



Instituto Federal de Brasília
Campus Gama
Curso de Licenciatura Plena em Química

FERNANDO LUIZ CONCEIÇÃO ALVES

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO FOTOFÍSICA DE
CHALCONAS**

Brasília
2017

FERNANDO LUIZ CONCEIÇÃO ALVES

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO FOTOFÍSICA DE CHALCONAS

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química do *Campus* Gama do Instituto Federal de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. M. Sc. José Giovanni Leite de Brito

Brasília
2017

FERNANDO LUIZ CONCEIÇÃO ALVES

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO FOTOFÍSICA DE CHALCONAS

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química do *Campus* Gama do Instituto Federal de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. M. Sc. José Giovanni Leite de Brito – Orientador
Instituto Federal de Brasília – *Campus* Gama

Prof. Dr. Elvis Sidnei Böes
Instituto Federal de Brasília – *Campus* Gama

Prof^a. Dr^a. Nizamara Simenremis Pereira
Instituto Federal de Brasília – *Campus* Gama

**Dedico a minha família, amigos e professores que de alguma forma
contribuíram para minha construção pessoal.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me guiar e não deixar que eu perca a fé e a esperança.

Aos meus pais, **Luiza** e **Bernardo**, que, apesar de não terem conhecimento das minhas dificuldades na vida acadêmica, se preocupam comigo e me apoiam da maneira como podem.

Agradeço a todos os professores do curso de licenciatura em Química

Ao Professor **José Giovanni**, obrigado por ter me acolhido no momento em que o escolhi para essa orientação, por ter conseguido todos os materiais necessários, além das visitas à UnB para as análises. Agradeço por ter me guiado em todos os momentos e etapas do trabalho, aprendendo e ensinando e nunca ter desanimado, mesmo aparecendo diversos contratempos. Tudo o que planejei fazer em um trabalho de conclusão de curso eu consegui graças ao senhor. Obrigado por todos os conselhos, sejam eles em âmbito profissional, educacional ou pessoal, ter passado esse tempo com o senhor só me inspira e motiva a continuar perseguindo os meus objetivos, obrigado pela amizade e companheirismo.

Ao Professor **André Gondim**, meu agradecimento por ter me orientado em alguns trabalhos durante boa parte do curso, obrigado pelos conselhos e pela experiência, graças ao senhor pude participar de vários eventos científicos que aos poucos me modelaram os meus objetivos.

Ao Professor **Elvis Böes**, o senhor é uma inspiração, tenho uma profunda admiração pelo senhor, a sua trajetória acadêmica, profissional e pessoal me motiva cada dia mais a correr atrás dos meus sonhos, espero alcançar o seu nível de conhecimento e tamanha humildade, agradeço por todas as aulas sempre inspiradoras.

À Professora **Nizamara Simenremis**, obrigado pelos puxões de orelha sempre necessários, pelo seu cuidado em manter um nível de qualidade nos trabalhos ou ações que esteja desenvolvendo é algo marcante, a senhora é um exemplo de determinação.

Ao Professor **Breno Cunha**, o senhor não tem comparação, sempre muito próximo e muito amigo, sua vida e todas as superações por si só dão um livro, obrigado pelos conselhos tanto em âmbito educacional quanto pessoal.

À professora **Rosana Andrade** gostaria de agradecer por ter me mostrado através de conselhos o quanto nós alunos da graduação perdemos nosso tempo por falta de determinação, suas palavras mudaram minhas atitudes.

Ao Professor **Jefferson Saraiva** por me mostrar os vários caminhos possíveis e não se prender apenas a uma linha de pensamento.

À Professora **Daniela trovão**, suas aulas são uma inspiração, a forma como aproxima os alunos e conquista a atenção de todos é fascinante, obrigado por permitir que eu a acompanhasse e aprendesse um pouco mais de ser chamado professor.

À Professora **Adriana Drummond**, a senhora é sempre tão alegre e próxima dos alunos que em alguns casos eu poderia confundi-la com um aluno, suas aulas são únicas.

Ao Professor **Cláudio Nascimento** o senhor sempre foi muito duro comigo, agradeço por isso, pois o senhor apenas deseja que eu não cometa os mesmos erros que o senhor (eu acho) obrigado por me aconselhar e orientar em alguns projetos.

À Professora **Sônia Hamid**, a senhora conseguiu mudar a minha opinião em alguns aspectos através de suas aulas, obrigado por me mostrar uma outra visão.

Ao Professor **Henrique Monschau** suas aulas são sempre alegres e cheias de energia e com debates sempre acalorados, foi um prazer participar de todas elas.

Ao Professor **Marley Garcia**, você é sempre tão próximo, dedicado e atencioso com os alunos, e faz com que conteúdos complexos sejam explicados de maneira tão simples.

À Professora **Natália Sena**, por não permitir que eu desanimasse, independe das dificuldades pelas quais estava passando, a senhora é sensacional.

Ao Professor **Rodrigo Alves**, sempre me surpreendo com suas explicações, obrigado por sempre me receber e tirar dúvidas independente do que seja.

Ao Professor **Rodrigo Fleury**, suas aulas são sempre proveitosas e enriquecedoras.

Aos técnicos de laboratório do IFB **Ronaldo, Flávio e Elaine** por sempre estarem disponíveis, e me auxiliaram sempre que necessário. Agradeço também à **Aline**, que embora esteja afastada, sempre me ajudou quando precisei.

Gostaria de deixar registrado o meu agradecimento à **Patrícia Silva**, técnica de laboratório da UnB pelas análises no UV-Vis e aos demais técnicos que proporcionaram as análises fluorimétricas e de RMN.

Aos meus amigos que nunca permitiram que eu desanimasse, são eles: **Lúcio Renan, Thiago Pefel, Evelynne Katriny, Fabiana Gama, Tiago Corrêa, Thiago Henrique, Alex Guedes, Patrícia Vieira, Fabiolla Nunes, Rafaella Santos, Blenda Madeira, Brenda Tudrey, Grazielle Adriana, Rafel Porto, Donizete Sampaio entre outros ...**

Obrigado a todos aqueles que contribuíram nessa etapa de minha jornada.

**“A distância entre o sonho e realidade chama-se disciplina”
(Bernardinho)**

RESUMO

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO FOTOFÍSICA DE CHALCONAS

Chalconas são cetonas aromáticas α,β -insaturadas, de ocorrência natural e que são facilmente sintetizadas em laboratório. Tais compostos apresentam diversas propriedades biológicas e farmacêuticas que vêm sendo extensivamente estudadas. O presente trabalho buscou avaliar as propriedades fotofísicas das chalconas, dados ainda pouco relatados sobre a química desses compostos. Neste trabalho, 13 chalconas foram sintetizadas empregando-se a condensação aldólica de Claisen-Schmidt, cujos rendimentos variaram entre 33 a 74%, sendo observados os menores rendimentos quando se empregou reagentes contendo grupos retiradores de elétrons. Os compostos foram caracterizados pelas técnicas de RMN e IV e então foram submetidos para os estudos das propriedades fotofísicas. A avaliação fotofísica das chalconas **1-13** foi realizada através de análises de absorção e emissão em etanol, acetonitrila, clorofórmio e hexano. Os compostos tiveram suas emissões monitoradas com excitação exatamente igual ao comprimento de onda máximo de absorção em soluções de concentração $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A performance solvatocrômica permitiu observar um moderado deslocamento batocrômico de absorção à medida que se aumentou a polaridade do solvente, com destaque para os compostos **2** (19 nm), **4** (50 nm), **6** (14 nm), **7** (18 nm), **9** (12 nm), **11** (38 nm), **12** (33 nm) e **13** (36 nm). Um *red shift* global de 50 nm foi observado nos máximos de absorção indo-se do hexano para etanol, o que sugere um caráter polar no estado excitado ocasionado por foto-excitação. Em etanol, todos os compostos apresentaram intensa absorção. A introdução de um grupo dimetilamino ($-\text{NMe}_2$) na porção aldo-fenólica do esqueleto das chalconas deslocou os máximos de absorção e emissão para regiões menos energéticas do espectro eletromagnético, sendo observada transferência intramolecular de carga cujo sentido do fluxo se dá a partir do fragmento dialquila para a carbonila usando a porção α,β -insaturada como ponte. Os compostos **2** e **6** emitiram hipsocromicamente, e o composto **3** mostrou-se o mais sensível à mudança de polaridade do solvente. De uma forma geral, todas as moléculas estudadas apresentaram grandes deslocamentos de Stokes em todos os solventes estudados,

tendo-se uma variação global de 79-153 nm. Para as moléculas **2, 3, 5, 8, 9 e 10** observou-se que o estado excitado não foi favorecido em solventes próticos.

Palavras-chave: fluorescência, processos ICT, deslocamento batocrômico, rendimento quântico.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PHOTOPHYSIC EVALUATION OF CHALCONES

Chalcones are naturally occurring α,β -unsaturated aromatic ketones which can be easily prepared by laboratory procedures. Such compounds exhibit diverse pharmaceutical and biological properties, which have been extensively studied. In this work, the photophysical properties of chalcones were evaluated, once these informations for those compounds is yet under explored. In this work, 13 chalcones were synthesized by employing Claisen-Schmidt reaction with yields ranging from 33 to 77%. The lowest yields were noticed when starting materials containing electron withdrawing groups like chlorine and nitro groups were used. Compounds were elucidated by NMR and IR techniques and then submitted to photophysical properties analysis. Photophysics of compounds **1-13** were measured by absorption and emission methods in ethanol, acetonitrile, chloroform and hexane. Emission profiles were monitored at the maximum of absorption for all compounds in $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solutions. Solvatochromic performances allowed to observe a smooth bathochromic shift by increasing solvent polarity, specially for compounds **2** (19 nm), **4** (50 nm), **6** (14 nm), **7** (18 nm), **9** (12 nm), **11** (38 nm), **12** (33 nm) e **13** (36 nm). A global 50 nm red shift was observed at the absorption maxima on going from hexane to ethanol, which suggests a polar character in the excited state caused by photoinduction. All compounds were strong emitters in ethanol. Absorption and emission maxima were shifted to low energetic regions of the electromagnetic spectrum by introducing a dimethyl moiety at chalcone's aldo-phenylic position in which happened with intramolecular charge transfer and electronic flow from the substituent to the carbonyl with the α,β -unsaturated fragment behaving as bridge. Compounds **2** and **6** emitted hypsochromically, and compound **3** was insensitive for solvent changing. In general, all molecules showed high Stoke's shifts in all solvents with a global variation of 79-153 nm. It was observed that excited states for molecules **2, 3, 5, 8, 9** and **10** was not favorable in protic solvents.

Palavras-chave: fluorescence, ICT process, bathochromic shift, quantum yield.

LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIações

ATR – Refletância Atenuada Total, *Attenuated Total Reflectance*

c – Velocidade da luz no vácuo

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

h – Constante de Planck

ICT – Transferência interna de carga, *Internal Charge Transfer*

IV – Infravermelho

PF – Ponto de fusão

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S_0 – Estado singleto fundamental

S_1 – Estado singleto excitado

T_1 – Estado tripleto excitado

UV-Vis – Faixa de radiação que abrange o ultravioleta próximo e o visível

ν – Frequência

δ – Deslocamento químico

Δ_{St} – Deslocamento de Stokes

λ – Comprimento de onda

λ_{abs} – Comprimento de onda de absorção

λ_{em} – Comprimento de onda de emissão

λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação

ϕ – Rendimento quântico

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

Figura 1. Estrutura fundamental das chalconas.	3
Figura 2. Estrutura da <i>Naringerina Chalcona</i>	3
Figura 3. Chalconas com atividade antibacteriana e antifúngica.....	4
Figura 4. Chalconas com potencial ação inibitória do <i>Mycobacterium tuberculosis</i> (<i>Mtb</i>).....	4
Figura 5. Estrutura de uma chalcona com elevado fator antinociceptivo.....	5
Figura 6. Chalconas comerciais utilizadas no tratamento de problemas digestivos. ...	5
Figura 7. Estrutura de um derivado de chalcona com elevada atividade citotóxica....	5
Esquema 1. Mecanismo genérico para a preparação de chalconas.....	7
Figura 8. Métodos fotoluminescentes.....	9
Figura 9. Estados de spin eletrônico das moléculas.....	10
Figura 10. Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente (diagrama de Jablonski).	12
Figura 11. Chalcona que apresentou alta resposta fluorescente com íons cianeto..	16
Figura 12. Chalcona utilizada para identificação de íons Al^{3+}	16
Figura 13. Chalcona com intensidade emissiva aumentada.	17
Figura 14. Biblioteca de moléculas-alvo projetada para o presente trabalho.	19
Figura 15. Espectros de IV referentes a chalcona 2	23
Figura 16. Espectro de RMN 1H referente a chalcona 2	24
Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C referente a chalcona 2	25
Figura 18. Espectros de IV referentes a chalcona 3	26
Figura 19. Espectro de RMN 1H da chalcona 3	26
Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C da chalcona 3	27
Figura 21. Espectros de absorção das moléculas 2-7 em diferentes solventes.	29
Figura 22. Espectros de absorção das moléculas 8-13 em diferentes solventes.	30
Figura 23. Chalconas heterocíclicas fluorescentes.	31
Figura 24. Proposta de um agregado dimérico para a absorção em etanol.	31
Figura 25. Chalconas fluorescentes emissoras no vermelho.	32
Figura 26. Espectros de emissão das moléculas 2-7 em diferentes solventes.....	34
Figura 27. Espectros de emissão das moléculas 8-13 em diferentes solventes.....	35

Figura 28. Ângulos diedros onde ocorrem movimentos torsionais em chalconas. ...	36
Figura 29. Espelhos dos espectros normalizados de absorção e emissão para os compostos 5 , 7 , 12 e 13 em etanol.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempos característicos associados aos processos fotoluminescentes.	13
Tabela 2. Materiais de partida utilizados nas sínteses.....	19
Tabela 3. Resumo dos rendimentos alcançados na etapa de síntese.....	22
Tabela 4. Propriedades características dos solventes utilizados	27
Tabela 5. Máximos de absorção (λ_{abs}) das chalconas 2-13	28
Tabela 6. Máximos de emissão (λ_{em}) para as chalconas 2-13	33
Tabela 7. Máximos de absorção (λ_{abs}), de emissão (λ_{em}) e deslocamentos de Stokes (Δ_{St}) em nanômetros (nm) dos compostos 2-13 medidos em solventes de diferentes polaridades.....	38

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE ACRÔNIMOS E ABREVIações	ix
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xii
SUMÁRIO.....	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos	2
3 REVISÃO TEÓRICA	2
3.1 Chalconas e suas propriedades	2
3.2 Propostas mecanísticas para a síntese de Chalconas	6
3.3 Introdução aos Conceitos Básicos de Espectroscopia	7
3.3.1 Conceitos Básicos de Luminescência	9
3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência.....	11
3.4 Aplicações da Espectroscopia de Luminescência	14
3.5 Relatos na Literatura de Chalconas Fluorescentes	15
4 JUSTIFICATIVA	17
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
5.1 Sínteses.....	18
5.2 Materiais e Reagentes	19
5.3 Análises e Equipamentos	20
5.4 Procedimento Geral para a Preparação das Chalconas.....	21
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
6.1 Síntese e Elucidação Estrutural	21
6.2 Avaliação Fotofísica.....	27
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	38
8 DADOS ESPECTROSCÓPICOS	39
9 REFERÊNCIAS.....	46
ANEXOS	52

1 INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos, juntamente com o oxigênio (O_2), estão diretamente relacionados à existência da vida, uma vez que eles estão presentes desde as roupas que usamos até os remédios que possibilitam a cura de nossas doenças (SOLOMONS; FRYHLE, 2011). Até a síntese da ureia pelo químico alemão Friedrich Wöhler (1800-1882) em 1828, a maioria dos compostos orgânicos era obtida a partir de animais ou plantas (FARIAS, 2009). Com a evolução da ciência e da indústria farmacêutica mundial, os laboratórios de química passaram a ter um aparato que permitisse sintetizar a maioria dos compostos encontrados na natureza.

O processo de síntese pode ser definido como a transformação de moléculas através de reações químicas para a obtenção de um composto de interesse. Este não precisa ser necessariamente igual ao encontrado na natureza, pois a síntese permite modificações para se alcançar um produto com maior aplicabilidade (FARIAS, 2009).

A literatura apresenta diversos métodos para a síntese dos mais variados compostos orgânicos, sendo que a importância do composto e a viabilidade do processo escolhido determinarão sua produção em uma escala maior (*scale-up*). Além dos procedimentos experimentais para a síntese, deve-se ter também a preocupação com a elucidação do produto obtido.

Em Química, a identificação das substâncias pode ser realizada utilizando-se diferentes técnicas, sendo que todas se pautam nas suas propriedades físicas e químicas. Com base nestas propriedades, pode-se definir o melhor método instrumental para a análise, seja ele qualitativo ou quantitativo, muito embora não seja simples escolher a técnica mais adequada dentre as técnicas instrumentais disponíveis (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Para o presente trabalho buscou-se a síntese, elucidação estrutural e avaliação das propriedades fotofísicas da classe de substâncias popularmente conhecidas como chalconas. Algumas das chalconas sintetizadas neste trabalho já tiveram suas propriedades biológicas exploradas, entretanto, o mesmo não ocorreu para as suas propriedades fotofísicas. Em geral as chalconas são compostos que apresentam diversos relatos na literatura sobre suas propriedades biológicas, mas ainda carecem de levantamentos com relação aos seus perfis de absorção e emissão na região do ultravioleta.

As chalconas estão em evidência na atualidade, principalmente devido à vasta aplicação dessas substâncias como fármacos e ainda devido à bioatividade apresentada pelos seus derivados. ROZMER e PERJÉSI (2014), por exemplo, relatam as propriedades biológicas de (mais de 600) chalconas naturais, utilizadas com várias finalidades.

Vários artigos de revisão dedicam-se a relatar as propriedades biológicas e farmacológicas dessas substâncias, sejam elas naturais ou sintéticas. Isto torna o campo de estudo dedicado às chalconas vasto, e sempre oferecendo possibilidades para o surgimento de novos compostos e novas propriedades biológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- I. Sintetizar, purificar e elucidar as chalconas **1–13** e realizar o levantamento de suas propriedades fotofísicas através do uso da técnica de fluorescência.

2.2 Objetivos específicos

- II. Sintetizar e purificar as chalconas **1–13**;
- III. Caracterizar as chalconas **1–13** pelas técnicas de Ultravioleta, Fluorescência, Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C ;
- IV. Efetuar o estudo solvatocrômico das chalconas **1–13**;
- V. Efetuar as medidas de rendimento quântico das chalconas **1–13**;
- VI. Avaliar a influência de grupos substituintes nos perfis de emissão das chalconas **1–13**.

3 REVISÃO TEÓRICA

3.1 Chalconas e suas Propriedades

As chalconas, também conhecidas como 1,3-diaril-2-propen-1-onas são compostos pertencentes à família dos flavonóides. Quimicamente, essas moléculas consistem de uma cadeia aberta de flavonóides na qual dois anéis aromáticos estão unidos por um sistema carbonílico conjugado em que os três carbonos são α - β -insaturados (ROZMER; PERJÉSI, 2014) (Figura 1). Geralmente, são moléculas

pequenas e de fácil obtenção através de estratégias-padrão em síntese orgânica (YUNES; CECHINEL, 2007).

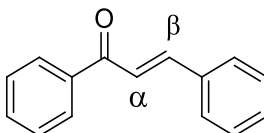


Figura 1. Estrutura fundamental das chalconas.

As chalconas constituem uma importante classe de compostos biologicamente ativos, sendo um dos grupos de produtos naturais mais abundantes nos vegetais (JÚNIOR, 2008).

Um exemplo que pode ser citado é a chalcona polihidroxilada **14**, também conhecida como *Naringenina chalcona* (Figura 2), a qual está presente na casca dos tomates vermelhos e tem propriedades antialérgicas, e pode ser usada em seres humanos para suprimir a asma, por exemplo (IWAMURA *et al.* 2010).

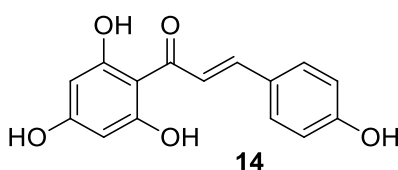


Figura 2. Estrutura da *Naringenina Chalcona*

Devido ao grande apelo farmacológico e também ao fato de possuírem uma estrutura relativamente simples, as chalconas têm recebido ampla atenção de químicos e pesquisadores ao redor do mundo, que sempre buscam melhores rotas de síntese e maiores atividades biológicas (NOWAKOWSK, 2007).

Os diferentes grupos substituintes que podem estar presentes em chalconas originam diversas respostas biológicas, dentre as quais destacam-se as atividades antileucêmica (SORGATO, 2007; CORDEIRO, 2010), a antibacteriana (ÁVILA, 2008), a antioxidante (FILHO, 2014), a antifúngica, a antitumoral, a anti-inflamatória (ROZMER; PERJÉSI, 2014) e a antileishmania (BOECK *et al.* 2006). Tais exemplos são apenas uma amostra que compõe um amplo campo científico que está em contínuo desenvolvimento.

Para demonstrar o potencial de aplicação desses compostos, a seguir tem-se uma seleção de relatos publicados em periódicos que demonstram a importância das chalconas.

As chalconas **15** e **16** (Figura 3), as quais foram extraídas da própolis de *Ei Salvador* mostraram uma significativa resposta antibacteriana e antifúngica, respectivamente (POPOVA *et al.* 2001).

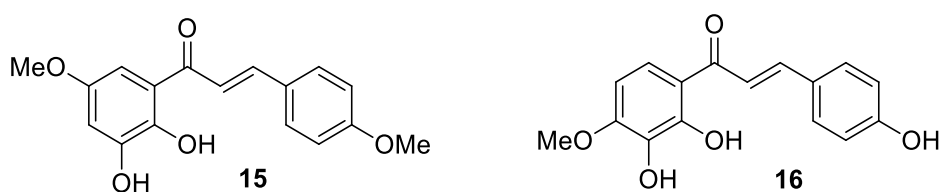


Figura 3. Chalconas com atividade antibacteriana e antifúngica.

Em um estudo recente realizado por CHIARADIA e colaboradores (2012), foram sintetizadas 100 chalconas com diferentes substituintes, as quais foram utilizadas como inibidoras da bactéria *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb), responsável pela tuberculose, doença que causa mais de 1,8 milhões de mortes e 10 milhões de novos casos todos os anos no planeta. Nesse trabalho, as chalconas **17** e **18** revelaram-se como inibidoras da bactéria Mtb (Figura 4).

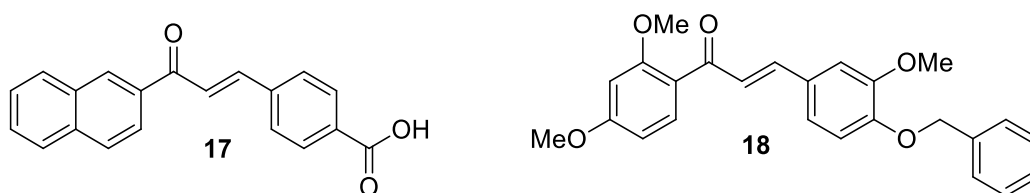


Figura 4. Chalconas com potencial ação inibitória do *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb).

A atividade de algumas chalconas mostrou ser superior a medicamentos tradicionais e mundialmente conhecidos. Por exemplo, o composto **19** (Figura 5) foi avaliado como analgésico e apresentou uma inibição mais que trinta vezes superior aos fármacos utilizados como referência (ácido acetilsalicílico e paracetamol) comumente utilizados para se obter os mesmos efeitos (BUZZI, 2007).

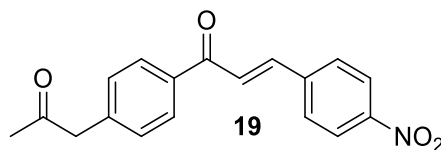


Figura 5. Estrutura de uma chalcona com elevado fator antinociceptivo.

Algumas chalconas já estão presentes no mercado, é o caso, por exemplo, da sofalcona (**20**) que está sendo utilizada no tratamento da gastrite e úlcera, e da metochalcona (**21**), utilizada no estímulo de secreção de bile pelos hepatócitos (BUZZI 2007 apud ISOMOTO *et al.* 2005; SWEETMAN, 2007) (Figura 6).

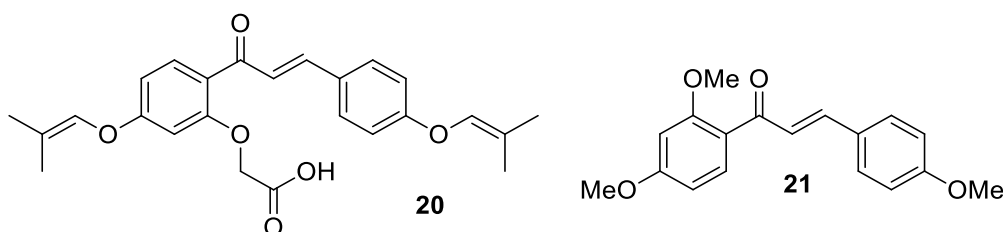


Figura 6. Chalconas comerciais utilizadas no tratamento de problemas digestivos.

As chalconas são um modelo único e os diferentes substituintes presentes em seus anéis promovem uma variedade de atividades em biocompostos. É o que foi observado no trabalho de MOUSINHO (2010), onde o derivado nitrado **22** teve o seu potencial anticâncer avaliado e apresentou potente atividade citotóxica em cinco linhas tumorais testadas, tanto *in vitro* como *in vivo*. As linhagens tumorais testadas foram: células humanas de leucemias (HL-60, K562), carcinoma de cólon (HCT-8), glioblastoma (SF-295) e carcinoma de mama (MDA-MB-435) (Figura 7).

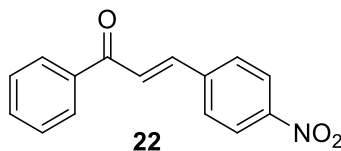


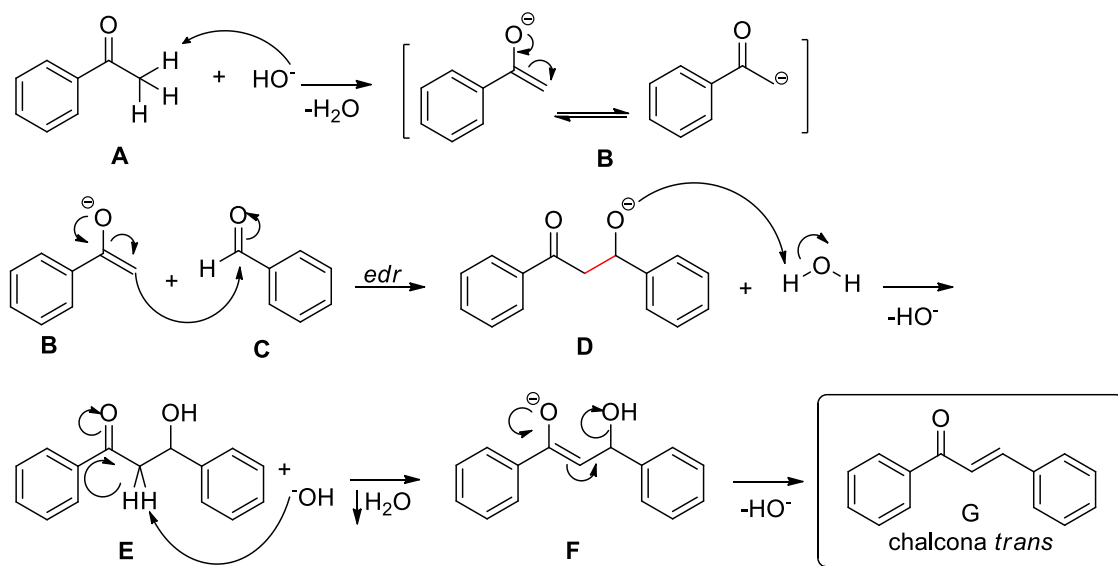
Figura 7. Estrutura de um derivado de chalcona com elevada atividade citotóxica.

3.2 Propostas Mecanísticas para a Síntese de Chalconas

Existem várias metodologias para a síntese de chalconas, discute-se até mesmo rotas verdes para a sua obtenção (CARLOS; ECHEVARRIA, 2010). Contudo, a mais simples e comum é a condensação aldólica de Claisen-Schmidt.

Esta metodologia foi descrita simultaneamente por Ludwig Claisen e Karl Schmidt por volta de 1881, e se baseia na condensação de um aldeído aromático com um aldeído alifático ou cetona na presença de uma base ou ácido para formar um aldeído ou cetona α,β -insaturado com alta seletividade (WILEY, 2010). A condensação de Claisen-Schmidt é essencialmente uma condensação aldólica e pode ser descrita como uma reação geral para todas as cetonas e aldeídos que contenham átomos de hidrogênio α (CHIARADIA, 2006).

De acordo com as propostas mecanísticas clássicas para a versão básica, a reação tem início quando uma base remove o hidrogênio alfa do cetocomposto **A** para formar o enolato **B**, o qual se estabiliza por ressonância. A seguir, a espécie **B** ataca o carbono eletrofílico do aldocomposto **C** através de uma adição nucleofílica para formar o íon **D**, um intermediário tetraédrico. Esta é a etapa determinante da reação (*edr*), onde ocorre a formação da ligação C–C. Após protonação, o alcóxido **D** é convertido ao intermediário β -hidróxi não-isolável **E**. Este então perde o segundo hidrogênio α para gerar o enolato **F** que, por sua vez, gera o produto de condensação **G** com consequente regeneração do catalisador básico. Observa-se ainda que o produto possui configuração geométrica do tipo *trans*. A representação esquemática detalhada pode ser visualizada no Esquema 1.



3.3 Introdução aos Conceitos Básicos de Espectroscopia

A base da espectroscopia é a interação da radiação eletromagnética (luz) com a matéria, que pode ser descrita tanto em termos de partículas quanto de ondas. Os métodos espectroscópicos de análise se baseiam na quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse (SKOOG *et al.* 2015).

Informações referentes à estrutura molecular e à interação das moléculas com os seus respectivos vizinhos podem ser obtidas a partir do momento em que a radiação interage com a matéria e gera os espectros de absorção ou emissão (JUNIOR, 2002). Várias são as frequências envolvidas no processo de interação entre a radiação e a matéria, o que possibilita obter informações para caracterizar e identificar moléculas que estejam em estudo (CRUZ, 2003).

Em termos de onda, a dualidade da matéria pode ser descrita por uma frequência (ν) e por um comprimento de onda (λ), relacionadas através da expressão matemática representada pela equação 1. Sendo que c é a velocidade da luz no vácuo, e possui valor aproximado igual a $3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (\text{eq. 1})$$

Sabe-se ainda que a matéria é composta por partículas com energia bem definida, os fótons. E, através das contribuições de Planck na formulação da eq. 2, pode-se depreender a expressão descrita na equação 3.

$$E = h \cdot \nu \quad (eq.2)$$

A qual é a relação entre as equações 1 e 2 e representa a relação da energia de um fóton com seu comprimento de onda.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (eq.3)$$

Alguns processos que ocorrem no mundo microscópico das moléculas só conseguem ser explicados com base na mecânica quântica. Ela nos fornece informações sobre os estados de energia que uma molécula pode ocupar e a forma como uma molécula pode mudar de um estágio de energia para o outro. A mecânica quântica nos diz ainda que uma molécula só poder ter energias num conjunto discreto de valores chamados de níveis de energia (HARRIS, 2015).

Os níveis eletrônicos de energia podem ser desdobrados em níveis vibracionais os quais, por sua vez, indicam os diversos modos de vibração da molécula. O nível de mais baixa energia é conhecido como nível fundamental e é nele que as energias eletrônicas e dos movimentos internos têm seus valores mínimos. Quaisquer outros estados de energia são chamados de estados excitados (GUEVARA, 2010).

A definição de intensidade da radiação eletromagnética que atinge a substância de interesse é definida como a energia radiante que atravessa uma unidade de área ortogonal à direção de propagação da radiação por unidade de tempo. A transição radiativa entre níveis de energia devido à radiação incidente é registrada por equipamentos denominados espectrofotômetros, no qual os registros são chamados de espectros (BASSI, 2001). É através dos dados obtidos por espectrofotômetros que químicos conseguem obter os parâmetros e as propriedades para as mais variadas substâncias, destacando-se aí os compostos orgânicos.

Os compostos orgânicos vêm desempenhando um papel fundamental no mundo acadêmico e no cotidiano das pessoas. Contudo, os métodos de extração e síntese só apresentam valor na medida em que se tem certeza sobre a estrutura e atividade dessas substâncias. Para a elucidação das estruturas orgânicas são utilizados diversos métodos de caracterização, sendo que em alguns casos são utilizadas mais de uma técnica com o objetivo de aumentar a confiabilidade dos resultados.

A grande maioria dos trabalhos publicados referentes à elucidação de compostos orgânicos utiliza as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN),

Infravermelho (IV), Ultravioleta (UV) e a Espectrometria de Massas (EM). As técnicas de RMN e IV, entretanto, são as mais difundidas para a caracterização de chalconas.

Com relação a técnica de RMN, ela é considerada a ferramenta espectroscópica mais importante na elucidação de moléculas orgânicas (VOLLHARDT; SCHORE, 2011). A RMN, após os seus inúmeros avanços, tornou-se, juntamente com a espectroscopia de massas, a principal técnica do pesquisador químico (CLARIDGE, 2009). A RMN é considerada mais importante que a espectroscopia de infravermelho pois, enquanto que esta técnica revela apenas os tipos de grupos funcionais presentes na molécula, a RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos de um determinado isótopo sob estudo, acrescentando-se o fato de que vários núcleos podem ser estudados por essa técnica, sendo os mais comuns os de hidrogênio-1 e carbono-13 (PAVIA *et al.* 2010).

3.3.1 Conceitos Básicos de Luminescência

A luminescência compreende as técnicas de fluorescência e fosforescência, ambas possuem a característica básica em comum de absorverem fótons. A Figura 8 ilustra os métodos fotoluminescentes. Em (a) está sendo representada a absorção de radiação eletromagnética e dissipação de energia por emissão. Em (b) tem-se os estados os quais o analito pode alcançar após a excitação, a luminescência ocorre quando o analito perde o excesso de energia. Em (c) tem-se os comprimentos de ondas os quais o analito pode emitir a energia absorvida (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

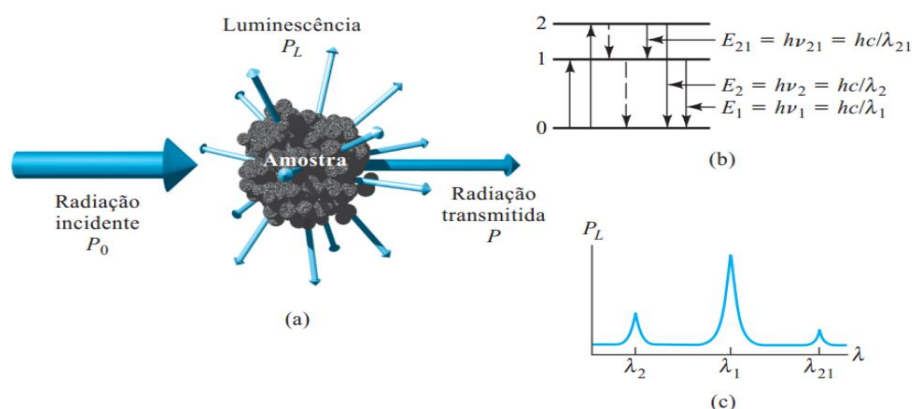


Figura 8. Métodos fotoluminescentes (SKOOG *et al.* 2015).

A diferença entre fluorescência e fosforescência está no tempo que a molécula excitada demora para emitir a energia absorvida. A fluorescência ocorre mais rapidamente, com tempo de duração em torno de 10^{-10} a 10^{-5} s após a excitação, enquanto que a fosforescência pode durar minutos ou até mesmo horas após a irradiação.

Para entender a diferença entre fosforescência e fluorescência deve-se levar em consideração o spin eletrônico e as diferenças entre o estado singleto excitado (S_1) e o estado tripleto (T_1) das espécies excitadas. A Figura 9 ilustra esses processos ao mostrar os estados que um único elétron de um par eletrônico pode assumir após ser excitado para um maior nível energético. No estado S_1 , o spin do elétron excitado tem sinal oposto ao do elétron que permaneceu no estado singleto fundamental (S_0). Já no estado tripleto T_1 , o spin está paralelo e com a mesma orientação do spin do estado S_0 (SKOOG *et al.* 2015).

São as transições que ocorrem do estado S_1 para o estado S_0 que produzem fluorescência. Estas transições são mais prováveis, por isso costumam ocorrer em tempos mais curtos. As transições que ocorrem do estado T_1 para o estado S_0 são transições proibidas, logo deve haver a mudança na orientação do spin eletrônico para ocorrer, o que são eventos significativamente pouco prováveis e por isso apresentam tempos de meia vida mais longos.

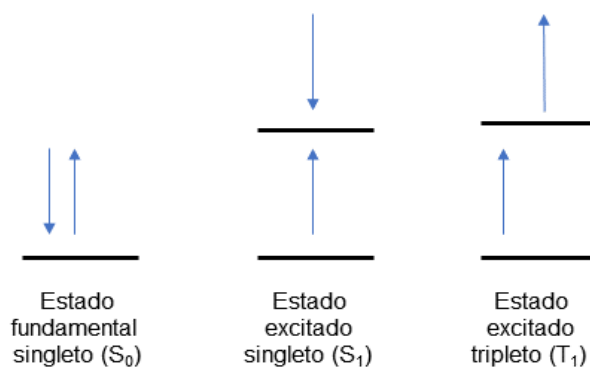


Figura 9. Estados de *spin* eletrônico das moléculas (SKOOG *et al.* 2015).

Quando uma molécula é excitada, até que ocorra a liberação do excesso de energia absorvida podem ocorrer vários processos, sendo eles: relaxamento não-radiativo (ou conversão interna), fluorescência e relaxamento vibracional. Todos esses

processos competem com a fluorescência e são dependentes do estado de spin eletrônico das espécies excitadas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência ocorre em sistemas químicos gasosos, líquidos e sólidos que podem ser simples ou complexos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). As técnicas de espectroscopia de fluorescência têm se mostrado essenciais e vem desempenhado um papel importante em várias áreas de pesquisa, tais como diagnósticos médicos, sequenciamento de DNA, análise genética, mapeamento estrutural de células, determinação de constantes de ionização de fármacos, caracterização de complexos fármacos com metais entre outras aplicações (LUIZ, 2009).

Mede-se a fluorescência molecular excitando-se determinada amostra em um comprimento de onda no qual a molécula absorve (λ_{abs}), conhecido também como comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão em um comprimento de onda mais longo, o qual é denominado comprimento de onda de fluorescência ou de emissão (λ_{em}) (SKOOG *et al.* 2015).

Para entender as transições que ocorrem após a absorção de radiação, geralmente se utiliza o diagrama parcial de níveis de energia – diagrama de Jablonski (Figura 10). Esta ferramenta ilustra bem os processos que ocorrem após a absorção, bem como a consequente emissão da radiação por espécies luminescentes nos estados excitados.

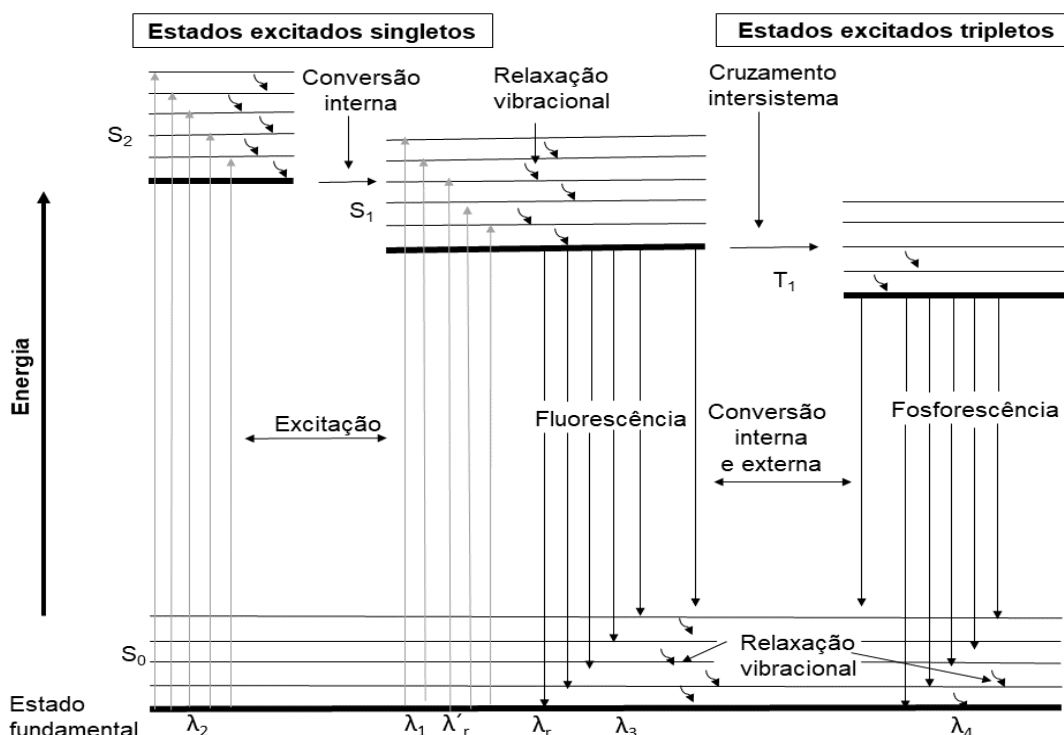


Figura 10. Diagrama parcial de níveis de energia para um sistema fotoluminescente (diagrama de Jablonski).

Analisando o diagrama de Jablonski, percebe-se que o processo de fluorescência são as transições que ocorrem do estado fundamental do estado S_1 para quaisquer níveis vibracionais do estado fundamental S_0 . O processo de conversão interna é muito rápido, e por isso o que se observa no espectro de fluorescência é normalmente uma única banda que representam as transições entre o nível vibracional mais baixo de S_1 para os vários níveis vibracionais de S_0 . A Tabela 1 resume os tempos característicos que estão associados com as transições que ocorrem no diagrama parcial de níveis de energia em sistemas fotoluminescentes. A fosforescência representada no diagrama são as transições do primeiro estado excitado tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0) (SKOOG *et al.* 2015).

Observando ainda no diagrama de Jablonski, é possível que ocorra emissão de energia em comprimentos de onda maiores que o comprimento de absorção. Sendo assim, podemos afirmar que a fluorescência quase sempre ocorre em regiões menos energéticas ou de comprimentos de ondas maiores que o de excitação, observação essa feita primeiramente por George Gabriel Stokes.

Tabela 1. Tempos característicos associados aos processos fotoluminescentes (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; SKOOG *et al.* 2015).

Processo	Tempo característico (s)
Absorção	$10^{-14} - 10^{-15}$
Emissão fluorescente	$10^{-5} - 10^{-10}$
Emissão fosforescente	$10^{-4} - 10$ ou mais
Relaxação vibracional	$10^{-11} - 10^{-10}$
Tempo de vida do S_1	10^{-5} ou menos
Cruzamentos intersistema	$10^{-10} - 10^{-8}$
Conversão interna estados eletrônicos diferentes	10^{-12}
Conversão interna estados eletrônicos iguais	$10^{-9} - 10^{-6}$
Tempo de vida do T_1	$10^{-4} - 10^4$

A diferença entre o comprimento de onda de excitação e o comprimento de onda de emissão é denominada deslocamento de Stokes, que geralmente é observado para todas as moléculas em solução. Outra propriedade que se observa da fluorescência é que o mesmo espectro de emissão pode ser observado para diferentes comprimentos de onda de excitação, ou seja, o espectro de emissão de um fluoróforo independe do comprimento de excitação (LUIZ, 2009).

Como já mencionado anteriormente, uma molécula após ser excitada pode voltar ao estado fundamental por diferentes mecanismos, sendo um deles a liberação de radiação eletromagnética e os demais por processos de desativação (processos não-radiativos). É durante a ocorrência desses mecanismos que as espécies eletrônicas estão sujeitas a algumas variáveis que afetam a sua luminescência.

Empiricamente, compostos com estruturas rígidas tem a sua fluorescência favorecida. O meio no qual as moléculas estão presentes também afeta a sua fluorescência. Com relação à temperatura, o aumento dela diminui a fluorescência da maioria das moléculas. Pela influência do solvente, quanto maior a viscosidade, melhor a fluorescência e ainda, solventes que possuem átomos pesados em sua estrutura diminuem a fluorescência (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

São os efeitos da polaridade dos solventes que geram o deslocamento de Stokes, e o meio gerado por eles altera os espectros de fluorescência e o rendimento quântico dos compostos luminescentes. Dentre os fatores que se destacam estão: polaridade e viscosidade, taxa de relaxação, rigidez da vizinhança, transferência de carga interna, transferência de prótons e reações de estado excitado, mudanças nas taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (LUIZ, 2009).

Verifica-se a eficiência das moléculas fluorescentes/fosforescentes através do rendimento quântico, sendo que este nada mais é do que a razão entre o número de moléculas que luminescem e o número total de moléculas excitadas ou ainda a razão fótons emitidos/fótons absorvidos. Compostos que possuem fluorescência alta, como por exemplo a fluoresceína, apresentam eficiências quânticas próximas da unidade sob determinadas condições. Já espécies pouco fluorescentes apresentam eficiências próximas de zero. A equação 4 é utilizada para determinar o rendimento quântico (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

$$\Phi_F = \frac{K_F}{K_F + K_{nr}} \quad (eq. 4)$$

Na equação 4, K_F é a constante de velocidade de primeira ordem para o relaxamento por fluorescência e K_{nr} corresponde à constante de velocidade para relaxamentos não-radiativos.

Em compostos orgânicos é comum observar, o fenômeno da fluorescência ocorrendo em estruturas aromáticas, devido às transições do tipo $\pi^* \rightarrow \pi$ necessitarem de baixos níveis energéticos para excitação. Esse tipo de transição apresenta um maior coeficiente de absorção, cerca de 100 a 1000 vezes maior do que transições do tipo $\pi^* \rightarrow \eta$, acrescentando-se o fato de que moléculas com estrutura rígida florescerem mais (LUIZ, 2009; BARBOSA, 2003).

3.4 Aplicações da Espectroscopia de Luminescência

A espectroscopia de luminescência, embora não tenha um impacto no mercado como algumas técnicas já consagradas como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), vem ganhando cada vez mais espaço no meio científico, principalmente devido aos avanços e sofisticação exigidos nas técnicas instrumentais. A sensibilidade e a seletividade oferecidas pela espectroscopia de luminescência têm encontrado amplo uso na análise de diversas substâncias de interesse biológico, farmacêutico, ambiental e industrial (SOTOMAYOR *et al.* 2008).

A fluorescência de vários compostos tem sido explorada e diversas aplicações vêm sendo desenvolvidas. Um exemplo recente que pode ser citado é o uso de corantes/marcadores fluorescentes utilizados nas técnicas de imunofluorescência, a qual permite a identificação e localização celular de proteínas (GUERRA, 2011).

O uso de corantes fluorescentes como a fluoresceína, quando acoplada a anticorpos, permite a localização de antígenos em tecidos, bem como permite identificar células e organelas com alto grau de especificidade (TSUTAE, 2016).

Uma área em constante desenvolvimento é a microscopia óptica de fluorescência, a qual se dedica ao estudo e aplicação de fluoróforos. Estes compostos quando se ligam a determinadas proteínas ou organelas, acabam por iluminar a região intracelular. O que se vê no microscópio de fluorescência é a estrutura de interesse, a qual pode ser uma proteína, molécula, organela ou até mesmo a célula inteira fluorescente contra um fundo preto (TSUTAE, 2016).

Devido ao fato de alguns métodos apresentarem limitações e certos inconvenientes, determinadas pesquisas apontam a substituição de métodos tradicionais de diagnósticos pelas técnicas de fluorescência, pois esta apresenta diagnósticos rápidos e precisos, e ainda por conta de sua alta sensibilidade e especificidade (SHAHZDA *et al.* 2009).

3.5 Relatos na Literatura de Chalconas Fluorescentes

Como já apresentado em seções anteriores, as chalconas são compostos de ocorrência natural e simples de serem sintetizados em laboratório. Além disso, são alvos permanentes de estudos científicos por possuírem atividades biológicas e aplicações na indústria (AHMAD *et al.* 2016).

As chalconas têm as suas propriedades biológicas extensivamente pesquisadas e discutidas, contudo ainda são insuficientes os trabalhos que buscam não somente aplicar suas propriedades biológicas, mas traçar um perfil fotofísico, tais como suas capacidades em fluorescer e suas possíveis aplicações.

Moléculas fluorescentes são utilizadas como marcadores detectáveis, e a utilização de imunoenaios com marcadores fluorescentes tem diversas aplicações, citando-se como exemplo na detecção de drogas, de vitaminas, de proteínas, de hormônios de crescimento, de hormônios de gravidez, de células cancerígenas, e de resíduos de pesticidas em águas naturais e alimentos (SKOOG *et al.* 2005).

SUN e colaboradores (2012) desenvolveram sensores químicos para a detecção de íons cianetos com base na alta resposta fluorescente do complexo formado com a chalcona **23** (Figura 11).

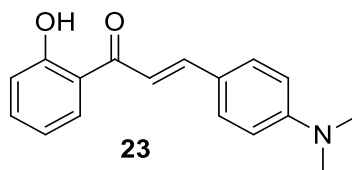


Figura 11. Chalcona que apresentou alta resposta fluorescente com íons cianeto

Além do uso para detecção de íons, as chalconas estão sendo utilizadas para o desenvolvimento de sensores para a detecção de metais pesados. Por exemplo, o alumínio em quantidades irregulares no corpo humano pode levar a distúrbios no sistema nervoso central e acarretar o aparecimento de doenças como Parkinson e Alzheimer. Este metal foi alvo de estudo utilizando o derivado de chalcona **24** pela técnica de fluorescência (Figura 12). A atração entre a região carbonílica e os íons de Al^{3+} promoveram um aumento da fluorescência das nanopartículas (MAHAJAN, 2015).

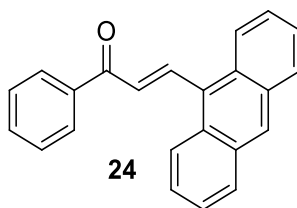


Figura 12. Chalcona utilizada para identificação de íons Al^{3+} .

MELO (2015) sintetizou várias chalconas e, além de realizar o estudo fotofísico, realizou estudos de docagem molecular e testes *in vitro* para a doença de Chagas. Já SILVA (2017) produziu e avaliou as propriedades fotofísicas de copolímeros derivados de uma chalcona, com possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos. As análises deste autor mostraram que os filmes poliméricos produzidos apresentaram fluorescência na mesma região apresentada pela chalcona monomérica, com alguns deslocamentos.

Alguns derivados de chalconas mostraram-se promissores para o desenvolvimento de sondas fluorescentes, que são instrumentos de alta sensibilidade para análises *in vivo*, e que são baseados nas capacidades fluorescentes das espécies e dispensam a necessidade de se utilizar um laboratório (KAMAKSHI, 2010).

Apesar das aplicações demonstradas até aqui, chalconas e seus derivados já foram reportadas como moléculas de baixa luminescência principalmente devido aos

processos de desativação radiativa originados a partir dos movimentos torsionais e também devido à isomerização *cis-trans* da porção α,β -insaturada da cetona (FAYED; AWAD, 2004). Portanto, é um grande desafio incorporar elementos ao esqueleto desses compostos que proporcionem um incremento de suas propriedades fluorescentes.

Em um recente trabalho realizado por TAY e colaboradores (2016), a eficiência fluorescente de alguns derivados de chalconas foi aumentada. O grupo sintetizou uma série de bis-chalconas que, após instalação de grupos metóxi (OMe) na porção fenólica central, apresentaram um dramático aumento da eficiência emissiva (Figura 13). Os rendimentos quânticos reportados pelo grupo foram absolutos, sendo utilizado o método da esfera de integração em soluções diluídas usando DCM como solvente. Este trabalho demonstra a importância da escolha correta de grupos substituintes para aumentar o poder fluorescente de chalconas.

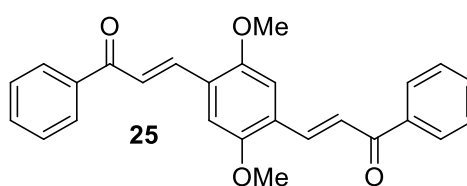


Figura 13. Chalcona com intensidade emissiva aumentada.

Algumas chalconas sintetizadas neste trabalho já foram alvo de estudos biológicos. No trabalho realizado por SANTOS (2003), a chalcona **6** foi alvo de estudos para o controle de colesterol. SANTOS (2008), realizou estudos com as chalcona **2** e **7**, em testes que envolviam atividades antinoceptiva, antimicrobiana e antiparasitária. Os trabalhos citados exploraram extensivamente as propriedades biológicas, contudo não se abordou as propriedades fotofísicas das chalconas citadas, que são informações cruciais para a busca por novas aplicações.

4 JUSTIFICATIVA

O número de publicações que aborda sobre as propriedades fotofísicas de chalconas ainda é modesto no Brasil, se considerarmos as principais revistas indexadas da área de Química do país. Os trabalhos publicados ainda estão na casa das dezenas e em sua maioria tratam de procedimentos sintéticos alternativos e/ou

estudos de atividade biológica, sendo escassa ainda a exploração das propriedades luminescentes desses compostos.

A avaliação das propriedades fluorescentes de chalconas pode ser de grande importância para vários campos da fotoquímica, da bioquímica e da química farmacêutica. Algumas chalconas e seus derivados já encontram aplicação como sondas fluorescentes, em óptica não-linear, e como componentes cromóforos de sensores fotoquímicos, mas ainda são incipientes os trabalhos que conjugam a atividade emissiva desses compostos.

Tais estudos podem permitir o design de estruturas com as propriedades fluorescentes incrementadas, pois a introdução de determinados fragmentos leva à ampliação do sinal fluorescente mediante a escolha adequada dos grupos substituintes.

Sendo assim, este trabalho se propõe a realizar a caracterização de chalconas utilizando as técnicas de ultravioleta e fluorescência. Algumas das moléculas selecionadas para síntese neste trabalho possuem relatos na literatura de que se apresentaram promissoras e com potencial atividade farmacológica.

Para isso, será realizada a síntese de algumas chalconas e serão realizados estudos de propriedades fotofísicas. Serão coletados os espectros de fluorescência, de infravermelho, de ultravioleta, de ressonância magnética nuclear, e serão obtidos ainda os dados de rendimento quântico, perfis de absorção e padrões de emissão. Este trabalho, portanto, visa enriquecer as informações já disponíveis na literatura com novos elementos, bem como estimular a comunidade científica a buscar dados que ampliem o potencial de aplicação desses compostos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Sínteses

Para o presente trabalho, foram sintetizadas as chalconas **1-13** (Figura 14), e obteve-se os respectivos rendimentos, pontos de fusão, espectros de IV, espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e dados fotofísicos de absorbância e fluorescência.

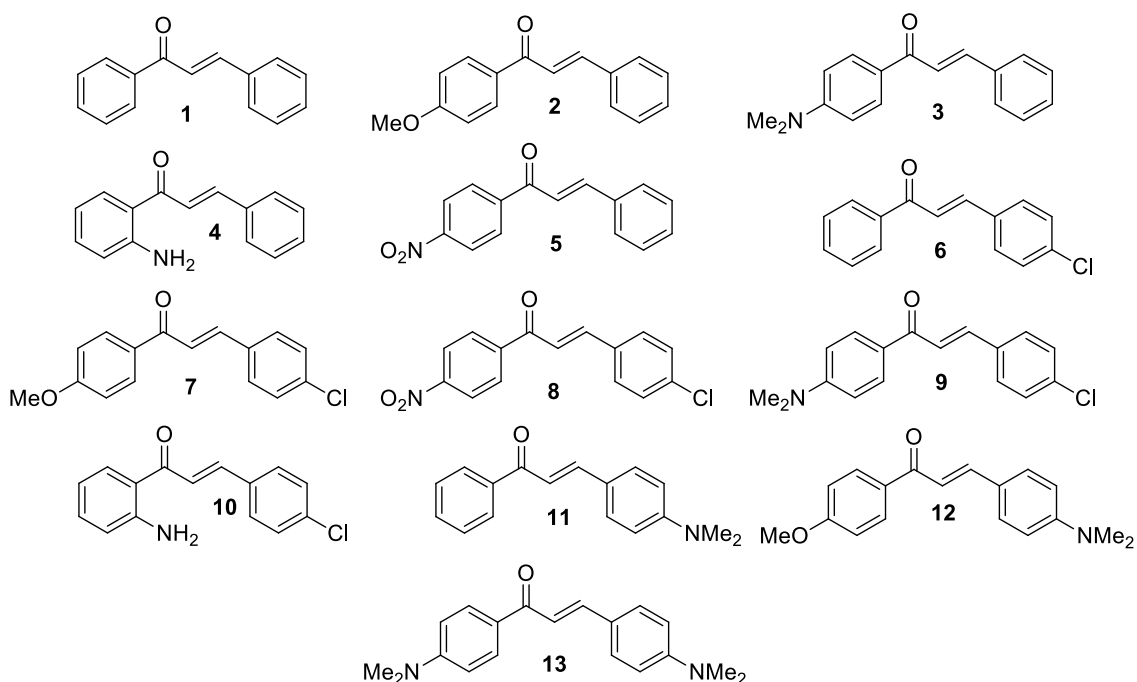


Figura 14. Biblioteca de moléculas-alvo projetada para o presente trabalho.

5.2 Materiais e Reagentes

Para a realização das sínteses utilizou-se a combinação das cetonas **26-30** com os aldeídos **31-33**.

Tabela 2. Materiais de partida utilizados nas sínteses.

Cetonas				
26	27	28	29	30
Aldeídos				
31	32	33		

Com exceção do benzaldeído (**31**) e da acetofenona (**26**), os demais reagentes foram fornecidos pela Universidade de Brasília (UnB), e foram utilizados sem purificação ou outro tratamento prévio antes de sua utilização.

Todas as chalconas foram recristalizadas a partir de etanol. Quando mencionado, foi feita recristalização a partir de clorofórmio.

5.3 Análises e Equipamentos

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H , 600 MHz) e de Carbono (RMN de ^{13}C , 150 MHz) foram adquiridos em um aparelho Bruker Avance III HD 600 MHz, 14,1 T. As amostras analisadas foram dissolvidas em 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) sendo utilizado como referência interna o tetrametilsilano (TMS, 0,00 ppm).

As multiplicidades das absorções de ^1H foram indicadas seguindo a nomenclatura padrão definida segundo a convenção: simpleto (s), dubleto (d), tripleto (t), quarteto (q) e multiplete (m). Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm). As constantes de acoplamento (J) estão expressas em Hertz (Hz).

Os dados espectroscópicos estão organizados segundo a convenção AUREM: δ deslocamento químico (multiplicidade, constante de acoplamento em Hertz, número de hidrogênios integráveis).

Os espectros de transmitância no infravermelho (IV) foram obtidos através do espectrofotômetro FT-IR, Spectrum Two, da Perkin Elmer. As análises foram feitas pelo método de refletância atenuada total (ATR), sendo realizadas 4 varreduras para cada medida. O processamento foi realizado no software Spectrum Two, sendo que apenas a correção da linha de base foi feita.

Os espectros de Ultravioleta-Vísivel (UV-Vis) foram obtidos no Espectrofotômetro HP 8453 da Agilent. Para as leituras de absorção, partiu-se de solução estoque das chalconas na concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em etanol. Uma alíquota de 10 μL (por meio de pipeta automática, BASIC MONO 1-10 μL) era transferida para cubeta e então diluída na própria cubeta com o solvente escolhido, obtendo-se pôr fim a concentração de $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para aquisição dos gráficos.

Os espectros de emissão (fluorescência) foram obtidos no Espectrofluorímetro Fluorolog Horiba a 20°C no estado estacionário. Para as leituras de emissão, partiu-se de solução estoque das chalconas na concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em etanol. Uma alíquota de 10 μL (por meio de pipeta automática, BASIC MONO 1-10 μL) era transferida para um microtubo de polipropileno e diluído no solvente escolhido, obtendo-se pôr fim a concentração de $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para aquisição dos gráficos, em seguida a solução era transferida para a cubeta. Utilizou-se fenda com abertura de 5

mm para todas as análises. Variou-se o intervalo de varredura com base no comprimento de onda onde ocorreu o máximo de absorção da chalcona.

O ponto de fusão não corrigido dos compostos foi determinado no aparelho de ponto de fusão PF II, MS TECNOPON, Instrumentação.

5.4 Procedimento Geral para a Preparação das Chalconas

Em um erlenmeyer de 100 mL, foram adicionados 15,0 mL de uma mistura isovolumétrica de NaOH 10% (m/v) e etanol PA, deixando esta solução sob agitação por 5 minutos. Em seguida, em banho de gelo, a cetona foi adicionada lentamente. Os reagentes foram deixados sob agitação magnética durante 20 minutos e em seguida foi adicionada lentamente uma quantidade equimolar do aldeído. O conjunto reacional foi deixado sob agitação magnética à temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, uma quantidade de ácido clorídrico 10% foi adicionada até a precipitação do produto bruto, que foi coletado à vácuo e lavado com água destilada gelada. Os compostos foram purificados por recristalização a partir de etanol ou clorofórmio e caracterizados por PF, IV, RMN ^1H e ^{13}C , UV-Vis e Fluorescência.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Síntese e Elucidação Estrutural

Partindo da combinação dos materiais de partida disponíveis, as chalconas **1-13** foram sintetizadas empregando-se a condensação aldólica de Claisen–Schmidt. Os rendimentos variaram entre 31 a 74%, sendo observados os menores rendimentos quando se empregou reagentes contendo grupos desativadores de elétrons tais como o átomo de cloro e o grupo nitro. Isto já encontra amparo na literatura pois grupos doadores de elétrons desativam os precursores e, assim, dificultam a formação da ligação C–C, etapa determinante da reação. As demais informações de rendimentos encontram-se descritas na tabela 3.

Após as sínteses, os produtos foram submetidos à caracterização por IV (modo ATR) e por RMN. Para ilustrar o que foi desenvolvido neste trabalho selecionou-se duas das moléculas sintetizadas para as quais apresenta-se a seguir os espectros obtidos e suas respectivas correlações estruturais. As moléculas apresentadas foram selecionadas de maneira a contemplar uma chalcona que possuía um grupo doador de

elétrons (chalcona **2**) e outra com grupo retirador de elétrons (chalcona **3**). As demais informações estão na seção dados espectroscópicos e em anexo.

Tabela 3. Resumo dos rendimentos e PF alcançados na etapa de síntese.

Chalcona	Substituinte	Rendimento (%)	P.F. exper. (°C)	P.F. literat. (°C)
1	$R_1, R_2, R_3 = H$	69	45–47	55 – 57
2	$R_1 = MeO, R_2, R_3 = H$	74	102 - 104	103
3	$R_1 = N(CH_3)_2, R_2, R_3 = H$	64	93 – 95	–
4	$R_1 = H, R_2 = NH_2, R_3 = H$	78	56 – 58	–
5	$R_1 = NO_2, R_2 = H, R_3 = H$	40	158 – 160	158 – 160
6	$R_1, R_2 = H, R_3 = Cl$	36	116 - 118	113 – 117
7	$R_1 = MeO, R_2 = H, R_3 = Cl$	67	124 – 126	128 – 130
8	$R_1 = NO_2, R_2 = H, R_3 = Cl$	45	156 – 158	174 – 176
9	$R_1 = N(CH_3)_2, R_2 = H, R_3 = Cl$	58	163 – 165	–
10	$R_1 = H, R_2 = NH_2, R_3 = Cl$	31	79 – 81	–
11	$R_1, R_2 = H, R_3 = N(CH_3)_2$	72	102 – 104	–
12	$R_1 = MeO, R_2 = H, R_3 = N(CH_3)_2$	63	115 – 118	–
13	$R_1 = N(CH_3)_2, R_2 = H, R_3 = N(CH_3)_2$	65	115 – 118	–

No espectro de IV da chalcona **2** (Figura 15) observa-se uma absorção aguda em 1654 cm^{-1} a qual está relacionada à carbonila do composto, uma absorção em 3006 cm^{-1} que representa o estiramento axial das ligações C–H, e mais uma absorção em 1187 cm^{-1} que identifica a ligação C–O da função éter. Foram realizadas ainda análises com o objetivo de verificar a conversão dos materiais de partida no produto de interesse. No caso do benzaldeído, existem absorções características, como por exemplo o estiramento da ligação C–H a qual consiste em um par de bandas fracas, uma no intervalo $2860\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ e a outra em $2760\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. As absorções encontradas foram em 2817 e 2737 cm^{-1} , essa ligação não aparece no produto final, uma vez que o hidrogênio pertencente a essa ligação é retirado durante a condensação aldólica.

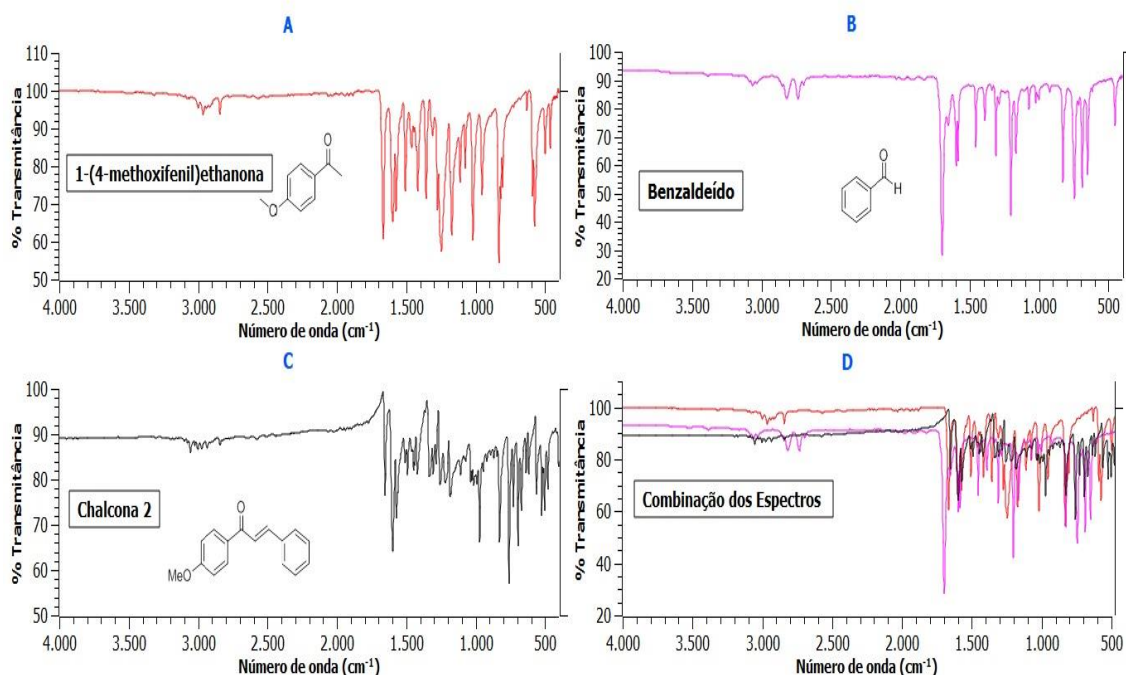


Figura 15. Espectros de IV referentes a chalcona **2**. Sendo (a) 1-(4-metóxfenil)etanonona, (b) benzaldeído, (c) chalcona **2** e (d) a combinação dos espectros.

A análise do espectro de RMN de ¹H da chalcona **2** (Figura 16) indicou, para a estrutura sintetizada, a presença de dois dupletos o primeiro em 7,79 ppm e outro em 7,54 ppm ambos com constante de acoplamento (*J*) igual a 15,7 e 15,6 Hz, respectivamente, garantindo a existência dos hidrogênios com configuração *trans* e confirmando a identidade do produto. Os demais δ (ppm), são um multipletto de 2H entre 8,04 – 8,02; multipletto de 2H entre 7,64 – 7,62; multipletto de 3H entre 7,64 – 7,62; multipletto de 2H entre 6,98 – 6,96 e um singletto de 3H em 3,87.

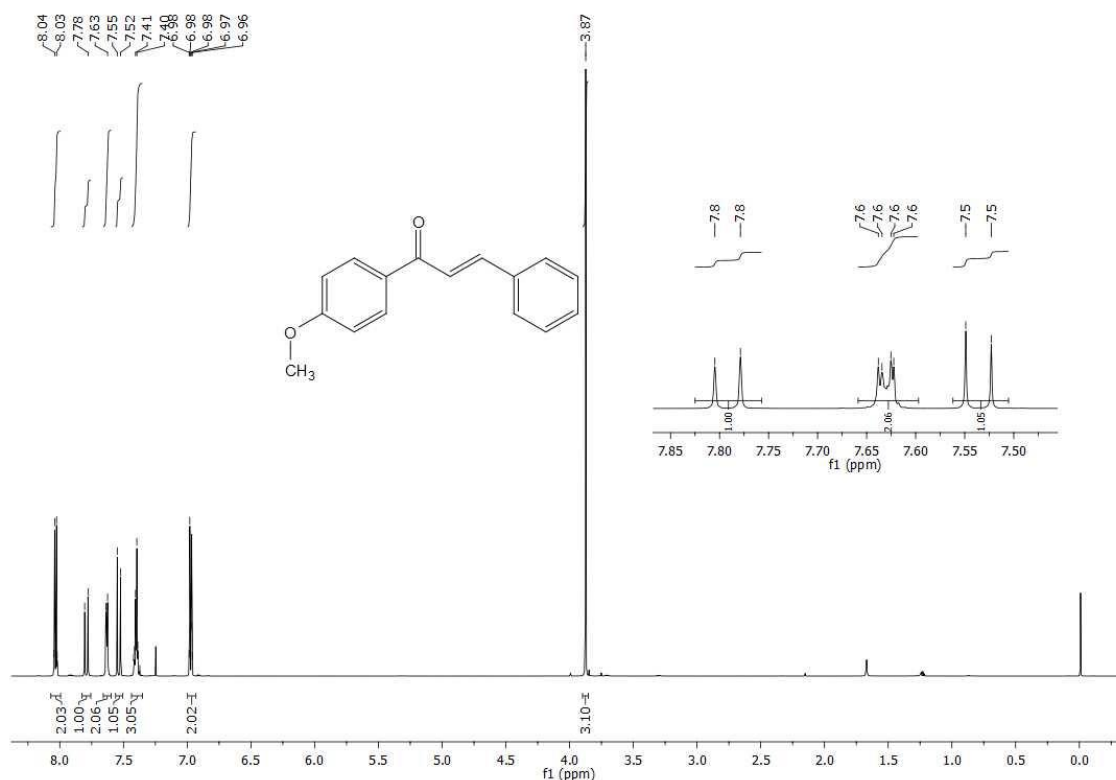


Figura 16. Espectro de RMN ^1H referente a chalcona **2**

No espectro de RMN de ^{13}C da chalcona **2** (Figura 17) pode-se notar a presença de 12 sinais os quais representam os 16 carbonos da molécula. Para esclarecer a identidade da molécula tem-se o sinal em 188,7 ppm referente ao carbono carbonílico, em 163,5 ppm tem-se o sinal referente ao carbono ligado ao grupo metóxi em 143,0 ppm o carbono da ligação alceno em 121,9 ppm o carbono da ligação alceno, ligado a carbonila, o sinal em 55,5 ppm representa o carbono do grupo metila. Os demais δ (ppm) são em: 135,1; 131,1; 130,8; 130,5; 128,9; 128,4; 113,9;

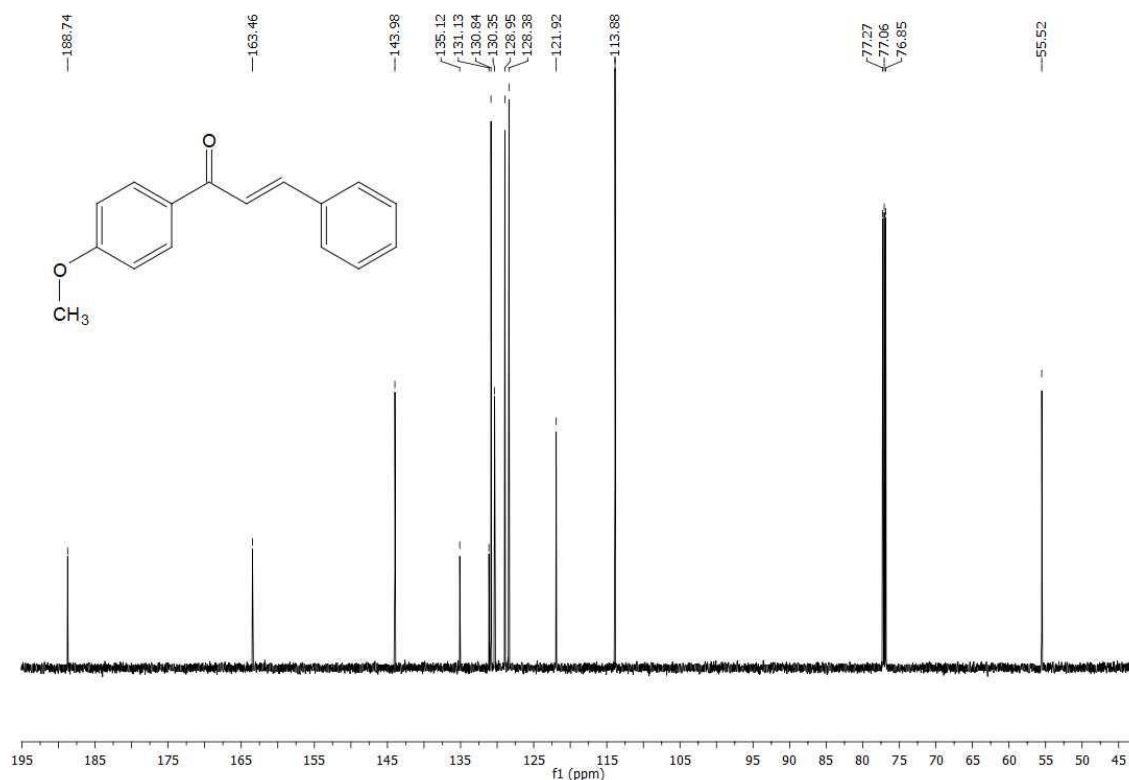


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C referente a chalcona **2**.

Para a chalcona **3** também foi possível identificar bandas características no espectro de IV para o produto obtido (Figura 18). Destaca-se uma absorção fraca em 3051 cm^{-1} que representa o estiramento axial da ligação C–H, uma absorção aguda em 1662 cm^{-1} que identifica a carbonila uma absorção em 1591 cm^{-1} que representa a ligação C=C α – β insaturada (alceno), e duas fortes bandas em 1513 cm^{-1} e 1332 cm^{-1} , características da presença do grupo nítro (NO_2) pois ele absorve em duas regiões distintas. A primeira absorção refere-se ao estiramento assimétrico e a segunda ao estiramento simétrico, ambos os sinais quando estão presentes em anéis aromáticos são fortes. Como relatado para a molécula anterior, o desaparecimento de algumas bandas é um indicativo de conversão dos materiais de partida no produto de interesse.

Com relação a análise do espectro de RMN de ^1H da chalcona **3** (Figura 19), observou a presença de um duplete em 7,87 ppm com $J = 15,7\text{ Hz}$, o que confirma a relação *trans* e a obtenção do produto. Existem ainda três multipletos de 2H no intervalo entre 8,38 – 7,66; outro multipletto de 4H no intervalo 7,52 – 7,45.

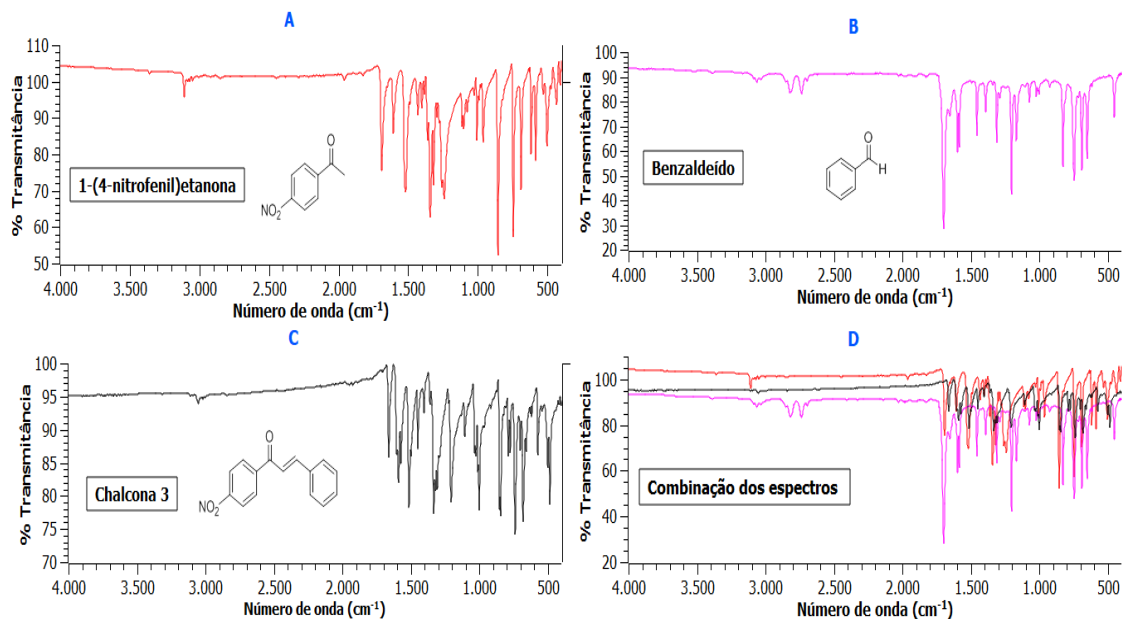
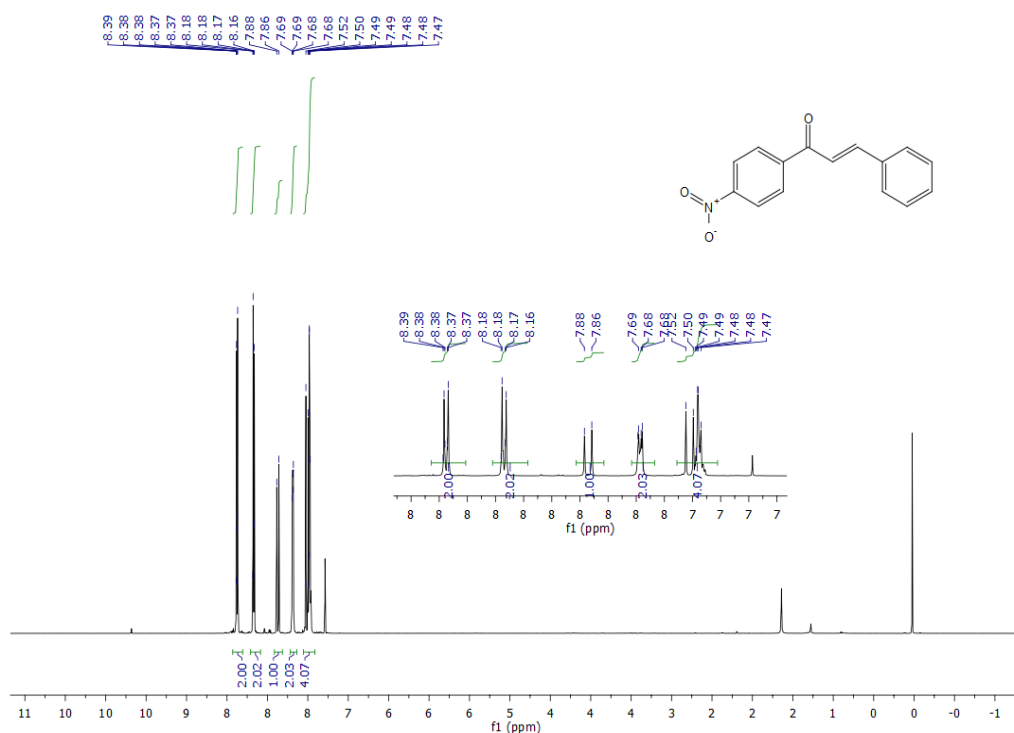


Figura 18. Espectros de IV referentes a chalcona **3**. Sendo (a) 1-(4-nitrofenil)etanona, (b) benzaldeído, (c) chalcona 3 e (d) a combinação dos espectros



observado em 189,0 ppm referente a carbonila, em 150,0 ppm o carbono ligado ao grupo nitro. Os demais δ (ppm) são em: 146,8; 143,7; 134,3; 131,2; 129,4; 129,1; 128,7; 123,9; 121,3, os quais representam os carbonos da ligação alceno e dos anéis aromáticos.

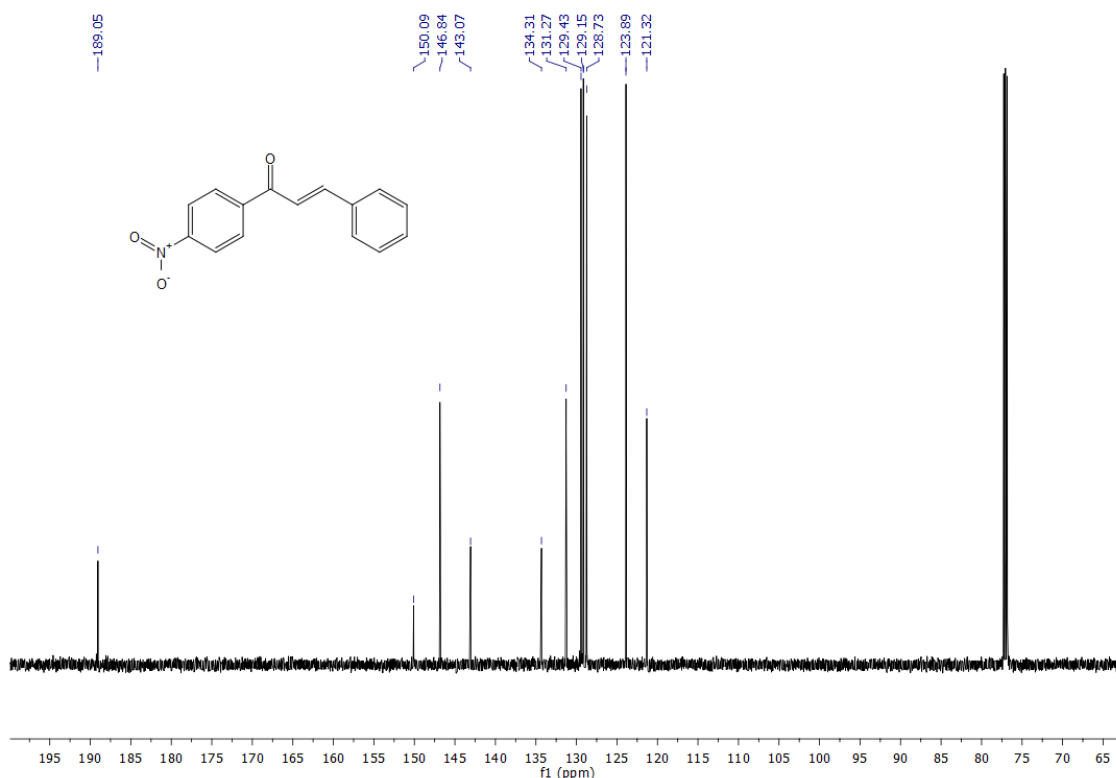


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C da chalcona 3.

6.2 Avaliação Fotofísica

A avaliação fotofísica das chalconas **1-13** foi realizada através de análises de espectrofotometria e espectrofluorimetria em solventes protogênicos e não protogênicos, a saber: etanol (EtOH), acetonitrila (CH_3CN), clorofórmio (CHCl_3) e hexano. Estes solventes foram selecionados para permitir a avaliação dos efeitos de solvatocromia em diferentes ambientes dielétricos. Testou-se água, contudo as chalconas mostraram-se insolúveis. A Tabela 4 apresenta os parâmetros físicos de polaridade dos solventes utilizados.

Tabela 4. Propriedades características dos solventes utilizados: índice de refração (η), constante dielétrica (ϵ) e valores de E_N^T (REICHARDT, 2003).

Solvente	η	ϵ	E_N^T
Etanol	1,361	24,55	0,654
Acetonitrila	1,344	35,94	0,460

Clorofórmio	1,446	4,89	0,259
Hexano	1,375	1,88	0,009

Realizou-se uma varredura de 200 a 750 nm no UV-Vis com o objetivo de descobrir os comprimentos de onda onde estavam ocorrendo os máximos de absorção de cada chalcona (Tabela 5).

Os espectros de absorção normalizados das moléculas **2-13** em solventes de diferentes polaridades estão exibidos nas Figuras 21 e 22. Os correspondentes dados espectroscópicos estão consolidados na Tabela 5.

Com relação aos perfis de absorção, a maioria das moléculas do acervo apresentou um moderado deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho ou *red shift*) à medida que se aumentou a polaridade do solvente. Um *red shift* global de 50 nm foi observado indo-se dos solventes apolares/pouco polares (hexano e clorofórmio) para o solvente polar prótico (etanol), o que sugere um caráter polar no estado excitado. Essa observação permite ainda indicar que o fenômeno de foto-excitação proporciona a ocorrência de processos de transferência intramolecular de carga, também chamados de processos ICT (do inglês, *Internal Charge Transfer*). No estado singleto excitado (S_1) parte da densidade eletrônica disponível nos pares eletrônicos isolados dos grupos substituintes é direcionada para o grupo ceto-fenílico das chalconas, o que gera um grande momento de dipolo no estado excitado (LAKOWICZ, 2006). Portanto, o estado excitado de Franck-Condon, quando comparado com o estado fundamental S_0 , possui um maior momento dipolar. Nesse sentido, destacaram-se os compostos **2** (19 nm), **4** (50 nm), **6** (14 nm), **7** (18 nm), **9** (12 nm), **11** (38 nm), **12** (33 nm) e **13** (36 nm), todos possuindo grupos doadores de elétrons (metóxi, cloro e dimetilamino) e, assim, com os respectivos estados excitados mais polares que os estados S_0 .

Tabela 5. Máximos de absorção (λ_{abs}) das chalconas **2-13**.

Composto	Solvente			
	Hexano	Clorofórmio	Acetonitrila	Etanol
2	296	301	297	315
3	259	267	264	266
4	262	267	262	312
5	296	302	300	303
6	299	303	300	313
7	301	300	299	319
8	261	267	266	267
9	304	268	303	316
10	299	304	299	307

11	382	411	410	420
12	382	407	405	415
13	390	420	418	426

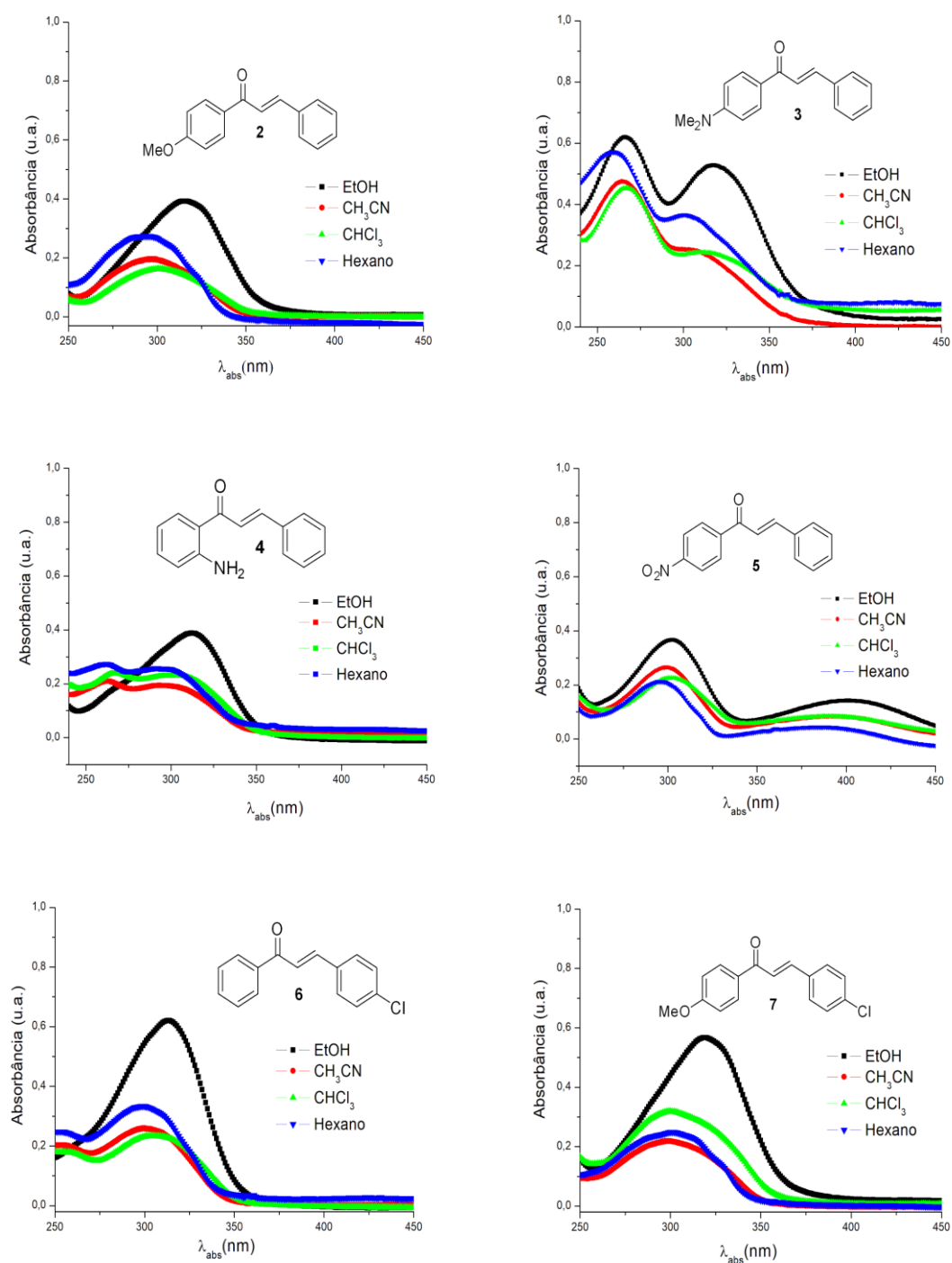


Figura 21. Espectros de absorção das moléculas 2-7 em diferentes solventes.

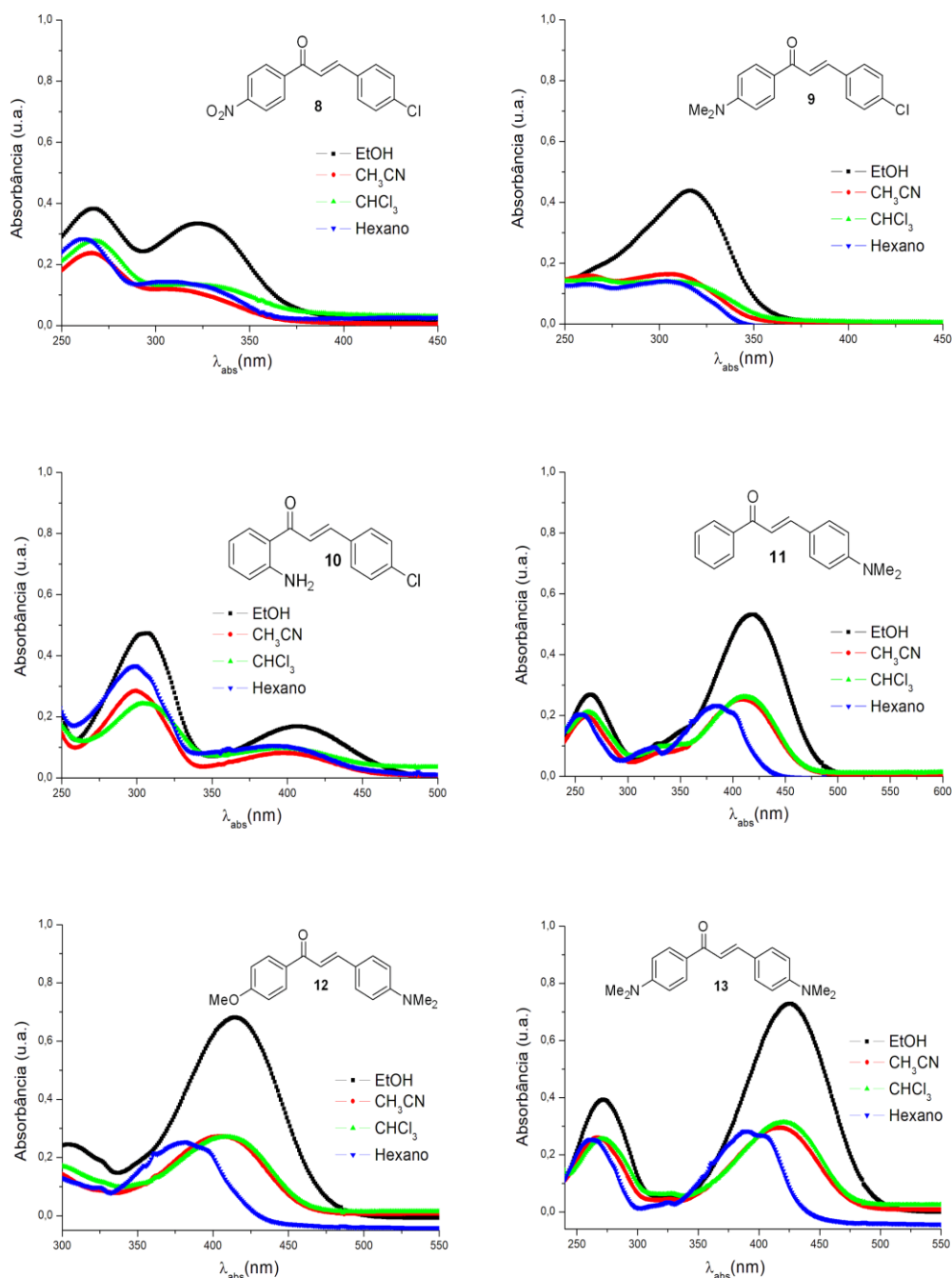


Figura 22. Espectros de absorção das moléculas **8-13** em diferentes solventes.

PANNIPARA *et al.* (2015) atingiram resultados semelhantes no que diz respeito aos deslocamentos para o vermelho. Para as chalconas heterocíclicas **34** e **35** foi observado um deslocamento global de 38 nm nos máximos de absorção indo-se do heptano para metanol, o que também foi sugerido como um caráter polar para o

estado excitado o qual foi atingido através da transferência interna de carga induzida fonicamente.

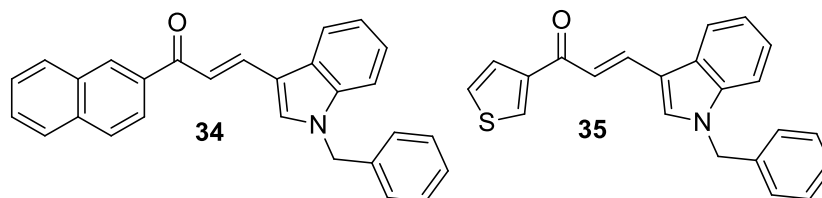


Figura 23. Chalconas heterocíclicas fluorescentes.

No solvente alcoólico todos os compostos apresentaram intensa absorção e bandas com moderado deslocamento para o vermelho quando comparadas com as medidas feitas em hexano. Quando esse comportamento é observado no espectro de absorção para solventes polares próticos fica indicado que as transições permitidas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, com características de transferência de carga (PANNIPARA, 2015). Ainda, todos os compostos analisados absorveram intensamente em etanol (Figuras 21 e 22), indicando que a energia absorvida provavelmente é utilizada para alimentar um sistema excitado bastante organizado. Nesse contexto, propõe-se que essa organização deva envolver sistemas diméricos ou de maiores ordens entre moléculas do composto e moléculas do solvente, entretanto esta suposição ainda carece de elucidação teórica para comprovação (Figura 24).

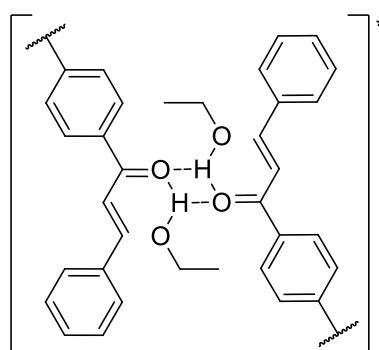


Figura 24. Proposta de um agregado dimérico para a absorção em etanol.

Ainda para os perfis de absorção, destacam-se alguns máximos na faixa de 261-267 nm (chalconas **4** e **8**), bem abaixo da faixa observada para os demais compostos. Isto pode ser devido à desativação ocasionada pelo grupo nitro ou presença de NH_2 na posição *orto*, o que pode levar à formação de ligações de

hidrogênio intramolecular. A presença de grupos fortemente retiradores de elétrons como o grupo nitro ($-\text{NO}_2$) ocasionou singelos deslocamentos para o vermelho, citando-se como exemplo os compostos **5** (7 nm) e **8** (6 nm). Estes pequenos deslocamentos podem ser explicados pelo efeito de indução negativa gerado pelo grupo nitro e é um indício de que os estados singletos excitados dessas moléculas não apresentam uma diferença no momento de dipolo tão acentuada quando comparada com o momento de dipolo no estado fundamental.

A introdução de um grupo dimetilamino ($-\text{NMe}_2$) na porção aldo-fenólica do esqueleto das chalconas ocasionou um profundo deslocamento no máximo de absorção, o que pode ser evidenciado a partir da comparação entre os espectros de absorção dos compostos **3** e **11**. Enquanto que no composto **3** o grupo doador encontra-se conectado à porção ceto-fenólica, na molécula **11** o mesmo grupo está conectado ao fragmento aldo-fenílico. Isto permite concluir que ocorre transferência intramolecular de carga cujo sentido do fluxo se dá a partir do fragmento dialquila para a carbonila usando a porção α,β -insaturada como ponte. Observações similares foram encontradas por FAYED e colaboradores (2004), onde foram observados processos ICT fotoinduzidos para os compostos **36-38** (Figura 25). As bandas de absorção *com red-shift* observadas pelo grupo foram atribuídas à transferência de carga do grupo $-\text{NMe}_2$ através da ponte butadieno.

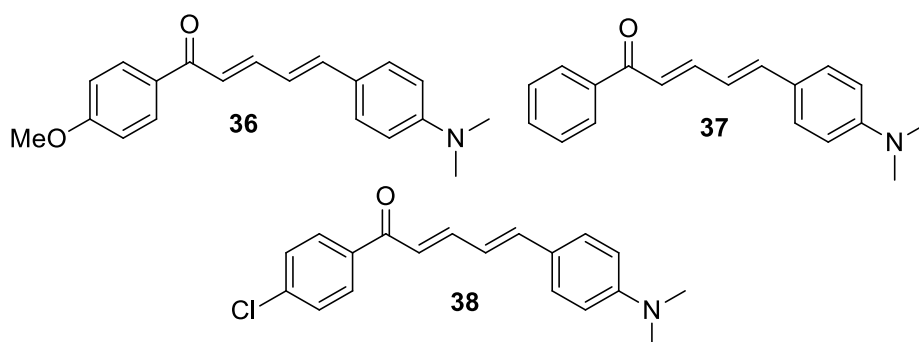


Figura 25. Chalconas fluorescentes emissoras no vermelho.

Opostamente ao efeito solvatocrômico relevante observado nos máximos de absorção, os perfis de fluorescência não foram tão fortemente afetados pelo aumento na polaridade dos solventes estudados.

Tabela 6. Máximos de emissão (λ_{em}) para as chalconas **2-13**.

Composto	Solvente			
	Hexano	Clorofórmio	Acetonitrila	Etanol
2	414	414	396	406
3	413	426	415	385
4	413	415	410	407
5	422	417	406	413
6	413	410	417	412
7	412	412	414	413
8	411	412	414	415
9	413	382	410	404
10	417	416	415	408
11	475	503	525	540
12	461	501	530	548
13	485	521	552	541

Para alguns compostos, observou-se uma pequena variação hipsocrômica (*blue shift*) utilizando-se como referência o hexano e o etanol. Por exemplo, os compostos **2, 4, 5, 6, 9 e 10** apresentaram modestos deslocamentos para o azul de 8 nm, 6 nm, 9 nm, 1 nm, 9 nm e 9 nm, respectivamente, o composto **3** mostrou-se o mais sensível à mudança de polaridade do solvente, com um deslocamento de 28 nm. Esta observação permite a proposição de que o estado singleto excitado S_1 dessas moléculas possui um momento de dipolo menor que o do estado singleto fundamental S_0 , não sendo esse comportamento característico de processo ICT. Especialmente para as moléculas **2 e 6** este comportamento é consistente uma vez que os pares eletrônicos isolados dos grupos metóxi e cloro podem estar envolvidos em ligações de hidrogênio com o solvente prótico ao invés de entrarem no sistema π para conjugação.

Ainda, a maior parte das moléculas (**2, 4, 5, 6, 8, 10, e 13**) parece ter se beneficiado do meio dielétrico de baixa polaridade para emitir com mais intensidade, o que pode ser evidenciado a partir do disposto nas Figuras 26 e 27 onde os máximos de emissão foram mais intensos em clorofórmio ($\epsilon = 4,81$ a 20 °C).

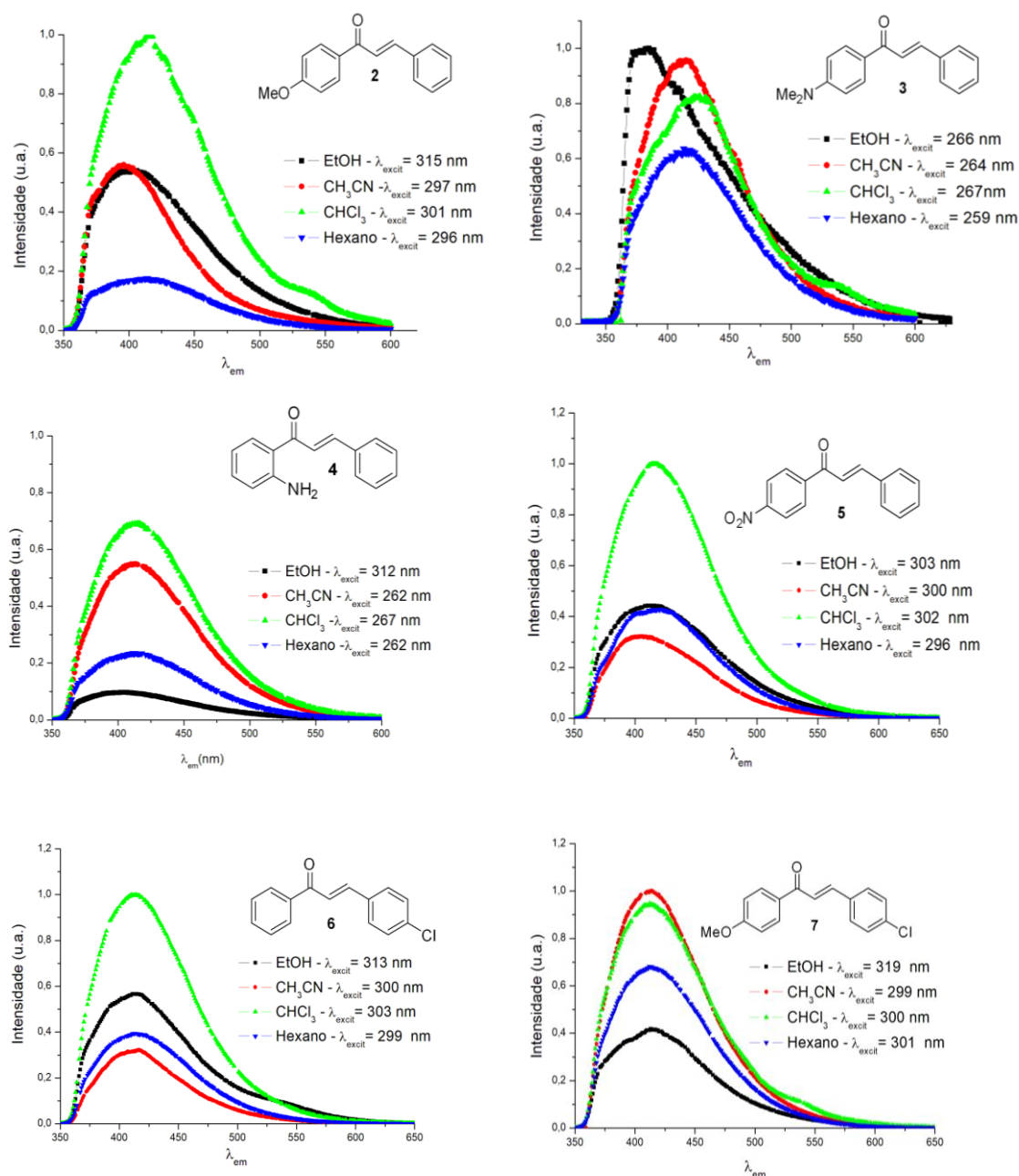


Figura 26. Espectros de emissão das moléculas **2-7** em diferentes solventes.

Quando um fragmento dimetilamino ($-NMe_2$) foi incorporado ao esqueleto das chalconas observou-se as maiores alterações nos máximos de emissão. O primeiro efeito foi o deslocamento dos máximos de emissão para regiões menos energéticas (comprimentos de onda maiores, acima de 460 nm). Os compostos **11**, **12** e **13** apresentaram um forte deslocamento batocrômico da ordem de 65 nm, 87 nm e 67 nm, respectivamente, quando se aumentou a polaridade do hexano até o etanol, passando por clorofórmio e acetonitrila.

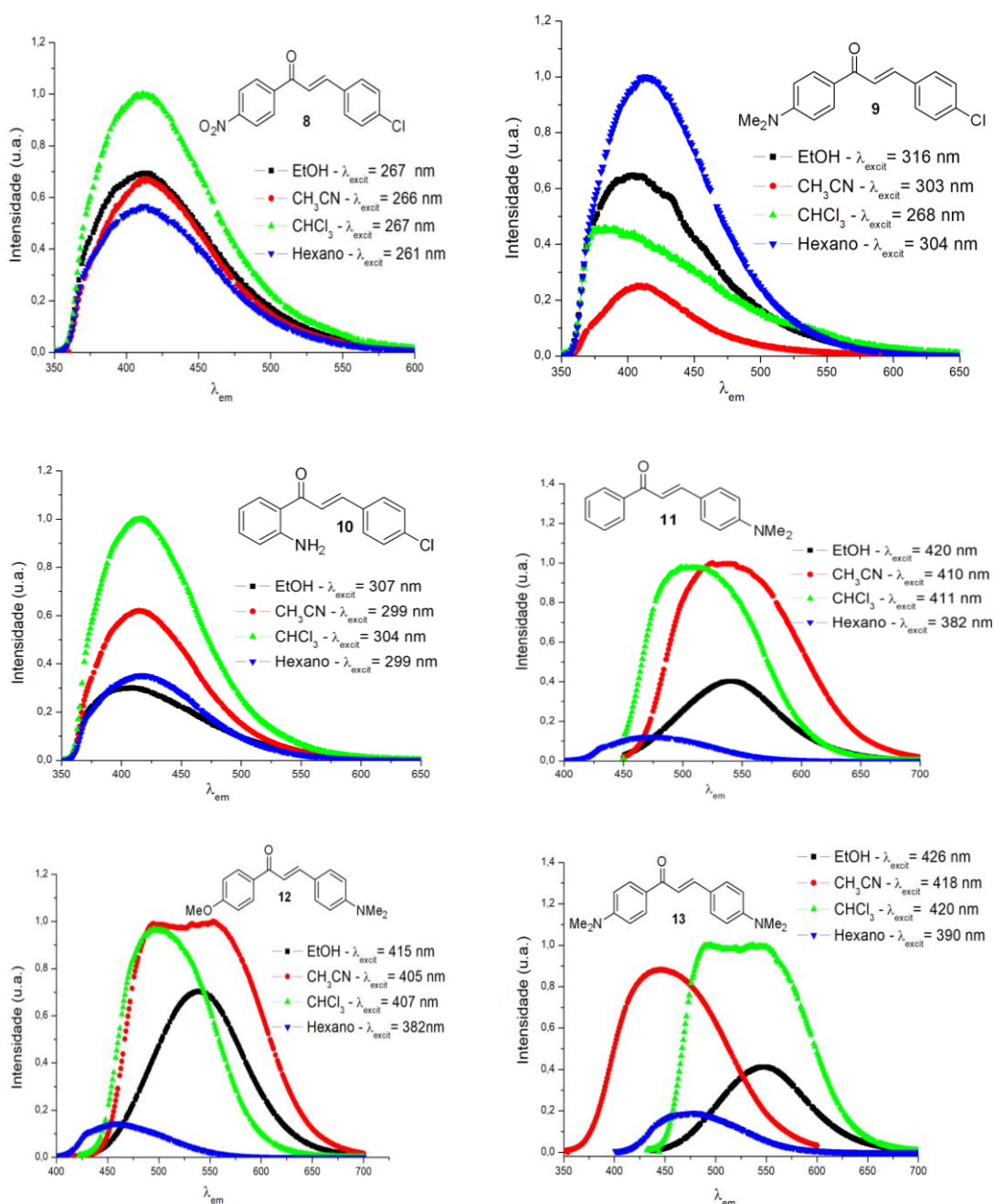


Figura 27. Espectros de emissão das moléculas **8-13** em diferentes solventes.

Por exemplo, quando excitada a 382 nm a chalcona **12** apresentou um espectro de emissão com grande deslocamento para o vermelho quando se aumentou a polaridade de hexano (461 nm) para etanol (548 nm), o que pode ser confirmado pelo disposto na Figura 27 e na Tabela 6. Esses fortes deslocamentos permitem, mais uma vez, inferir que está ocorrendo transferência intramolecular de carga induzida pela excitação fotônica a partir do grupo N,N-dimetilamino para a porção aldo-fenólica do

composto. KOMAROVA e colaboradores (2015) concluíram que interações de hidrogênio específicas entre moléculas do solvente e moléculas de chalconas amino-derivadas aumentam em até 20% a polarizabilidade do sistema no estado excitado. Este fenômeno gera, por sua vez, um aumento significativo no momento dipolar do estado singleto excitado em comparação com o momento dipolar do estado fundamental.

Além disso, moléculas que possuem o grupo dimetilamino em suas estruturas foram recentemente descritas na literatura por apresentarem um mecanismo de transferência interna de carga diferenciado, governado pelos movimentos torsionais dos ângulos de ligação da fração α,β desses compostos (Figura 28) (KOMAROVA *et al.* 2015). Nesse trabalho ficou comprovado que interações específicas com solventes próticos podem ocasionar deformações significativas levando o cromóforo para uma estrutura não-planar o que, por sua vez, afeta a dinâmica de relaxamento e leva tais compostos a emitirem com menos intensidade. Os dados adquiridos neste trabalho vão ao encontro dessa descoberta, pois para a maioria dos compostos avaliados houve um grande decréscimo na intensidade da emissão estudada em etanol.

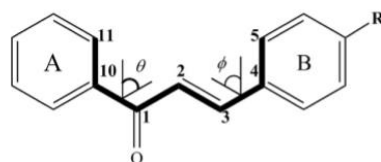


Figura 28. Ângulos diedros onde ocorrem movimentos torsionais em chalconas.

Outro importante parâmetro analisado e que permite a obtenção de informações valiosas sobre o estado excitado foi o deslocamento de Stokes, Δ_{St} (Tabela 7). A mudança do deslocamento de Stokes com a mudança de polaridade permite a obtenção de dados com relação à estabilidade do estado excitado. De uma forma geral, todas as moléculas estudadas apresentaram grandes deslocamentos de Stokes em todos os solventes estudados, tendo-se uma variação global de 79-153 nm. Para as moléculas **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **9** e **10** observou-se que o estado excitado não foi favorecido em solventes próticos, o que pode ser comprovado pela variação negativa do Δ_{St} indo-se do hexano para etanol. Já para as moléculas **7**, **8**, **11**, **12** e **13** o estado excitado tornou-se mais estável indo-se do hexano até o solvente prótico.

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência refletem as estruturas de nível vibracional nos estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente.

O princípio de Franck–Condon afirma que os níveis vibracionais não são significativamente alterados durante as transições eletrônicas (LAKOWICZ, 2006). A similaridade das estruturas de nível vibracional nos estados eletrônicos excitado e fundamental geralmente resultam em espectros de emissão e absorção como imagens especulares. Para ilustrar esse aspecto, encontram-se dispostos na Figura 29 uma seleção de espectros de emissão e absorção sobrepostos.

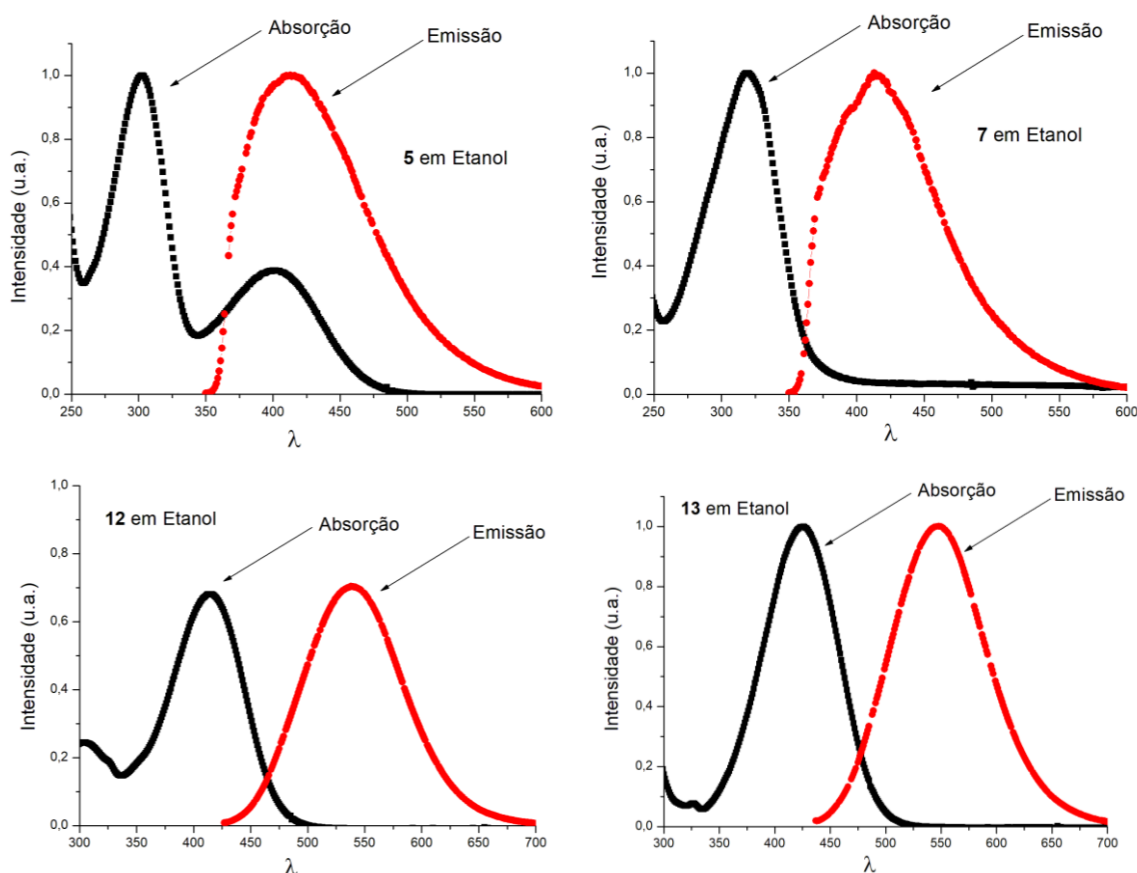


Figura 29. Espelhos dos espectros normalizados de absorção e emissão para os compostos **5**, **7**, **12** e **13** em etanol.

A Tabela 7 é um resumo dos máximos de absorção e emissão das chalconas **2-13**, com os respectivos deslocamentos de Stokes. O deslocamento de Stokes é obtido a partir da diferença entre os comprimentos de onda máximos observados para a absorção e a emissão. Tem-se que quanto maior o valor do deslocamento mais estável encontra-se a molécula no estado singlete excitado (S_1) no solvente utilizado. Quanto maior a estabilidade, maiores comprimentos de onda são obtidos (REICHARDT, 2003). Todas as moléculas apresentaram grandes valores de deslocamento ($\Delta_{St} = 79\text{-}153\text{ nm}$).

Tabela 7. Máximos de absorção (λ_{abs}), de emissão (λ_{em}) e deslocamentos de Stokes (Δ_{St}) em nanômetros (nm) dos compostos **2-13** medidos em solventes de diferentes polaridades.

Composto	Solvente											
	Hexano			Clorofórmio			Acetonitrila			Etanol		
	λ_{abs}	λ_{em}	Δ_{St}	λ_{abs}	λ_{em}	Δ_{St}	λ_{abs}	λ_{em}	Δ_{St}	λ_{abs}	λ_{em}	Δ_{St}
2	296	414	118	301	414	111	297	396	114	315	406	97
3	259	413	153	267	426	149	264	415	147	266	385	146
4	262	413	151	267	415	148	262	410	148	312	407	95
5	296	422	126	302	417	115	300	406	106	303	413	110
6	299	413	114	303	410	107	300	417	117	313	412	99
7	301	412	111	300	412	112	299	414	115	319	413	94
8	261	411	150	267	412	145	266	414	148	267	415	148
9	304	413	109	268	382	114	303	410	107	316	404	88
10	299	417	118	304	416	112	299	415	116	307	408	101
11	382	475	93	411	503	92	410	525	115	420	540	120
12	382	461	79	407	501	94	405	530	125	415	548	133
13	390	485	95	420	521	101	418	552	134	426	541	115

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

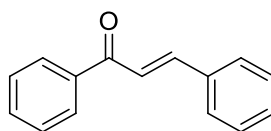
Em suma, foram sintetizadas 13 chalconas com rendimentos de bons a moderados. Os produtos obtidos foram elucidados pelas técnicas de IV e RMN e tiveram seus pontos de fusão aferidos para comparação com os dados de literatura e verificação da pureza. Soluções 10 μM dos compostos sintetizados tiveram suas propriedades fotofísicas avaliadas em solventes de diferentes polaridades e foi possível levantar algumas informações importantes acerca dos estados fundamental e excitado. As moléculas estudadas emitiram nas cores azul/verde e foi observado que grupos fortemente doadores (como o grupo NMe_2) ocasiona um grande deslocamento de absorção e emissão para regiões menos energéticas.

Até o presente momento não foi possível definir o método para medidas de rendimento quântico e correlações de Lippert-Mataga, porém espera-se a continuidade dos estudos fotofísicos desses compostos a fim de que sejam avaliadas as alterações no momento dipolar dos estados fundamental e excitado, o que irá permitir a obtenção de informações vitais para buscar o aumento do poder fluorescente dessa classe de compostos.

Espera-se ainda que sejam feitos estudos com um maior número de solventes a fim de observar o comportamento solvatocrômico das moléculas no maior número possível de ambientes dielétricos.

Os levantamentos de fotofísica realizados neste trabalho poderão permitir o planejamento de uma arquitetura molecular para as chalconas e seus derivados que apresente boas propriedades de emissão de luz e boa estabilidade no estado excitado estudadas através da espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo. Isto poderá ser de grande importância para o desenvolvimento de moléculas com maior potencial para fluorescência e para a potencial aplicação tecnológica dos compostos sintetizados na área da nanotecnologia.

8 DADOS ESPECTROSCÓPICOS



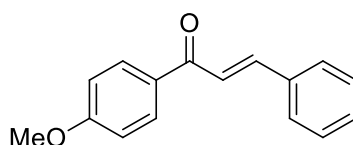
(*E*)-chalcona (**1**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando benzaldeído (0,51 mL; 5 mmol) e acetofenona (0,58 mL; 5 mmol). A chalcona **1** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 69% de rendimento (0,72 g; 3,50 mmol, PF = 45 - 47 °C).

(E 1.1) RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) δ 8,04 – 8,00 (m, 2H); 7,81 (d, 1H, *J* = 15,7Hz); 7,67 – 7,61 (m, 2H); 7,60 – 7,47 (m, 4H); 7,44 – 7,39 (m, 3H).

(E 1.2) RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ 190,7; 145,0; 138,3; 135,0; 132,9; 130,7; 129,1; 128,8; 128,6; 128,6; 122,2.

(E 1.3) IV (ATR) 3049, 3021, 1663, 1605, 1576, 1446, 1203, 983, 746, 688 cm⁻¹



(*E*)-1-(4-metóxfenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona (**2**)

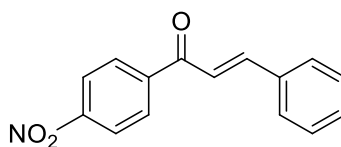
Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando benzaldeído (0,51 mL; 5 mmol) e 1-(4-metóxfenil)etanona (0,75

g; 5 mmol). A chalcona **2** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 74% de rendimento (0,88 g; 3,71 mmol, PF = 102 -104 °C).

(E 2.1) RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 8,04 – 8,02 (m, 2H); 7,79 (d, J = 15,7 Hz, 1H); 7,64 – 7,62 (m, 2H); 7,54 (d, J = 15,6 Hz, 1H); 7,42 – 7,37 (m, 3H); 6,98 – 6,96 (m, 2H); 3,87 (s, 3H).

(E 2.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 188,7; 163,5; 143,0; 135,1; 131,1; 130,8; 130,5; 128,9; 128,4; 121,9; 113,9; 55,5.

(E 2.3) IV (ATR) 3056, 1656, 1595, 1572, 1179, 974, 822, 756, 690 cm^{-1} .



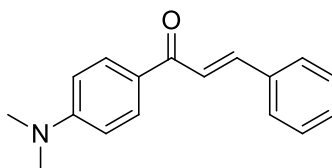
(E)-1-(4-nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona (**3**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando benzaldeído (0,51 mL; 5 mmol) e 1-(4-nitrofenil)etanona (0,82 g; 5 mmol). A chalcona **3** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 40% de rendimento (0,51 g, 2,03 mmol, PF = 158-160 °C).

(E 3.1) RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 8,38 – 8,36 (m, 2H); 8,18 – 8,15 (m, 2H); 7,87 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 7,69 – 7,66 (m, 2H); 7,52 – 7,45 (m, 4H).

(E 3.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 189,0; 150,0; 146,8; 143,7; 134,3; 131,2; 129,4; 129,1; 128,7; 123,9; 121,3.

(E 3.3) IV (ATR) 3050, 1663, 1589, 1511, 1451, 1336, 1313, 1204, 1003 cm^{-1} .



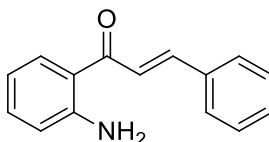
(E)-1-(4-(dimetilamino)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona (**4**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando benzaldeído (0,51 mL; 5 mmol) e 1-(4-(dimetilamino)fenil)etanona (0,81 g; 5 mmol). A chalcona **4** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 64% de rendimento (0,80 g; 3,18 mmol, PF = 93-95 °C).

(E 4.1) RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 8,00 – 7,98 (m, 2H); 7,84 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 7,68 – 7,65 (m, 2H); 7,53 – 7,42 (m, 6H).

(E 4.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 189,2; 145,3; 139,4; 136,53; 134,72; 130,7; 129,9; 129,0; 128,9; 128,54; 121,52.

(E 4.3) IV (ATR) 3050, 1660, 1586, 1566, 982, 827, 758, 690, 466 cm^{-1} .



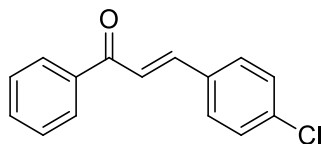
(E)-1-(2-aminofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona (**5**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, benzaldeído (0,51 mL; 5 mmol) e 1-(2-aminofenil)etanona (0,81 g; 5 mmol). A chalcona **5** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração laranja em 78% de rendimento (0,98 g, 4,38 mmol, PF = 56-58 °C).

(E 5.1) RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,91 – 7,87 (m, 1H); 7,77 (d, 1H, J = 15,6 Hz); 7,68 – 7,62 (m, 3H); 7,47 – 7,40 (m, 3H); 7,35 – 7,26 (m, 1H); 6,76 – 6,70 (m, 2H); 6,56 – 6,16 (m, 2H).

(E 5.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 191,7; 151,0; 142,9; 135,3; 134,2; 131,0; 130,1; 128,9; 128,2; 123,1; 119,0; 117,3; 115,8.

(E 5.3) IV (ATR) 3443, 3325, 3026, 1642, 1609, 1569, 1533, 1338, 1204, 1155, 978, 735 cm^{-1} .



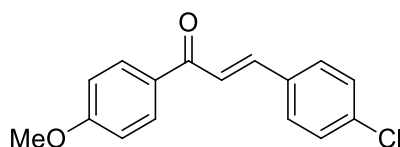
(E)-3-(4-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**6**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-clorobenzaldeído (0,71 g; 5 mmol) e acetofenona (0,59 mL; 5 mmol). A chalcona **6** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração laranja em 36% de rendimento (0,40 g; 1,65 mmol, PF = 116-118 °C).

(E 6.1) RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 8,96 – 8,00 (m, 2H); 7,83 – 7,74 (m, 1H); 7,69 – 7,48 (m, 6H); 7,47 -7,26 (m, 2H).

(E 6.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 190,2; 143,3; 138,0; 136,4; 133,4; 132,9; 129,6; 129,2; 128,7; 128,5; 122,5.

(E 6.3) IV (ATR) 3060, 1661, 1587, 1210, 983, 825, 770, 687, 497 cm^{-1} .



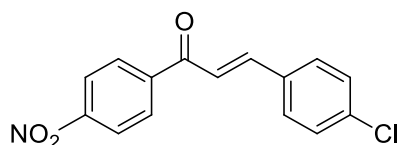
(E)-3-(4-clorofenil)-1-(4-metóxfenil)prop-2-en-1-ona (**7**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-clorobenzaldeído (0,62 g; 4,12 mmol) e 1-(4-metóxfenil)etanona (0,57 g; 3,79 mmol). A chalcona **7** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 54% de rendimento (0,74 g; 2,71 mmol, PF = 124-126 °C).

(E 7.1) RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 8,09 – 8,02 (m, 2H); 7,76 (d, 1H, $J = 15,6$ Hz); 7,61 – 7,56 (m, 2H); 7,56 (d, 1H, $J = 15,7$ Hz) 7,44 – 7,37 (m, 2H); 7,04 – 6,96 (m, 2H) 3,91 (s, 3H).

(E 7.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 188,39; 163,5; 142,4; 136,1; 133,6; 130,9; 130,8; 129,5; 129,2; 122,3; 113,9; 55,5; 30,94.

(E 7.3) IV (ATR) 2962, 2841, 1654, 1602, 1247, 1172, 979, 812, 526, 498 cm^{-1} .

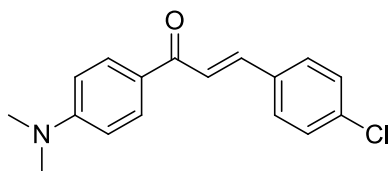


(E)-3-(4-clorofenil)-1-(4-nitrofenil)prop-2-en-1-ona (8)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-clorobenzaldeído (0,42; 3,04 mmol) e 1-(4-nitrofenil)etanona (0,50; 3,08 mmol). A chalcona **8** foi purificada por recristalização a partir de clorofórmio e isolada como um sólido de coloração marrom em 45% de rendimento (0,41 g, 1,45 mmol, PF = 156-158 °C).

(E 8.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 188,7; 150,1; 145,2; 142,8; 137,2; 132,8; 129,8; 129,4; 129,4; 128,8; 124,0; 123,9; 121,6

(E 8.3) IV (ATR) 1662, 1588, 1521, 1335, 1208, 1037, 810, 718, 497 cm^{-1} .

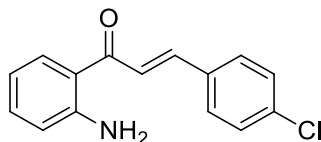


(E)-3-(4-clorofenil)-1-(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (9)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-clorobenzaldeído (0,43 g; 3,08 mmol) e 1-(4-(dimetilamino)fenil)etanona ((0,50 g; 3,09 mmol). A chalcona **9** foi purificada por recristalização a partir de clorofórmio e isolada como um sólido de coloração marrom em 58% de rendimento (0,54 g, 1,88 mmol, PF = 163-165 °C).

(E 9.2) RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 188,8; 143,8; 139,4; 136,6; 136,3; 133,2; 131,5; 129,9; 129,6; 129,3; 129,0; 128,8 121,8.

(E 9.3) IV (ATR) 1657, 1586, 1485, 1331, 1213, 1090, 1007, 984, 812, 491 cm^{-1} .



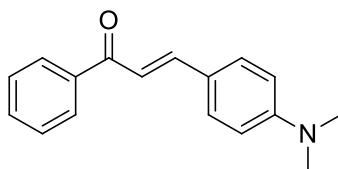
(E)-1-(2-aminofenil)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-ona (**10**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-clorobenzaldeído (0,43; 3,10 mmol) e 1-(2-aminofenil)etanona (0,48; 3,61 mmol). A chalcona **10** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração laranja em 31% de rendimento (0,28 g, 1,11 mmol, PF = 79-81 °C).

(E 10.1) RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) δ 7,89 – 7,83 (m, 1H); 7,70 (d, 1H, *J* = 15,5 Hz); 7,65 – 7,55 (m, 3H); 7,45 – 7,26 (m, 3H); 6,09 – 6,01 (m, 4H).

(E 10.2) RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) δ 191,3; 151,1; 141,4; 135,9; 134,4; 133,8; 130,9; 129,4; 129,1; 123,6; 118,9; 117,3; 115,9; 30,95.

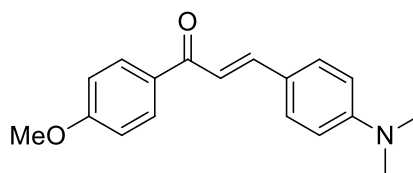
(E 10.3) IV (ATR) 3463, 3296, 3035, 1604, 1561, 1526, 989, 816, 747 cm⁻¹.



(E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-fenilprop-2-en-1-ona (**11**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-(dimetilamino)benzalaldeído (0,29; 2 mmol) e acetofenona (0,25; 2,12 mmol). A chalcona **11** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração laranja em 72% de rendimento (0,40 g; 1,60 mmol, PF = 102 – 104 °C).

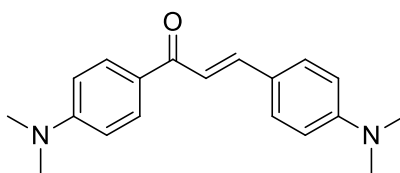
(E 11.3) IV (ATR) 1648, 1694, 1553, 1521, 1433, 1372, 1310, 1225, 813 cm⁻¹.



(E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(4-metóxfenil)prop-2-en-1-ona (**12**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-(dimetilamino)benzaldeído (0,29 g; 2 mmol) e 1-(4-metóxfenil)etanona (0,30 g; 2,02 mmol). A chalcona **12** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 63% de rendimento (0,38 g; 1,36 mmol, PF = 115-118 °C).

(E 12.3) IV (ATR) 2999, 2894, 1594, 1567, 1250, 1162, 1023, 988, 812 cm⁻¹.



(E)-1,3-bis(4-(dimetilamino)fenil)prop-2-en-1-ona (**13**)

Preparada e purificada seguindo o procedimento geral para a síntese de chalconas, utilizando 4-(dimetilamino)benzaldeído (0,27 g; 1,82 mmol) e 1-(4-metóxfenil)etanona (0,31 g; 1,88 mmol). A chalcona **13** foi purificada por recristalização a partir de etanol e isolada como um sólido de coloração amarela em 65% de rendimento (0,38 g; 1,31 mmol, PF = 132-135 °C).

(E 13.3) IV (ATR) 1645, 1582, 1519, 1526, 1337, 1187, 982, 810, 514, cm⁻¹.

9 REFERÊNCIAS

AHMAD, M. R. *et al.* **Synthesis of novel chalcone derivatives by conventional and microwave irradiation methods and their pharmacological activities.** Arabian Journal of Chemistry (2016) 9, S931–S935

ATKINS, P.; JONES L. **Princípios de química.** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ÁVILA, H. P. **Atividade antibacteriana de chalconas.** Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de mestre em biotecnologia, Departamento de Microbiologia e Parasitologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

BASSI, A. B. M. S. **Conceitos fundamentais de Espectroscopia.**

Disponível em: <http://chemkeys.com/br/2001/09/18/conceitos-fundamentais-em-espectroscopia/>. Acesso em: 22/06/2017

BUZZI, F. C. **Síntese de novas moléculas com potencial terapêutico:** Imidas cíclicas, chalconas e compostos relacionados. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como requisito para obtenção do grau de doutor, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BOECK, P. *et al.* **Synthesis of chalcone analogues with increased antileishmanial activity.** Bioorganic e Medicinal Chemistry 14 (2006) 1538-1545

BARBOSA, P. C. C. **Aplicações de Fluorescência Induzida por Laser em Monitoramento Ambiental.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-RIO como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Física, Departamento de Física do Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

CAREY, F. A. **Química orgânica.** 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011

CARLOS, M. F. L. P.; ECHEVARRIA A. **Estudo das metodologias sintéticas para obtenção de chalconas.** In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. Anais da 33ª reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: < <http://www.sbq.org.br/37ra/cdrom/resumos/T2095-1.pdf> >. Acesso em 17 de setembro de 2016.

CHIARADIA, L. D. **Obtenção de chalconas sintéticas com potencial atividade biológica.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como requisito para obtenção do grau de mestre, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CHIARADIA, L. D. *et al.* **Synthesis, Biological Evaluation, And Molecular Modeling of Chalcone Derivatives As Potent Inhibitors of Mycobacterium tuberculosis Protein Tyrosine Phosphatases (PtpA and PtpB).** Journal of Medicinal Chemistry. 2012, 55, 390–402

CORDEIRO, M. N. S. **Síntese e Caracterização de Chalconas derivadas da 3,4,5-trimetoxiacetofenona com potencial atividade antileucêmica.** Relatório apresentado como requisito parcial da disciplina de Estágio Supervisionado II, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CRUZ, J. F. M. **Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-RAMAN.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para obtenção do grau de doutor, Departamento de Química da PUC-Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

FARIAS, F. M. C. **Química Orgânica,** Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, 24020-150.

FAYED, T. A.; AWAD, M. K. **Dual emission of chalcone-analogue dyes emitting in the red region.** *Chemical Physics*, v. 303, 2004, 317-326.

FILHO, R. F. G. P. B. **Síntese, capacidade antioxidante e estudo comparativo entre fenilhidrazonas e chalconas como derivados do paracetamol.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas como requisito para obtenção do grau de mestre, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

GUERRA, R. A. T (Org.). **Ciências Biológicas.** João Pessoa: Editora Universitária UFPB, 2011

GUEVARA, E. A. C. **Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na⁺, K⁺, -ATPase: Estudo através de fluorescência.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-RIO como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Física, Departamento de Física do

Centro Técnico Científico, Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

HARRIS, D. C. **Análise Química quantitativa**. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

HOLLER, F. J.; SKOOG, A. D.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IWAMURA, C. *et al.* **Naringenin Chalcone Suppresses Allergic Asthma by Inhibiting the Type-2 Function of CD4 T Cells**. *Allergology International*. 2010; 59:67-73.

JUNIOR, P. A. **Espectroscopia molecular**. Departamento de Física, Universidade Federal do Pará. Disponível em: <http://fisica.icen.ufpa.br/didatico/espectroscopia.pdf>. Acesso em 08 de maio de 2017.

JÚNIOR, W. A. **Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para obtenção do grau de doutor, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

KOMAROVA, K. G., SAKIPOV, S. N., PLOTNIKOV, V. G., ALFIMOV, M. V. Luminescent properties of chalcones and its aminoderivatives. *Journal of Luminescence*, Volume 164, (2015), 57-63.

LIU *et al.* **Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot**. v. 46, ed. 34, 2007, 6473–6475.

LUIZ F. C. L. **Estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo de anestésicos locais e de antibióticos da classe das fluoroquinolonas**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-RIO como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Física, Departamento de Física do Centro Técnico Científico, Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MAHAJAN *et al.* **A Chalcone Based Novel Fluorescent Nanoprobe for Selective Detection of Al³⁺ Ion in Aqueous Medium**. *Columbia International Publishing Journal of Luminescence and Applications* (2015) Vol. 2 No. 1 pp. 1-13.

MELO L. R. **Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de chalconas Fluorescentes.** Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2015

MOUSINHO, K. C. **Estudo do potencial anticâncer de um derivado de chalcona, 1-(4-Nitrofenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona, *IN VITRO E IN VIVO*.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Farmacologia como requisito para obtenção do grau de doutor, Departamento de Fisiologia e Farmacologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

NERY, A. L. P; FERNANDEZ, C. **Fluorescência e estrutura atômica: Experimentos simples para abordar o tema.** Quím. Nova na Escola, N° 19, MAIO, 2004

NOWAKOWSKA, Z. **A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones.** European Journal of Medicinal Chemistry 2007 Feb; 42 (2): 125-37.

PANNIPARA, M. *et al.* **Synthesis, spectral behaviour and photophysics of donor-acceptor kind of chalcones: Excited state intramolecular charge and fluorescence quenching studies.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 136, 2015, Parte C, 1893–1902.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução a Espectroscopia.** 4. ed. São Paulo. CENGAGE Learning, 2010.

POPOVA, M. *et al.* **New bioactive chalcones in propolis from El Salvador.** Z. Naturforsch. Tübingen (Germany), v. 56, p. 593-596, 2001

PRETSCH, E; BÜHLMANN, P; BADERTSCHER, M. **Tables of spectral data for Structure determination of organic compounds.** Berlin. Springer, 2009

ROZMER, Z.; PERJÉSI, P. **Naturally occurring chalcones and their biological activities.** Springer. Phytochem Rev (2016) 15:87–120

SANTOS, L. **Avaliação do potencial hipolipemiante de algumas chalconas sintéticas utilizando diferentes modelos experimentais.** Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de mestre em farmácia, Programa de pós-graduação em farmácia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SANTOS, L. **Síntese, caracterização e avaliação do potencial biológico de derivados obtidos a partir de chalconas.** Tese apresentada como requisito para

obtenção do grau de doutor em química, Programa de pós-graduação em química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SILVA J. V. M. **Propriedades de Polímeros de Chalcona Fluorescentes via Filmes**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2017

SHAHZAD *et al.* **Emerging applications of fluorescence spectroscopy in medical microbiology field**. Journal of Translational Medicine 2009, 7:99

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, G. B. **Química Orgânica**. 9. ed. v.1 RJ: LTC, 2011.

SORGATO, S. **Atividade antileucêmica de chalconas sintéticas**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Farmácia como requisito para obtenção do grau de mestre, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SOTOMAYOR, M. D. P. T. *et al.* **Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas**. Quim. Nova, Vol. 31, No. 7, 1755-1774, 2008.

SKOOG, A. D. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

TAY *et al.* **A Way to Improve Luminescent Efficiency of Bis-Chalcone Derivatives**. Journal of Chemistry, v. 2016, Article ID 3608137, 8 páginas, Hindawi Publishing Corporation.

TSUTAE, F. M. **Espectroscopia de correlação de fluorescência aplicada em estudos de sistemas moleculares, biológicos e celulares**. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da USP como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Ciências, Departamento de Física do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

VOLLHARDT K. P. C; SCHORE N. E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 6. Ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2013

YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V. Novas perspectivas dos produtos naturais na química medicinal moderna. In: YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V. (orgs.). **Química de produtos naturais, novos fármacos e a moderna farmacognosia**. 1. ed. Itajaí: Editora UNIVALI, 2007.

WILEY J. Claisen-Schmidt Condensation. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. 145: 660–664.

Disponível

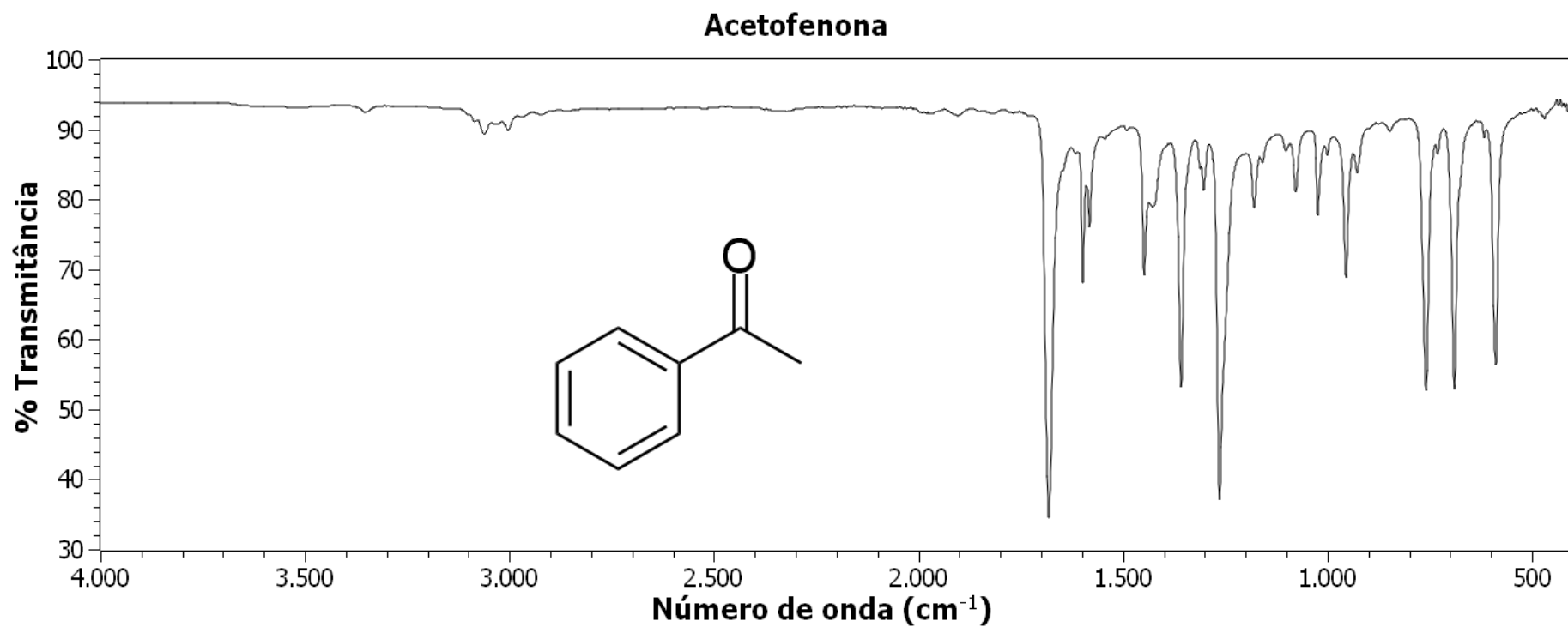
em:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470638859.conrr145/reference>

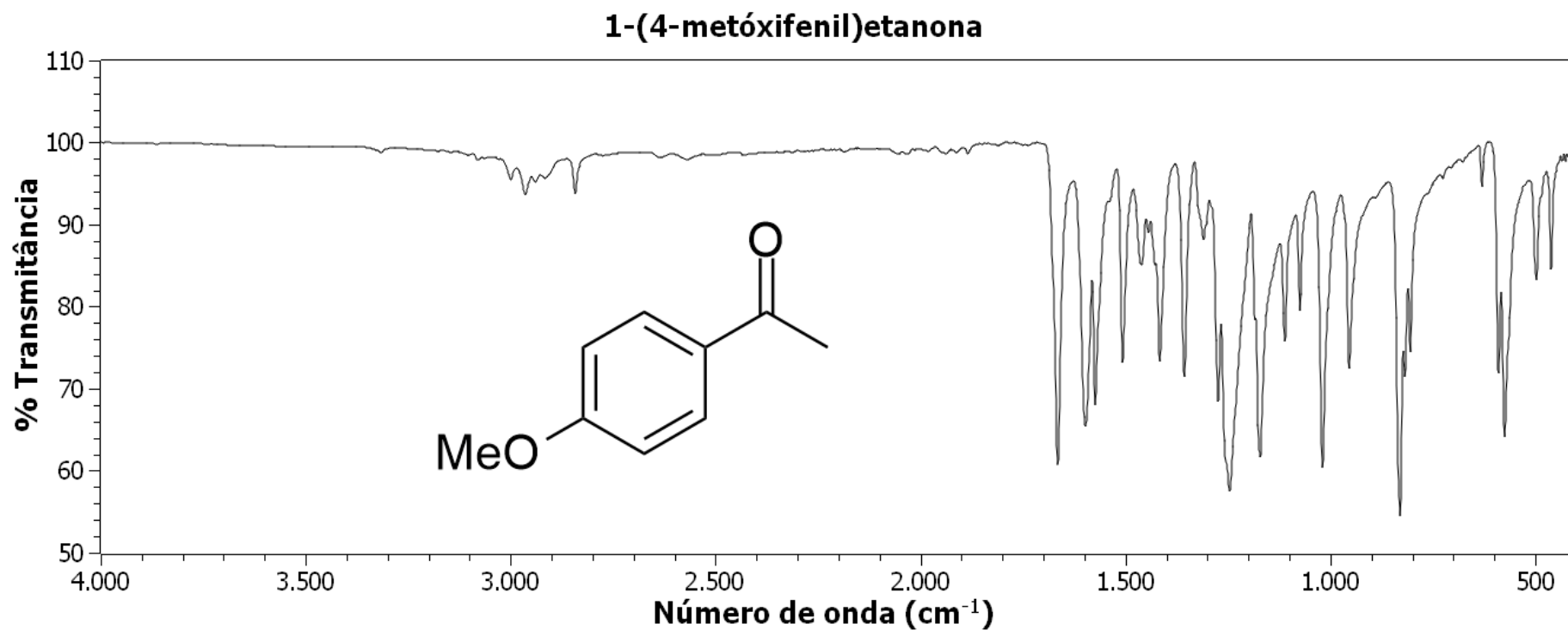
Acesso em: 26/09/2016

ANEXOS

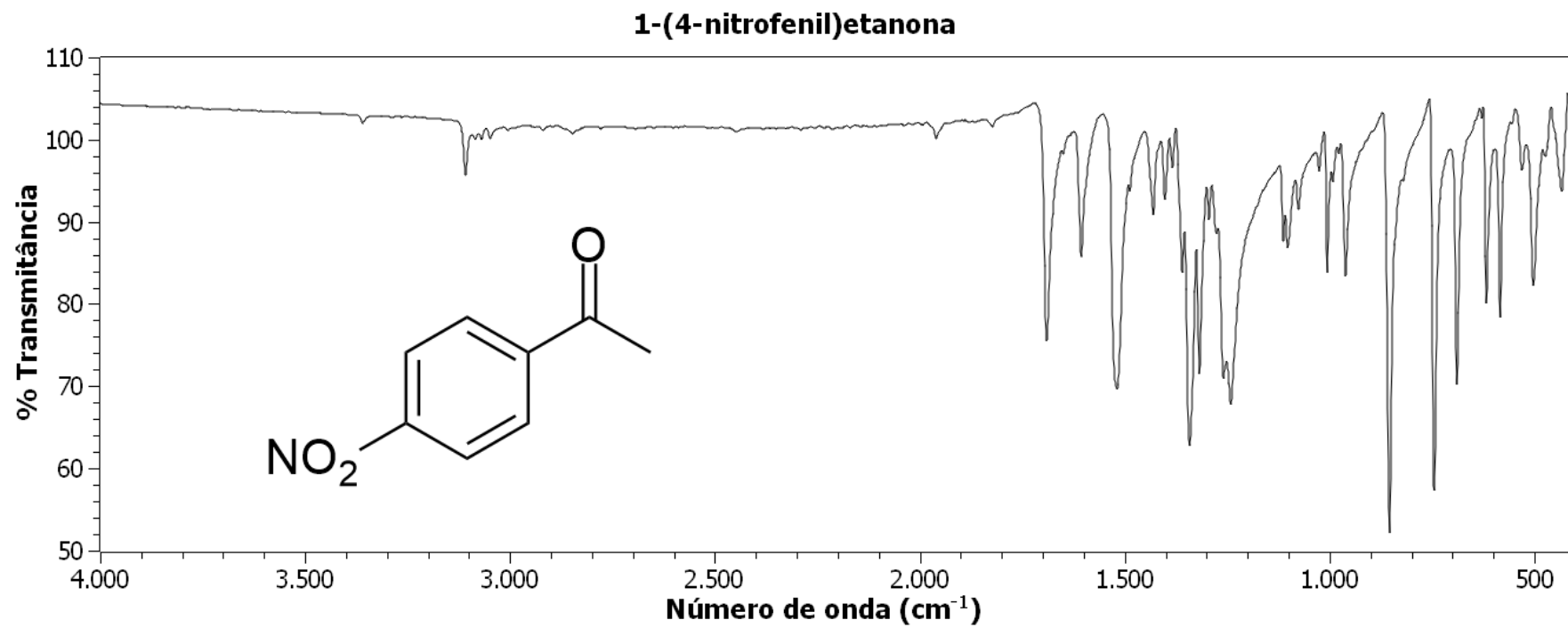
Espectros referentes a elucidação estrutural



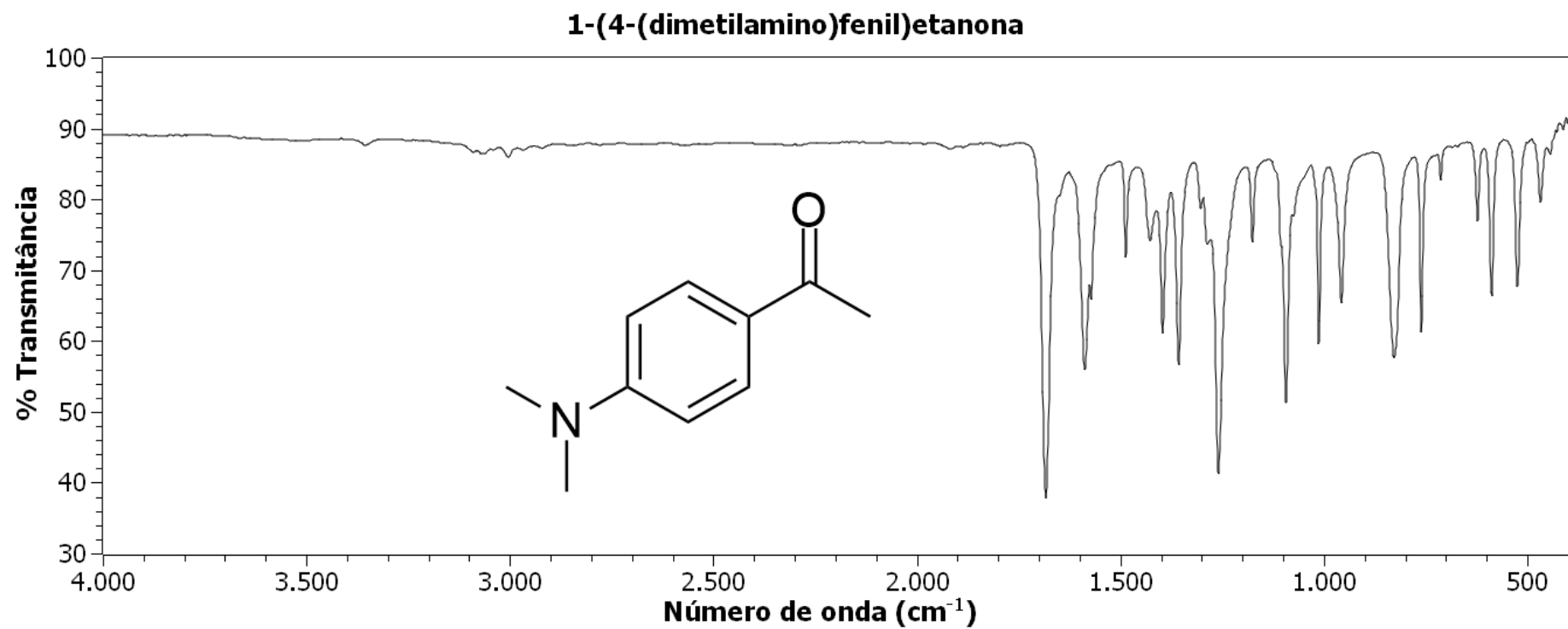
Espectro 14. Espectro de IV (ATR) do composto **26**.



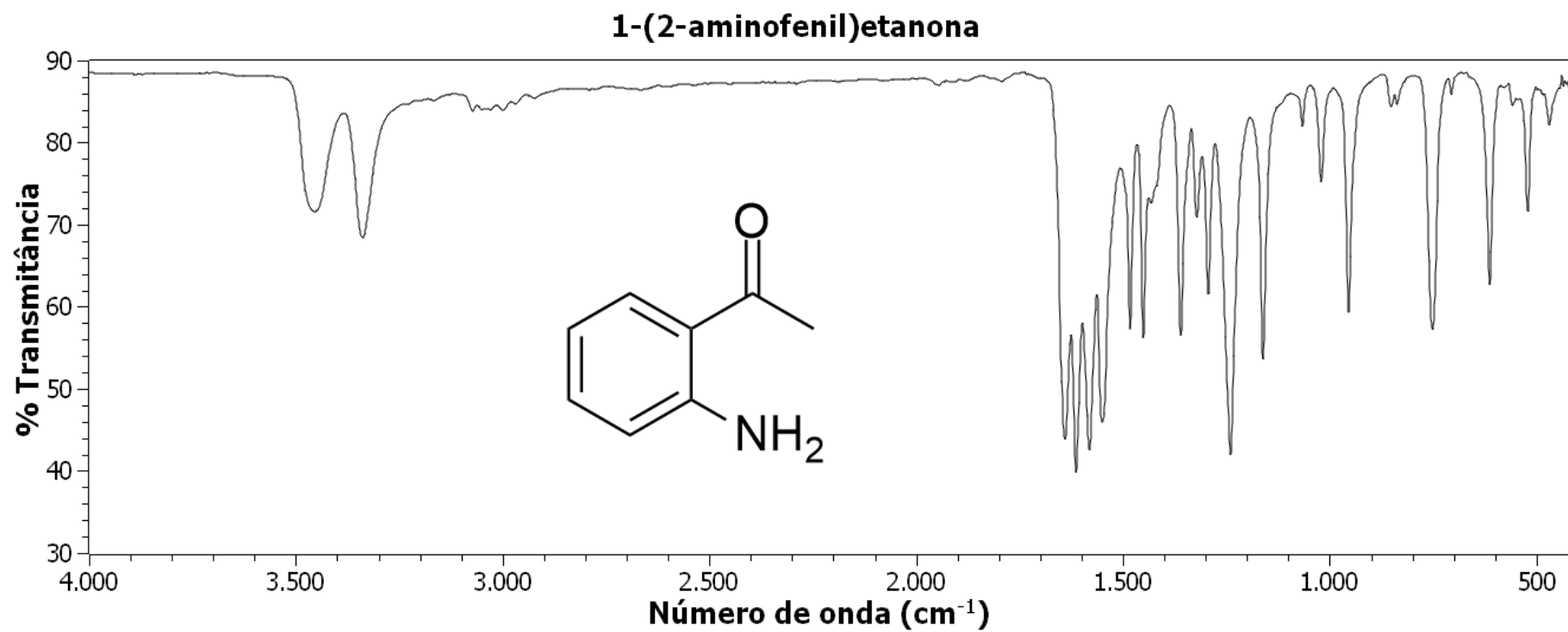
Espectro 15. Espectro de IV (ATR) do composto 27.



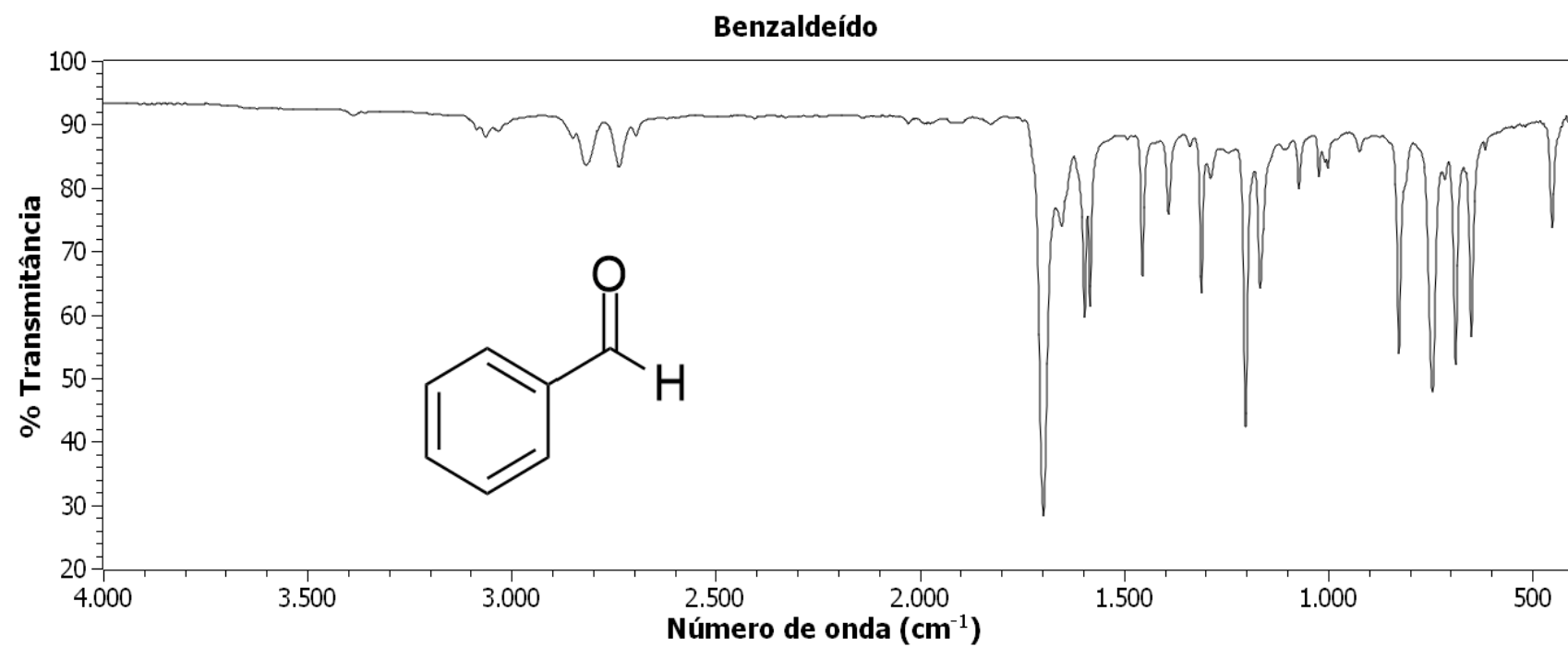
Espectro 16. Espectro de IV (ATR) do composto **28**.



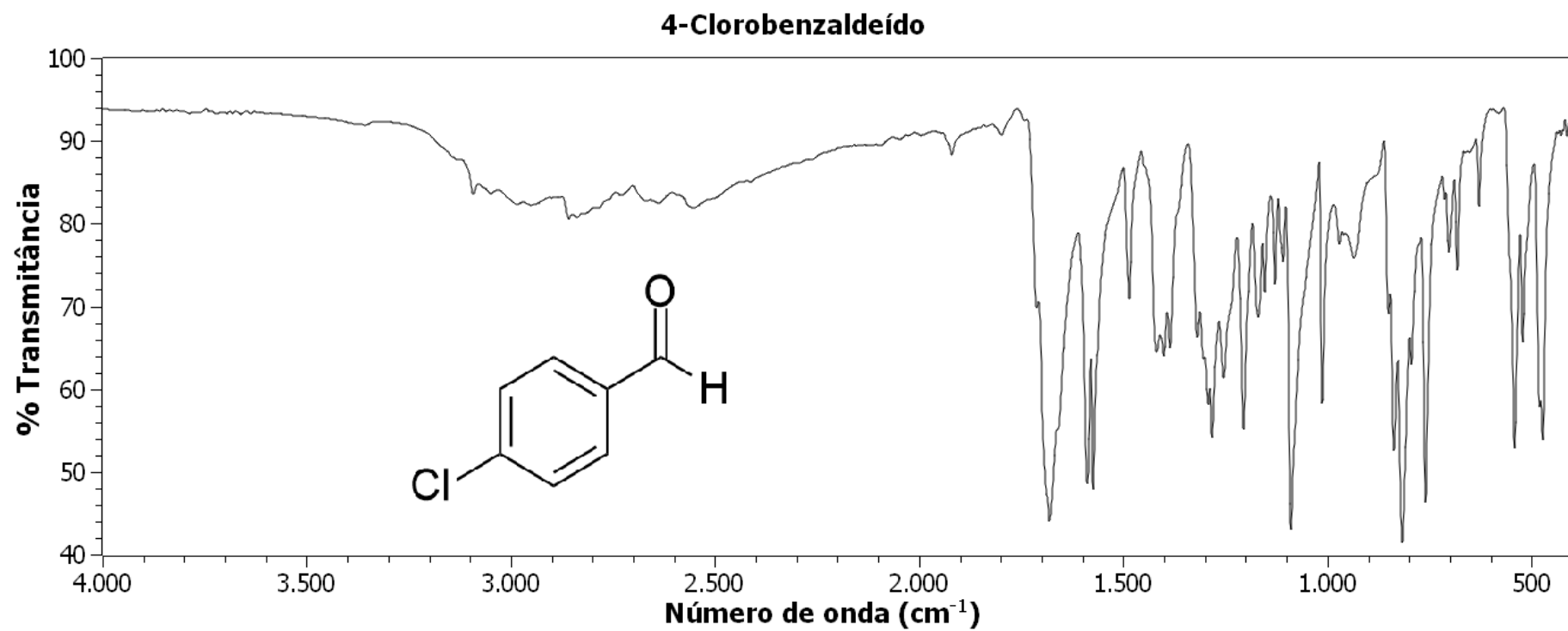
Espectro 17. Espectro de IV (ATR) do composto **29**.



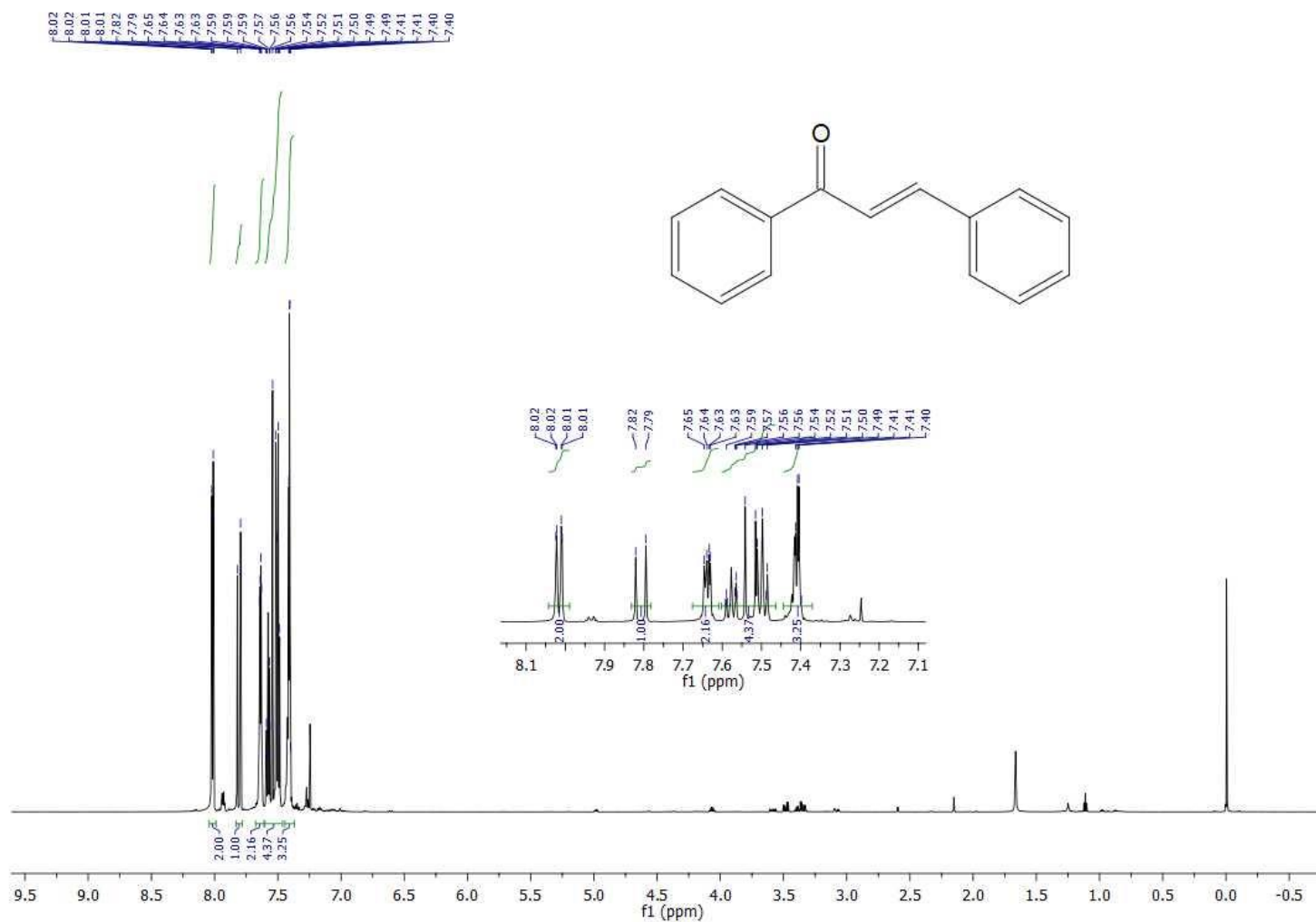
Espectro 18. Espectro de IV (ATR) do composto **30**.



Espectro 19. Espectro de IV (ATR) do composto **31**.



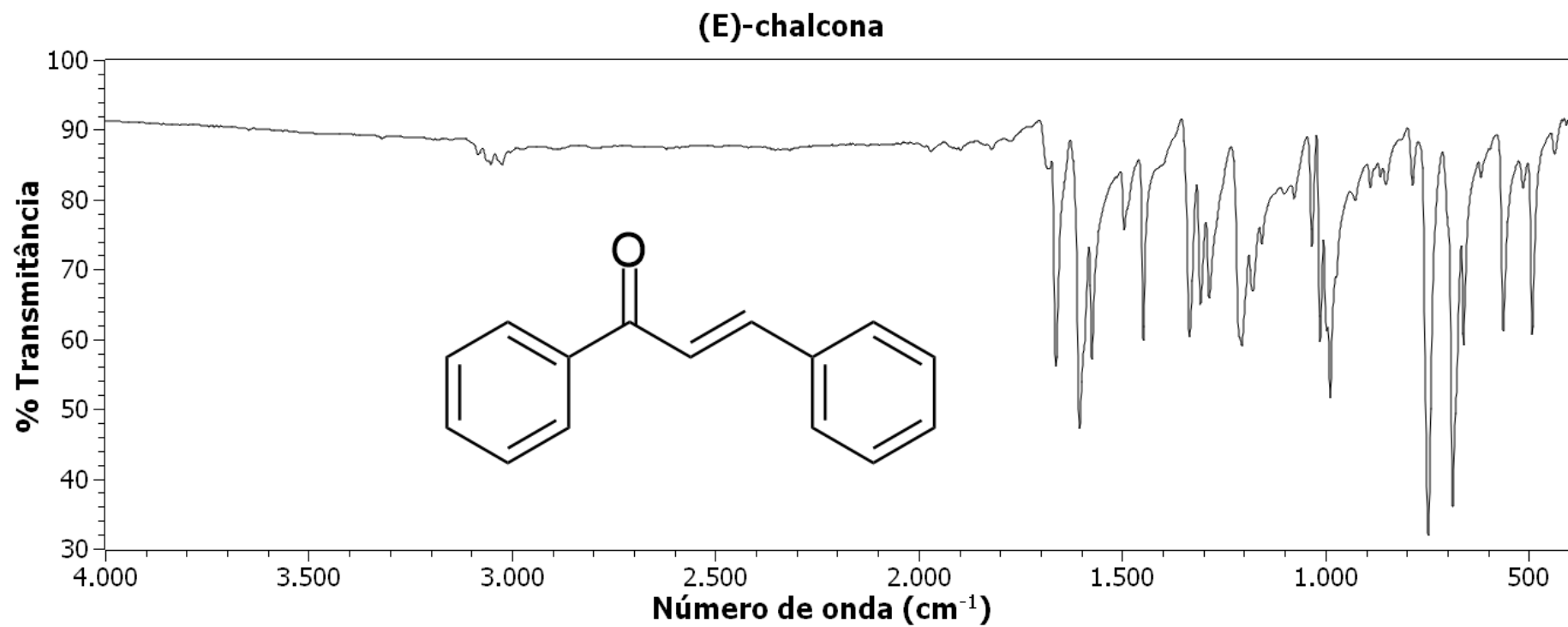
Espectro 20. Espectro de IV (ATR) do composto **32**.



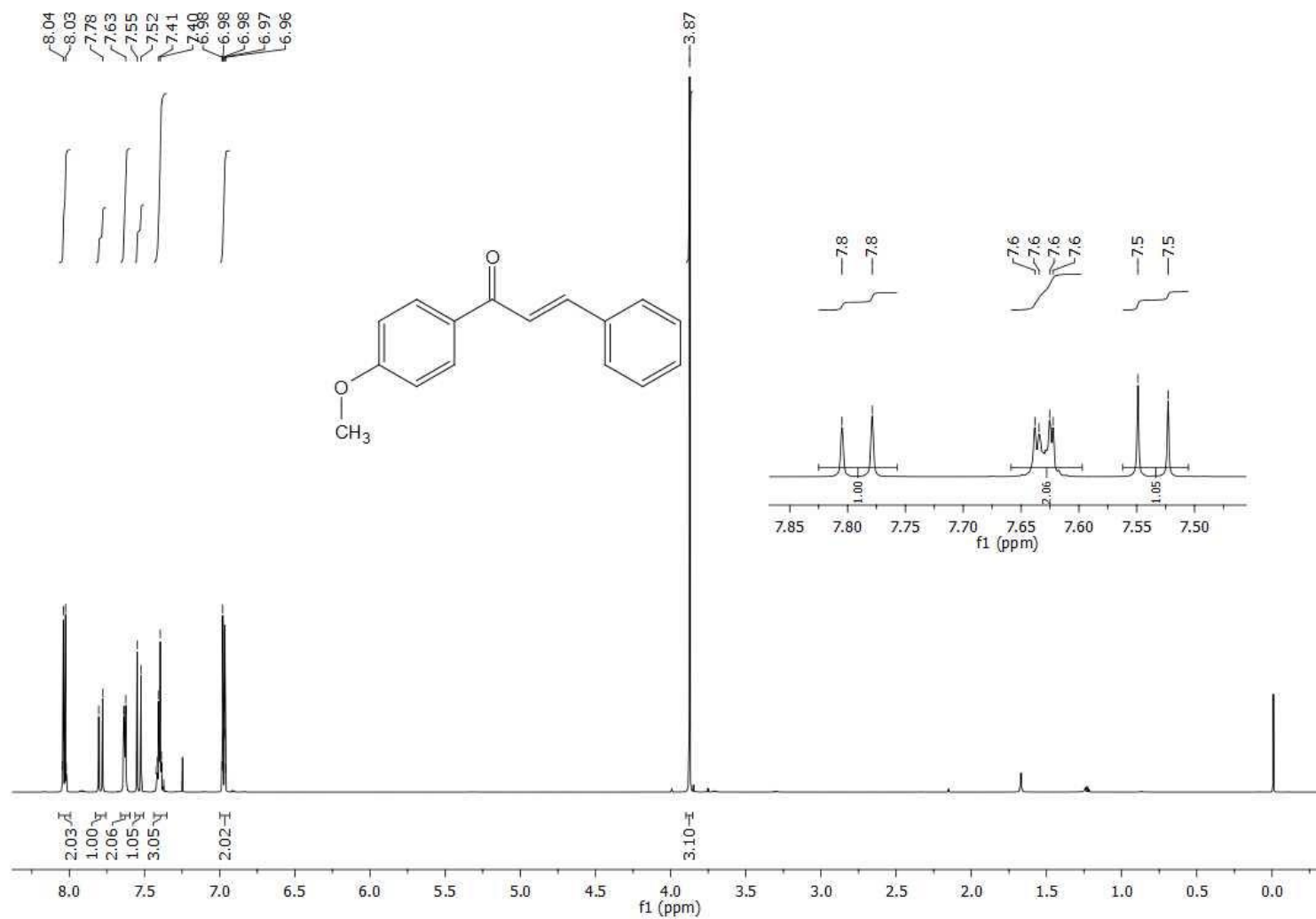
Espectro 1.1. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do composto **1**.



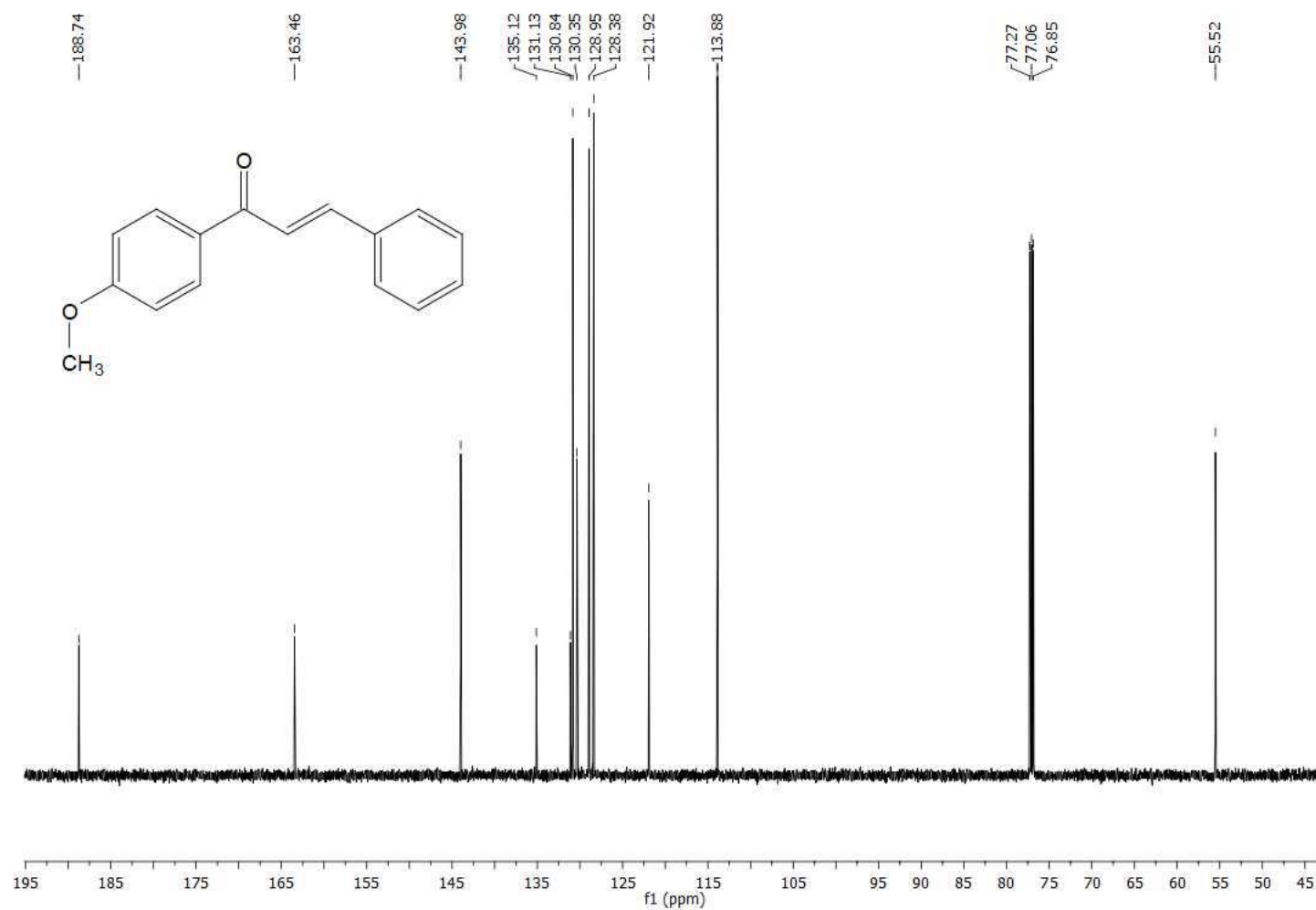
Espectro 1.2. Espectro de RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do composto **1**.



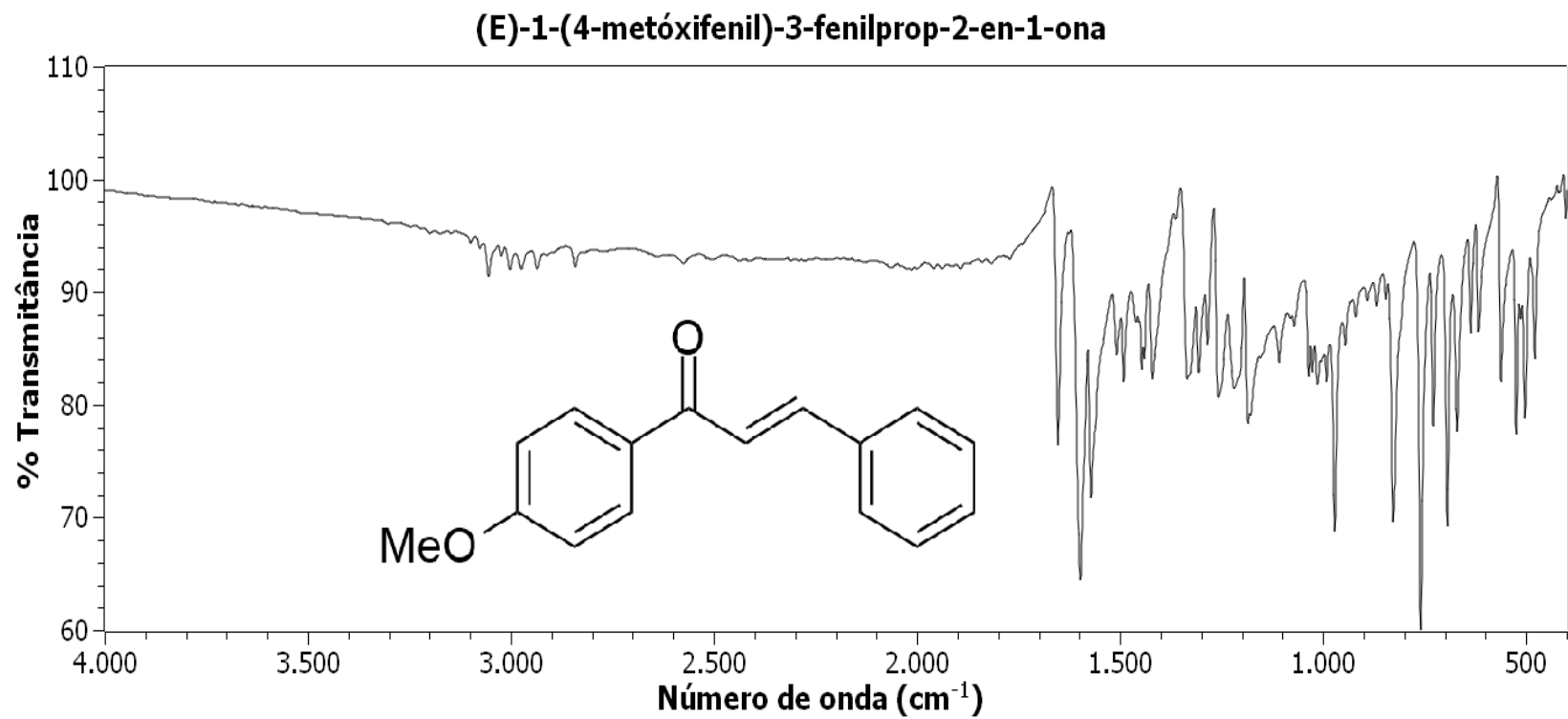
Espectro 1.3. Espectro de IV (ATR) do composto **1**.



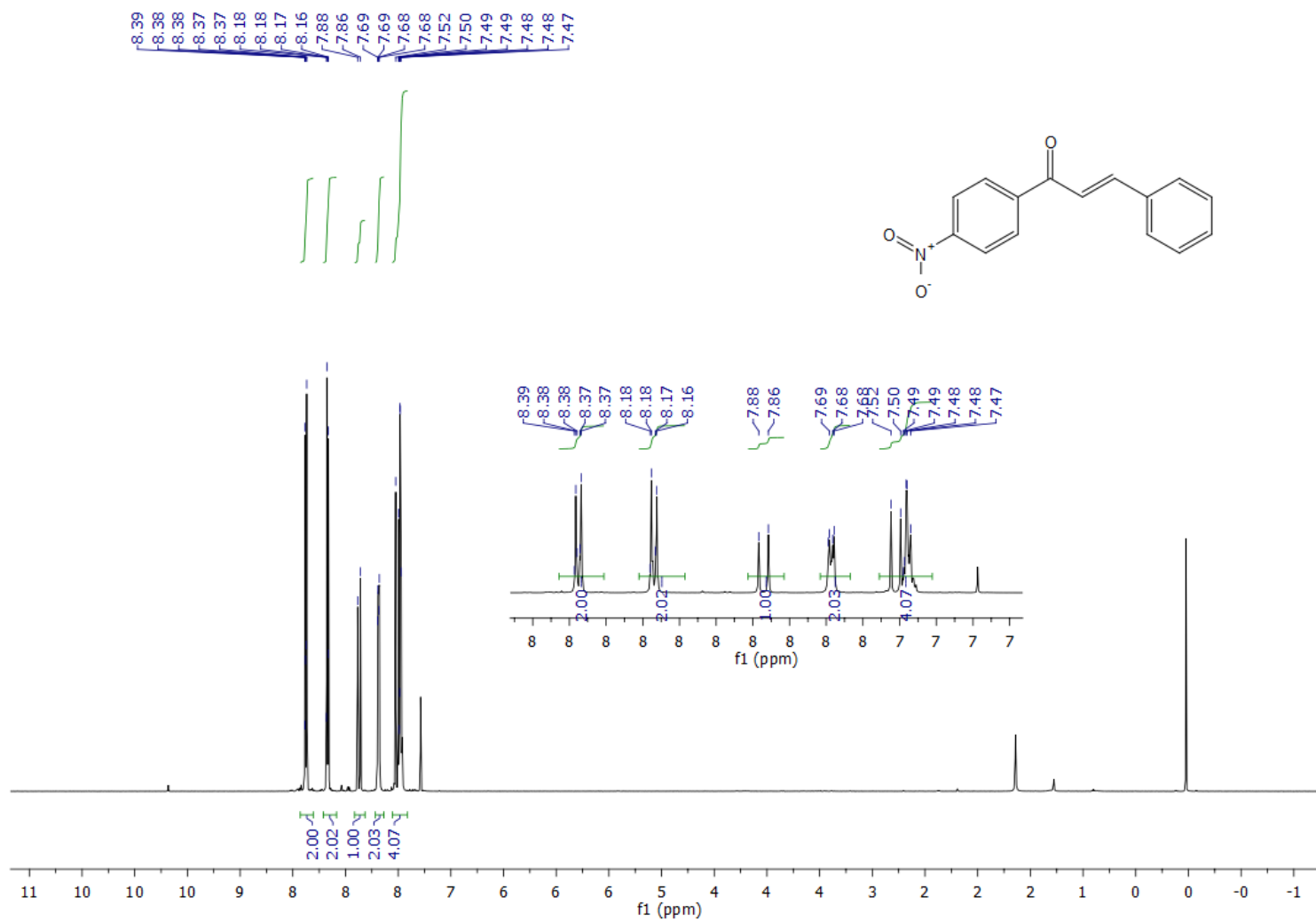
Espectro 2.1. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do composto **2**.



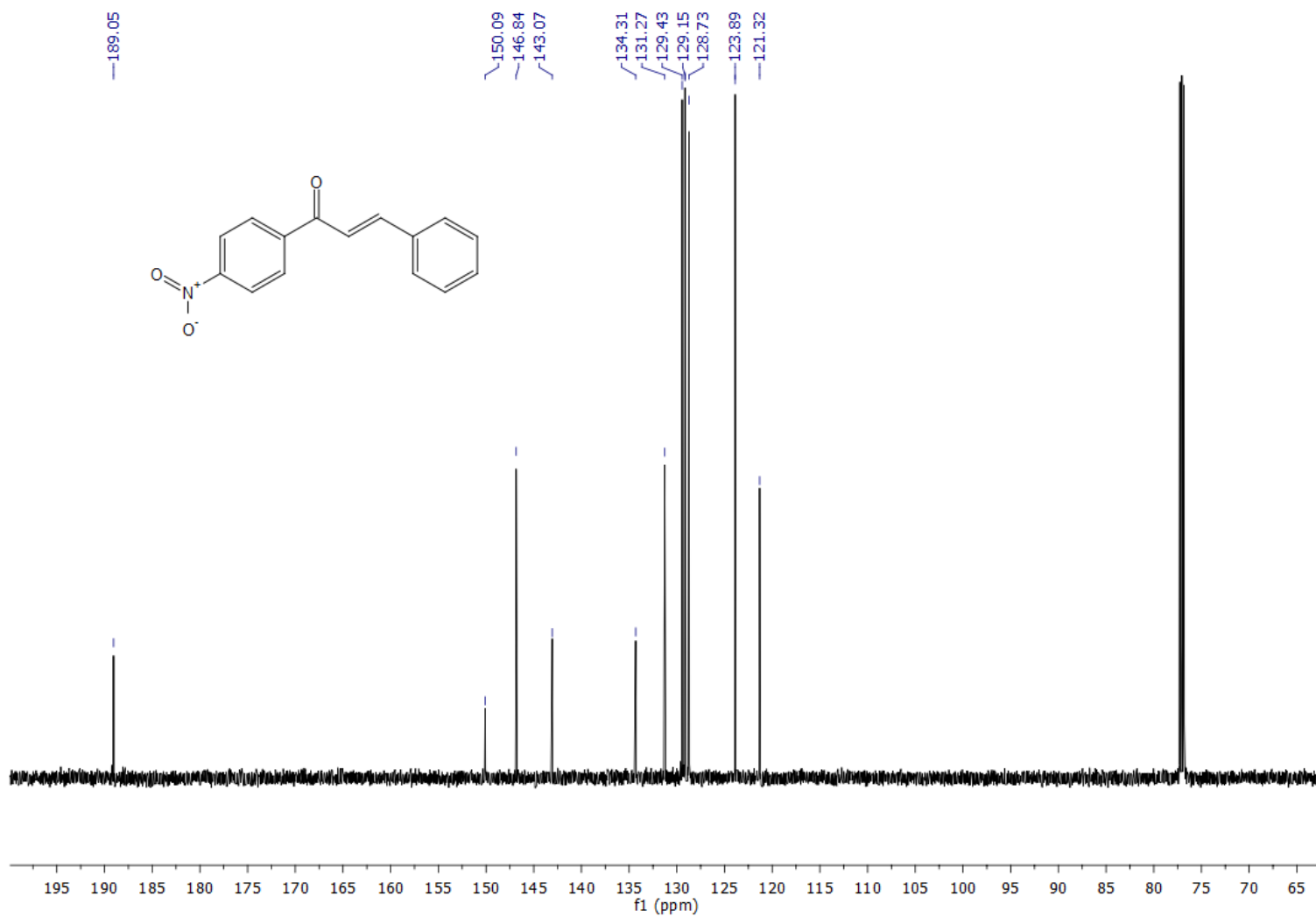
Espectro 2.2. Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do composto 2.



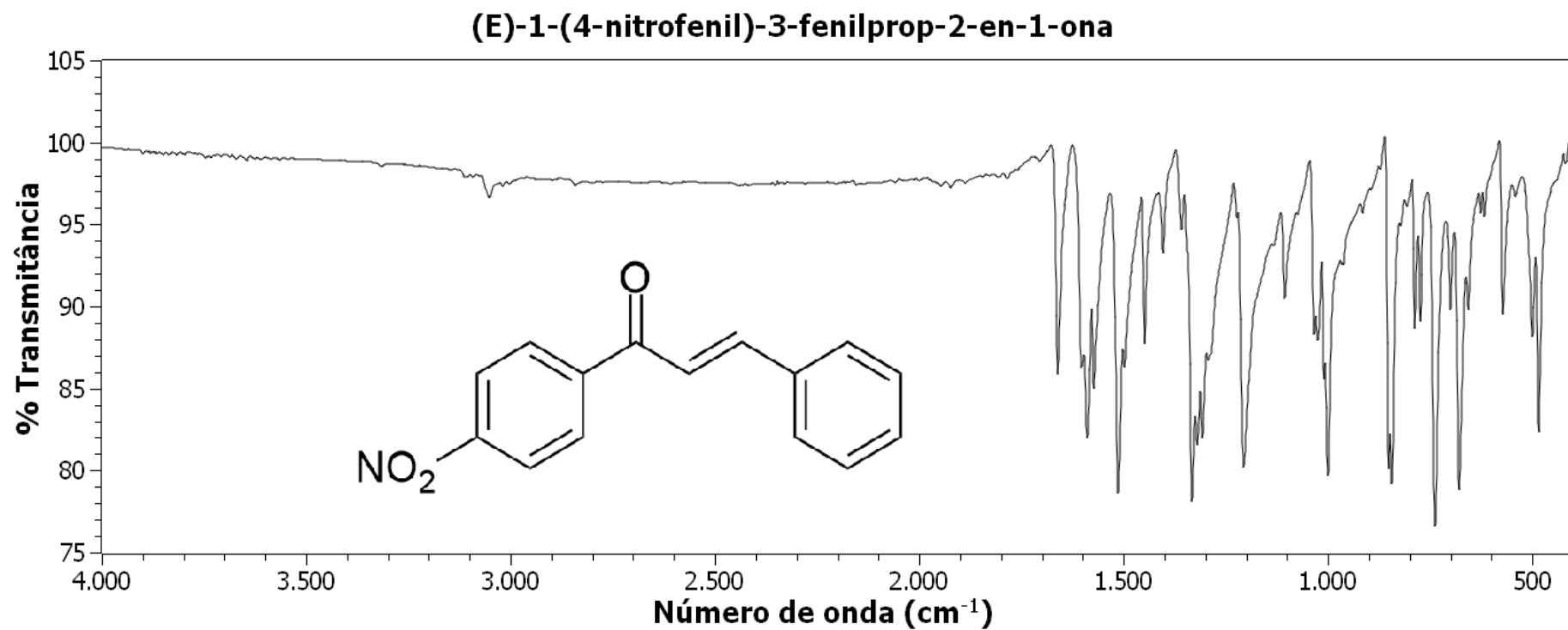
Espectro 2.3. Espectro de IV (ATR) do composto **2**.



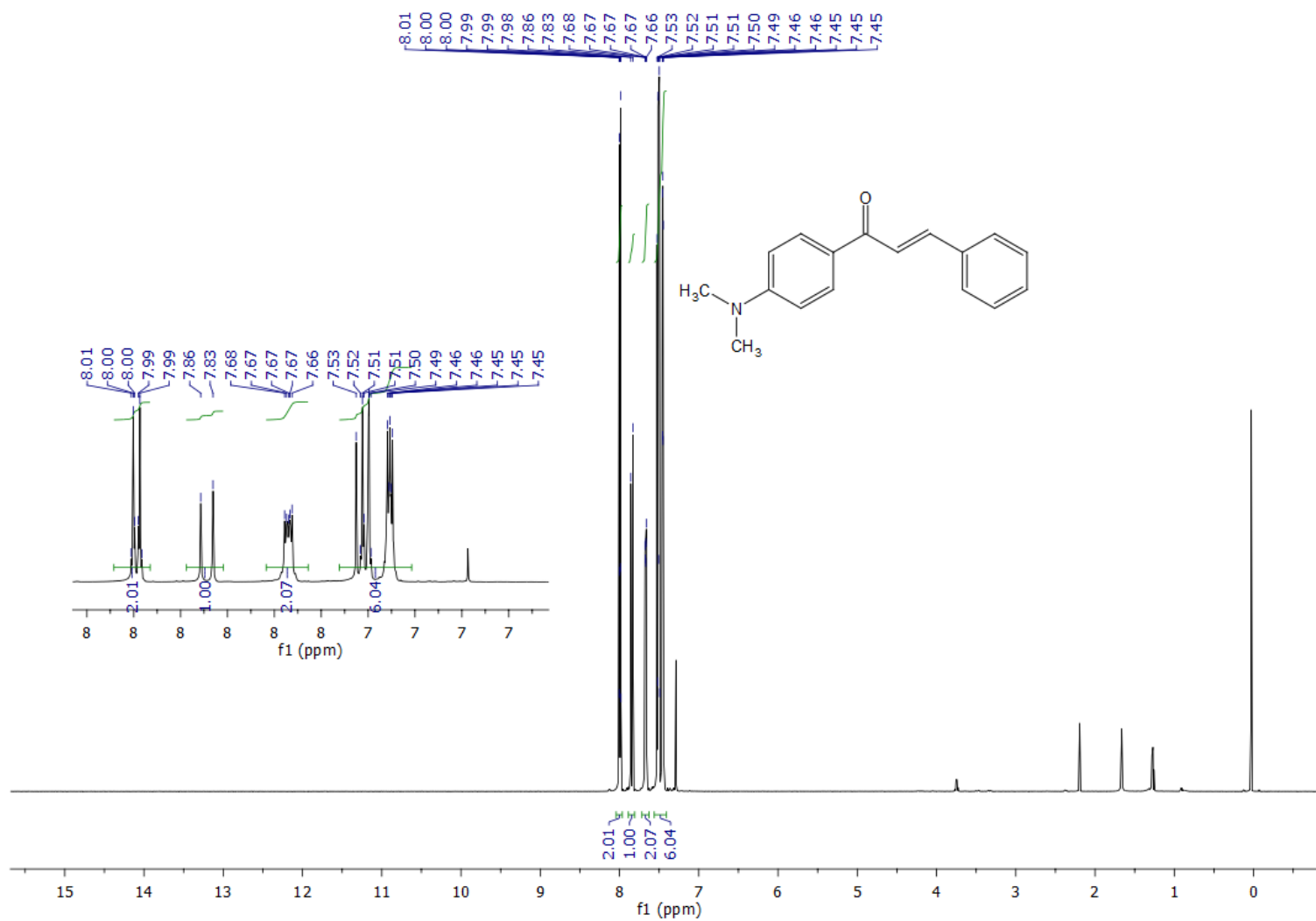
Espectro 3.1. Espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto **3**.



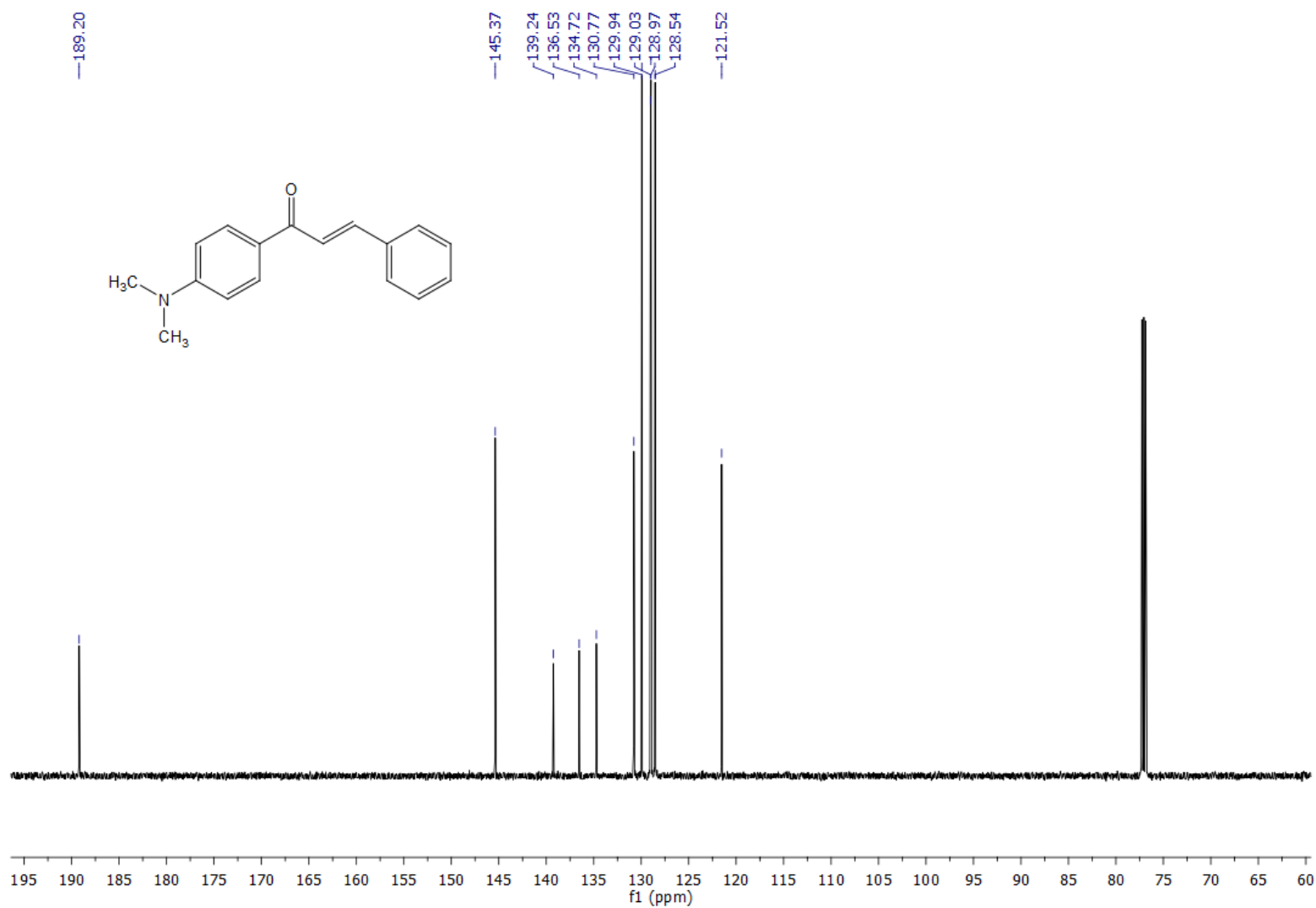
Espectro 3.2. Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do composto **3**.



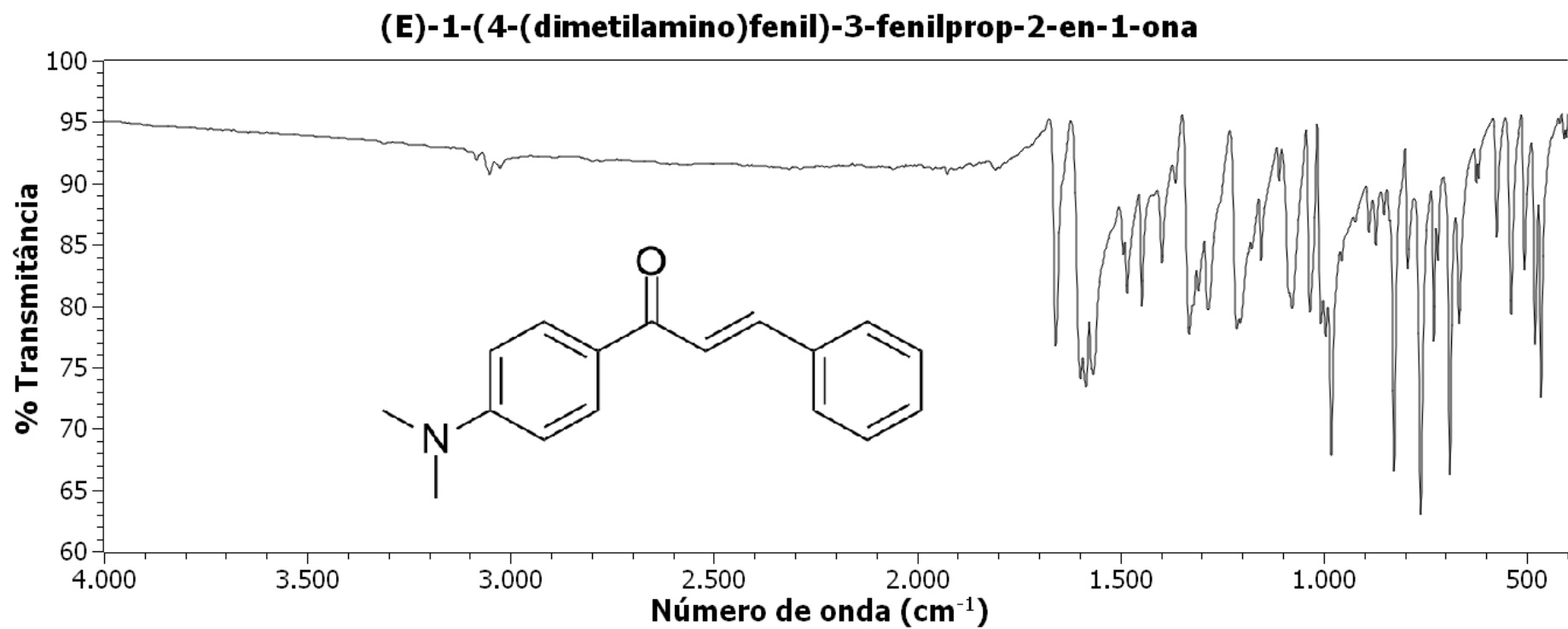
Espectro 3.3. Espectro de IV (ATR) do composto **3**.



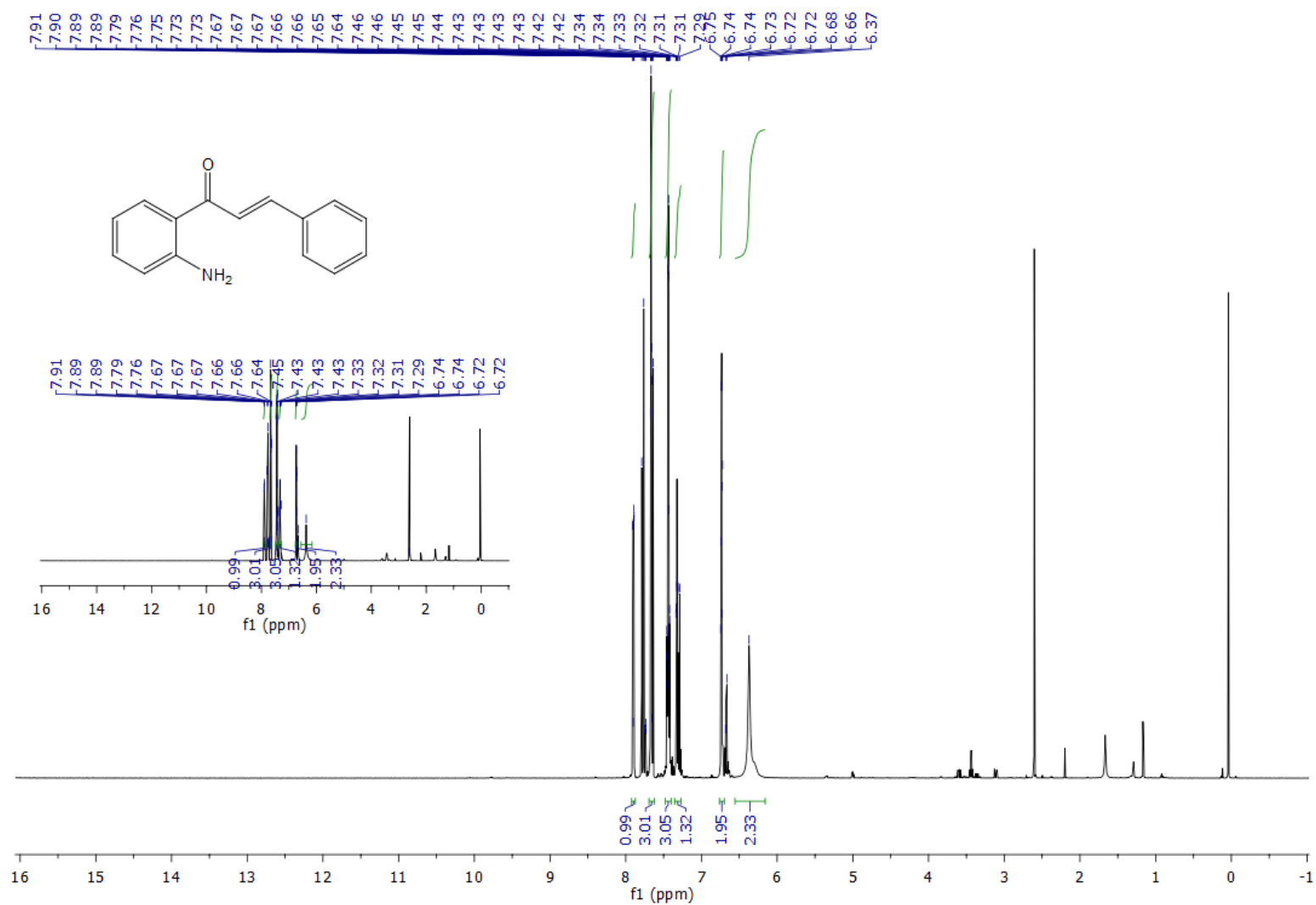
Espectro 4.1. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do composto 4.

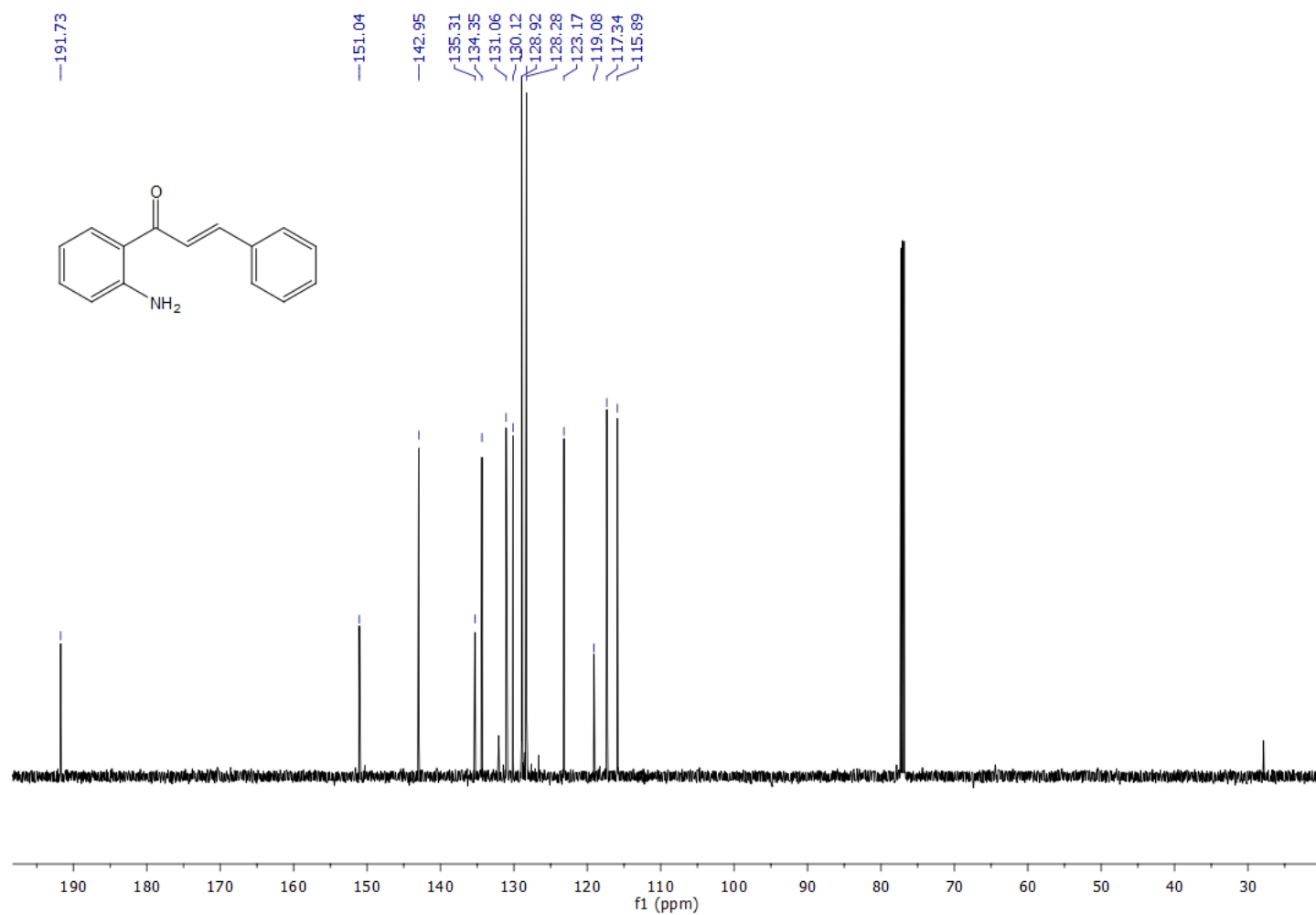


Espectro 4.2. Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do composto 4.

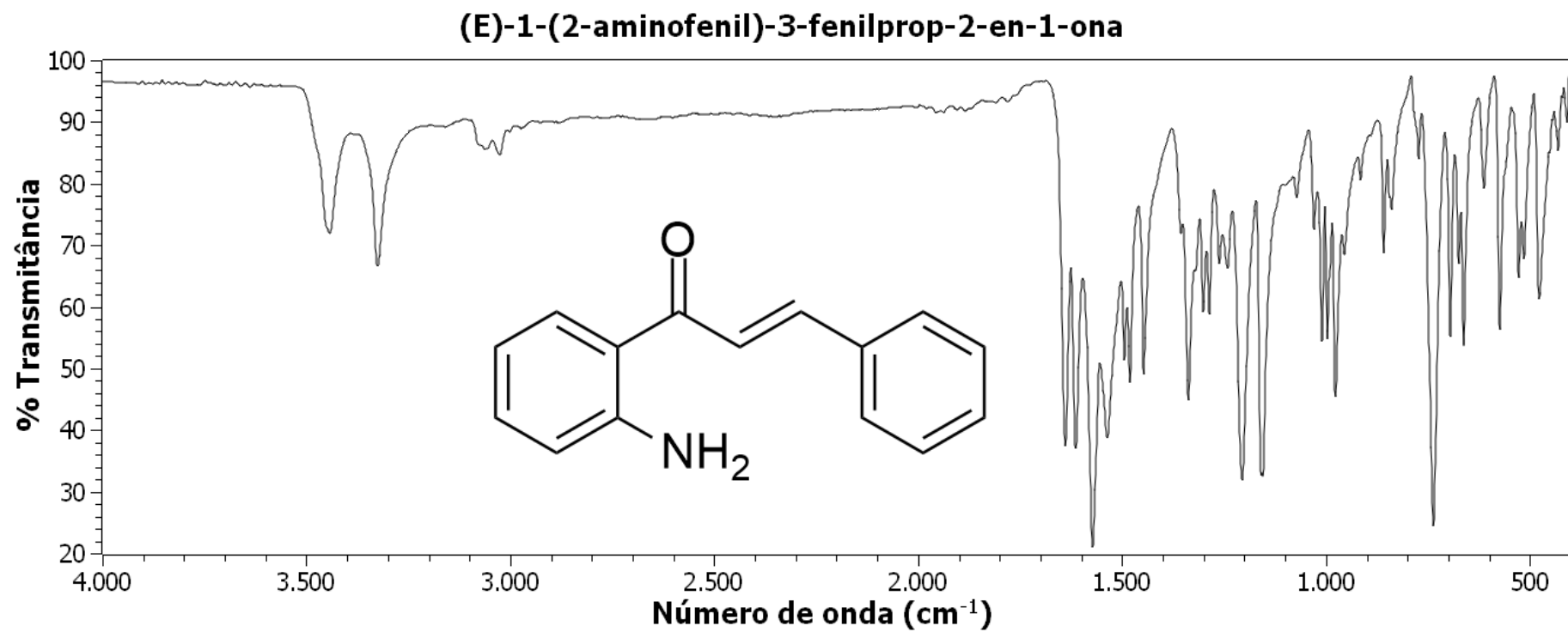


Espectro 4.3. Espectro de IV (ATR) do composto **4**.

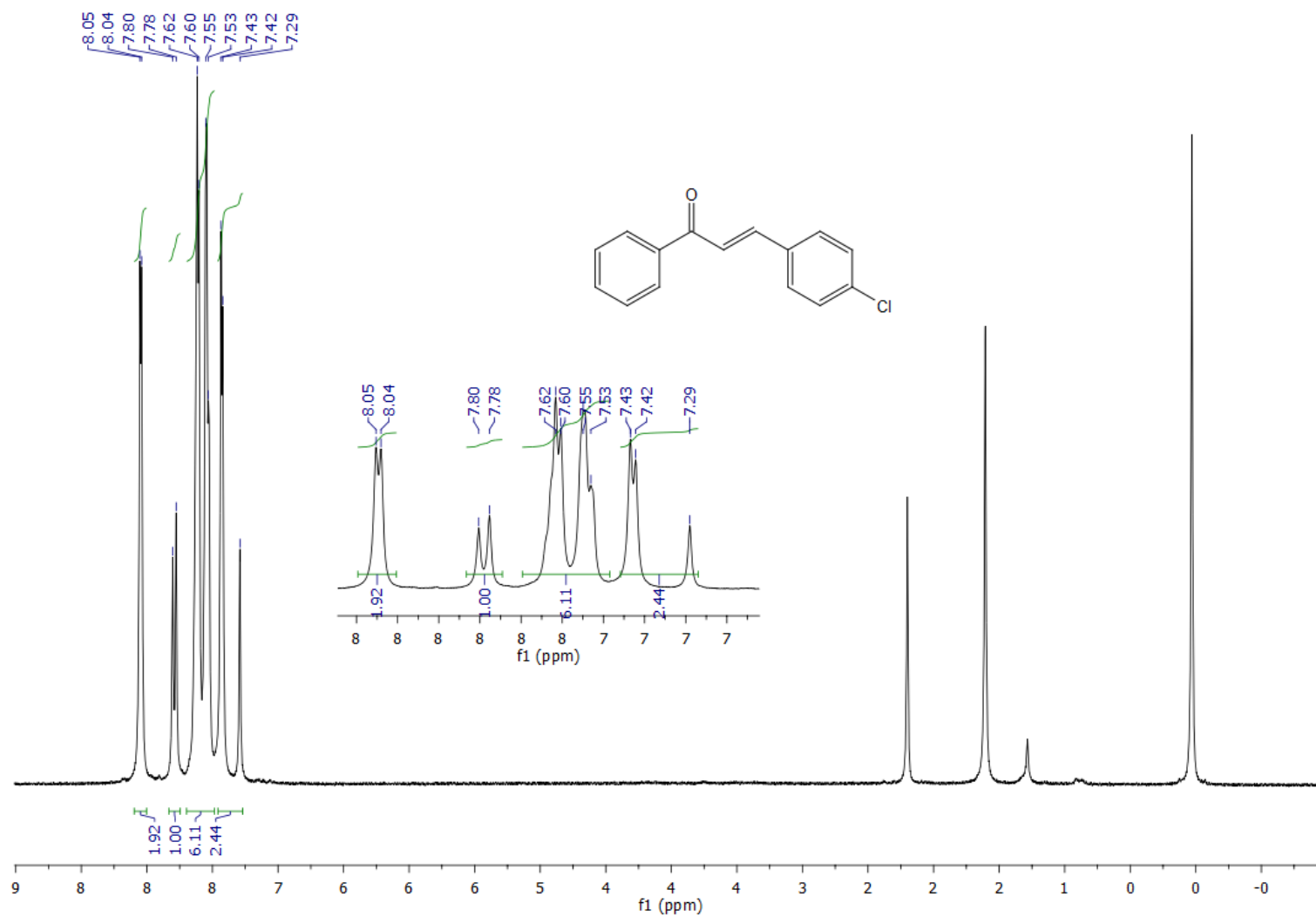




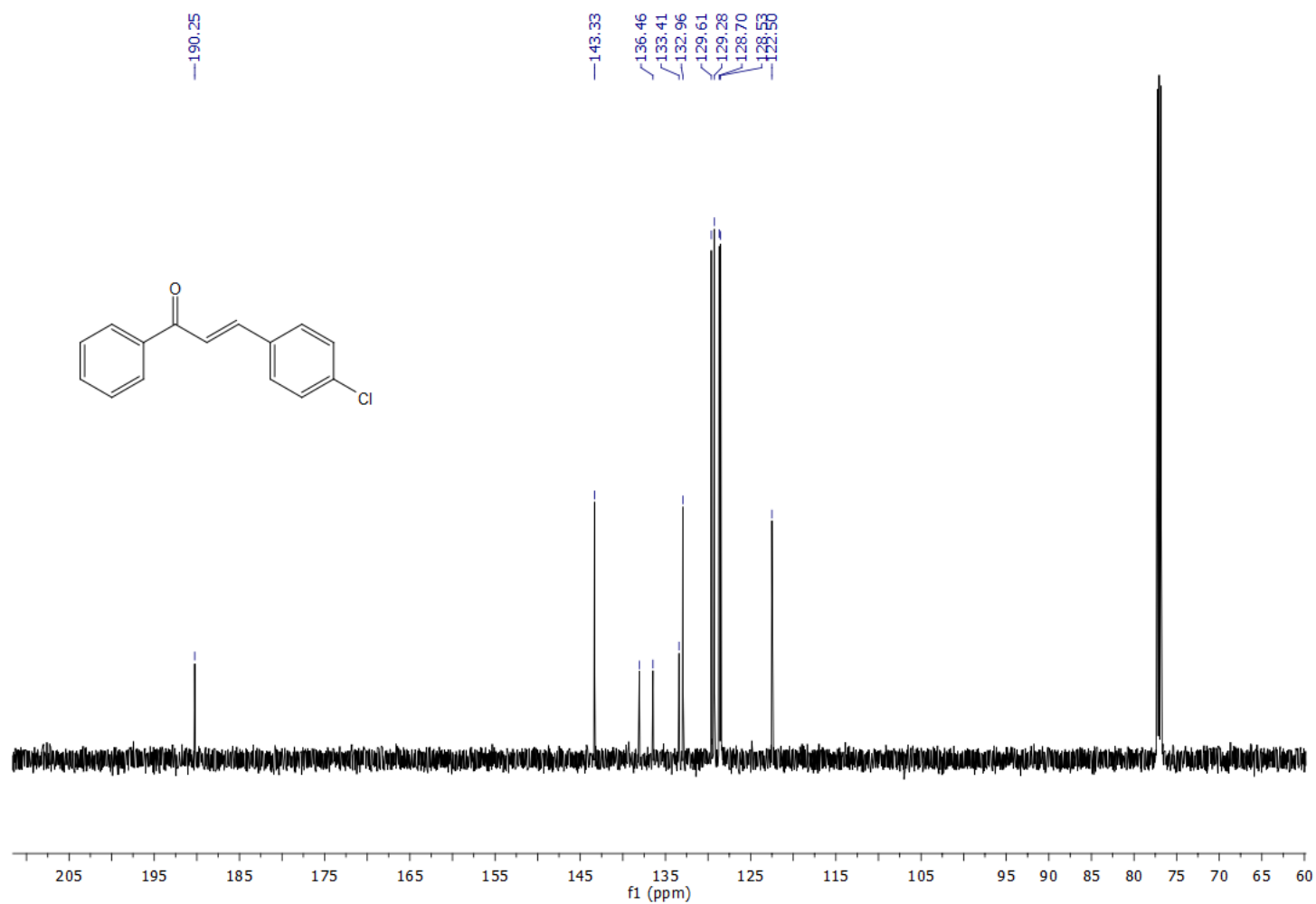
Espectro 5.2. Espectro de RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do composto 5.



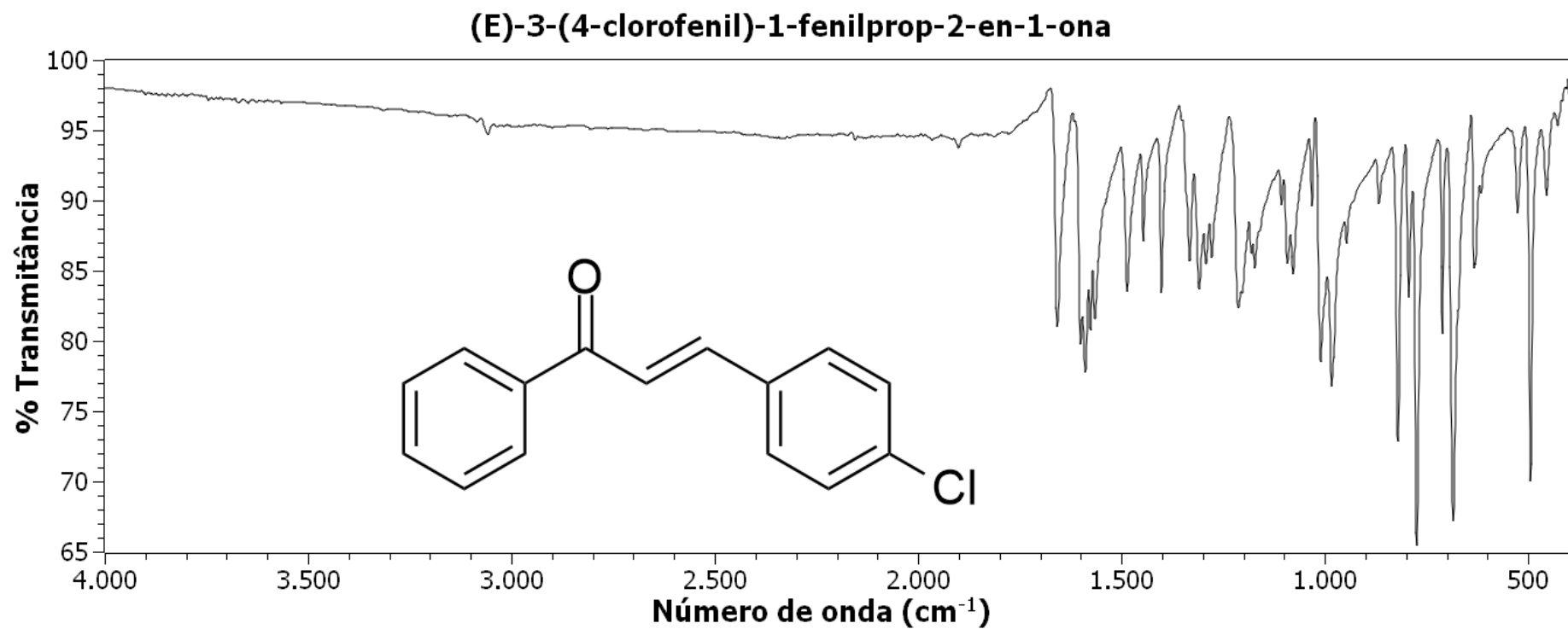
Espectro 5.3. Espectro de IV (ATR) do composto **5**.



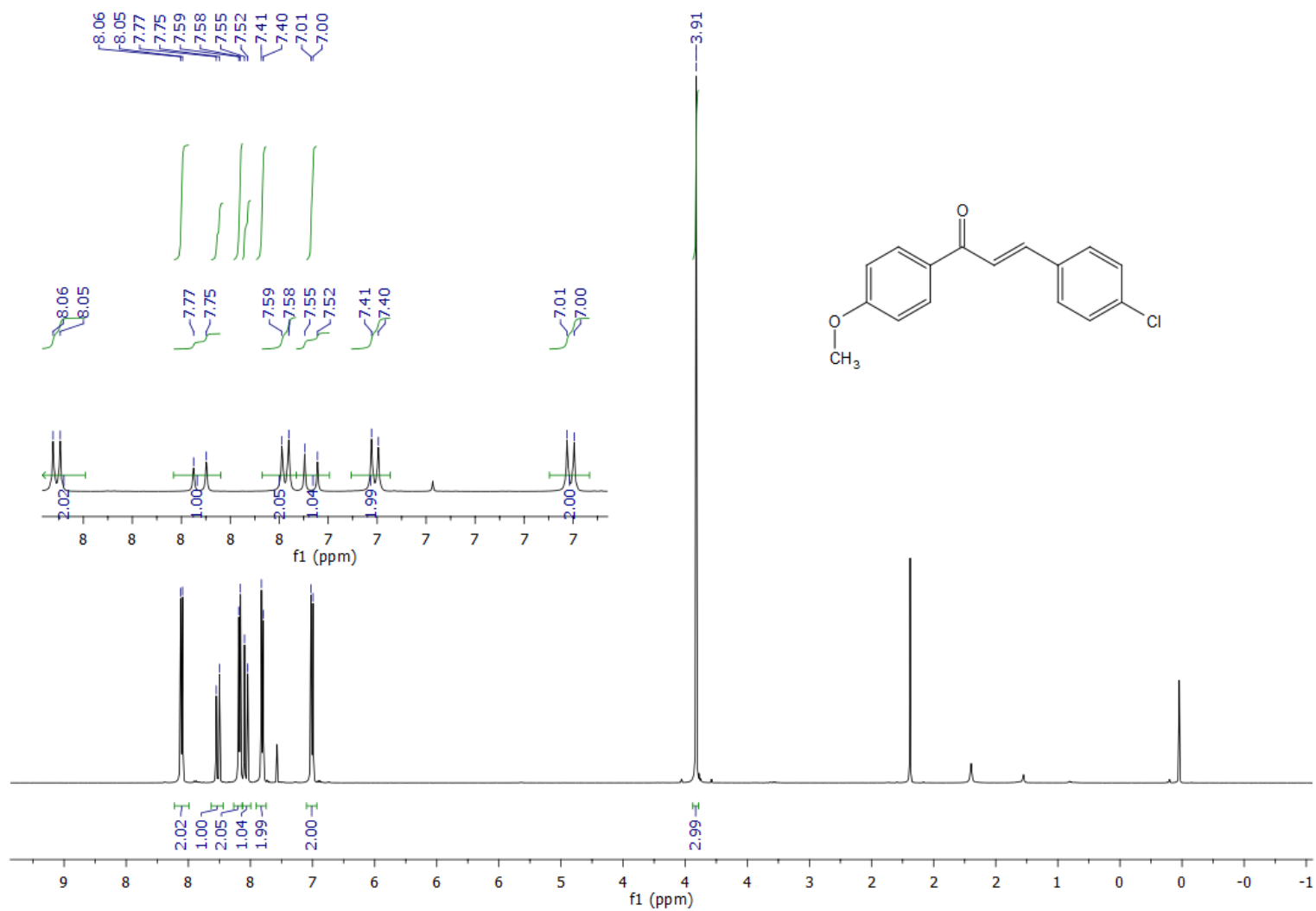
Espectro 6.1. Espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto **6**.



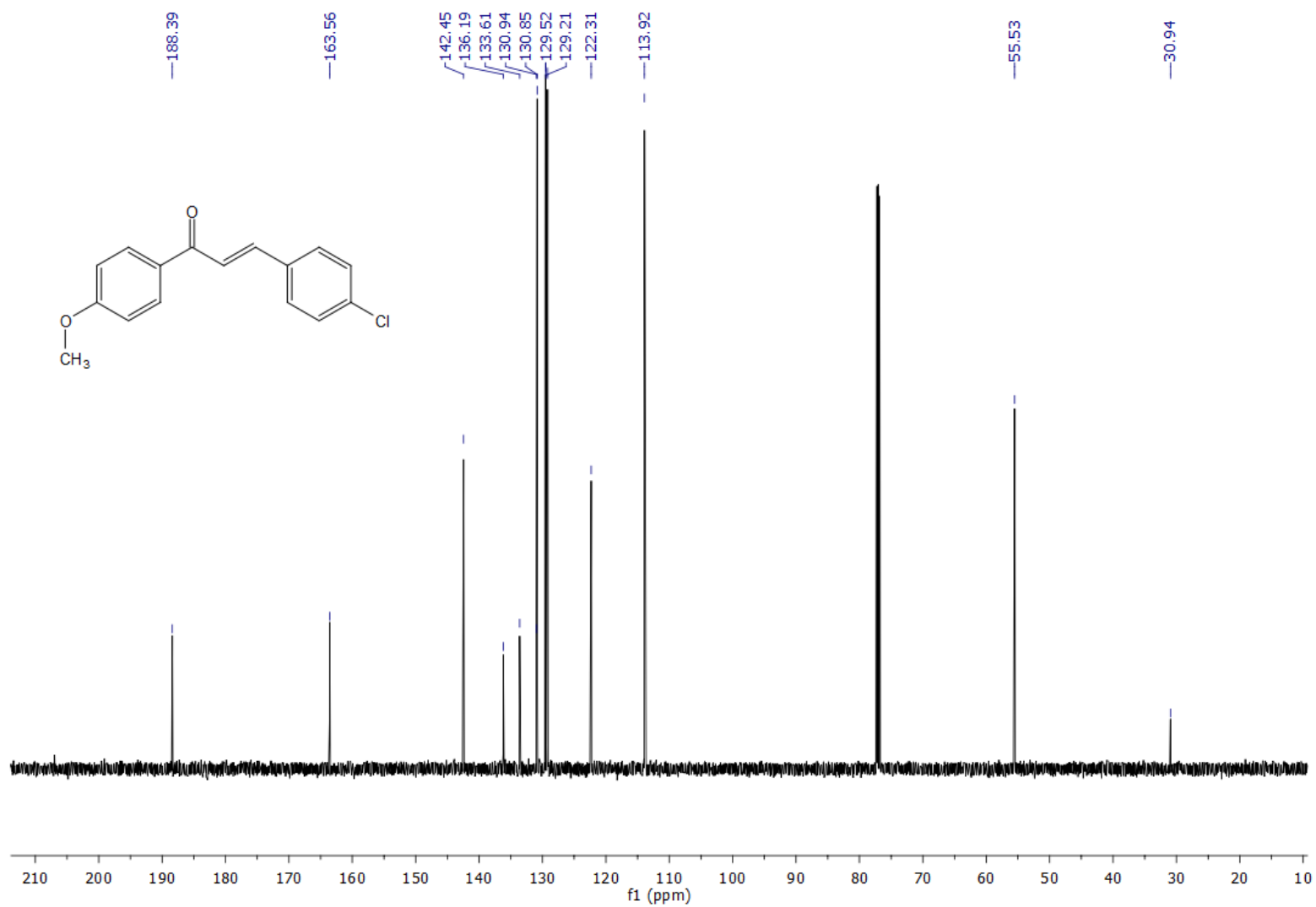
Espectro 6.2. Espectro de RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do composto **6**.



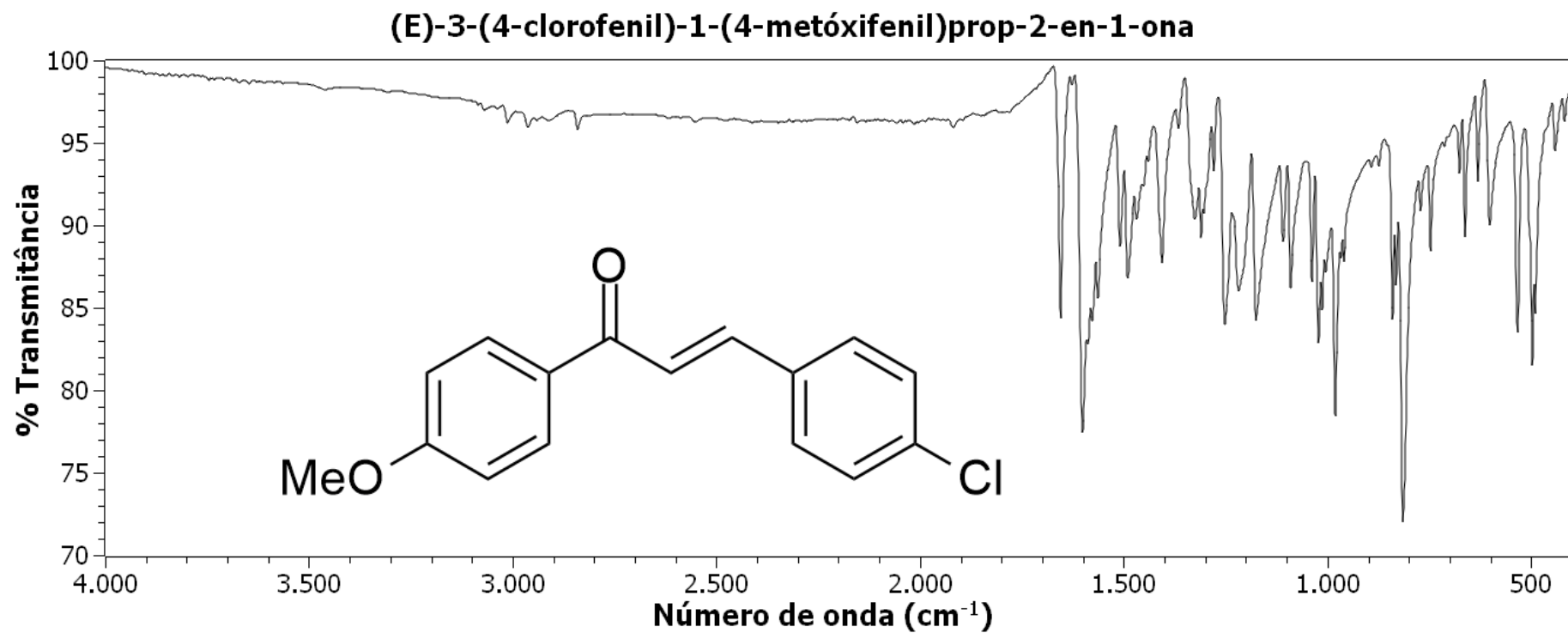
Espectro 6.3. Espectro de IV (ATR) do composto 6.



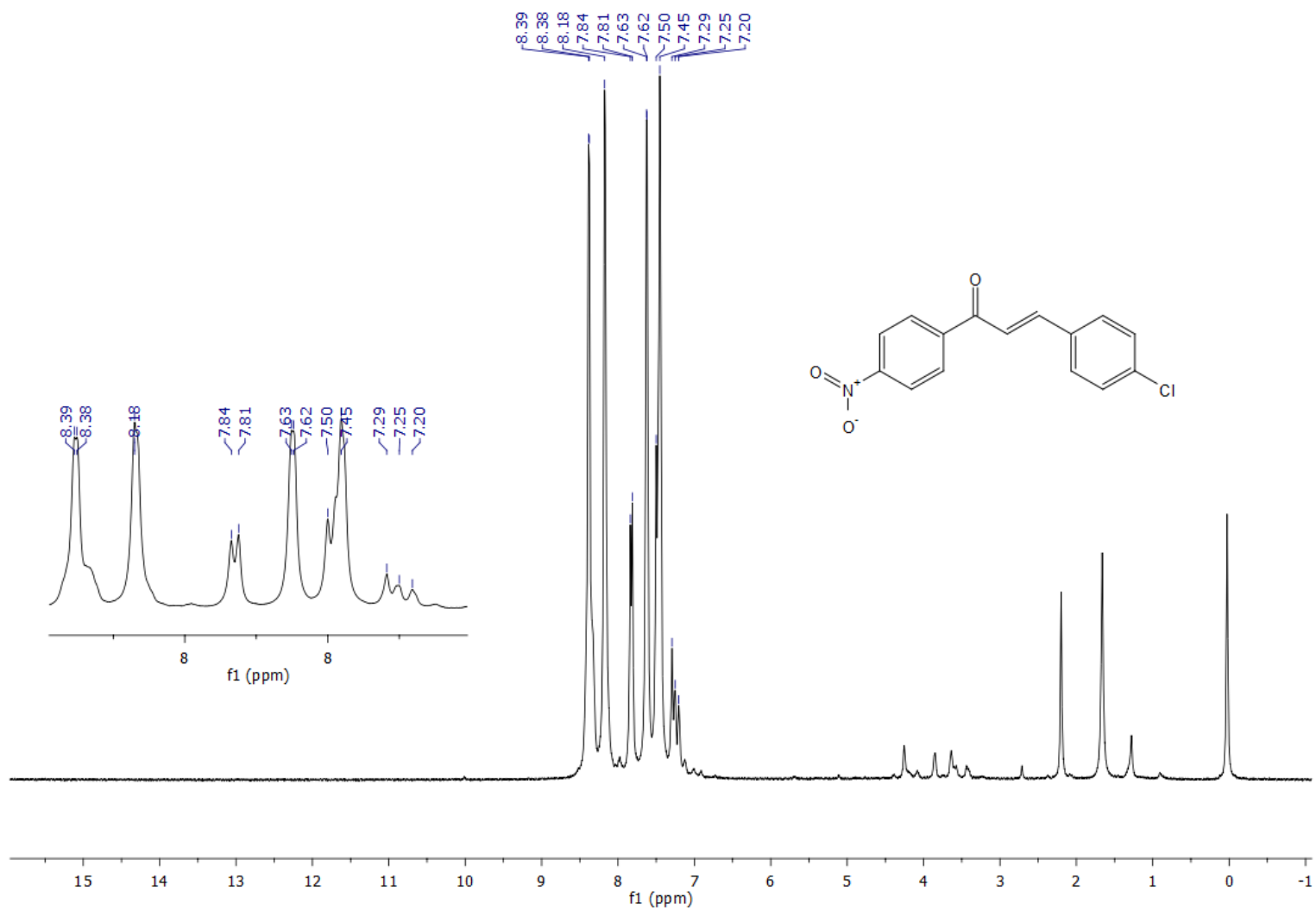
Espectro 7.1. Espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto 7.



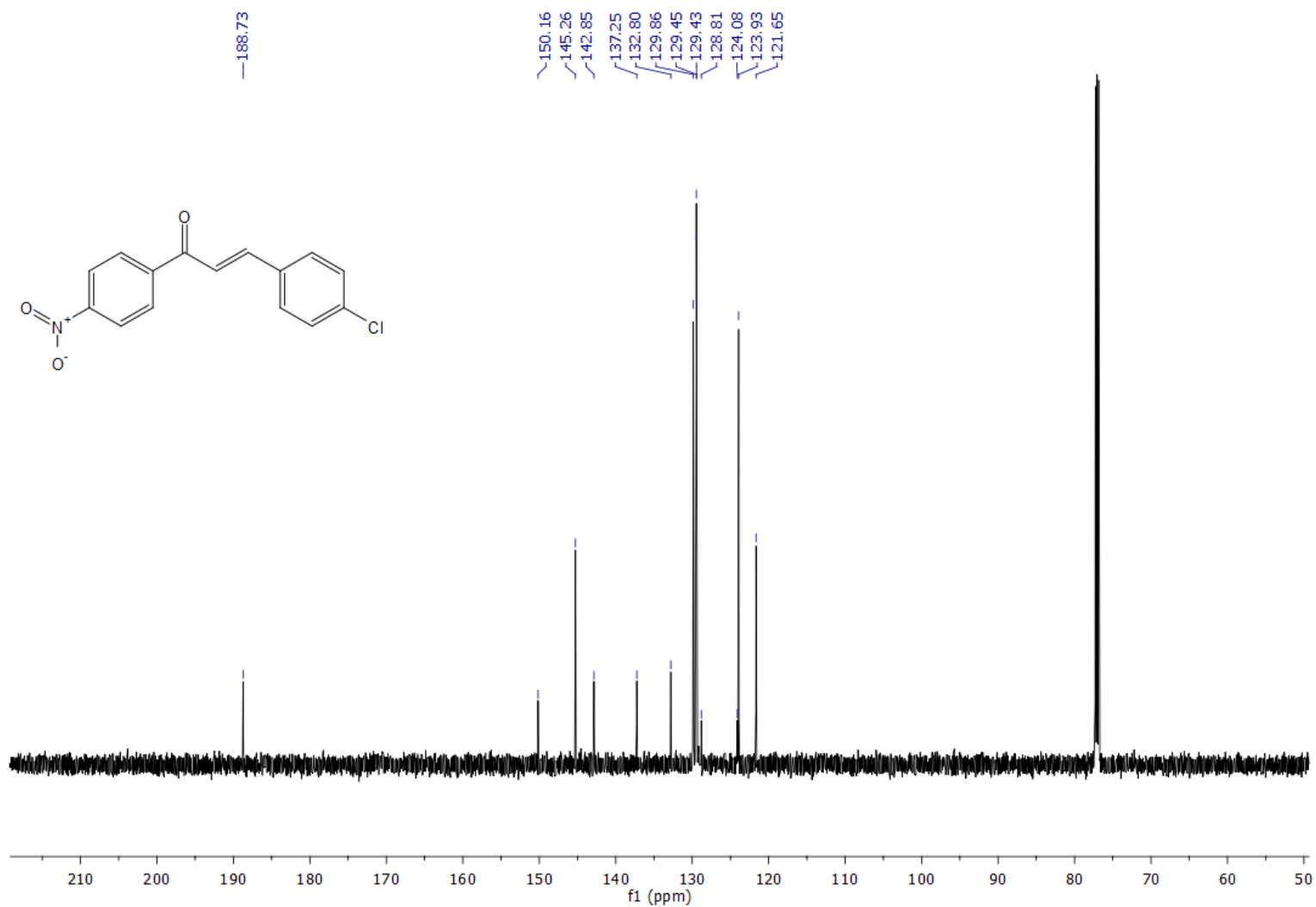
Espectro 7.2. Espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do composto 7.



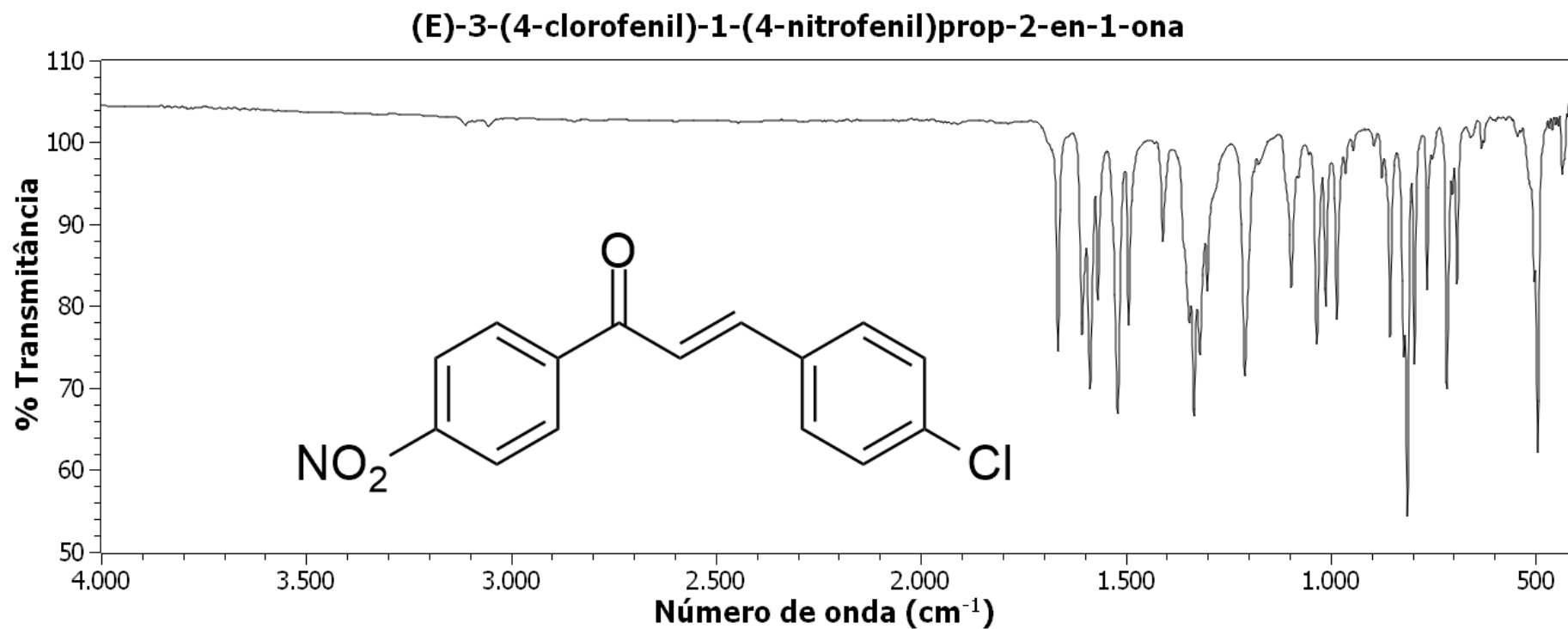
Espectro 7.3. Espectro de IV (ATR) do composto 7.



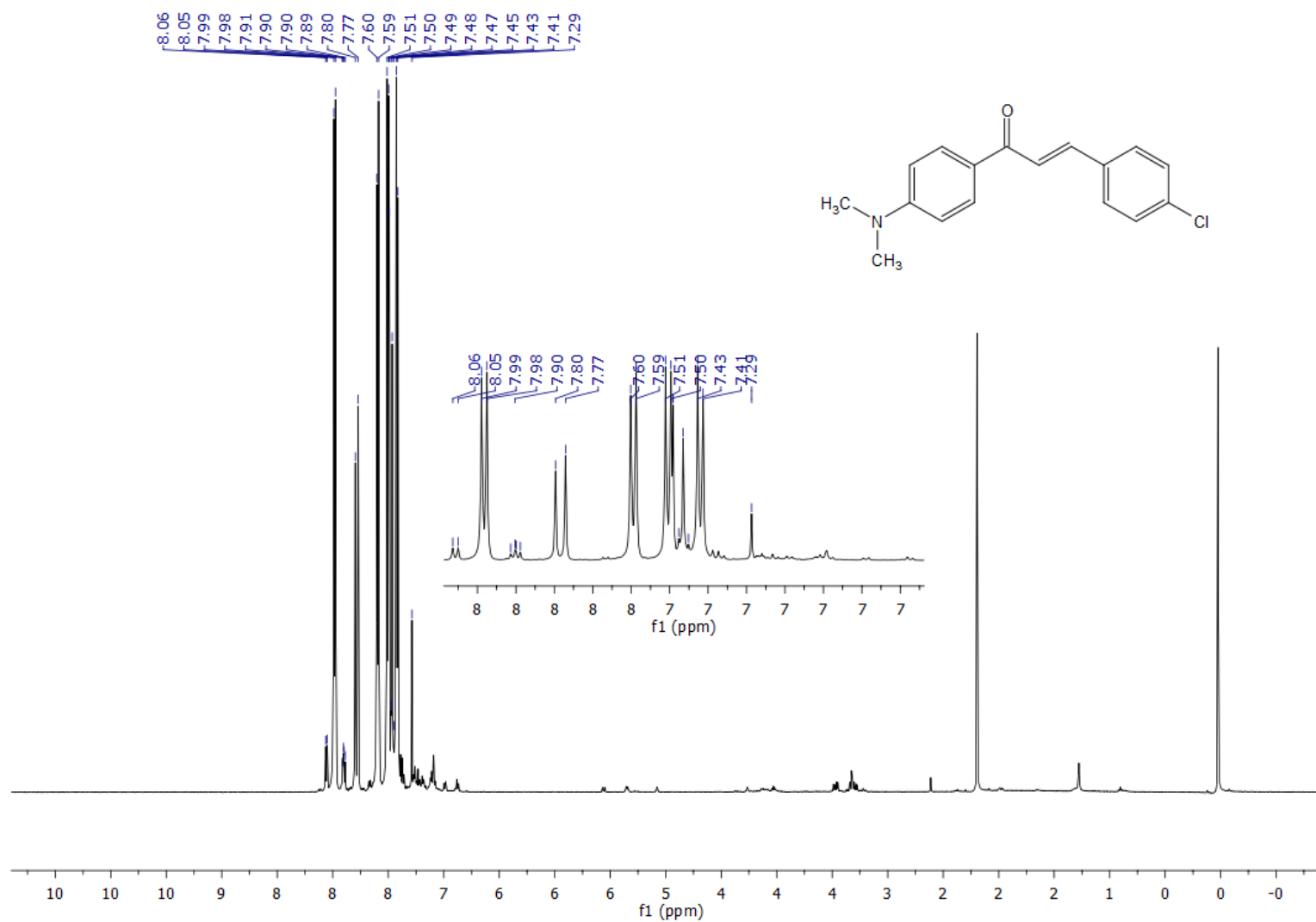
Espectro 8.1. Espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto **8**.



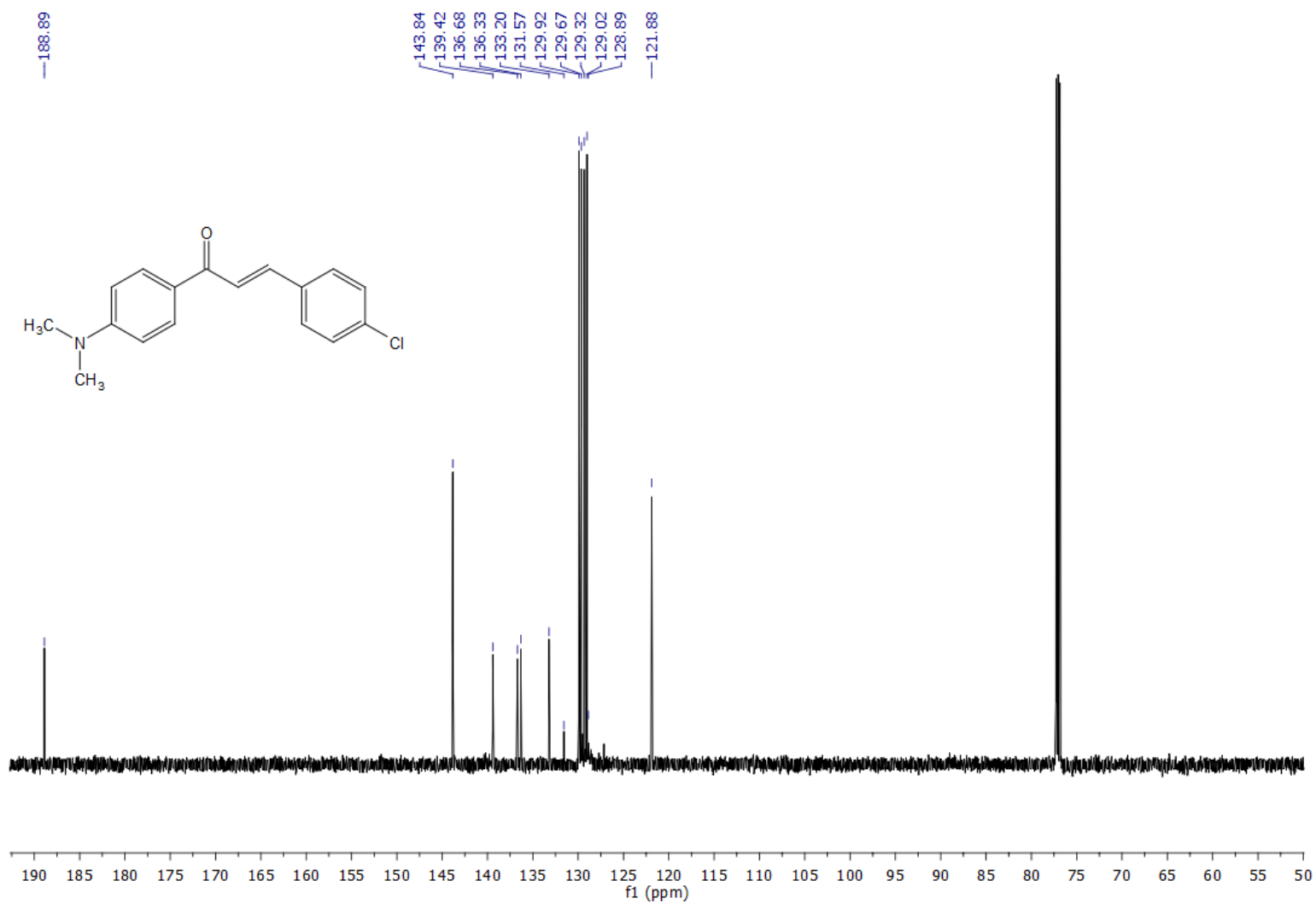
Espectro 8.2. Espectro de RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do composto **8**.



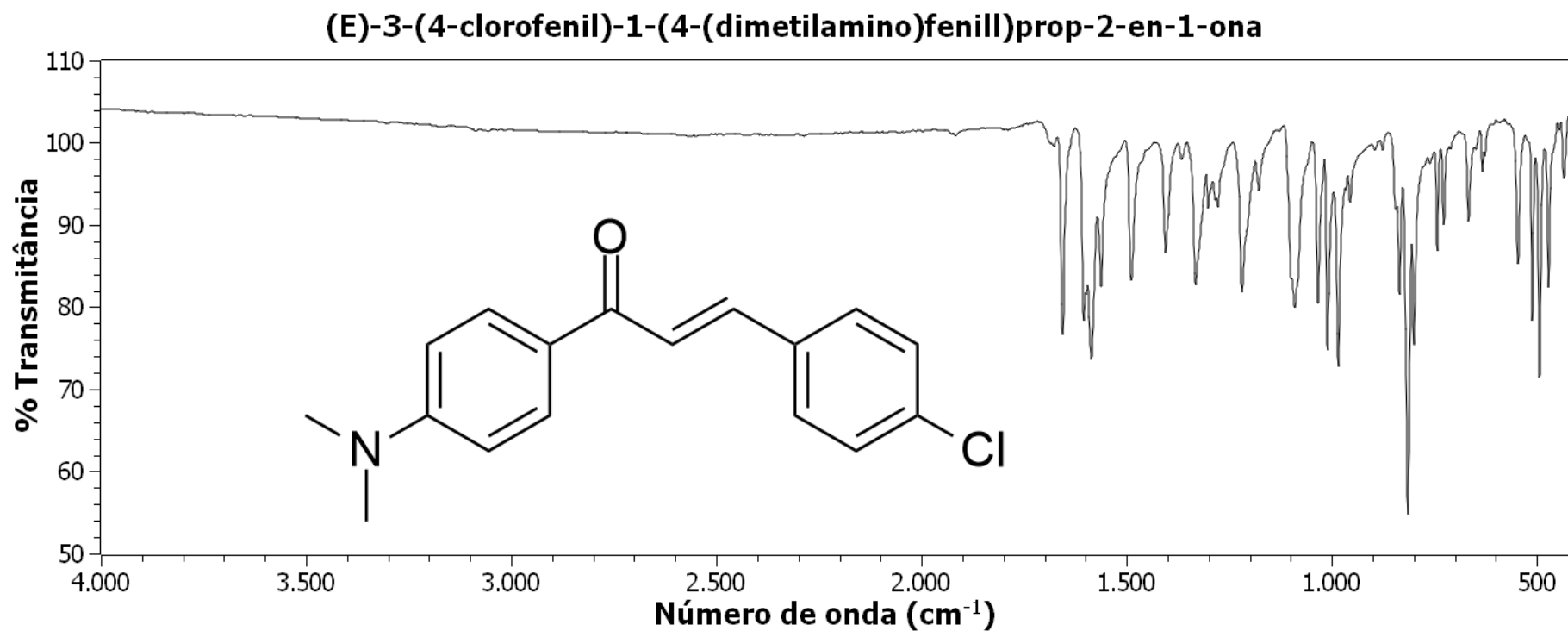
Espectro 8.3. Espectro de IV (ATR) do composto **8**.



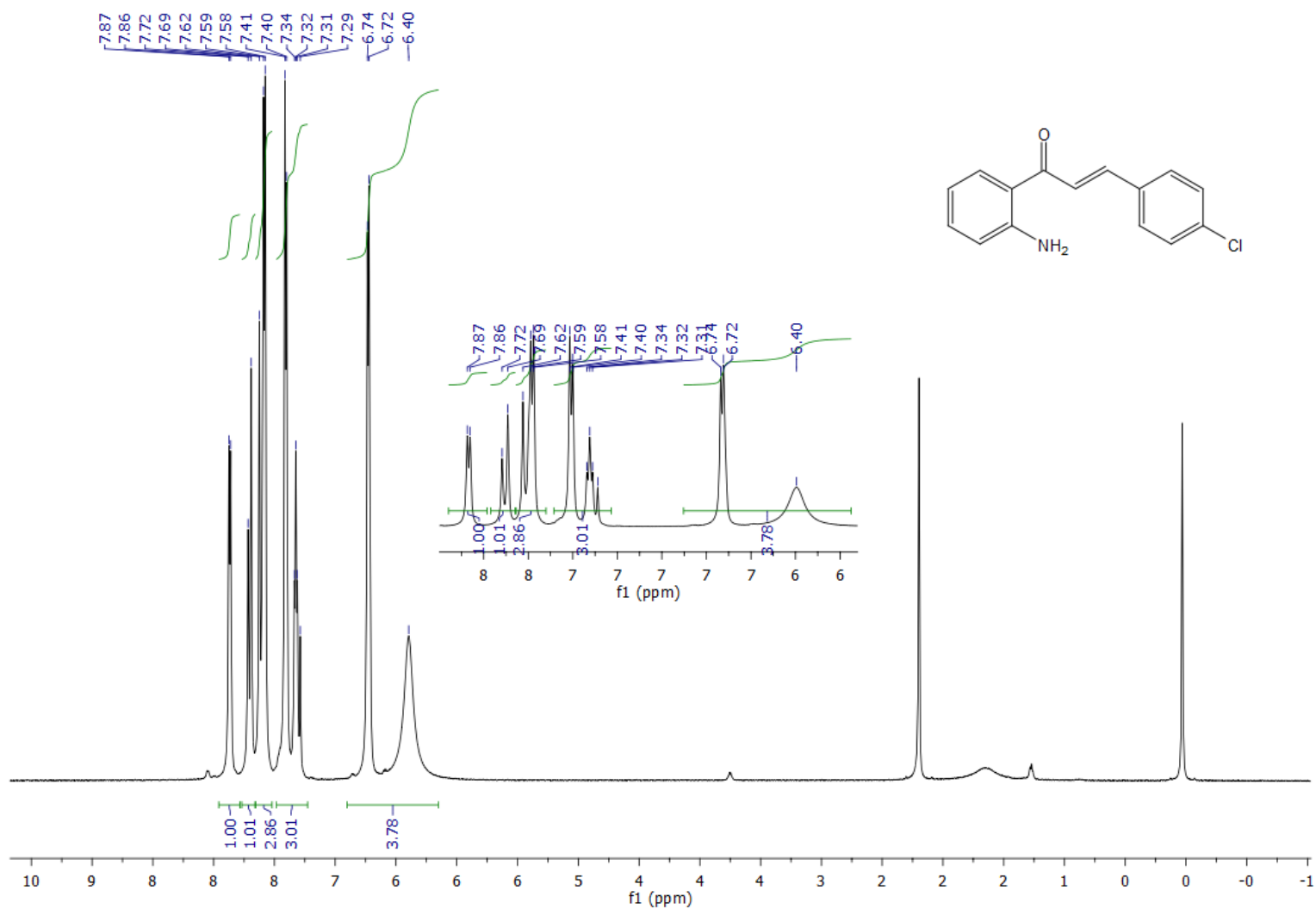
Espectro 9.1. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do composto **9**.



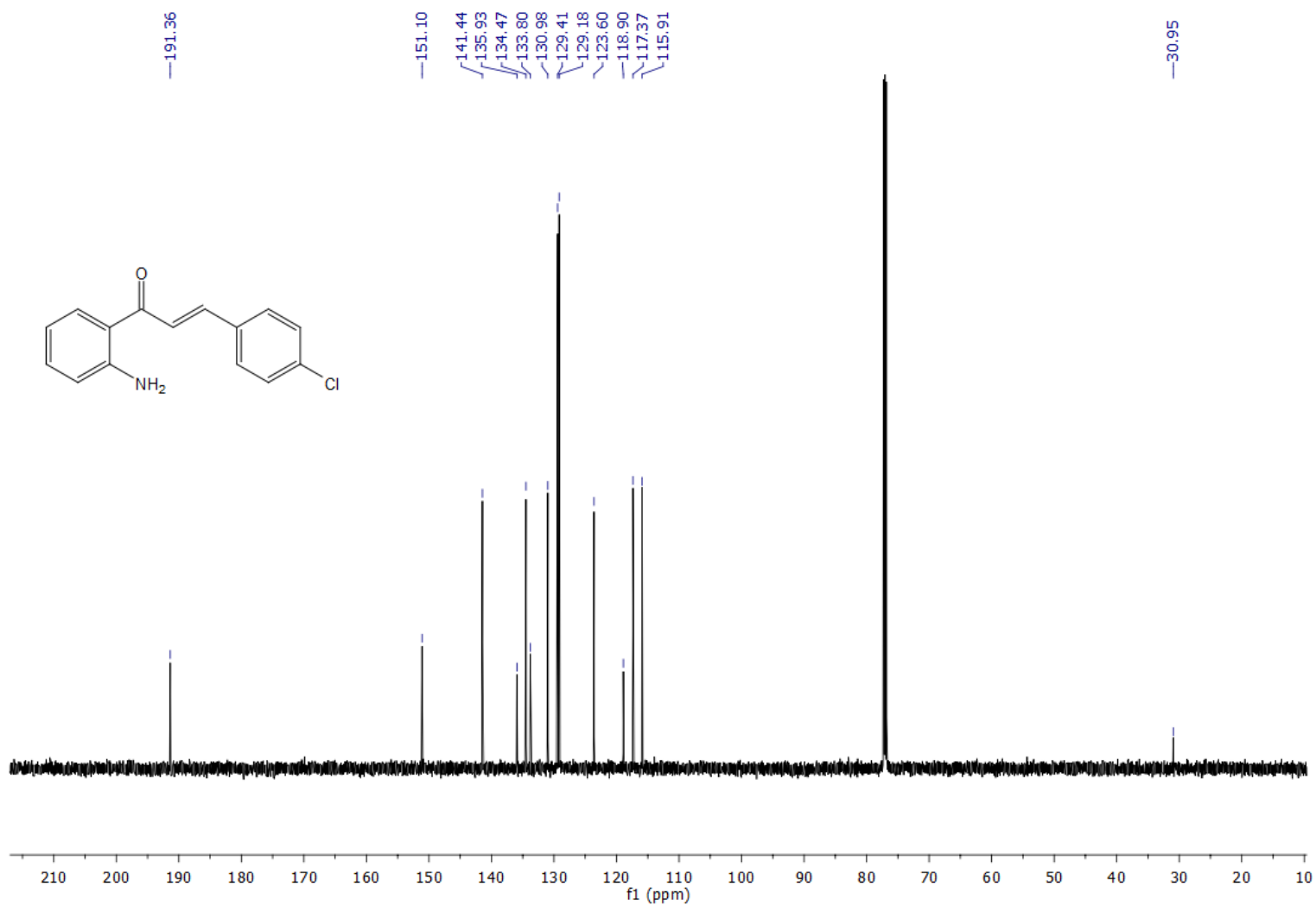
Espectro 9.2. Espectro de RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do composto 9.



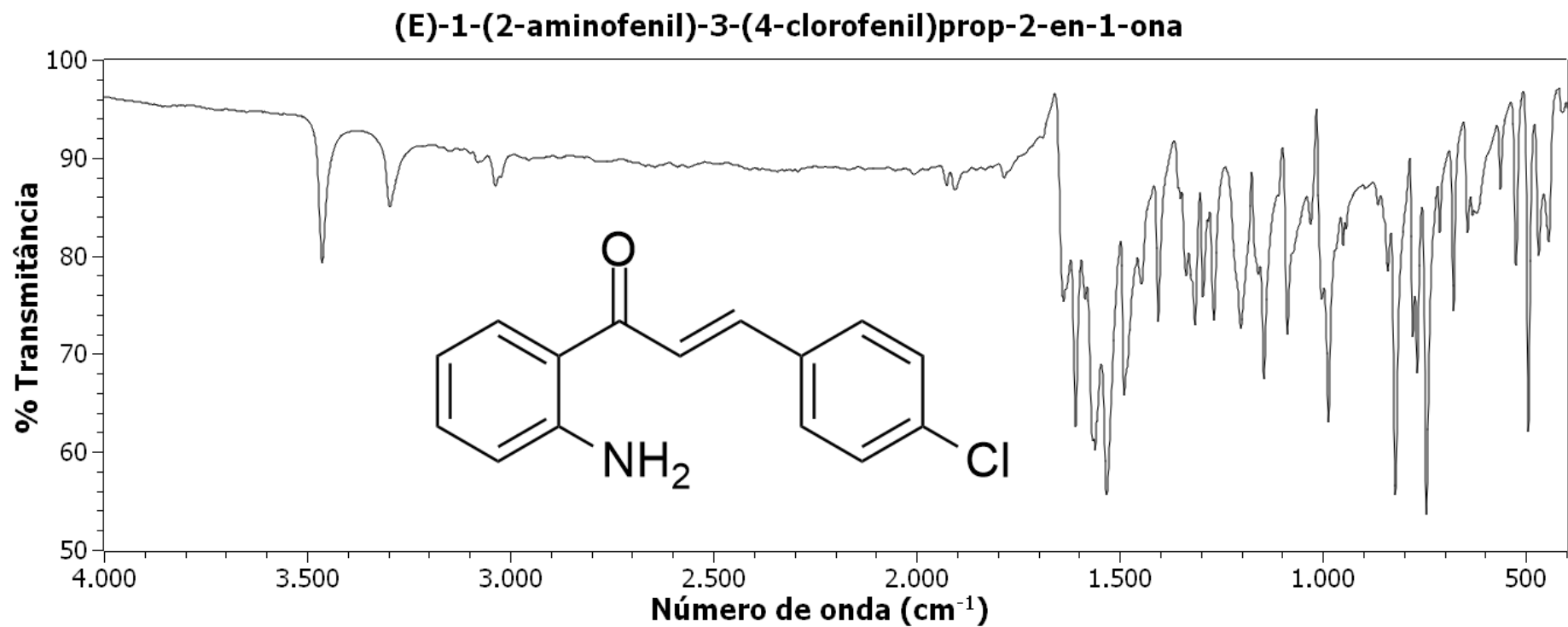
Espectro 9.3. Espectro de IV (ATR) do composto **9**.



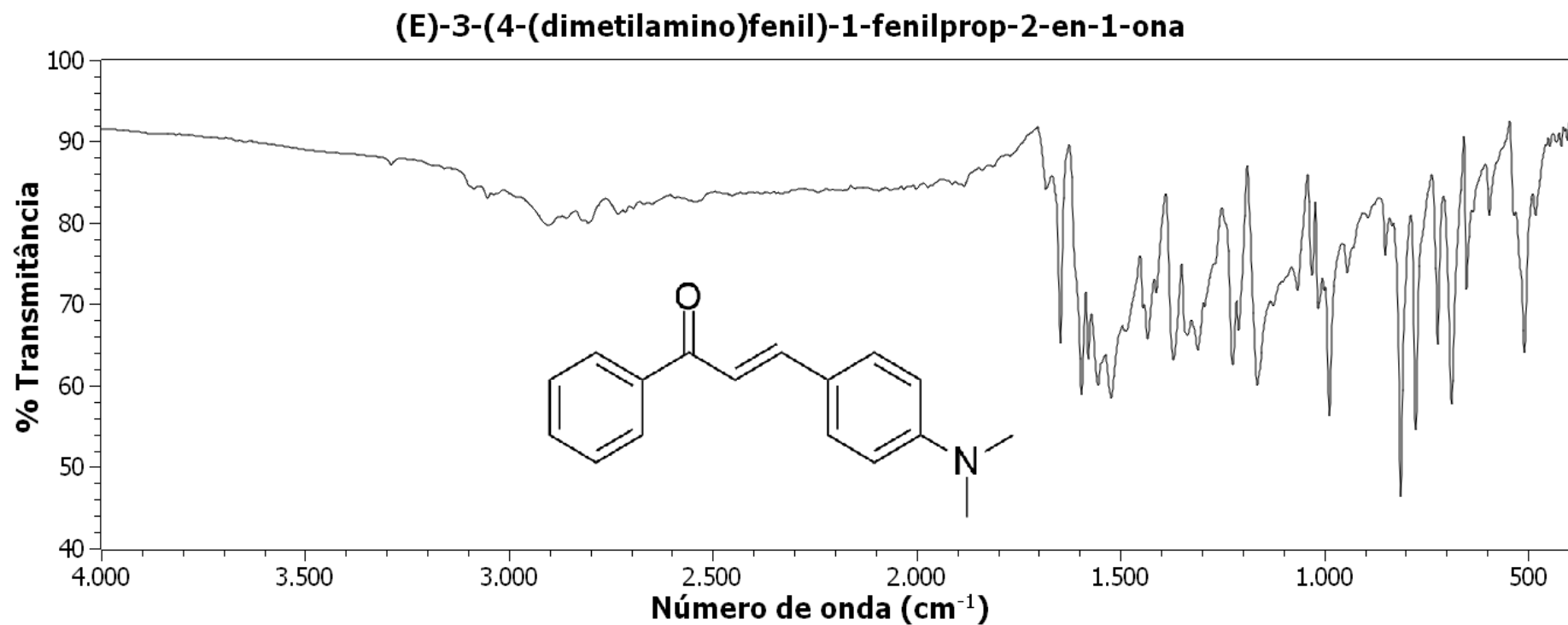
Espectro 10.1. Espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do composto 10.



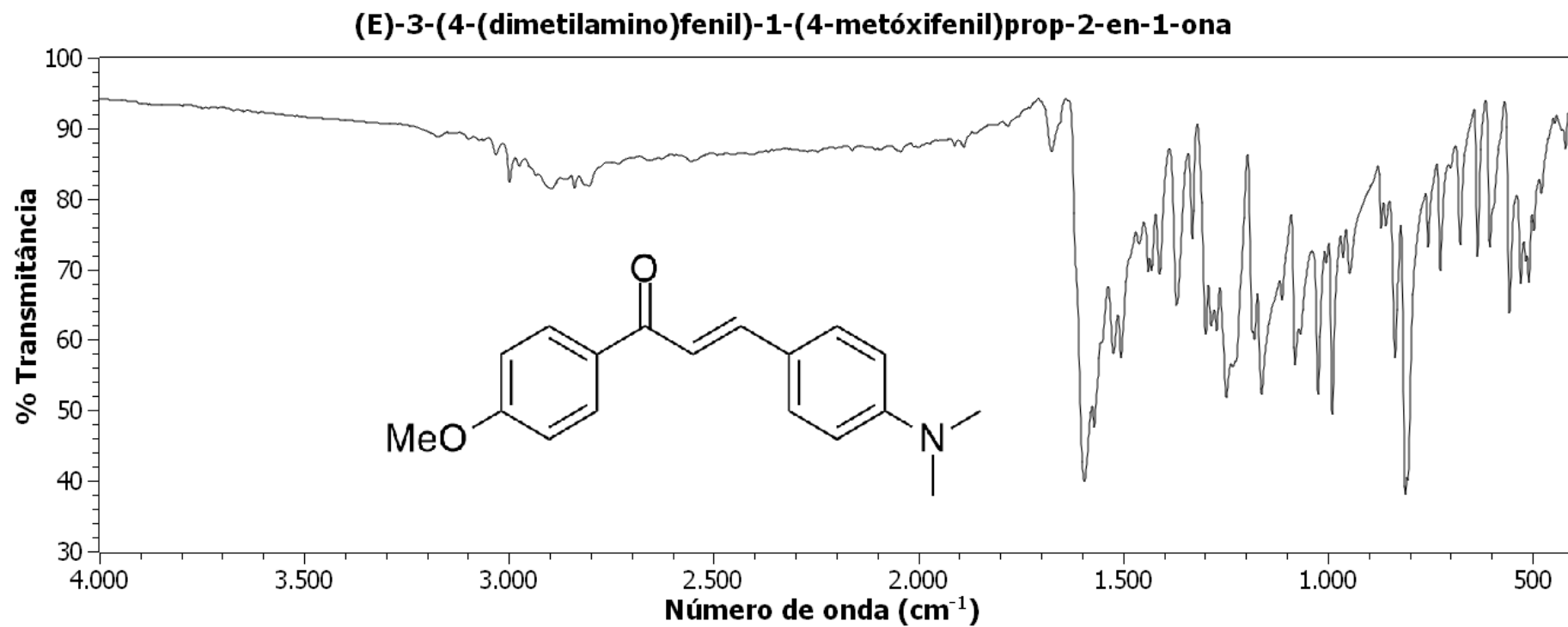
Espectro 10.2. Espectro de RMN ¹³C (150 MHz, CDCl₃) do composto 10.



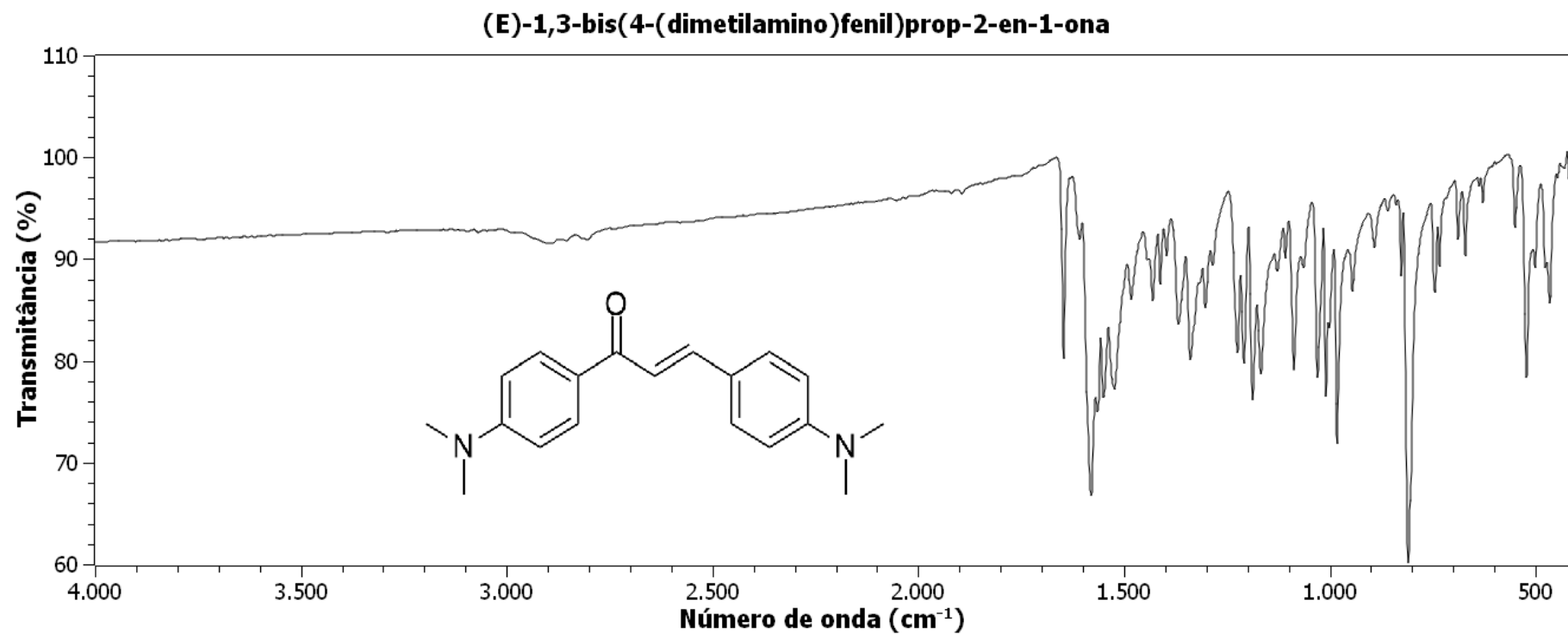
Espectro 10.3. Espectro de IV (ATR) do composto **10**.



Espectro 11.3. Espectro de IV (ATR) do composto **11**.



Espectro 12.3. Espectro de IV (ATR) do composto **12**.



Espectro 13.3. Espectro de IV (ATR) do composto **13**.