da (a) irradiação da azida $\mathbf{34}$ a $\lambda > 280 \text{ nm}$ (1 min, Kr, 15 K) e (c) irradiação do tripleto anti-5-nitreno-1-naftol $^3\mathbf{41-a}$ a $\lambda > 417 \text{ nm}$ (20 min, Kr, 15 K). No painel (c), as bandas negativas são devidas às espécies consumidas e estão atribuídas a $^3\mathbf{41-a}$ (quadrados azuis). O símbolo asterisco indica as bandas monoméricas da água. (b) Espectro IV calculado ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) do nitreno tripleto $^3\mathbf{41-a}$ (quadrados azuis). Apenas bandas de IV com intensidades $> 0.5 \text{ km mol}^{-1}$ são mostradas.

A atribuição das bandas do espectro IV experimental correspondente a **³41-a**, foi feita devido à excelente comparação com o espectro IV calculado B3LYP/6-311+G(2d, p).

As bandas mais intensas e características são observadas a 1567, 1272, 1200, 938 e 763 cm⁻¹ correspondem a bandas previstas a 1561 [δ_1 (CC) anel 1], 1268 [δ_4 (CC) anel 1], 1194 [δ_{cs} (CH) anel 2+ δ_{cs} (CH)], 935 [$\delta_{1\text{naftaleno}}$] e 759 [$\gamma(w)$ (CH) naftaleno] cm⁻¹, respetivamente. A atribuição detalhada das bandas fundamentais da espécie **³41-a** é fornecido na **Tabela S2 (MS)**.

No **Esquema 4.3** podem visualizar-se os possíveis caminhos de reação para a formação dos isómeros da 2*H*-azirina (**42-a** ou **42'-a**) na presente experiência, após a obtenção do nitreno **³41-a** na matriz. Podendo o nitreno reagir de duas maneiras distintas, formando o isómero **42-a** ou o isómero **42'-a**. O confórmero *syn* foi descartado em ambos os isómeros, por ser uma estrutura de elevada energia e por não ter sido identificada na matriz.



Esquema 4.3. Esquema dos possíveis produtos obtidos pela irradiação a >417 nm do nitreno **³41-a**.

Os cálculos efetuados ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) para a formação das 2*H*-azirinas (**42e 42'**) revelaram que a espécie **42'** não existe como mínimo de energia potencial, formando-se a espécie **43'** imediatamente a partir do nitreno **³41**. Assim, apenas se considerou a formação na matriz do isómero **42**. Os resultados obtidos experimentalmente confirmaram o obtido pelos cálculos. Tendo-se verificado apenas a espécie **42-a** na matriz. Em toda a experiência em matrizes criogénicas, nunca se verificou a formação da espécie **43** (cetenimina).

A irradiação UV *in situ* do tripleto nitreno **³41-a** isolado na matriz usando luz de banda larga para $\lambda > 417$ nm revela a presença de *anti*-1,2-azirina-1-naftol **42-a**. Com

base nas energias relativas previstas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) verifica-se que este conformero é 3.7 kJ mol^{-1} menos energético que **42-s**.

A formação de **42-a** após a irradiação do nitreno a $\lambda > 417 \text{ nm}$, apresenta-se na **Figura 4.8**. Dada a excelente concordância verificada entre o espectro experimental e o espectro calculado, a atribuição das bandas tornou-se bastante simplificada. As bandas mais intensas e mais características são observadas a $1593, 1473, 1451, 1274, 1003/1000$ e 783 cm^{-1} , que correspondem às bandas simuladas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) a $1589 [\delta 1 \text{ (CC) anel 2}], 1470 [\delta 2 \text{ (CC) anel 2}], 1444 [\delta 2 \text{ (CC) anel 1}], 1271 [\delta \text{(sc) (CH) anel 2}], 997 [\delta 1_{\text{naftaleno}}]$ e $784 [\tau 1 \text{ naftaleno}] \text{ cm}^{-1}$.

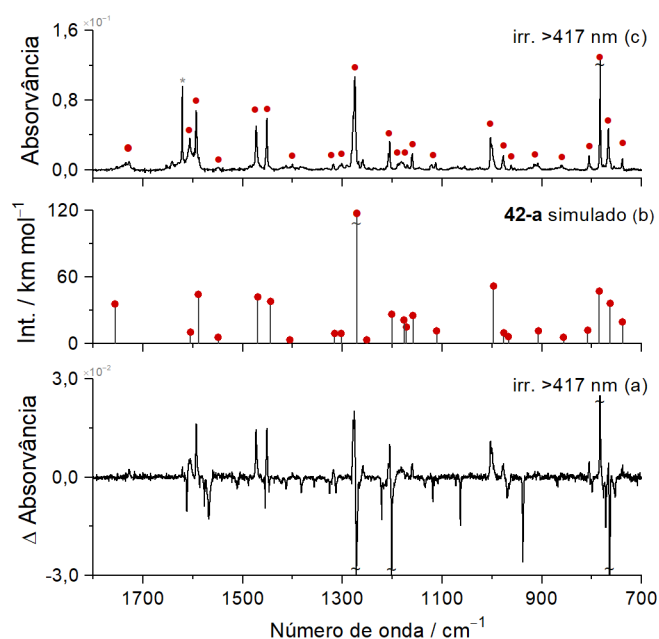


Figura 4.8. (a) Espectro de IV experimental diferença onde são mostradas as diferenças dos resultados obtidos com a irradiação do nitreno **341-a** a $>417 \text{ nm}$ (20 min, Kr, 15 K). (b) Espectro de IV calculado do **42-a** (círculos vermelhos). Apenas bandas de IV com intensidades $>2.5 \text{ km mol}^{-1}$ são mostradas. O símbolo asterisco indica a presença de bandas monoméricas da água. (c) Espectro de IV experimental depois da irradiação de **34** a $>280 \text{ nm}$ e irradiação de **341-a** a $>417 \text{ nm}$ (Kr, 15K). As bandas IV de **42-a** estão assinaladas (círculos vermelhos). O símbolo asterisco indica a banda monomérica da água.

Após as experiências de excitação eletrônica, foi idealizado a realização da experiência de excitação vibracional por irradiação na região do infravermelho próximo, com objetivo de avaliar a formação da cetenimina **43** (ou nitreno **341**), em particular através da excitação seletiva dos primeiros sobretons do modo de alongação OH.

Obteve-se após a formação da azirina **42-a** na matriz, a frequência do primeiro sobretom da elongação OH, para irradiar futuramente. Os resultados experimentais nas regiões IV-medio e IV-próximo relativos ao modo OH da azirina, podem ser visualizados na **Figura 4.9 c**) Os resultados dos modos de elongação de $\nu(\text{OH})$ e $2\nu(\text{OH})$ para **341-a** e **42-a** simulados e experimentais podem ser visualizados na **Figura 4.9**.

Os modos de elongação de OH na região de IV-médio, foram observados experimentalmente para o nitreno **341** e para a *2H*-azirina **42**. As bandas experimentais foram observadas a 3621 cm^{-1} e a 3625 cm^{-1} , respectivamente, e correspondem a $3641\text{ }[\nu(\text{OH})]\text{ cm}^{-1}$ e $3642\text{ }[\nu(\text{OH})]\text{ cm}^{-1}$, obtidos por cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD.

Foram também obtidos os valores relativos ao modo de elongação de OH na região de IV-próximo para o nitreno **341** e a *2H*-azirina **42**. Os valores experimentais foram observados a 7070 cm^{-1} e a 7079 cm^{-1} , correspondendo a 7112 e $7113\text{ }[2\nu(\text{OH})]\text{ cm}^{-1}$ simulados, respectivamente.

A correspondência dos valores das bandas experimentais é bastante boa quando comparadas com os valores obtidos pelos cálculos anarmônicos. As bandas IV calculadas para ambos os modos, $[\nu(\text{OH})]$ e $[2\nu(\text{OH})]$, aparecem com um desvio mínimo uma da outra, relativamente à região do IV-próximo e do IV-médio.

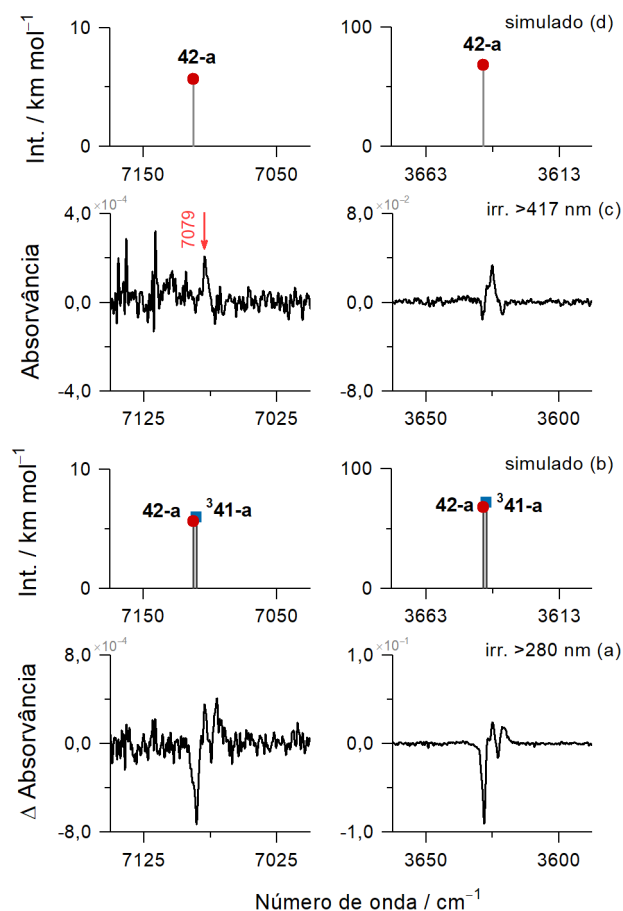


Figura 4.9. Regiões espectrais no IV-próximo (esquerda) e no IV-médio (direita) que mostram os espectros diferença resultado da (a) irradiação da azida **34** a $\lambda > 280$ nm (Kr, 15 K), e da (c) irradiação do nitreno tripleto **³41-a** a $\lambda > 417$ nm (Kr, 15 K). Espectro anarmônicos calculado ao nível B3LYP/SNSD referente aos modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) do (b) nitreno tripleto **³41-a** (quadrados azuis) e da (d) azirina **42-a** (círculos vermelhos).

Após a experiência de irradiação UV e formação da azirina **42-a** para verificar a existência de efeito de túnel, manteve-se a matriz no escuro por 24h, não se tendo também verificado quaisquer alterações. Tal fenómeno não foi verificado, concluindo que o isómero *2H*-azirina **42-a** permanece estável no escuro. De seguida, efetuou-se irradiação de banda larga na região do IV-próximo (NIR), durante ca. 24h, não se tendo observado qualquer transformação à espécie **42-a**. E permanece estável com irradiação NIR de banda larga.

Capítulo 5

Estudo conformacional, espectro vibracional e fotólise de 8-azido-2-naftol como precursor de azirinas-naftol

5. Estudo conformacional, espectro vibracional e fotólise de 8-azido-2-naftol como precursor de azirinas-naftol

5.1. Estudo conformacional e energético

À semelhança do composto 5-azido-1-naftol (**35**), a molécula de 8-azido-2-naftol (**35**) apresenta 2 graus de liberdade conformacional, em torno das ligações C–N₃ e C–O, relativo ao grupo –OH, e 4 conforméromos possíveis (**Figura 5.1**). Estes conforméromos diferem entre si nas posições *anti* e *syn* dos grupos funcionais característicos (N₃ e OH).

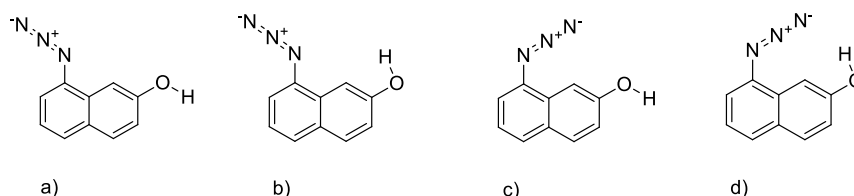


Figura 5.1. Representação esquemática dos possíveis conforméromos de 8NA-OH (**35**). a) anti-anti (aa); b) anti-syn (as); c) syn-anti (sa); d) syn – syn (ss).

Os conforméromos que apresentam a ligação N₃ em posição *anti*, pertencem ao grupo pontual de simetria Cs. A molécula apresenta geometria planar quando a ligação –N₃ está em posição *anti* com o centro dos anéis (**Figura 5.2**). Os cálculos realizados aos níveis teóricos B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3 indicam que a estrutura mais estável corresponde à molécula com o grupo –OH na posição *cis* e com a ligação C–N₃ no plano e em posição *anti*.

As evidências computacionais, utilizando os métodos computacionais utilizados anteriormente, revelam a possibilidade de se observarem 2 conforméromos na matriz, os conforméromos **35-as** e **35-aa**, que apresentam energia mais baixa. A estrutura **35-as** é a estrutura de menor energia

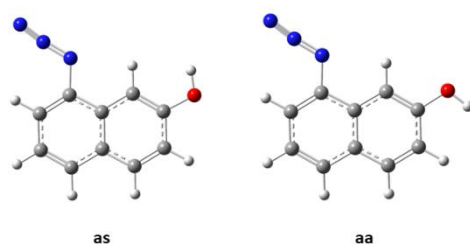


Figura 5.2. Confórmeros mais estáveis da molécula de 8-azido-2-naftol (**35**). Confórmeros **35-as** (*Esquerda*) e **35-aa** (*Direita*), referentes às estruturas com ângulo diedro de C–N₃ igual a 180° e ângulo diedro C=C–O–H igual a 180° e 0°, respetivamente.

Na **Figura 5.3** podem ser visualizadas as estruturas dos confórmeros de energia mais alta, **35-ss** e **35-sa**, que apresentam energias relativas de 15.6 kJ mol⁻¹ e 18.3 kJ mol⁻¹, respetivamente. Estas estruturas apresentam-se com o grupo azida fora do plano, apresentando estruturas degeneradas, e diferem 15-20 kJ mol⁻¹ da estrutura mais estável.

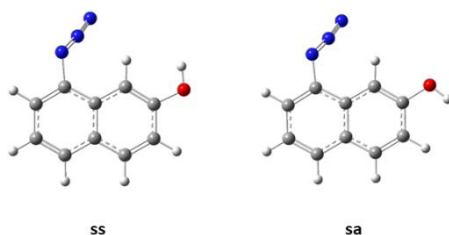
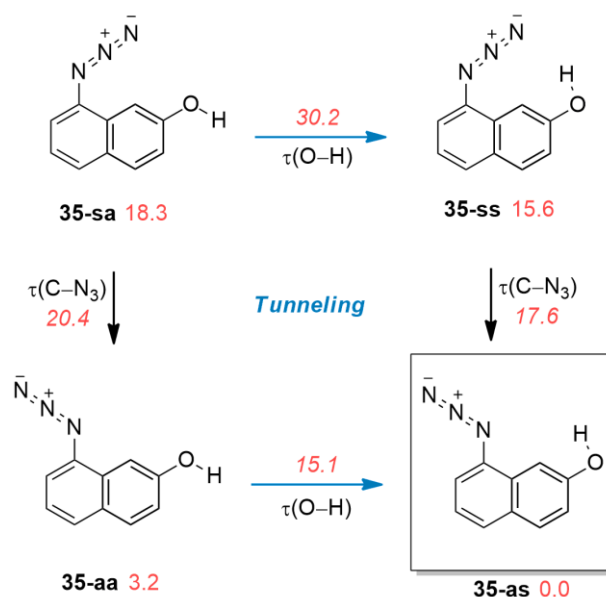


Figura 5.3. Confórmeros menos estáveis da molécula de 8-azido-2-naftol (**35**). Confórmeros **35-ss** (*Esquerda*) e **35-sa** (*Direita*), referentes às estruturas degeneradas com ângulo diedro de C–N₃ de ~0° e ângulo diedro C=C–O–H igual a 180° e 0°, respetivamente.

No **Esquema 5.1** apresenta-se a energia relativa dos 4 confórmeros e as respetivas barreiras energéticas que os separam. Todos os cálculos foram efetuados ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p).

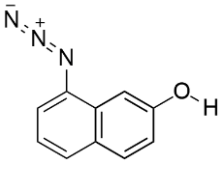
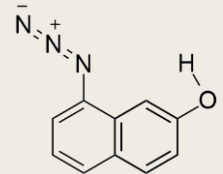
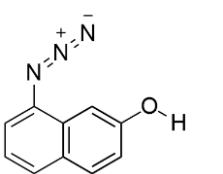
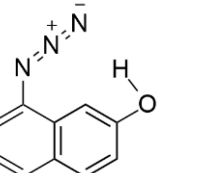


Esquema 5.1. Energias relativas calculadas ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) (eletrônica + ZVPE; kJ/mol para os conforméromos de 8-azido-2-naftol **35** e os correspondentes estados de transição. Nos conforméromos **35-ss** e **35-sa**, o grupo azida (N_3) apresenta-se fora do plano, havendo assim 2 estruturas degeneradas.

No caso da molécula do composto **35**, o conforméromo mais estável é o conforméromo **35-as**. O conforméromo **35-aa** pode ser obtido a partir da forma **35-as** por rotação interna (180°) em torno da ligação C–O, e tem energia relativa em relação a este de 3.2 kJ mol^{-1} . A barreira energética entre eles é de 15.1 kJ mol^{-1} , relativa à torção de $-\text{OH}$ (τ_{OH}). A conversão do conforméromo **35-sa** nos conforméromos **35-ss** e **35-aa** apresentam energia de conversão intrínseca de 11.9 kJ mol^{-1} e 2.1 kJ mol^{-1} , se se considerar os conforméromos **35-ss** e **35-aa**, os mais estáveis.

A proporção de ocorrência natural de todos os conforméromos assumidos à temperatura ambiente ($\sim 278.15 \text{ K}$) foi determinada pela **Equação 4.1**. Na **Tabela 5.1**, apresentam-se os resultados desse cálculo e das energias de Gibbs relativa a 278.15 K ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) e CBS-QB3.

Tabela 5.1. Energia de Gibbs relativa a 298.15K (ΔG_{298K} em kJ mol^{-1}) calculada pelos níveis teóricos B3LYP/6-311+G (2d,p) e CBS-QB3 para os conforméromos do 8-azido-2-naftol **35** e as suas populações de equilíbrio a 298.15 K (Pop_{298K} em %)^a

Estrutura				
Nome	35-aa	35-as	35-sa	35-ss
ΔG_{298K} (B3LYP)	2.8	0.0	17.8	15.3
ΔG_{298K} (CBS-QB3)	3.2	0.0	26.1	23.5
Pop _{298K}	18.4 (0.0)	81.6 (100.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)

^a As populações de equilíbrio foram estimadas pela distribuição de Boltzmann com base no valor calculado de ΔG_{298K} ao nível teórico de CBS-QB3. Os valores entre parênteses indicam a população assumindo que as conformações OH mais energéticas (**35-aa** e **35-sa**) decaíam para as mais estáveis (**35-as** e **35-ss**) por efeito de túnel espontâneo (ver o texto principal). Nos nomes das estruturas, a representa anti e o representa *sin*, que corresponde à orientação do ângulo diedro do N₃ (primeira letra) e do fragmento OH (segunda letra). O fragmento da azida está fora do plano nos conforméromos **35-sa** e **35-ss**, conseqüentemente existem 2 estruturas degeneradas.

O cálculo das populações de Boltzmann das estruturas menos energéticas revelam que estas são as duas possíveis estruturas conformacionais possíveis de assumir no isolamento na matriz. As estruturas **35-as** e **35-aa** apresentam populações de Boltzmann de 81.6% e 18.4%, respetivamente. As estruturas que diferem entre si apenas na posição do grupo –OH, como os pares **35-sa/1-ss** e **35-aa/35-as**, admite-se que decaíam para as estruturas mais estáveis (**35-ss** e **35-as**) por rotomerização rápida por efeito de túnel espontâneo. Assim a percentagem de 100% é espectável para **35-as**.

5.2. Caracterização conformacional e vibracional

O 8-azido-2-naftol (**35**) foi depositado na matriz, nas mesmas condições que o composto 5-azido-1-naftol **1**, na sua forma monomérica numa matriz de Kr em condições criogénicas, a 15 K (**Figura 5.4 a**) Dos resultados obtidos anteriormente por cálculos computacionais, verificou-se que à temperatura ambiente, a molécula de 8OH-NA (**35**) pode apresentar população de 2 conforméromos, **35-as** e **35-aa**. Ambos apresentam percentagens de população de Boltzmann, à temperatura ambiente, consideráveis para poderem ser detetados no isolamento de matriz. Após o isolamento de 8NA-OH (**35**) na sua forma monomérica da matriz, foi possível identificar apenas o conforméromo **35-as**, que como concluído anteriormente pelos cálculos efetuados, corresponde à estrutura mais estável (de menor energia) para a molécula do composto **35**. Na **Figura 5.4** podem

observar-se os espectros de **35-as**, experimental (a) e calculado ao nível BLYP/6-311+G(2d,p) (b).

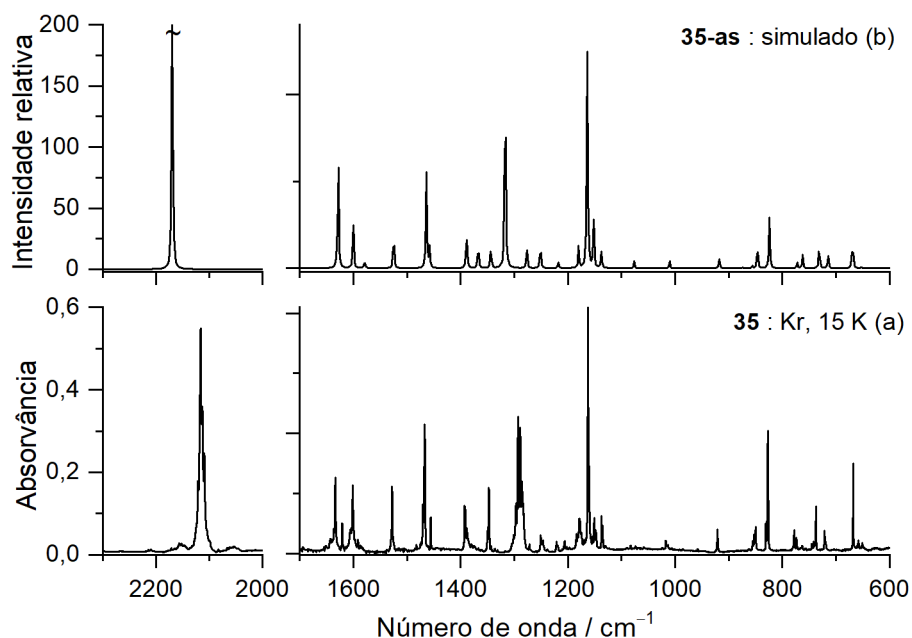


Figura 5.4. (a) Espectro de infravermelho experimental do 8-azido-2-naftol (**35**) isolado em matriz de Kr a 15K. (b) espectro de infravermelho calculado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para o conformero **35-as** (ver Tabela S4).

No espectro de IV-médio (MIR) calculado, pode observar-se uma banda intensa a 2169 [$\nu_{as}(\text{N}_3)$], que corresponde às bandas experimentais a 2121/2116/2113/2109 cm^{-1} . A atribuição completa das bandas e dos modos vibracionais correspondentes a estes espectros, pode ser visualizada na **Tabela S4 (MS)**.

Na **Figura 5.5 a)**, podem ser observadas em detalhe as bandas experimentais relativas ao modo de alongação OH, relativas às regiões IV-médio e IV-próximo. Na **Figura 5.5 b)**, podem observar-se os valores teóricos calculados pelos cálculos anamónicos B3LYP/SNSD, para os modos [$\nu(\text{OH})$] e [$2\nu(\text{OH})$]. A correspondência entre as bandas relativas aos modos de alongação [$\nu(\text{OH})$] e [$2\nu(\text{OH})$] experimentais e teóricas é bastante boa.

A banda da alongação OH, na região do IV-médio, apresenta-se com alguns desdobramentos a 3627/3624/3618/3616 cm^{-1} , correspondendo à banda teórica 3630 [$\nu(\text{OH})$] cm^{-1} e a banda do IV-próximo apresenta-se a 7212 cm^{-1} , correspondendo à banda simulada a 7103 [$2\nu(\text{OH})$] cm^{-1} .

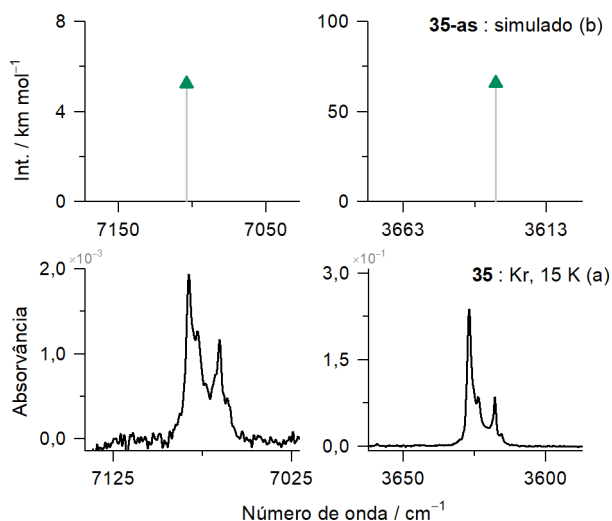


Figura 5.5. (a) Espectros de infravermelho experimental na região do IV-próximo (esquerda) e na região do IV-médio (direita) de 8-azido-1-naftol **35** isolada numa matriz de Kr a 15 K. (b) Espectros de infravermelho anarmônico calculado ao nível B3LYP/SNSD para os modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) para o conformero **35-as**.

Na **Figura 5.6 a) e b)** podem ser observadas as bandas experimentais e as bandas simuladas do conformero **35-as**, podendo confirmar-se que o conformero presente na matriz é o **35-as**, através da identificação das bandas simuladas e comparação com as bandas experimentais. Destacam-se algumas bandas com excelente correspondência entre o espectro experimental da matriz e o espectro simulado de **35-as**. As bandas experimentais a 921.2, 850.0, 827.3, 778.0, 774.0, 737.5 e 721.7 cm^{-1} , correspondem às bandas simuladas a 917 [$\delta 1$ naftaleno], 847 [$\gamma(w)$ (C9-H7)], 824 [$\gamma(w)$ (CH) naftaleno], 772 [$\gamma(tw)$ 1 (CH) naftaleno], 766 [$\delta 1(\text{N}\equiv\text{N}) + \text{br}1$ (naftaleno)], 731 [$\gamma(tw)$ 2 (CH) naftaleno] e 715 [$\delta 2(\text{N}\equiv\text{N}) + \text{br}2$ (naftaleno)] cm^{-1} . A atribuição detalhada das bandas simuladas e experimentais do espectro IV encontra-se na **Tabela S4 (MS)**.

A existência de uma banda simulada de **35-aa** a ca. de 876 cm^{-1} (banda destacada no espectro), e correspondente inexistência desta no espectro IV experimental, confirma a presença do conformero **35-as** na matriz.

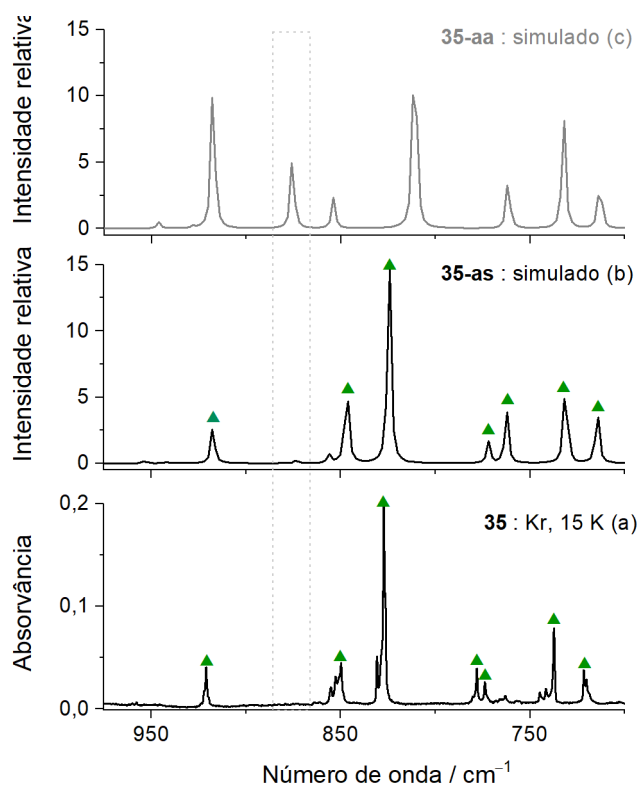


Figura 5.6. (a) Região espectral selecionada do espectro IV experimental de 8-azido-2-naftol **35** isolado em matriz de Kr a 15 K. As bandas atribuídas ao conformero **35-as** são indicadas por triângulos. Espectro IV simulado obtido ao nível teórico B3LYP/6-311+G (2d,p) (b) para **35-as** (preto) e (c) conformero **35-aa** (cinzento). O retângulo tracejado destaca uma banda IV calculada de **35-aa** sem correspondência no espectro IV experimental.

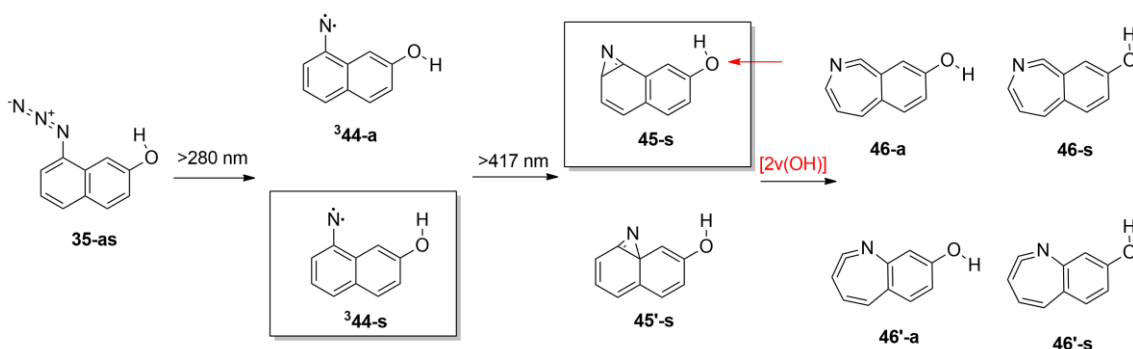
5.3. Fotólise de 8-azido-2-naftol e acesso a azirina-naftol

A irradiação UV *in situ* de banda larga do 8-azido-2-naftol **35-as** isolado em matriz (Kr, 15 K) iniciou-se com a irradiação a $\lambda > 280$ nm, postulando-se a formação do tripleto 8-nitreno-2-naftol, **³44**. E a posterior irradiação de **³44**, a $\lambda > 417$ nm, formação do fotoprodutos 2*H*-azirina **45**. As possibilidades de fotoprodutos e possíveis conformeros formados na matriz aquando as irradiações utilizando os filtros de 280 nm e 417 nm, encontram-se no **Esquema 5.2**. Neste esquema é também possível verificar o estudo inicialmente proposto, com a irradiação IV seletiva da fração de OH na 2*H*-azirina **45**, para possível expansão do anel da azirina para a formação da cetenimina **46**.

O **Esquema 5.2** resume a experiência inicialmente postulada nas matrizes criogénicas, onde se encontram representados os possíveis fotoprodutos (nitrenos e azirinas) formados na matriz, relativamente aos seus conformeros (de acordo com a

posição de –OH) e às possibilidades de isômeros da 2*H*-azirina. A possibilidade de formação da cetenimina correspondente **46**, por excitação vibracional IV seletiva do primeiro sobretudo da elongação OH da 2*H*-azirina **45**, provando que o desencadeamento da expansão do anel eletrocíclico será possível através dessa metodologia. Realizou-se ainda a experiência de obtenção espectral do primeiro sobretudo da elongação OH da azirina e realizado cálculos anarmônicos ao nível B3LYP/SNSD, para futuros estudos com esta irradiação.

No **Esquema 5.2** os confórmeros que estão destacados são os confórmeros detetados experimentalmente na matriz. Após a irradiação do nitreno **³44-a**, foi possível a obtenção de **45-a**, e obteve-se o espectro na região IV-próximo para verificar a frequência harmônica relativa ao modo $2\nu[\text{OH}]$, para realizar futuramente a excitação vibracional na antena remota (–OH), para a verificação da expansão do anel para formação de um dos isômeros da cetenimina **46'**, ou quebra para formação novamente do nitreno **³44-a**.



Esquema 5.2. Sumário da experiência idealizada após deposição do composto 8-azido-2-naftol **35-as** na matriz criogénica (Kr, 15 K).

Para todas as espécies possíveis de serem formadas na matriz aquando as irradiações, foram realizados cálculos ao nível B3LYP/ 6-311+G(d,2p), para o cálculo das suas energias relativas, considerando os confórmeros relativamente à posição OH e isômeros da azirina. De todas as energias relativas obtidas, as espécies mais estáveis energeticamente foram as que se observaram experimentalmente na matriz.

Nas irradiações de 8NA-OH **35-as**, observou-se a presença na matriz do tripleto **³44-s**, que se apresenta 3.3 kJ mol^{-1} menos energético que o **³44-a**, pelos cálculos ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p). Assim, pode esperar-se que se o confórmero **³44-a** for produzido, decaia na matriz por rotomerização rápida por efeito de túnel para o confórmero mais estável **³44-s**.

Os resultados das irradiações foram monitorizados por espectroscopia de IV-médio (MIR) e próximo (NIR) em matrizes. Os resultados da irradiação UV sistemática com diferentes comprimentos de onda, podem ser observados nas Figuras seguintes.

A **Figura 5.7 (a) e c)** apresentam espectros diferença na região MIR revelando que após a primeira irradiação a $\lambda > 280$ nm, há formação do nitreno **³44**, e consumo da espécie inicial **35**, e na segunda irradiação a $\lambda > 417$ nm há aparecimento de uma nova espécie e consumo do nitreno. **Figura 5.7 b)** observa-se o espectro simulado de **³44-s**, comparando-se as bandas simuladas com as bandas negativas (consumo do nitreno) na segunda irradiação.

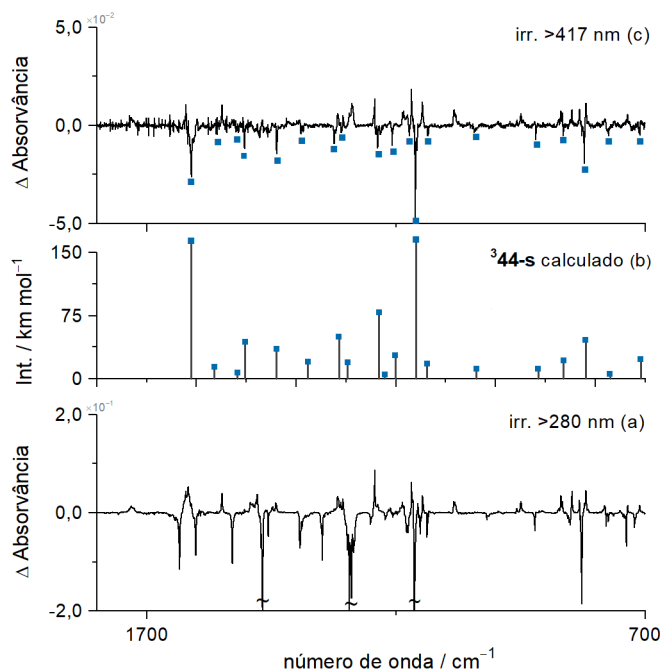


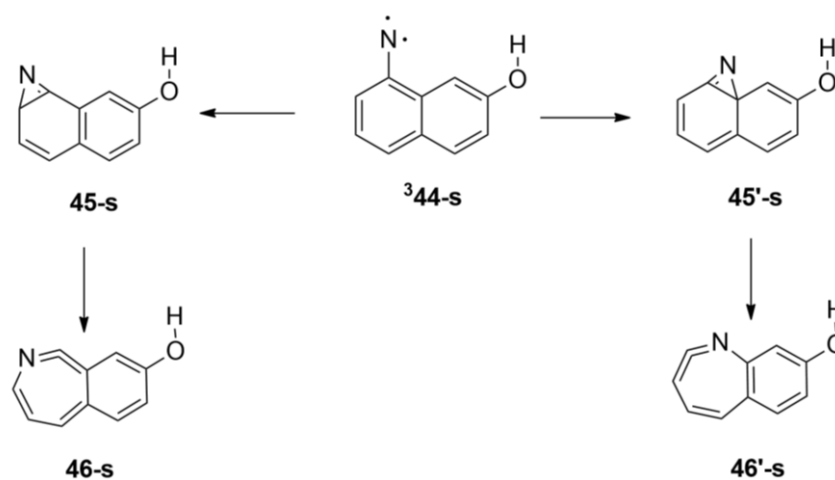
Figura 5.7 (a) Espectros de IV experimental diferença, mostrando as mudanças que resultam da (a) irradiação da azida **35** a $\lambda > 280$ nm (1 min, Kr, 15 K) e (c) irradiação do nitreno tripleto **³44-s** a $\lambda > 417$ nm (20 min, Kr, 15 K). No painel (c), as bandas negativas são devidas às espécies consumidas e estão atribuídas a **³44-s** (quadrados azuis). (b) Espectro IV calculado ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) do nitreno tripleto **³44-s** (quadrados azuis). Apenas bandas com intensidades IV > 0.5 km mol⁻¹ são mostradas.

As bandas assinaladas com quadrado azul indicam na **Figura 5.7 b)** a formação de nitreno após a irradiação a $\lambda > 280$ nm e no espectro **Figura 5.7 c)**, as bandas IV indicadas de igual forma (bandas negativas), após a irradiação a $\lambda > 417$ nm, indicam o consumo do nitreno (**³44-s**) e formação da 2*H*-azirina (**45-s**). Com a observação do espectro diferença da formação da 2*H*-azirina (**Figura 5.7 c)**), conseguimos observar que as bandas consumidas correspondem ao nitreno, apresentando este concordância com o espectro calculado para o mesmo.

Observando o espectro IV diferença, é possível atribuir as bandas simuladas IV de **³44-s**. As bandas mais características observam-se a 1625/1621/1617, 1478, 1242, 1169/1166/1163/1161/1158/1156 e 821/820/819; com algumas bandas com alguns

desdobramentos, correspondendo bem com as bandas IV previstas com o cálculo do espectro IV ³44-s a 1611 [δ_1 (CC) anel 2], 1502 [δ_2 (CC) anel 2], 1234 [δ_4 (CC) anel 2], 1160 [δ_{cs} (CH) anel 1+ δ_{cs} (CH)] e 820 [$\gamma(r)$ 1 naftaleno] cm^{-1} , respectivamente. Uma atribuição detalhada do espectro de IV de ³44-s é fornecido na **Tabela S5 (MS)**.

No **Esquema 5.3**, podem visualizar-se os possíveis caminhos de reação para a formação dos isômeros da 2*H*-azirina (**45-a** ou **45'-a**) na presente experiência, após a obtenção do nitreno ³44-a na matriz. Podendo o nitreno reagir de duas maneiras distintas, formando o isômero **45-a** ou o isômero **45'-a**. O conformero *syn* foi descartado em ambos os isômeros, por ser uma estrutura de elevada energia e por não ter sido identificada na matriz.



Esquema 5.3. Esquema de possibilidades de produtos obtidos pelas irradiações de 8NA-OH **35**.

Após a irradiação a $\lambda > 280$ nm obteve-se a espécie ³44-s. Após a obtenção do nitreno, seria possível o nitrogênio formar uma ligação com o carbono da esquerda, formando a espécie **45** ou com o da direita formando a espécie **45'**. Pelos cálculos feitos previamente nível B3LYP/6-311+G(2d,p), verificou-se que, igualmente ao que acontece para a molécula do composto 5NA-OH, a espécie **35** forma-se diretamente na espécie **46'**, não sendo a espécie **45'** um mínimo potencial. A 2*H*-azirina **45-s** foi a detetada experimentalmente na matriz pela irradiação a $\lambda > 417$ nm do nitreno, como expectável. Ao longo de toda a experiência não se verificou a presença da espécie **46** na matriz.

Após o isolamento de ³44-s na matriz, irradiou-se com banda larga a $\lambda > 417$ nm, revelando a presença na matriz do isômero **45-s**. A presença de **45-s** na matriz corresponde igualmente ao expectável pelos cálculos ao nível B3LYP/6-311+G(d,2p), pois apresenta ser a estrutura mais estável, em comparação com o conformero **45-a**.

A formação da espécie *2H*-azirina **45-s** produzida após a irradiação do nitreno a $\lambda > 417$ nm, é possível ser verificada na **Figura 5.8**. O espectro final da irradiação apresenta uma excelente concordância com o calculado para **45-s**.

No **Figura 5.8 a)** é possível verificar o consumo do nitreno na matriz e formação de novas bandas, pertencentes à *2H*-azirina **45-s**. Como a atribuição das bandas positivas não foi muito facilitada, foi apresentado o espectro da matriz após a irradiação, de forma a fazer a correta atribuição com as bandas calculadas da espécie formada. As bandas mais características são observadas experimentalmente no espectro IV a 1628/1621/1616, 1492/1487/1481/1479, 1280/1282/1287, 1242, 1169/1166/1165 e 847 cm^{-1} ; correspondendo com as bandas IV previstas com o cálculo do espectro IV de **45-s** a 1610 [$\delta 1$ (CC) anel 2], 1472 [$\delta 2$ (CC) anel 1], 1284 [δ (sc) (CH) anel 2], 1240 [δ (sc) (CH) anel 2], 1164 [δ (r) (CH) anel 2 + δ (cs) (CH)] e 840 [γ (tw) (CH) anel 1] cm^{-1} .

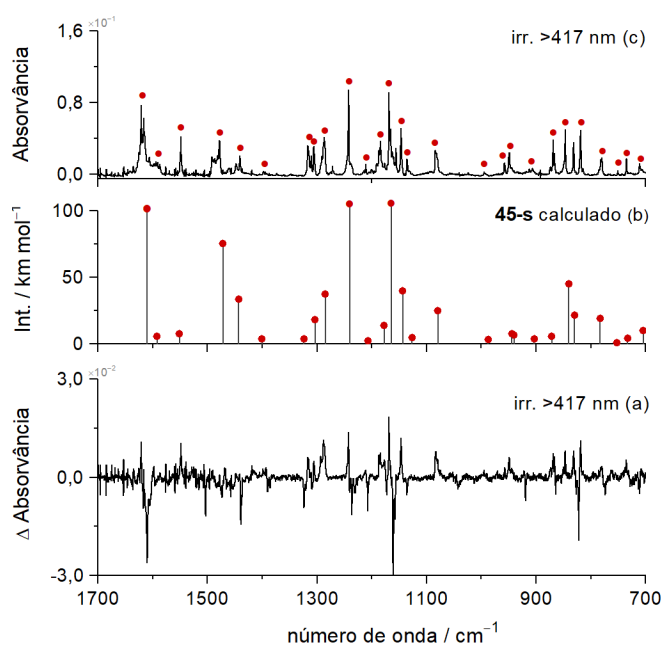


Figura 5.8 (a) Espectro de IV experimental de diferença onde são mostradas as diferenças dos resultados obtidos com a irradiação do nitreno **344-s** a > 417 nm (20 min, Kr, 15 K). (b) Espectro IV calculado da *2H*-azirina **45-s** (círculos vermelhos). Apenas as bandas IV calculadas de intensidades 2.5 km mol^{-1} são mostradas. (c) Espectro de IV experimental depois da irradiação de **34** a >280 nm e irradiação de **344-a** a >417 nm (Kr, 15K). As bandas IV de **45-a** estão assinaladas (círculos vermelhos). O símbolo asterisco indica a banda monomérica da água.

Após a formação da *2H*-azirina **45-s** na matriz isolada, obteve-se por cálculos ao nível B3LYP/SNDS o valor de [$2\nu(\text{OH})$] para futura irradiação por excitação seletiva IV com laser apropriado na porção $-\text{OH}$.

Na **Figura 5.9** podem ser observados os modos $\nu(\text{OH})$ e $2\nu(\text{OH})$ para ${}^3\mathbf{44}\text{-s}$ e $\mathbf{45}\text{-s}$ simulados e as bandas experimentais MIR e NIR. As bandas do nitreno ${}^3\mathbf{44}\text{-s}$ do modo de elongação de OH, foram detetadas experimentalmente a 7083 e 3627 cm^{-1} , correspondendo às bandas previstas a 7097 [$2\nu(\text{OH})$] e 3627 [$\nu(\text{OH})$] cm^{-1} , respectivamente. Para a azirina $\mathbf{45}\text{-s}$, foram detetadas experimentalmente a 7083 e 3627 cm^{-1} , correspondendo às bandas simuladas a 7109 [$2\nu(\text{OH})$] e 3634 [$\nu(\text{OH})$] cm^{-1} . As bandas IV relativas às duas espécies produzidas na matriz, para ${}^3\mathbf{44}\text{-s}$ e $\mathbf{45}\text{-s}$ após as irradiações no IV- médio e IV-próximo, aparecem com um desvio mínimo uma da outra. Podendo concluir-se que as bandas previstas ao nível B3LYP/SNDS correspondem muito bem com as bandas obtidas experimentalmente na matriz.

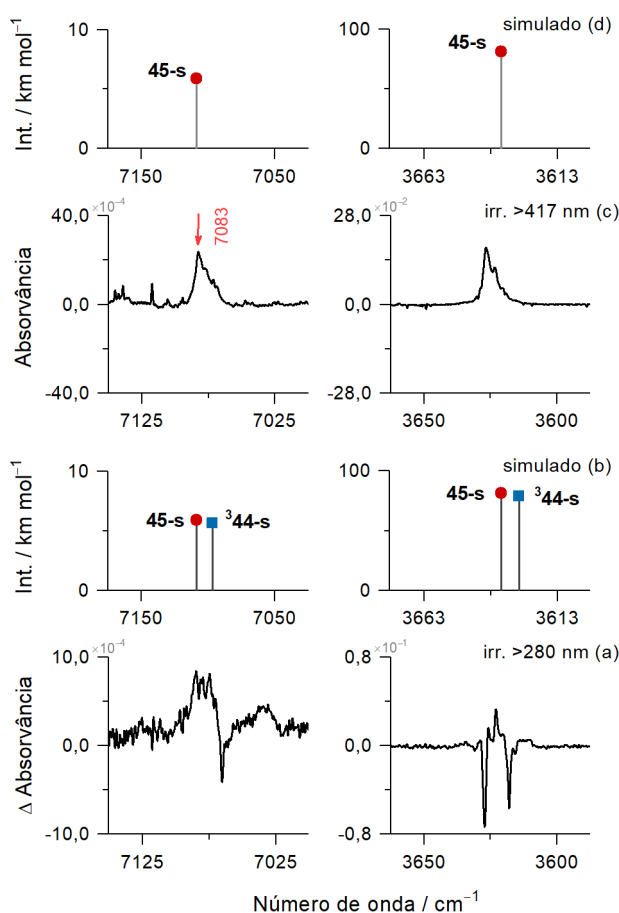


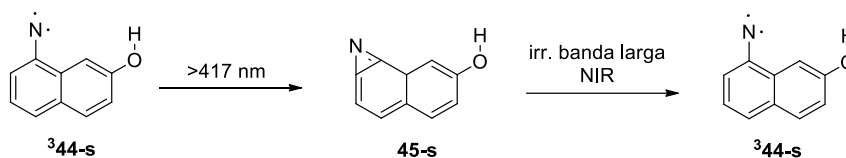
Figura 5.9 Regiões espectrais específicas do espectro de IV experimental de diferença do IV-próximo (esquerda) e no IV-médio (direita) que mostra os resultados da (a) irradiação da azida $\mathbf{35}$ a > 280 nm (Kr, 15 K), e (c) espectro da $2H$ -azirina formada (Kr, 15 K). Números de onda anarmônicos e intensidades IV calculadas ao nível B3LYP/SNDS para os modos $2\nu(\text{OH})$ (esquerda) e $\nu(\text{OH})$ (direita) de (b) nitreno tripleto ${}^3\mathbf{44}\text{-s}$ (quadrados azuis), e (b,d) $2H$ -azirina $\mathbf{45}\text{-s}$ (círculos vermelhos).

Após a obtenção de **45-s** isolado na matriz criogénica, a matriz foi sujeita a irradiação de banda larga na região NIR de forma promover reação para abertura do anel de 7 membros (cetenimina **46**) ou possível retrocesso para a abertura do nitreno **³44-s**.

Efetou-se em substituição da irradiação de banda estreita com OPO-laser, irradiação de banda larga na região do IV-próximo, durante 24h, a azirina **45-s**, produzida na matriz. Apesar da irradiação de banda larga apresentar uma seletividade muito mais reduzida que a do laser, foi possível detetar a transformação da azirina **45-s** noutra espécie após a irradiação.

Na **Figura 5.10 b**) é possível visualizar o espectro diferença de **45-s** isolado na matriz e o espectro experimental obtido após a irradiação de banda larga no NIR. A **Figura 5.10**, apresenta os resultados experimentais e teóricos das espécies fotoquímicas produzidas na matriz criogénica (Kr, 15K). Por observação do espectro diferença obtido (**Figura 5.10 b**) é possível verificar que a azirina **45-s** está a ser consumida e outra espécie está a ser formada. Por comparação com o espectro teórico de **³44-s** é possível fazer uma atribuição coerente com as bandas positivas do espectro IV diferença. No espectro IV diferença, as bandas negativas correspondem exatamente àquelas previamente atribuídas a **45-s** e as bandas IV positivas estão em excelente acordo com o espectro calculado ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) de **³44-s**.

O **Esquema 5.4** resume a experiência após a geração de **45-s** na matriz isolada e o resultado da sua irradiação com luz de banda larga na região NIR.



Esquema 5.4. Resultados obtidos após deposição e irradiação de banda larga no NIR de **45-s** na matriz isolada.

De seguida efetuou-se a experiência para verificar a existência de efeito de túnel, mantendo a matriz no escuro por 24h, não se tendo também verificado quaisquer alterações estruturais do nitreno produzido **³44-s**.

A **Figura 5.10**, apresenta os resultados experimentais e teóricos das espécies fotoquímicas produzidas na matriz criogénica (Kr, 15K).

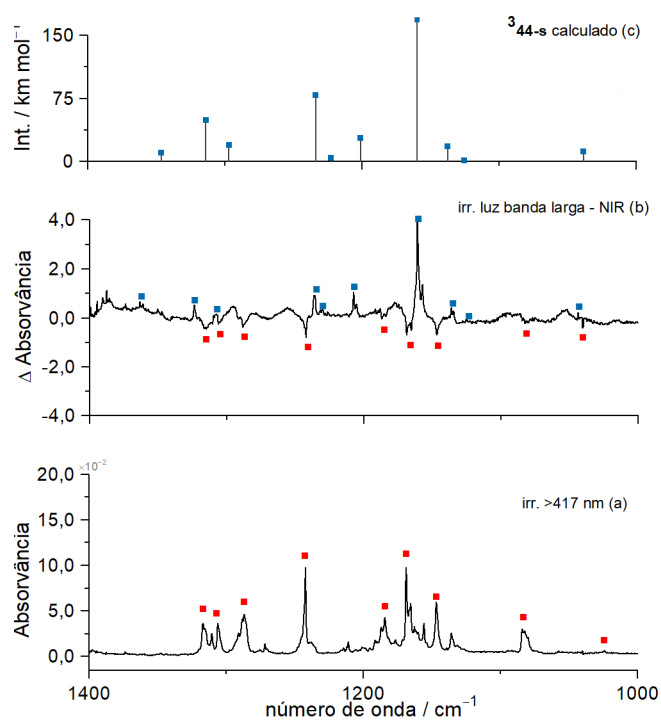


Figura 5.10. (a) Região específica selecionada do espectro IV experimental da *2H*-azirina **45-s** (Kr, 15 K). As bandas atribuídas ao conformero **45-s** são indicadas por círculos vermelho. (b) Espectro diferença experimental resultante da irradiação da azirina 3-s com banda larga NIR (24 h, Kr a 15K) (c) Espectro IV calculado ao nível teórico B3LYP/6-311+G(2d,p) para $^344\text{-s}$.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

O trabalho desenvolvido focou-se no estudo da reatividade de compostos azido-naftóis por irradiação de UV de compostos azido-naftóis, como geradores de azirinas em matrizes criogénicas (Kr, 15 K). A síntese dos compostos azido-naftol, permitiu o estudo posterior de ambos em condições de isolamento de matrizes e o estudo do seu comportamento fotoquímico utilizando radiação UV *in situ*. O estudo dos compostos revelaram-se extremamente interessantes fotoquimicamente e permitiram estudar detalhadamente os fotoprodutos produzidos na matriz isolada.

A síntese dos compostos estudados na presente dissertação: 5-azido-1-naftol (**34**) e 8-azido-2-naftol (**35**), concluiu-se com sucesso, obtendo-se rendimentos de 19 e 21%, respetivamente. Estes compostos foram sintetizados pelo método de Spagnolo *et. al* [13], tendo por base a diazotização e a substituição nucleofílica aromática.

Para ambos os compostos **34** e **35** e respetivos fotoprodutos foram realizados cálculos mecânico-quânticos ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p). Para os compostos **34** e **35** foram também realizados cálculos de população de Boltzmann de forma a verificar qual a estrutura mais estável, e de forma a prever qual o conformero que se apresentaria aquando o isolamento em matriz (Kr, 15 K). Para todos os conformeros de **34** e de **35** foram consideradas estruturas com diferentes orientações de N₃ e OH (anti e syn) e para todas as espécies estudadas foram consideradas as orientações OH *syn* (*s*) e *anti* (*a*). Para a molécula de **34**, o conformero **34-aa** revelou ser o mais estável. Para os fotoprodutos de **34**, as estruturas mais estáveis apresentaram-se com a posição OH em posição anti, assim como o nitreno ³**41-a** e a 2*H*-azirina **42-a**. O isómero **42'** da azirina foi considerado, mas pelos cálculos não se revelou um mínimo de energia potencial, passando imediatamente para a estrutura da cetenimina correspondente menos energética **43'**. Para a molécula de **35**, o conformero **35-as** verificou-se ser o mais estável, e conseqüentemente o nitreno ³**44-s** e a 2*H*-azirina **45-s**. Tal como na molécula do composto **35**, o isómero **45'** da azirina foi considerado, mas pelos cálculos não se revelou um mínimo de energia potencial, passando imediatamente para a estrutura da cetenimina menos energética **46'**.

O estudo fotoquímico do composto **34** foi realizado para comprimentos de onda superiores a 280 nm e 417 nm, utilizando filtros nesses valores ($\lambda > 280$ nm e $\lambda > 417$ nm), cada irradiação deu origem a um fotoprodutos, nitreno e azirina correspondentes. Com recurso a cálculos dos espectros vibracionais ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) em comparação com os resultados experimentais, foi possível identificar um dos fotoprodutos como ³**41-a** (*anti*-nitreno-1-naftol) resultante da irradiação da azida **34** a $\lambda > 280$ nm e foi possível identificar o fotoprodutos seguinte como **42-a** resultante da irradiação do nitreno ³**41-a** a $\lambda > 417$ nm. A matriz a 15 K foi posteriormente mantida durante ~24 h no escuro, de forma a investigar a ocorrência de qualquer efeito de túnel, tendo-se verificado que a azirina **42-a** é estável nestas condições experimentais. A matriz

de azirina **42-a** foi ainda irradiada com luz na região do IV-próximo com banda larga, não se tendo evidenciado qualquer alteração deste espécie presente na matriz.

O estudo fotoquímico do composto **35** foi realizado para comprimentos de onda superiores a 280 nm e 417 nm, utilizando filtros nesses valores ($\lambda > 280$ nm e $\lambda > 417$ nm), cada irradiação deu origem a um fotoprodutos, nitreno e azirina correspondentes. Com recurso a cálculos dos espectros vibracionais ao nível B3LYP/6-311+G(2d,p) em comparação com os resultados experimentais, foi possível identificar um dos fotoprodutos como **³44-s** (*anti*-nitreno-1-naftol) resultante da irradiação da azida **35** a $\lambda > 280$ nm e foi possível identificar o fotoproduto seguinte como **45-s** resultante da irradiação do nitreno **³44-s** a $\lambda > 417$ nm. A matriz foi irradiada com luz na região do IV-próximo de banda larga, tendo-se verificado a sua conversão para o nitreno **³44-s**. A matriz a 15 K foi posteriormente mantida durante ~24 h no escuro, de forma a investigar a ocorrência de qualquer efeito de túnel, tendo-se verificado que a *2H*-azirina **45-s** é estável no escuro. Foi obtido para ambas as *2H*-azirinas **42-a** e **45-s** em matrix de Kr, formadas por radiação UV *in situ*, o primeiro sobretom da elongação OH, para futura excitação seletiva com luz de IV banda estreita. Para o composto 42 obteve-se experimentalmente o número de onda da 7079 cm^{-1} , correspondendo a **7113** [$2\nu(\text{OH})$] cm^{-1} e para o composto 45, 7083 cm^{-1} , correspondendo a **7109** [$2\nu(\text{OH})$] cm^{-1} . Estes valores obtidos por cálculos anarmónicos B3LYP/SNSD são valores bastante próximos dos experimentais revelando uma excelente concordância entre eles.

Ambas as *2H*-azirinas foram mantidas no escuro para verificar possível efeito de túnel. Em nenhuma se verificou qualquer modificação estrutural, mantendo-se estáveis no escuro. A realização de experiências com radiação de NIR sintonizável de banda estreita (usando um OPO-laser) não foi possível, tendo-se utilizado a luz de banda larga na região do NIR, irradiando as últimas espécie formadas na matriz, **42-a** e **45-s**, tendo-se verificado mudanças na estrutura apenas no composto **45-s**, que reverteu a sua estrutura para o nitreno **³44-s**. A obtenção do primeiro sobretom do modo de elongação de OH das *2H*-azirinas **42-a** e **45-s**, torna-se importante para futuras experiências com estas espécies, onde seja possível irradiar seletivamente com o laser de banda estreita.

O estudo da fotoquímica de azido-naftóis isolados em matrizes criogénicas, por radiação UV, permitiu o estudo e caracterização de intermediários reativos, como os nitrenos e as *2H*-azirinas respetivas. A abordagem a métodos de reatividade química não convencional, como a excitação vibracional e o efeito de túnel, são bastante interessantes, de forma a avaliar mudanças estruturais nas moléculas isoladas em matriz.

Bibliografia

- [1] Cohen, E. R., Cvitas, T., Frey, J. G., Holmstrom, B., Kuchitsu, K., Marquardt, R., Mills, I., Pavese, F., Quack, M., Stohner, J., Strauss, H. L., Takami, M., Thor, A. J., Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3^a Edição., RSC Publishing, *International union of pure and applied chemistry*, **2007**.
- [2] Wang, Z., Li, M. Y., Mi, C., Wang, K. S., Ma, J. e Jin, X., Mollugin has an anti-cancer therapeutic effect by inhibiting TNF- α -induced NF- κ B activation, *Int. J. Mol. Sci*, **2017**, 18(8), 1619-1631.
- [3] Seephonkai, P., Pyne, S. G., Willis, A. C. e Lie, W., Bioactive compounds from the roots of *Strophoblachia fimbriicalyx*, *J. Nat. Prod*, **2013**, 76 (7), 1358–1364.
- [4] Takeya, T., Doi, H., Ogata, T., Okamoto, I. e Kotani, E., Aerobic oxidative dimerization of 1-naphthols to 2,20 -binaphthoquinones mediated by SnCl₄ and its application to natural product synthesis, *Tetrahedron*, **2004**, 60 (41), 9049–9060.
- [5] Vargas, J. A. M., Day, D. P. Day e Burtoloso, A. C. B., Substituted Naphthols: Preparations, applications and reactions, *Eur. J. Org. Chem*, **2020**, vol. 2021 (5), 741-756.
- [6] Jesus, A. J. L., Nunes, C. M., Fausto, R. e Reva, I., Conformational Control over an Aldehyde Fragment by Selective Vibrational Excitation of Interchangeable Remote Antennas, *Chem. Commun*, **2018**, 54 (38), 4778–4781.
- [7] Freitas, L. B. O., Ruela, F. A., Pereira, G. R., Alves, R. B., Freitas, R. P. e Santos, L. J., A reação “Click” na síntese de 1,2,3-triazóis: aspetos químicos e aplicações, *Quim. Nova*, **2011**, 34 (10).
- [8] Tanimoto, H., e Kakiuchi K., Recent applications and Developments of Organic Azides in Total Synthesis of Natural Products; *NPC*, **2013**, vol. 8 (7), pp. 1021-1034.
- [9] Heines, S. V., Peter Griess – Discoverer os diazo compounds, *J. Chem. Educ*, **1958**, 35 (4), 187.
- [10] Gonçalves, W. B., Sais diazônio: Síntese e eletrorredução [Dissertação de tese de mestrado, Universidade de S. Paulo], **2015**.
- [11] Forezi, L. S. M., Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Anilina, *Rev. Virtual Quim.*, **2011**, 3 (6), 496-503.
- [12] Spagnolo, P., Tundo, A. e Zanirato, P., Intramolecular Addition of Aryl Azides to the Azo Group. 2.' Synthesis and Properties of Benz[c]indazole N-Arylimines, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43 (12), 2508-2513.

- [13] Kurumi, M., Sasaki, K., Takata H., e Nakayama, T., Synthesis and Chemiluminescent Activity of 8,9-Dihydrobenzo[g]pyridazino [4,5-b] indole-7,10(11H) – diones, *J. Heterocyclic Chem*, **2001**, 38, 629.
- [14] Forster, M. O., e Fierz, H. E., Aromatic azoimides. Part III. The naphthylazoimides and their nitro-derivatives, *J. Chem. Soc.*, **1907**, vol. 91, 1942.
- [15] Golimowski, J., Golimowska, K., UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 325 (3), 111-133.
- [16] Wayne, R. P., Principles and Applications of Photochemistry, Oxford University Press: Oxford, **1988**.
- [17] Gritsan, N. P. e Platz, M. S., Kinetics, Spectroscopy and Computational Chemistry of aryl nitrenes, *Chem. Rev.*, **2006**, 106 (9), 3844-3867.
- [18] Karney, W., L. e Borden, W. T., Ab Initio Study of the Ring Expansion of Phenylnitrene and Comparison with the Ring Expansion of Phenylcarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119 (6), 1378–1387.
- [19] Mieres-Pérez, J., Mendez-Vega, E., Velappan, K., Sander, W., Reaction of Triplet Phenylnitrene with Molecular Oxygen, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80 (24), 11926-11931.
- [20] Hayes, J. C. e Sheridan, R. S., Infrared Spectrum of Triplet Phenylnitrene. On the Origin of Didehydroazepine in Low-Temperature Matrices, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (15), 5879–5881.
- [21] Maltsev, A., Bally, T., Tsao M., Platz, M. S., Kuhn, A., Vosswinkel, M., e Wentrup, C., The Rearrangements of Naphthyl nitrenes: UV/Vis and IR Spectra of Azirines, Cyclic Ketenimines, and Cyclic Nitrile Ylides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 126 (1), 237-249.
- [22] Dunkin, I. R. e Thomson, P. C. P., Infrared evidence for tricyclic azirines and didehydrobenzazepines in the matrix photolysis of azidonaphthalenes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, (11), 499-501.
- [23] Heyne, K. e Kuhn, O., IR laser excitation controlled reaction acceleration in the electronic ground state, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 11730-11738.
- [24] Crim, F. F., Vibrational State Control of Bimolecular Reactions: Discovering and Directing the chemistry, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32 (10), 877-884.
- [25] Zare, R. N., Laser control of chemical reactions, *Science*, **1998**, 279 (5358), 1875-1879.

- [26] Letokhov, V. S., Laser-induced chemistry. *Nature*, **1983**, 305, 103–108.
- [27] Karmakar, S. e Keshavamurthy, S., Intramolecular vibrational energy redistribution and the quantum ergodicity transition: a phase space perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 11139–11173.
- [28] Fausto, R., Khriachtchev L. e Hamm, P., in *Physics and Chemistry at Low Temperatures*, ed. L. Khriachtchev, *Pan Stanford Publishing*, United States, **2011**, pp. 51–84.
- [29] Schanz, R., Botan, V. e Hamm, P., A femtosecond study of the infrared-driven *cis-trans* isomerization of nitrous acid (HONO), *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122 (4), 044509.
- [30] Fausto, R., Ildiz, G. O. e Nunes, C. M., IR-induced and tunneling reactions in cryogenic matrices: the (incomplete) story of a successful endeavor, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 2853–2872.
- [31] Botan, V., Schanz, R. e Hamm, P., The infrared-driven *cis-trans* isomerization of HONO. II: Vibrational relaxation and slow isomerization channel, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124 (23), 234511.
- [32] Lopes Jesus, A. J., Reva, I., Araujo-Andrade, C. e Fausto, R., Conformational Switching by Vibrational Excitation of a Remote NH Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (45), 14240–14243.
- [33] Nunes, C. M., Pereira, N. A. M., Reva, I., Amado, P. S. M., Cristiano, M. L. S. e Fausto, R., Bond-Breaking/Bond-Forming Reactions by Vibrational Excitation: Infrared-Induced Bidirectional Tautomerization of Matrix-Isolated Thiopropane, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020** (11), 8034–8039.
- [34] Nunes, C. M., Pereira, N. A. M., Viegas, L. P., Pinho e Melo, T. M.V. D. e Fausto, R., Inducing molecular reactions by selective vibrational excitation of a remote antenna with near-infrared light, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 9570-9573.
- [35] Schreiner, P. R., Quantum Mechanical Tunneling Is Essential to Understanding Chemical Reactivity, *Trends Chem.*, **2020**, 2 (11), 980–989.
- [36] Bell, R. P., *The Tunnel Effect in Chemistry*, *Springer, Boston, MA*, **1980**, Cap.5, 106-107.
- [37] Borden, W. T., Reactions that involve tunneling by carbon and the role that calculations have played in their study, *rev. Com. Mol. Sci.*, **2016**, 6 (1), 20–46.

- [38] Nunes, C. M., Reva, I. e Fausto, R., in *Tunnelling in Molecules: Nuclear Quantum Effects from Bio to Physical Chemistry* (Eds.: J. Kästner, S. Kozuch), The Royal Society of Chemistry, London, **2021**, pp. 1–60.
- [39] Nunes, C. M., Doddipatla, S., Loureiro, G. F., Roque, J. P. L., Pereira, N. A.M., Pinho e Melo, T.M.V.D. e Fausto, R., Differential Tunneling-Driven and Vibrationally-Induced Reactivity in Isomeric Benzazirines, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28 (67), 1-12.
- [40] Schleif, T., Mieres-Perez, J., Henkel, S., Mendez-Vega, E., Inui, H., McMahon, R. J. e Sander, W., Conformer-Specific Heavy-Atom Tunneling in the Rearrangement of Benzazirines to Ketenimines, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84 (24), 16013–16018.
- [41] Nunes, C. M., Reva, I., Kozuch, S., McMahon, R. J. e Fausto, R., Photochemistry of 2-Formylphenylnitrene: A Doorway to Heavy-Atom Tunneling of a Benzazirine to a Cyclic Ketenimine, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139 (48), 17649–17659.
- [42] Inui, H., Sawada, K., Oishi, S., Ushida, K. e McMahon, R. J., Aryl Nitrene Rearrangements: Spectroscopic Observation of a Benzazirine and Its Ring Expansion to a Ketenimine by Heavy-Atom Tunneling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (28), 10246–10249.
- [43] Nunes, C. M., Eckhardt, A. K., Reva, I., Fausto, R., Schreiner, P. R., Competitive Nitrogen versus Carbon Tunneling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141 (36), 14340–14348.
- [44] Schleif, T., Mieres-Perez, J., Henkel, S., Ertelt, M., Borden, W. T., Sander, W., *Angew. Chem. Int.*, **2017**, 129, 10886–10889.
- [45] Ertelt, M., Hrovat, D. A., Borden, W. T., Sander, W., Heavy-Atom Tunneling in the Ring Opening of a Strained Cyclopropene at Very Low Temperatures, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20 (16), 4713–4720.
- [46] Moss, R. A., Sauers, R. R., Sheridan, R. S., Tian, J. e Zuev, P. S., Carbon Tunneling in the Ring Expansion of Noradamantylchlorocarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (33), 10196–10197.
- [47] Zuev, P. S., Sheridan, R. S., Albu, T. V., Truhlar, D. G., Hrovat, D. A. e Borden, W. T., *Science*, **2003**, 299 (5608), 867–870.
- [48] Zuev, P. S. e Sheridan, R. S., Tunneling in the C-H insertion of a singlet carbene: tert-butylchlorocarbene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (9), 4123–4124.
- [49] Sponsler, M. B., Jain, R., Corns, F. D. e Dougherty, D. A., Matrix-isolation decay kinetics of triplet cyclobutanediyls. Observation of both Arrhenius behavior and heavy-

atom tunneling in carbon-carbon bond-forming reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111 (6), 2240–2252.

[50] Orendt, A. M., Facelli, J. C., Malsch, K. D., Strub, H., Grant, D. M., Arnold, B. R., Radziszewski, J. G., Michl, J., Carbon-13 NMR and polarized IR spectra of vicinally labeled cyclobutadiene-13C2 in an argon matrix: interconversion of valence tautomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110 (8), 2648–2650.

[51] Buchwalter, S. L., Gloss, G. L., Electron spin resonance and CIDNP studies on 1,3-cyclopentadiyls. A localized 1,3 carbon biradical system with a triplet ground state. Tunneling in carbon-carbon bond formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101 (16), 4688–4694.

[52] Henkel, S., Merini, M. P., Mendez-Vega, E. e Sander, W., Lewis acid catalyzed heavy atom tunneling – the case of 1*H*-bicyclo[3.1.0]-hexa-3,5-dien-2-one, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 11013–11019.

[53] Nunes, C. M., Viegas, L. P., Wood, S. A., Roque, J. P. L., McMahon, R. J., Fausto, R., *Angew. Chem. Int.*, **2020**, 132,17775–17780.

[54] Schleif, T., Prado Merini, M., Sander, W., *Angew. Chem. Int.*, **2020**, 132, 20498–20502.

[55] Schleif, T., Tatchen, J., Rowen, J. F., Beyer, F., Sanchez-Garcia, E., Sander, W., Heavy Atom Tunneling in Semibullvalenes: How Driving Force, Substituents, and Environment Influence the Tunneling Rates, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26 (46), 10452–10458.

[56] Sarkar, S. K., Solel, E., Kozuch, S., Abe, M., Heavy-Atom Tunneling Processes during Denitrogenation of 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene and Ring Closure of Cyclopentane-1,3-diyl Diradical. Stereoselectivity in Tunneling and Matrix Effect, *J. Org. Chem.*, **2020**, 85 (14), 8881–8892.

[57] Wu, Z., Feng, R., Li, H., Xu, J., Deng, G., Abe, M., Bégué, D., Liu, K., Zeng, X., *Angew. Chem. Int.*, **2017**, 129, 15878–15882.

[58] Jesen, F., Introduction to computational Chemistry, Vol. 132, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (EUA), 3ª edição, **2017**.

[59] Parr, R. G. e Yang, W., *Oxford Science Publications*, **1989**.

[60] Foresman J. B., Frisch, A., *Gaussian Inc, Pittsburg, PA*. **1996**.

[61] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Ver. B1964*, 136, pp. 864-871.

- [62] Kohn, W. e Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, **1965**, A1133.
- [63] Becke, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38 (6), 3098-3100.
- [64] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37 (2), 785-789.
- [65] Montgomery, J. A., Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2822-2827.
- [66] Mclean A. D., e Chandler, G. S., Contracted Gaussian Basis sets for molecular calculations. I. Second Row atoms, Z=11-18, *J. Chem. Phys.*, 72, **1980**, 5639-5648.
- [67] Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., Schleyer, P. V. R. J., *Com. Chem.* **1983**, 4(3), 294-301.
- [68] Stern, O., *Phys. Z.*, 7, 249 (**1921**); Gerlach W. e Stern, O., *Ann. Phys. Leipzig*, **1924**, 74, 673.
- [69] Jr. Pauli, W., Zur Frage der theoretischen Deutung der Satelliten einiger Spektrallinien und ihrer Beeinflussung durch magnetische Felder, *Naturwiss*, **1924**, 12, 741-766.
- [70] Rabi, I. I., Millman, S., Kusch, P. e Zacharias, J. R., The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments. The Magnetic Moments of $^3\text{Li}_6$, $^3\text{Li}_7$ and $^9\text{F}_{19}$, *Phys. Rev.* 55 (6), **1939**, 526-535.
- [71] Bloch, F., Hansen, W. W., Packard, E. M. E., Nuclear Edition, *Phys. Rev.*, **1946**, 69 (3-4), 127.
- [72] Purcell, E. M., Torrey, H. C., e Pound, R. V., Resonance Absorption by nuclear magnetic moments in a Solid, *Phys. Rev.*, **1946**, 69 (1-2), 37-38.
- [73] Pinho e Melo, T. M. V. D. e Rocha Gonçalves, A. M. d'A., Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, (Ed.: Empresa Universidade de Coimbra), **2007**, Cap.1, 1-24.
- [74] Wilson, E.; Decius, J.; *Cross*, **2012**.

- [75] Teixeira-Dias, J. J. C. Espectroscopia Molecular, 04–1986th ed.; *Fundação Calouste Gulbenkian*; **1986**.
- [76] Stuart, B. H., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications; Analytical Techniques in the Sciences; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2004**, Vol. 8.
- [77] Pereira, M., Burrows, H. D., Química – Síntese e Estrutura, Escolar Editora, **2006**.
- [78] Fausto, R. In Química Síntese e Estrutura, Burrows, H. D., Pereira, M. M., (Eds.; Escolar Editora: Lisboa, **2006**, 109-168.
- [79] Atkins, P. W., Physical Chemistry, 4th ed.; Oxford University Press: Oxford, **1992**.
- [80] Whittle, E., Dows, D. A. e Pimentel, G. C., J., Matrix Isolation Method for the Experimental Study of Unstable Species, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22 (11), 1943-1944.
- [81] Becker, E. D., Pimentel, G. C., Spectroscopic Studies of Reactive Molecules by the Matrix Isolation Method, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25 (2), 224-228 (1956).
- [82] Dunkin, I. R. Matrix-Isolation Techniques: a practical approach; Oxford University Press Inc., **1998**.
- [83] Meier, R. J., Calculating the vibrational spectra of molecules: An introduction for experimentalists with contemporary examples, *Vib. Spectrosc.*, **2007**, 43 (1), 26-37.
- [84] R. Fausto, Low Temperature Molecular Spectroscopy, (Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht), **1996**.
- [85] Kayser, D. A., Ault, B. S., Matrix Isolation and Theoretical Study of the Photochemical Reaction of PH₃ with OVCl₃ and CrCl₂O₂, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107 (33), 6500-6505.
- [86] Fausto, R., Gómez-Zavaglia, A., *In Photochemistry; Royal Society of Chemistry: Cambridge*, **2016**, 43, 72–109.
- [87] Fausto, R, e Maçôas, E. M., R Fausto; E.M.S Maçôas (2001). Photochemical reactivity of matrix-isolated monomeric carboxylic acids, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 563-564, 27-40.
- [88] Perutz, R. N., Photochemical reactions involving matrix-isolated atoms, *Chem. Rev.*, **1985**, 85 (2), 77-96.

- [89] Lotta, T., Murto, J., Räsänen, M., Aspiala, A., Infrared-induced rotamerizations in low-temperature matrices, *J. Mol. Struct.*, **1984**, 114, 333-336.
- [90] Lotta, T., Murto, J., Räsänen, M., Aspiala, IR-induced rotomerization of 1-propanol in low-temperature matrices, and ab initio calculations, *A. Chem. Phys.* **1984**, 86 (1-2), 105-114.
- [91] Barnes, A. J., Matrix Isolation vibrational Spectroscopy as a tool for studying conformational Isomerism, *J. Mol. Struct.* **1984**, 113, 161-174.
- [92] Fausto, R., Maçôas, E. M. S. e Kulbida A., Structure elucidation and photochemistry of substituted carboxylic compounds by low temperature matrix-isolation and solid state vibrational spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 480-481, 83-99.
- [93] Gaussian 16, *Revision C.01*, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, G., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B. e Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [94] McLean, A. D. e Chandler, G. S., Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, $Z = 11-18$, *J. Chem. Phys.*, **72**, **1980**, 5639.
- [95] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37 (2), 785-789.
- [96] Barone, V., Cimino e P., Stendardo, E., Development and Validation of the B3LYP/N07D Computational Model for Structural Parameter and Magnetic Tensors of Large Free Radicals., *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4 (5), 751-764.
- [97] Zhurko, G. A., *ChemCraft, Versão 1.8*. <http://www.chemcraftprog.com>, **2016**. (acedido a 2 de agosto de 2022).
- [98] Halasa, A., Lapinski, L., Reva, I., Rostkowska, H., Fausto, R., Nowak, M. J. J., Near-Infrared Laser-Induced Generation of Three Rare Conformers of Glycolic Acid, *Phys. Chem. A*, **2014**, 118 (30), 5626-5635.

- [99] Nunes, C. M., Pereira, N. A. M., Fausto, R., Photochromism of a Spiropyran in Low-Temperature Matrices: Unprecedented Bidirectional Switching between a Merocyanine and an Allene Intermediate, *J. Phys. Chem. A*, **2022**, 126 (14), 2222-2233.
- [100] Lopes Jesus, A. J., Reva, I., Nunes, C. M., Roque, J. P. L., Pinto, S. M. V., Fausto, R., Kinetically unstable 2-isocyanophenol isolated in cryogenic matrices: Vibrational excitation, conformational changes and spontaneous tunneling, *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, 747, 137069.
- [101] Isomura, K., Ayabe, G. I., Hatano, S., Taniguchi, H., Evidence for Vinyl Nitrene Intermediates in the Thermal Rearrangement of 2W-Azirines into Indoles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (24). **1980**, 1252-1253.
- [102] Hassner, A., Vinyl Azides and Nitrenes; (Ed. *Academic Press Inc.*), **1984**.
- [103] Murata, S., Abe, S., Tomioka, H., Photochemical Reactions of Mesityl Azide with Tetracyanoethylene: Competitive Trapping of Singlet Nitrene and Didehydroazepine, *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (10), 3055–3061.
- [104] Singh, P. N. D., Mandel, S. M., Sankaranarayanan, J., Muthukrishnan, S., Chang, M., Robinson, R. M., Lahti, P. M., Ault, B. S., Gudmundsdóttir, A. D., Selective Formation of Triplet Alkyl Nitrenes from Photolysis of β -Azido-Propiophenone and Their Reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (51), 16263–16272.
- [105] Rajam, S., Jadhav, A. V., Li, Q., Sarkar, S. K., Singh, P. N. D., Rohr, A., Pace, T. C. S., Li, R., Krause, J. A., Bohne, C., Ault, B. S., Gudmundsdottir, A. D., Triplet Sensitized Photolysis of a Vinyl Azide: Direct Detection of a Triplet Vinyl Azide and Nitrene, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79 (19), 9325–9334.
- [106] Rajam, S., Murthy, R. S., Jadhav, A. V., Li, Q., Keller, C., Carra, C., Pace, T. C. S., Bohne, C., Ault, B. S., e Gudmundsdottir, A. D., Photolysis of (3-Methyl-2H-azirin-2-yl)-phenylmethanone: Direct Detection of a Triplet Vinylnitrene Intermediate, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76 (24), 9934-9945.
- [107] Sarkar, S. K., Sawai, A., Kanahara, K., Wentrup, C., Abe, M., Gudmundsdottir, A. D., Direct Detection of a Triplet Vinylnitrene, 1,4-Naphthoquinone-2-yl nitrene, in Solution and Cryogenic Matrices, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (12), 4207–4214.
- [108] Duarte, D. J. R., Miranda, M. S., Esteves da Silva, J. C. G., Computational Study on the Vinyl Azide Decomposition, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118 (27), 5038–5045.

[109] Reiser, A., Terry, G. C., Willets, F. W., Observation of the Nitrene in the Flash-photolysis of 1-Azidoanthracene, *Nature*, **1966**, *211*, 410.

[110] Falvey, D. E., Gudmundsdottir, A. D., *Nitrenes and Nitrenium Ions*; (Ed. By Daniel E. Falvey Anna D. Gudmundsdottir), **2013**.

Material Supplementar

Material Suplementar

Índice de Figuras

Figura S1. Espectro de ^1H RMN do precursor 5-amino-naftol (10) para síntese de 5NA-OH.	92
Figura S2. Espectro de ^1H RMN do precursor 8-amino-naftol (11) para síntese de 8NA-OH.	93
Figura S3. Espectro de ^1H RMN completo obtido para o composto 5NA-OH 34	94
Figura S4. Espectro de ^{13}C RMN completo obtido para o composto 5NA-OH 34	94
Figura S5. Espectro de ^1H RMN completo obtido para o composto 8NA-OH 35	95
Figura S6. Espectro de ^{13}C RMN completo obtido para o composto 8NA-OH 35	95
Figura S7. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do 5-azido-1-naftol 34-aa	104
Figura S8. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do nitreno 341-a correspondente a 5-azido-1-naftol 34	105
Figura S9. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações da benzazirina 42-a correspondente a 5-azido-1-naftol 34-aa	106
Figura S10. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do nitreno 35-as correspondente a 8-azido-2-naftol 35	106
Figura S11. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do nitreno 344-s correspondente a 8-azido-2-naftol 45-as	107
Figura S12. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações da benzazirina 45-s correspondente a 8-azido-2-naftol 45-as	108

Índice de Tabelas

Tabela S1. Dados experimentais de IV (matriz de Cripção a 15K) de 5-azido-1-naftol 34 e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G(2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero 34-aa	96
Tabela S2. Dados experimentais de IV (matriz de Cripção a 15K) do nitreno correspondente ao nitreno 341-a e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G (2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero 34-a	97
Tabela S3. Dados experimentais de IV (matriz de Krypton a 15K) da azirina correspondente a azirina 42-a e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G(2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero 5-a	98
Tabela S4. Dados experimentais de IV (matriz de Cripção a 15K) de 8-azido-2-naftol 35 e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G (2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero 35-as	100
Tabela S5. Dados experimentais de IV (matriz de Krypton a 15K) do nitreno correspondente ao nitreno 344-s frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G(2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero 344-s	101
Tabela S6. Dados experimentais de IV (matriz de Krypton a 15K) da azirina correspondente à azirina 45-s e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G(2d,p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero 45-s	102

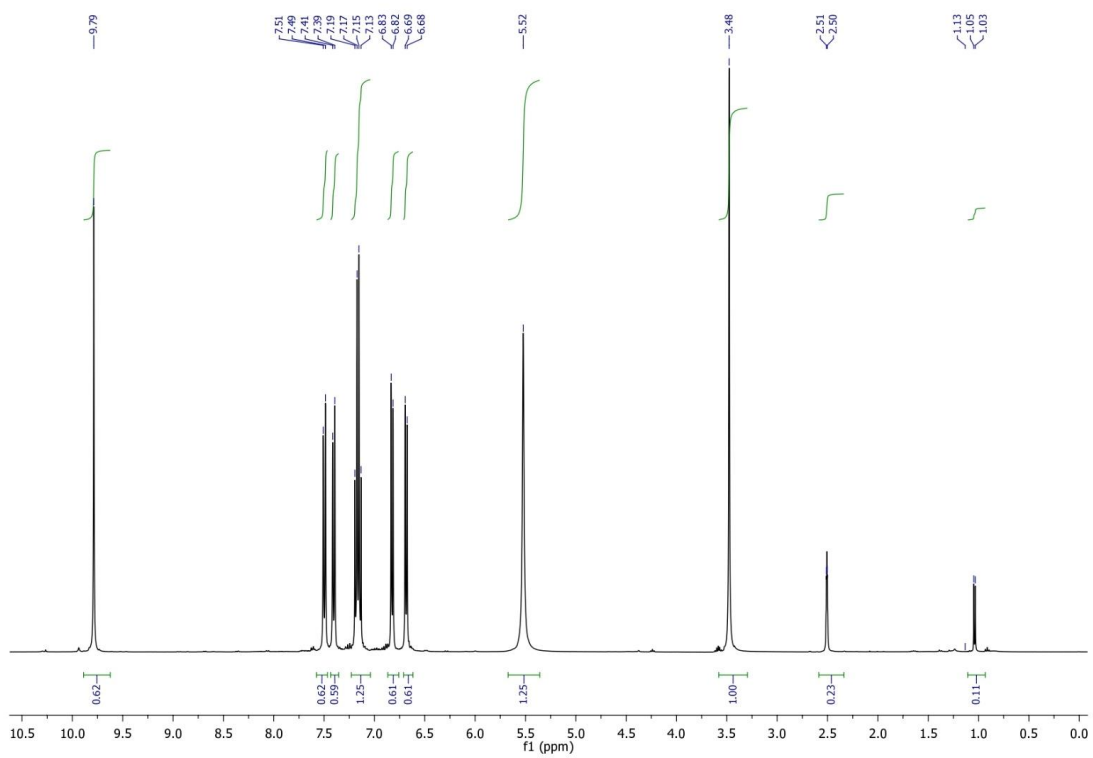


Figura S1. Espectro de ^1H RMN do precursor 5-amino-naftol (**10**) para síntese de 5NA-OH.

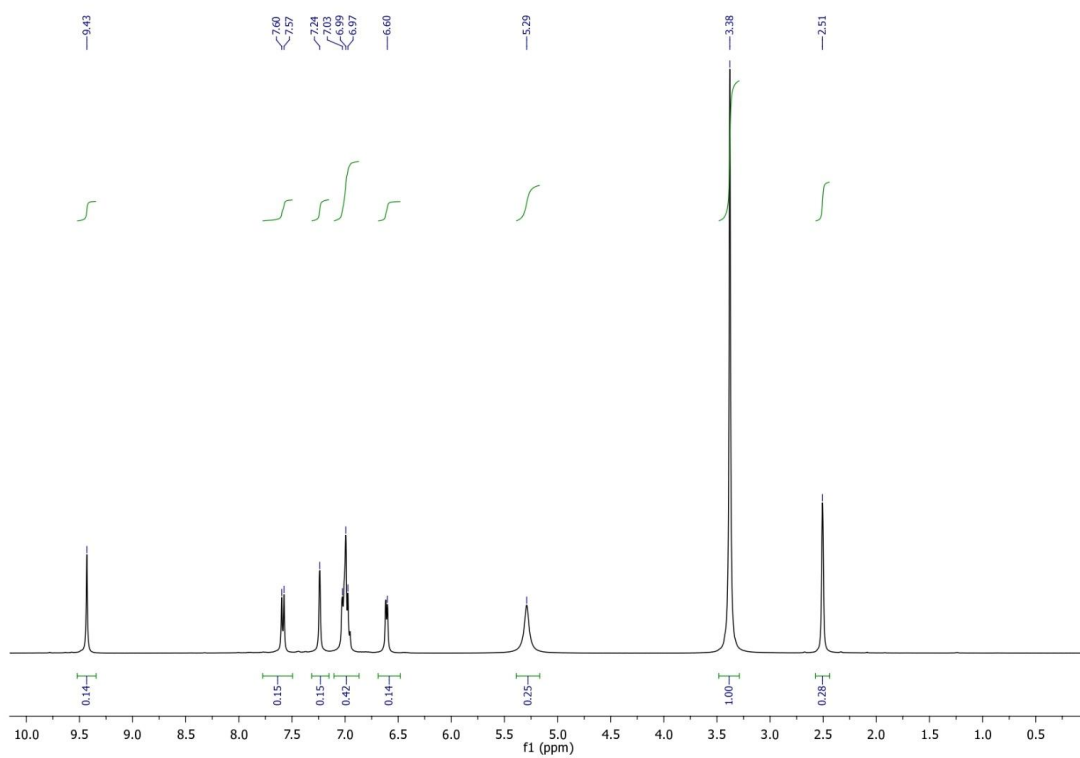


Figura S2. Espectro de ^1H RMN do precursor 8-amino-naftol (**11**) para síntese de 8NA-OH.

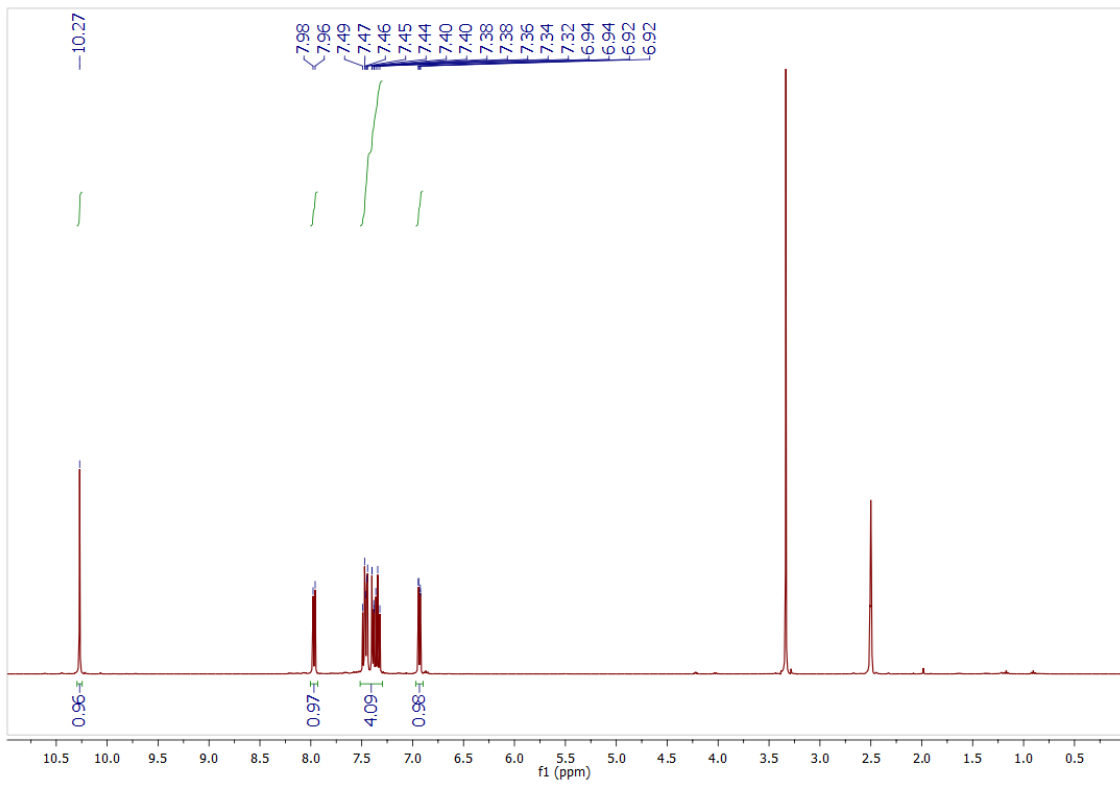


Figura S3. Espectro de ^1H RMN completo obtido para o composto 5NA-OH **34**.

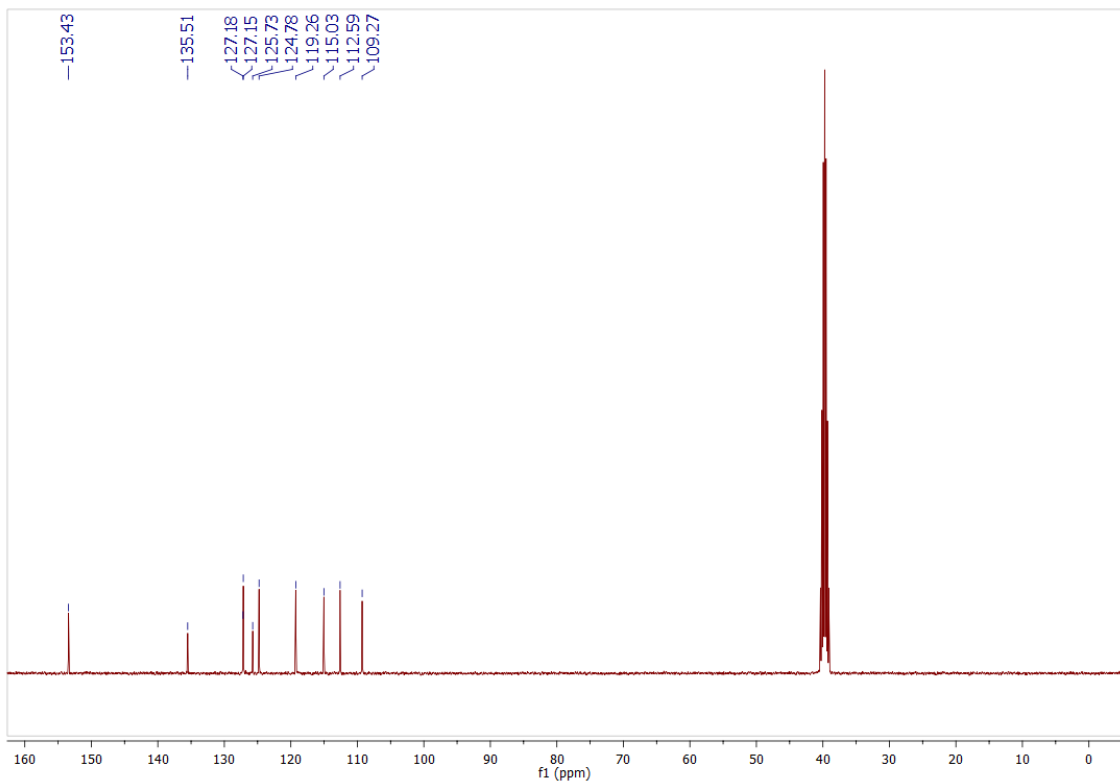


Figura S4. Espectro de ^{13}C RMN completo obtido para o composto 5NA-OH **34**.

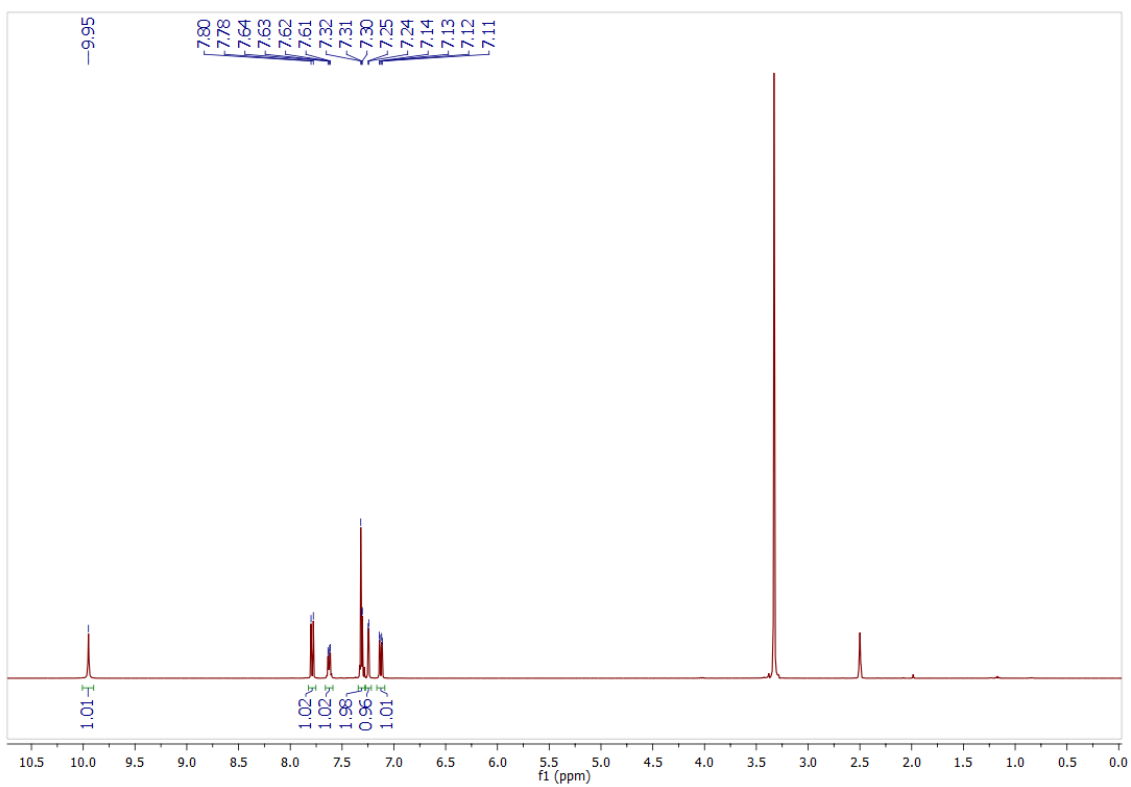


Figura S5. Espetro de ^1H RMN completo obtido para o composto 8NA-OH **35**.

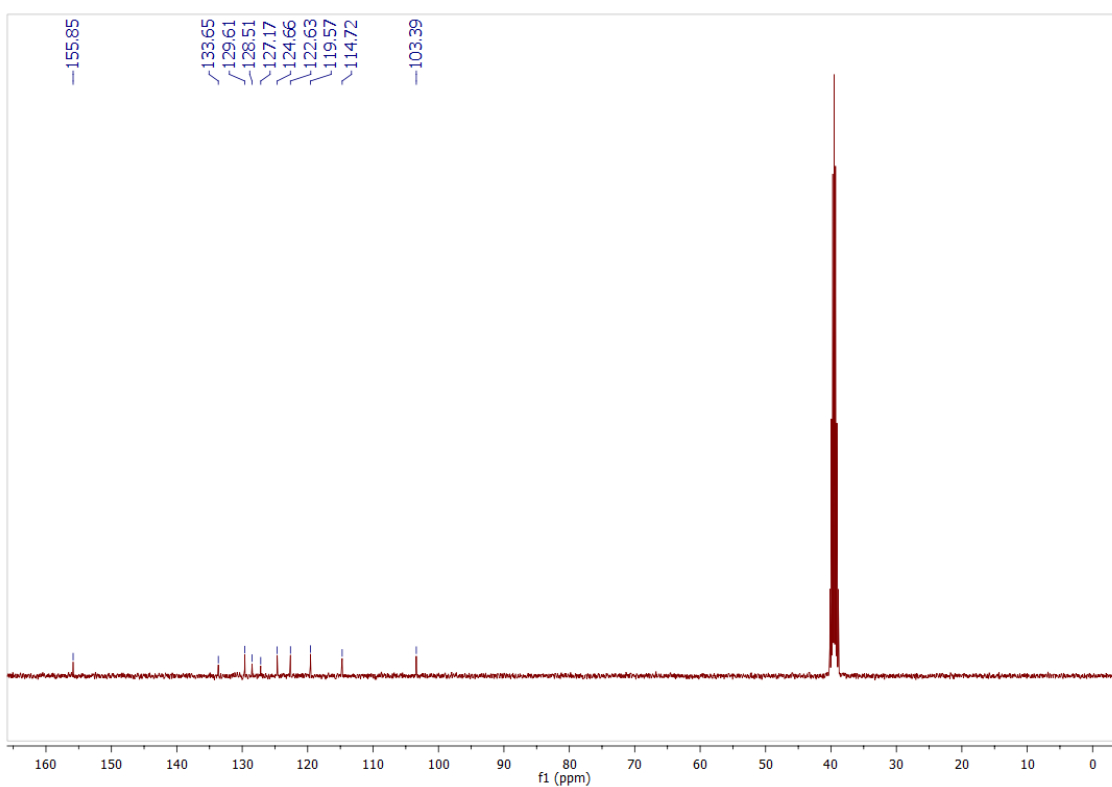


Figura S6. Espetro de ^{13}C RMN completo obtido para o composto 8NA-OH **35**.

Tabela S1. Dados experimentais de IV (matriz de Cúprion a 15K) de 5-azido-1-naftol **34** e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G(2d,p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero **34-aa**.

Modos vibracionais	Experimental ^b		34-aa calculado		
	Descrição ^a	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	A^{th}
	2 ν (OH)	7085	s	7116	77.4
	ν (OH)	3628/3626/3623	m	3637	81.6
	ν 1 (CH) anel 1	n. obs.	n. obs.	3143	3.3
	ν 1 (CH) anel 2	n. obs.	n. obs.	3141	2.4
	ν 2 (CH) anel 1	3089	vw	3115	5.8
	ν 2 (CH) anel2	3079	vw	3110	10.1
	ν 3 (CH) anel 1	3055	vw	3100	6.7
	ν 3 (CH) anel 2	3032	vw	3083	18.2
	ν_{as} (N ₃)	2120/2114/2107	vs	2170	1007.9
	ν 1 (CC) anel 2	1621	vw	1628	11.6
	ν 1 (CC) anel 1	1605/1595/1590	m	1596	47.8
	ν (C ₃ - C ₄)	1587	vw	1578	3.2
	ν 2 (CC) anel 1	1522/1519/1516	m	1517	77.8
	ν 2 (CC) anel 2	1467	vw	1466	1.0
	ν 3 (CC) anel 1	1442	vw	1444	6.0
	ν 3 (CC) anel 2	1423/1420/1419	s	1412	192.0
	δ (sc) (C3-C4)	1353/1349	vw	1364	11.9
	ν 4 (sc) (CC) anel 1	1344/1340	w	1346	34.8
	ν (CN) + ν_s (N ₃)	1300/1292/1280	s	1320	176.2
	δ 1 (r) (CH) anel 2	1273	m	1270	116.9
	δ 2 (sc) (CH) anel 2 + δ (OH)	1247/1242/1237	vw	1229	12.3
	δ 1 (r) (CH) anel 1	1223/1217/1216	vw	1215	14.6
	δ 3 (sc) (CH) anel 2 + δ 2 (r)(CH) anel 1	1205/1200	w	1197	32.6
	δ 3/4 (sc) (CH) anel 1/2	1169/1163	vw	1168	6.1
	δ 5 (sc) (CH) anel 2+ δ 4 (cs) (CH) anel 1	1155/1153/1145	w	1152	31.8
	δ 6 (r) (CH) anel 2 + δ 5 (sc) (CH) anel 1	1121/1119/1117	w	1116	31.7
	δ 7 (r) (CH) anel 2 + δ 6 (sc) (CH) anel 1	1080/1078/1077	w	1076	15.3
	δ 8 (sc) (CH) anel 2	1069/1063	w	1060	21.1
	γ 1(tw) (CH) anel 1	1043/1042	vw	957	0.8
	γ 1 (tw) (CH) anel 2	992	vw	952	0.2
	δ 1 naftaleno	902/898	m	896	59.4
	γ 2 (tw) (CH) anel 1	n. obs.	n. obs.	878	0.3
	γ 2(tw) (CH) anel 2	n. obs.	n. obs.	856	0.3
	δ 2 naftaleno	n. obs.	n. obs.	854	0.1
	τ (C ₃ - C ₄)	n. obs.	n. obs.	810	0.1
	δ 1 (sc) naftaleno	783	w	780	30.1
	γ 1 (w) (CH) naftaleno	778/777/771	m	770	118.4
	δ 1(N ₃) + br1 (naftaleno)	750/747	w	742	28.9
	γ 2 (w) (CH) naftaleno	725	vw	719	0.9
	τ 1 naftaleno	637	vw	719	0.9
	δ 2 (N ₃) + br2 (naftaleno)	613	vw	605	5.5
	τ 2 naftaleno	585	vw	586	2.8
	γ (tw) (N ₂₀)	539	vw	538	5.2
	δ anel 1	533	vw	534	3.3
	δ anel 2	515	vw	515	2.6
	τ 3 naftaleno	n.obs.	vw	502	0.1

$\delta 2$ (sc) naftaleno	497	vw	499	0.6
$\gamma 1$ (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	461	0.1
$\delta 3$ naftaleno	n. i.	n. i.	437	0.0
δ (COH)	n. i.	n. i.	315	2.8
$\gamma 1$ (tw) (OH)	n. i.	n. i.	305	52.8
$\gamma 2$ (tw) (OH) + borboleta naftaleno	n. i.	n. i.	267	45.1
$\delta 3$ (sc) naftaleno + δ (sc) (N ₃)	n. i.	n. i.	249	7.5
$\gamma 2$ (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	218	0.1
Borboleta naftaleno	n. i.	n. i.	170	4.5
δ (r) (N ₃)	n. i.	n. i.	121	0.1
$\gamma 3$ (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	108	1.1
γ (tw) (N ₂₁)	n. i.	n. i.	51	0.0

^a Abreviaturas: ν : alongação; δ : deformação no plano; γ : deformação fora do plano; τ : torção. n. obs.: não observado; n.i.: não investigado. ^b Intensidades experimentais são apresentadas pelos termos: s=strong (forte); m=médium (médio); w=weak (fraca); vw: very weak (muito fraca); br: broad (larga). ^cB3LYP/6-311+G(2d, p) calculou as frequências harmônicas escaladas pelo fator 0.979. Apenas as bandas de IV calculadas com intensidade ≥ 2.5 km mol⁻¹ são mostradas. ^c As frequências anarmônicas e as intensidades absolutas dos modos $2\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{OH})$ foram calculados ao nível B3LYP/SNSD.

Tabela S2. Dados experimentais de IV (matriz de Cripção a 15K) do nitreno correspondente ao nitreno **341-a** e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm⁻¹) a B3LYP/6-311+G (2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol⁻¹) do confórmero **341-a**.

Modos vibracionais	Experimental ^a		341-a calculado ^b		
	<i>Descrição</i>	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	A^{th}
$2\nu(\text{OH})$		7070	w	7112	81.4
$\nu(\text{OH})$		n. obs	vs	3635	86.5
$\nu 1$ (CH) anel 1		n. obs	w	3143	2.7
$\nu 1$ (CH) anel 2		n. obs	vw	3132	2.6
$\nu 2$ (CH) anel 1		n. obs	w	3128	3.2
$\nu 2$ (CH) anel2		n. obs	w	3112	6.6
$\nu 3$ (CH) anel 1		n. obs	w	3104	6.1
$\nu 3$ (CH) anel2		n. obs	w	3085	15.7
$\nu 1$ (CC) anel 2		1611	s	1607	35.5
$\nu 1$ (CC) anel 1		1567	vw	1561	93.8
$\nu 2$ (CC) anel 2		1511	m	1515	6.2
$\nu 2$ (CC) anel 1		1487	w	1489	11.0
$\delta 1$ (sc) (CH) anel 2		1455	w	1451	23.0
$\delta 1$ (sc) (CH) anel 1		1411	m	1426	7.6
ν (CN) + ν (CC) anel 1/2		1382	s	1374	14.9
$\nu 3$ (CC) anel 1		1356	vw	1352	1.7
$\nu 3$ (CC) anel 2		1313	vw	1309	23.8
$\nu 4$ (CC) anel 1		1272	vs	1268	95.9
$\nu 4$ (CC) anel 2 + δ (OH)		1271	vw	1261	55.8
$\delta 1$ (w) (CH) anel 2		1220	vw	1211	13.3
$\delta 2$ (sc) (CH) anel 1 + $\delta 2$ (sc) (CH) anel 2		1200	m	1194	65.8
$\delta 1$ (r) (CH) anel 1+ $\delta 3$ (sc) (CH) anel 2		1168	vw	1160	11.5
$\delta 3$ (sc) (CH) anel 1		1134	vw	1135	15.1
$\delta 4$ (sc) (CH) anel 2+ $\delta 2$ (r) (CH) anel 1		1117	w	1113	24.9

$\delta 4$ (sc) (CH) anel 1/2	1071	vw	1071	7.8
$\delta 5$ (sc) (CH) anel 1	1062	m	1059	19.1
$\gamma 1$ (w) (CH) anel 2	970	w	952	0.6
$\gamma 1$ (w) (CH) anel 1	n.obs.	n.obs.	951	0.0
$\delta 1$ naftaleno	938	w	935	48.1
$\gamma 2$ (w) (CH) anel 2	n.obs.	n.obs.	867	0.1
$\gamma 2$ (w) (CH) anel 1	n.obs.	n.obs.	864	0.0
$\delta 2$ naftaleno	868	vw	862	5.5
τ (C ₃ – C ₄)	n.obs.	n.obs.	807	0.2
$\delta 2$ naftaleno	772	vs	773	6.8
γ (w) (CH) naftaleno	763	Vw	759	109.8
γ (tw) (CH) naftaleno	707	vw	706	3.5
τ naftaleno	668	m	659	0.4
$\delta 1$ (CN) + br1 naftaleno	638	vw	644	1.4
$\tau 1$ naftaleno	613/611	vw	558	3.1
$\delta 1$ anel 2	585	vw	535	6.0
$\delta 1$ anel 1	n.i.	n.i.	508	1.5
$\delta 2$ (CN) + br2 naftaleno	n.i.	n.i.	502	2.3
$\tau 2$ naftaleno	n.i.	n.i.	493	1.2
γ (tw) naftaleno	n.i.	n.i.	456	0.0
$\delta 2$ anel 1	n.i.	n.i.	449	1.1
δ (sc) (CN)	n.i.	n.i.	344	5.6
γ (w) (OH)	n.i.	n.i.	308	77.3
γ (w) (OH) + γ (w) anel 2	n.i.	n.i.	261	21.3
δ naftaleno + δ (CN)	n.i.	n.i.	255	8.3
γ (tw) naftaleno	n.i.	n.i.	195	0.1
Borboleta naftaleno	n.i.	n.i.	163	3.9
γ (w) (N ₁₉)	n.i.	n.i.	92	4.5

^a Abreviaturas: ν : alongação; δ : deformação no plano; γ : deformação fora do plano; τ : torção. n. obs.: não observado; n.i.: não investigado. ^b Intensidades experimentais são apresentadas pelos termos: s=strong (forte); m=médium (médio); w=weak (fraca); vw: very weak (muito fraca); br: broad (larga). ^c B3LYP/6-311+G(2d, p) calculou as frequências harmônicas escaladas pelo fator 0.979. Apenas as bandas de IV calculadas com intensidade ≥ 2.5 km mol⁻¹ são mostradas. ^c B3LYP/SNSD calculou as frequências anarmônicas e as intensidades IV absolutas são dadas para os modos 2ν (OH) e ν (OH).

Tabela S3. Dados experimentais de IV (matriz de Krypton a 15K) da azirina correspondente a azirina **42-a** e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm⁻¹) a B3LYP/6-311+G(2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol⁻¹) do conformero **5-a**.

Modos vibracionais	Experimental ^a		5-a calculado ^b		
	Descrição	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$	A^{th}
2ν (OH)		7213	w	7079	4.5
ν (OH)		n.obs	vs	3637	82.1
$\nu 1$ (CH) anel 2		n. obs.	n. obs.	3131	7.1
$\nu 1$ (CH) anel 1		n. obs.	n. obs.	3130	5.7
$\nu 2$ (CH) anel 2		n. obs.	n. obs.	3114	4.8
$\nu 2$ (CH) anel 1		n. obs.	n. obs.	3096	24.0
$\nu 3$ (CH) anel 1		n. obs.	n. obs.	3085	5.2

v3 (CH) anel 2	n.obs	w	3084	15.9
ν (C=N)	1730	w	1756	35.5
v1 (CC) anel 2	1606	s	1605	10.4
v2 (CC) anel 2	1593	w	1589	43.9
v1 (CC) anel 1	1549	w	1549	5.8
v3 (CC) anel 2	1473	m	1470	41.8
v2 (CC) anel 1	1451	m	1444	38.0
v3 (CC) anel 1	1400	vw	1405	3.1
v4 (CC) anel 2 + δ (OH)	1319	vw	1316	9.0
v4 (CC) anel 1	1301	vw	1302	8.9
δ1 (sc) (CH) anel 2	1274	vs	1271	161.3
δ1 (sc) (CH) anel 1	1259	vw	1251	3.4
δ2 (sc) (CH) anel 1 + δ2 (sc) (CH) anel 2	1204	w	1201	26.5
δ3(sc) (CH) anel 2 + δ (r) (CH) anel 2	1187	vw	1176	21.2
δ (r) (CH) anel 1 + δ3 (sc) (CH) anel 1	1178	vw	1171	14.7
δ (r) (CH) anel 2 + δ (sc) (CH)	1158	vw	1158	25.2
δ4 (sc) (CH) anel 1	1121/1114	vw	1111	11.5
δ4 (sc) (CH) anel 2	n. obs.	n. obs.	1066	2.5
δ1 naftaleno	1003/1000	m	997	51.9
γ1 (w) (CH) anel 1	977	w	976	9.5
γ2 (w) (CH) anel 1	962	vw	966	6.4
γ1 (w) (CH) anel 2	n. obs.	n. obs.	944	0.6
γ (w) (C ₅ -H ₈)	914/908	vw	907	11.4
γ2 (w) (CH) anel 2	n. obs.	n. obs.	860	1.7
γ1 (w) (CH) naftaleno	858	vw	856	5.4
γ (tw) (CH) naftaleno	805	w	808	11.9
τ1 naftaleno	783	vs	784	46.8
γ2 (w) (CH) naftaleno	765	m	763	36.1
τ2 naftaleno	738	vw	738	19.7
δ1 (CN) + br1 naftaleno	n. obs.	n. obs.	661	4.5
τ3 naftaleno	n. obs.	n. obs.	637	2.6
τ4 naftaleno	608/606	w	607	5.4
τ5 naftaleno	562	vw	567	3.4
τ (C ₃ - C ₄)	544	n. i.	545	2.4
δ1 anel 1	n. i.	n. i.	508	5.4
δ1 anel 2	n. i.	n. i.	485	0.2
γ1 (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	452	0.6
γ2 (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	413	2.5
γ3 (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	379	5.4
γ(w) (OH) + γ(w) anel 1	n. i.	n. i.	310	24.6
γ(w)1 (OH)	n. i.	n. i.	294	81.4
γ(w)2 (OH) + γ(w) anel 2	n. i.	n. i.	253	8.4
γ4 (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	221	3.2
Borboleta naftaleno	n. i.	n. i.	140	3.1
γ(w) (N _i) + γ5 (w) naftaleno	n. i.	n. i.	109	3.8

^a Abreviaturas: ν : alongação; δ: deformação no plano; γ: deformação fora do plano; τ: torção. n. obs.: não observado; n.i.: não investigado. ^b Intensidades experimentais são apresentadas pelos termos: s=strong (forte); m=médium (médio); w=weak (fraca); vw: very weak (muito fraca); br: broad (larga). ^c B3LYP/6-311+G(2d, p) calculou as frequências harmônicas escaladas pelo fator 0.979. Apenas as bandas de IV calculadas com intensidade $\geq 2.5 \text{ km mol}^{-1}$ são mostradas. ^c As frequências anarmônicas e as intensidades absolutas dos modos 2ν(OH) e ν(OH) foram calculados ao nível B3LYP/SNSD.

Tabela S4. Dados experimentais de IV (matriz de Crípton a 15K) de 8-azido-2-naftol **35** e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G (2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero **35-as**.

Modos vibracionais	Experimental ^a		35-as calculado ^b	
	Descrição ^a	$\tilde{\nu}$	I	$\tilde{\nu}$ A^{th}
	2 ν (OH)	7212	vs	7103 5.2
	ν (OH)	3627/3624/3618/3616	s	3630 81.6
	ν 1 (CH) anel 2	3080	m	3126 3.3
	ν 1 (CH) anel 1	3071	m	3121 2.4
	ν 2 (CH) anel 2	3061	m	3108 5.8
	ν 2 (CH) anel 1	3050	m	3105 10.1
	ν 3 (CH) anel 2	3034	m	3101 6.7
	ν 3 (CH) anel 1	2990	vw	3097 18.2
	ν_{as} (N ₃)	2121/2116/2113/2109	vs	2169 1007.9
	ν 1 (CC) anel 1	1636/1634/1621	s	1629 11.6
	ν 1 (CC) anel 2	1305/1601	m	1600 47.8
	ν (C ₃ - C ₄)	1591	w	1579 3.2
	ν 2 (CC) anel 2	1528	m	1525 77.8
	ν 2 (CC) anel 1	1470/1467	s	1464 1.0
	ν 3 (CC) anel 2	1456	s	1458 6.0
	ν 3 (CC) anel 1	1393/1391	m	1389 192.0
	δ (sc) (C3-C4)	1388	m	1367 11.9
	ν (CN) + ν (N ₁₆ -N ₁₇)	1350/1347	m	1344 34.8
	δ 1 (CH) anel 2	1301/1297/1294/1289/1286/1285/1283	s	1317 176.2
	δ 2 (CH) anel 2 + δ 1 (OH)	1271	vw	1276 116.9
	δ 3 (CH) anel 2	1251	vw	1251 12.3
	δ 4 (CH) anel 2 + δ 1 (CH) anel 1	1221/1219	m	1218 14.6
	δ 2 (sc) (CH) anel 1 + δ 5 (cs) (CH) anel 2	1184/1183/1179/1175	m	1180 32.6
	δ 6 (cs) (CH) anel 2 + δ 2 (OH)	1163	vs	1164 6.1
	δ 2 (cs) (CH) anel 1	1154/1151/1148	m	1152 31.8
	δ 3 (cs) (CH) anel 1 + δ 7 (sc) (CH) anel 2	1138/1135	vw	1138 31.7
	δ (r) (CH) anel 1 + δ 8 (cs) (CH) anel 2	1083	vw	1076 15.3
	δ (r) (CH) anel 1 + δ (r) (CH) anel 2	1017	vw	1010 21.1
	γ 1 (w) (CH) anel 1	985	vw	953 0.8
	γ 1 (w) (CH) anel 2	958	vw	941 0.2
	δ 1 naftaleno	922/921	w	917 59.4
	γ 2 (w) (CH) anel 1	964	vw	873 0.3
	δ 2 naftaleno	955	w	856 0.3
	γ (w) (C ₉ -H ₇)	853/850	w	847 0.1
	γ (w) (CH) naftaleno	831/827/826	vs	824 0.1
	γ 1 (tw) (CH) naftaleno	778	m	772 30.1
	δ 1 (N ₃) + br1 naftaleno	774	vw	766 118.4
	γ (tw) 2 (CH) naftaleno	745/742/737	m	731 28.9
	δ 1 (N ₃) + br2 naftaleno	722/720	m	715 0.9
	δ 2 (N ₃) + br3 naftaleno	668	vs	669 0.1
	τ 1 naftaleno	658/651	w	653 5.5
	τ 2 naftaleno	557/554	vw	553 2.8

γ (w) (N ₁₇)	534	vw	537	5.2
δ anel 1	525	vw	522	3.3
τ 3 naftaleno	523	vw	521	2.6
δ anel 2	501/450	vw	499	0.1
δ naftaleno	488	vw	485	0.6
γ (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	419	0.1
δ 1 naftaleno	n. i.	n. i.	418	0.0
δ (COH)	n. i.	n. i.	355	2.8
γ 1 (w) (OH)	n. i.	n. i.	344	52.8
γ 2 (w) (OH) + borboleta naftaleno	n. i.	n. i.	317	45.1
δ 2 naftaleno + δ (N ₃)	n. i.	n. i.	225	7.5
γ 1 (w) naftaleno	n. i.	n. i.	220	0.1
γ 2(w) naftaleno	n. i.	n. i.	167	4.5
δ (r) (N ₃)	n. i.	n. i.	115	0.1
Borboleta naftaleno	n. i.	n. i.	105	1.1
γ (tw) (N ₁₈)	n. i.	n. i.	57	0.0

^a Abreviaturas: ν : alongação; δ : deformação no plano; γ : deformação fora do plano; τ : torção. n. obs.: não observado; n.i.: não investigado. ^b Intensidades experimentais são apresentadas pelos termos: s=strong (forte); m=médium (médio); w=weak (fraca); vw: very weak (muito fraca); br: broad (larga). ^c B3LYP/6-311+G(2d, p) calculou as frequências harmônicas escaladas pelo fator 0.979. Apenas as bandas de IV calculadas com intensidade $\geq 2.5 \text{ km mol}^{-1}$ são mostradas. ^c As frequências anarmônicas e as intensidades absolutas dos modos $2\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{OH})$ foram calculados ao nível B3LYP/SNSD.

Tabela S5. Dados experimentais de IV (matriz de Krypton a 15K) do nitreno correspondente ao nitreno ^{344-s} frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm^{-1}) a B3LYP/6-311+G(2d, p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol^{-1}) do conformero ^{344-s}.

Modos vibracionais	Experimental ^a	^{37-s} calculado ^b		
		I	$\tilde{\nu}$	A^{th}
$2\nu(\text{OH})$	7083	s	7097	71.6
$\nu(\text{OH})$	n. obs	v	3627	80.8
ν 1 (CH) anel 1	n. obs	v	3129	4.4
ν 1 (CH) anel 2	n. obs	n	3127	5.5
ν 2 (CH) anel 1	n. obs	v	3113	13,4
ν 2 (CH) anel 2	n. obs	m	3102	4,4
ν 3 (CH) anel 1	n. obs	m	3099	0,1
ν 3 (CH) anel2	n. obs	n	3098	7,1
ν 1 (CC) anel 2	1625/1621/1617	w	1611	179,0
ν 1 (CC) anel 2	1549	s	1564	13,8
δ 2 (CC) anel 1	1492/1486	m	1518	7,0
δ 1 (CC) anel 2	1478	m	1502	43,7
ν 4 (CH) anel 1	1441/1439	s	1440	34,9
ν 4 (CH) anel 2	1419	s	1426	13,4
ν_{as} (C-N)	1374	v	1377	19,9
ν 1 (CC) anel 2	1323	v	1346	10,4
ν 3 (CC) anel 1	1317/1315/1311/1306	v	1314	49,2
ν 4 (CC) anel 1	1291/1288/1287	m	1297	19,4
ν 2 (CC) anel 2	1242	m	1234	78,8
δ 3 (CC) anel 2 + δ (OH)	1237	m	1223	4,5
δ (sc) (CH) anel 2	1187/1184	s	1201	27,7

δ (sc) (CH) anel 1+ δ (sc) (CH)	1169/1166/1163/1161/1158/11	s	1160	192,5
δ 1 (sc) (CH) anel 1	1147	v	1138	18,0
δ 1 (r) (CH) anel 2+ δ 2 (r) (CH) anel 1	1136	v	1126	1,5
δ 3 (sc) (CH) anel 1 + δ 2 (sc)(CH) anel 2	1084/1082/1080	m	1076	1,2
δ 3 (sc) (CH) anel 1	1023	v	1039	11,7
γ 1 (w) (CH) anel 2	958/957/956	m	950	0,1
γ 1(w) (CH) anel 1	954	v	942	0,0
δ 1 naftaleno	951/950/948	m	914	11,3
δ 2 naftaleno	870	m	869	0,7
γ 2 (w) (CH) anel 2	847	m	864	21,5
γ 2 (w) (CH) anel 1	846	m	857	0,0
γ 1 (w) naftaleno	821/820/819	m	820	45,5
γ 2 (w) naftaleno	783/781	w	770	5,4
δ 3naftaleno	734	w	722	2,9
γ 3 (w) (CH) anel 1	711	w	709	23,0
δ 4 naftaleno	660	w	709	8,9
τ naftaleno	583/581	m	659	3,9
δ 1 (CN) + br1 (naftaleno)	n. i.	n	542	3,9
τ (C ₃ – C ₄)	n. i.	n	528	7,4
γ 4 (w) (CH) anel 1	n. i.	n	513	5,1
δ 2(CN) + br2 (naftaleno)	n. i.	n	509	0,9
δ 5 naftaleno	n. i.	n	486	17,9
γ 1 (tw) naftaleno	n. i.	n	419	6,4
δ anel 1	n. i.	n	413	2,7
δ (r) (CN)	n. i.	n	380	3,4
γ 1 (w) (OH)	n. i.	n	360	104,5
γ 2 (w) (OH) + γ 3 (w) anel 2	n. i.	n	309	0,7
δ naftaleno + δ (CN)	n. i.	n	234	7,8
γ 2 (tw) naftaleno	n. i.	n	196	0,3
Borboleta naftaleno	n. i.	n	158	0,1
γ (w) (N ₁₆)	n. i.	n	94	3,9

^a Abreviaturas: ν : alongação; δ : deformação no plano; γ : deformação fora do plano; τ : torção. n. obs.: não observado; n.i.: não investigado. ^b Intensidades experimentais são apresentadas pelos termos: s=strong (forte); m=médium (médio); w=weak (fraca); vw: very weak (muito fraca); br: broad (larga). ^c B3LYP/6-311+G(2d, p) calculou as frequências harmônicas escaladas pelo fator 0.979. Apenas as bandas de IV calculadas com intensidade ≥ 2.5 km mol⁻¹ são mostradas. ^c As frequências anarmônicas e as intensidades absolutas dos modos $2\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{OH})$ foram calculados ao nível B3LYP/SNSD.

Tabela S6. Dados experimentais de IV (matriz de Krypton a 15K) da azirina correspondente à azirina **45-s** e frequências vibracionais calculadas ($\tilde{\nu}$, cm⁻¹) a B3LYP/6-311+G(2d,p) e intensidades de IV absolutas (A^{th} , km mol⁻¹) do confórmero **45-s**.

Modos vibracionais	Experimental ^a		35-aa calculado ^b	
	ν	I	$\tilde{\nu}$	A^{th}
$2\nu(\text{OH})$	7083	s	7109	75.2
$\nu(\text{OH})$	3627/3623	vs	3634	82.1
ν 1 (CH) anel 2	3076	vw	3126	7.1
ν 1 (CH) anel 1	3051	vw	3102	5.7
ν 2 (CH) anel 1	n. obs.	n. obs.	3100	4.8
ν 2 (CH) anel 2	3042	vw	3097	24.0
ν 3 (CH) anel 1	3027	vw	3091	5.2

ν_4 (CH) anel 1	n. obs.	n. obs.	3081	15.9
ν_{as} (C-N)	1730	w	1751	35.5
ν_1 (CC) anel 2	1625/1621/1616	s	1610	10.4
ν_2 (CC) anel 2	1597/1594/1591/1587	m	1592	43.9
ν_1 (CC) anel 1	1549	m	1551	5.8
ν_2 (CC) anel 1	1492/1487/1481/1479	m	1472	41.8
ν_3 (CC) anel 2	1447/1440	w	1443	38.0
ν_3 (CC) anel 1	1398	vw	1400	3.1
ν_4 (CC) anel 2 + δ (OH)	1317/1315	vw	1324	9.0
δ_1 (CC) anel 1	1306/1305	m	1304	8.9
δ_1 (sc) (CH) anel 2	1280/1288/1287	m	1284	161.3
δ_2 (sc) (CH) anel 2	1242	s	1240	3.4
δ_1 (cs) (CH) anel 1 + δ_3 (cs) (CH) anel 2	1212/1211	s	1207	26.5
δ_2 (cs) (CH) anel 1 + δ_4 (cs) (CH) anel 2	1187/1184	w	1177	21.2
δ (r) (CH) anel 2 + δ_3 (cs) (CH) anel 1	1169/1166/1165	w	1164	14.7
δ (r) (CH) anel 1 + δ_5 (cs) (CH) anel 2	1147	s	1143	25.2
δ_4 (sc) (CH) anel 1	1136	s	1126	11.5
δ_5 (sc) (CH) anel 1	1084/1082/1080	w	1079	2.5
δ_1 naftaleno	995	vw	987	51.9
γ_1 (w) (CH) naftaleno	958/955	vw	961	9.5
γ_2 (w) (CH) naftaleno	n. obs.	n. obs.	944	6.4
γ_1 (tw) (CH) naftaleno	950	w	940	0.6
γ (w) (C ₅ -H ₈)	907	s	903	11.4
γ_3 (w) (CH) naftaleno	869/866/865	s	871	1.7
γ (w) (CH) anel 1	847	s	840	5.4
τ_1 naftaleno	832	s	830	11.9
γ_2 (tw) (CH) naftaleno	780	w	783	46.8
τ_2 naftaleno	751	w	753	36.1
δ_1 (C=N) + br1 naftaleno	735	w	733	19.7
br2 naftaleno	711	vw	704	4.5
τ_3 naftaleno	636	vw	633	2.6
τ_4 naftaleno	617/616	w	611	5.4
δ_1 anel 1	608	m	590	3.4
τ_5 naftaleno	518	vw	520	2.4
δ_1 anel 2	495	vw	493	5.4
γ_1 (tw) naftaleno	446	vw	455	0.2
γ_2 (tw) naftaleno	426	vw	423	0.6
δ naftaleno	417	vw	416	2.5
γ_3 (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	377	5.4
γ (w) (OH) + γ (w) anel 1	n. i.	n. i.	324	24.6
γ (w) (OH)	n. i.	n. i.	319	81.4
γ (w) (OH) + γ (w) anel 2	n. i.	n. i.	264	8.4
γ_4 (tw) naftaleno	n. i.	n. i.	230	3.2
Borboleta naftaleno	n. i.	n. i.	140	3.1
γ (w) (N ₁) + γ_5 (w) naftaleno	n. i.	n. i.	104	3.8

^a Abreviaturas: ν : alongação; δ : deformação no plano; γ : deformação fora do plano; τ : torção. n. obs.: não observado; n.i.: não investigado. ^b Intensidades experimentais são apresentadas pelos termos: s=strong (forte); m=médium (médio); w=weak (fraca); vw: very weak (muito fraca); br: broad (larga). ^c B3LYP/6-311+G(2d, p) calculou as frequências harmônicas escaladas pelo fator 0.979. Apenas as bandas de IV calculadas com intensidade ≥ 2.5 km mol⁻¹ são mostradas. ^c As frequências anarmônicas e as intensidades absolutas dos modos $2\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{OH})$ foram calculados ao nível B3LYP/SNSD.

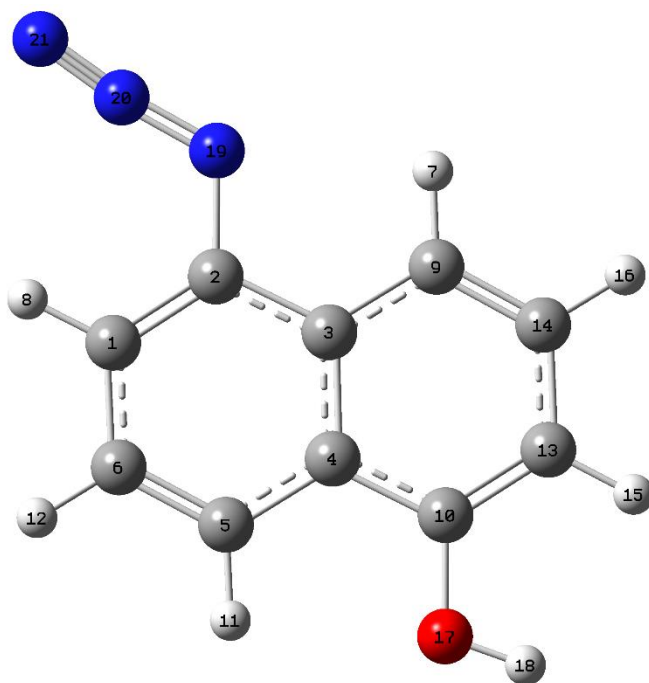


Figura S7. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do 5-azido-1-naftol **34-aa**.

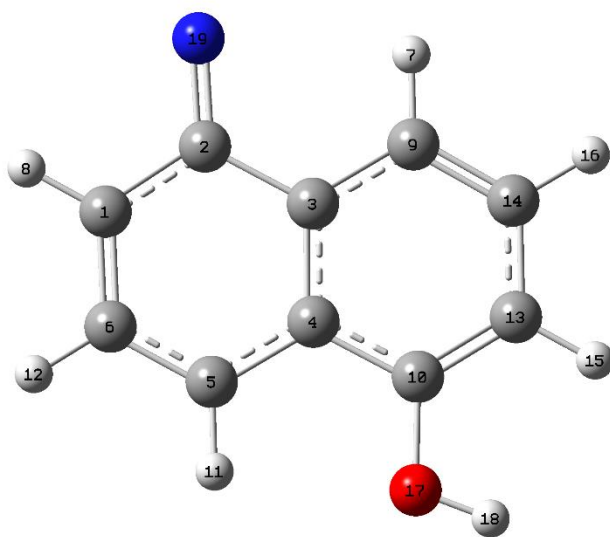


Figura S8. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do nitreno **341-a** correspondente a 5-azido-1-naftol **34**.

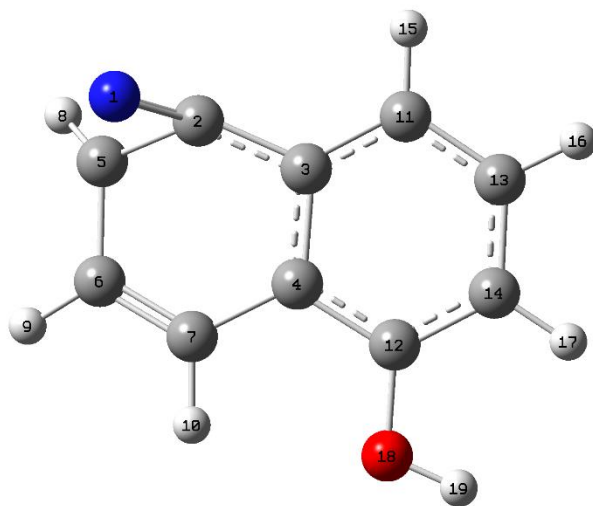


Figura S9. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações da benzazirina **42-a** correspondente a 5-azido-1-naftol **34-aa**.

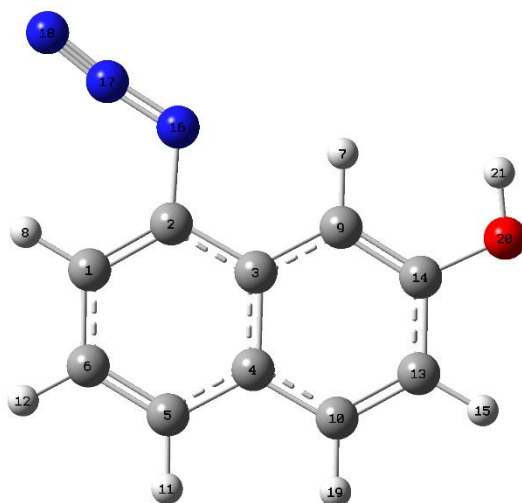


Figura S10. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do nitreno **35-as** correspondente a 8-azido-2-naftol **35**.

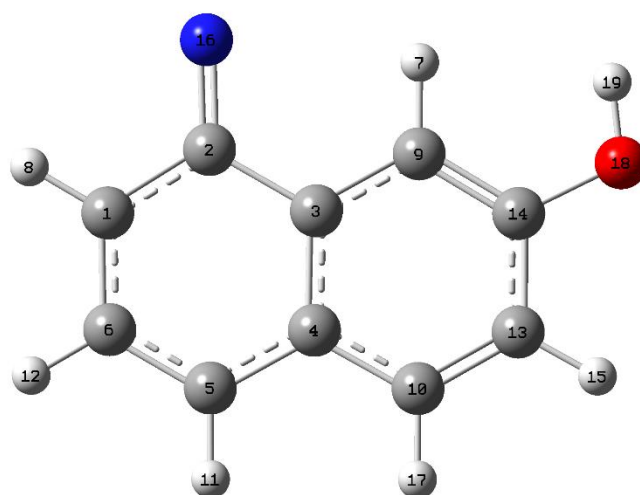


Figura S11. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações do nitreno ^{344-s} correspondente a 8-azido-2-naftol **45-as**.

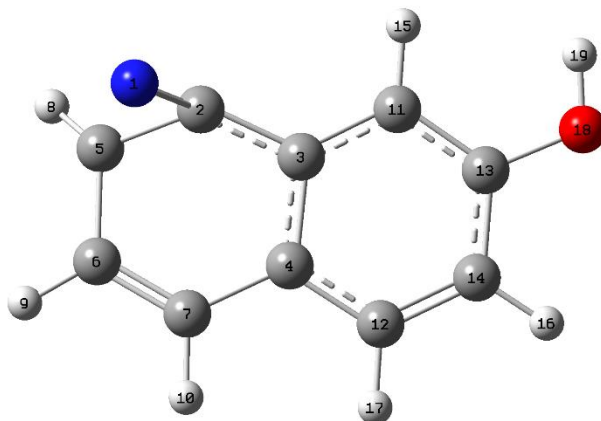


Figura S12. Numeração atômica usada na descrição aproximada das vibrações da benzazirina **45-s** correspondente a 8-azido-2-naftol **45-as**.