

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO

MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM SÍLICA/CHALCONAS COMO
SENSORES ÓPTICOS

Aluna: M.Sc. Claudia Brito da Silva

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO**

**MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM SÍLICA/CHALCONAS COMO
SENSORES ÓPTICOS**

Aluna: M.Sc. Claudia Brito da Silva

Trabalho de conclusão apresentado junto á
atividade de ensino "Trabalho de conclusão
de curso -QUI" do curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas inúmeras bênçãos recebidas.

Á minha mãe, irmã e sobrinhos pelo carinho, apoio e compressão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch pela excelente orientação.

Ao doutorando Fabiano Santos pelas inúmeras ajudas durante a realização de desse trabalho.

A todos os colegas do grupo de pesquisa em fotoquímica orgânica aplicada pelas ajudas que me deram e pelo bom convívio diário.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Nesse trabalho é apresentada a síntese de chalconas contendo diferentes substituintes para testes como sensores ópticos suportados em matrizes de sílica. Os compostos obtidos apresentam absorção na região do ultravioleta com valores de extinção molar de acordo com transições eletrônicas do tipo π - π^* e emissão de fluorescência na região do visível. Com objetivo de testar os compostos sintetizados como sensor de vapores, os mesmos foram suportados em matriz de sílica e foi realizado um estudo fotofísico na presença dos vapores ácidos (HCl e AcOH) e básico (NH₄OH). Os resultados mais significativos foram obtidos para a chalcona **7** na presença do vapor de HCl.

Palavra chave: Chalconas, sensor de vapores, UV-Vis, fluorescência.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas geral da chalconas.....	2
Figura 2. Estereoisômeros da chalcona.....	3
Figura 3. Possíveis transições eletrônicas em um composto orgânico.....	5
Figura 4. Variações que podem ocorrer em um espectro de UV-Vis e/ou emissão de fluorescência, onde ① efeito hipercrômico, ② efeito hipocrômico, ③ efeito hipsocrômico e ④ efeito batocrômico.....	6
Figura 5. Diagrama de Jablonski.....	7
Figura 6. Mecanismo para a formação de chalconas.....	9
Figura 7. Esquema sintético para síntese das chalconas (5-7).....	10
Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do chalcona 5.....	11
Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do chalcona 6.....	11
Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do chalcona 7.....	12
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) da chalcona 5 em acetona- d_6	13
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) da chalcona 6 em acetona- d_6	14
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) da chalcona 7 em acetona- d_6	15
Figura 14. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para a chalcona 5.....	16
Figura 15. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 6.....	17
Figura 16. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 7.....	17
Figura 17. Espectros de emissão de fluorescência da chalcona 5.....	19
Figura 18. Espectros de emissão de fluorescência da chalcona 6.....	19
Figura 19. Espectros de emissão de fluorescência da chalcona 7.....	20
Figura 20. Representação da impregnação das chalconas em sílica.....	21
Figura 21. Representação da câmara de vapor.....	22
Figura 22. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 5 após exposição a diferentes vapores.....	23
Figura 23. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 6 após exposição a diferentes vapores.....	23
Figura 24. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 7 no estado sólido após exposição a diferentes vapores.....	24
Figura 25. Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido para a chalcona 5 após exposição a diferentes vapores.....	25

Figura 26. Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido para a chalcona 6 após exposição a diferentes vapores.....	25
Figura 27. Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido para a chalcona 7 após exposição a diferentes vapores.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das constantes dielétricas dos solventes utilizados nos estudos fotofísicos.....	16
Tabela 2. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para as chalconas 5-7 , onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é o coeficiente de absorvidade molar.....	18
Tabela 3. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para as chalconas 5-7 , onde λ_{em} é o máximo de absorção e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é deslocamento de Stokes.....	20
Tabela 4. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis no estado sólido para as chalconas 5-7 , onde λ_{abs} é o máximo de absorção.....	24
Tabela 5. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de emissão de fluorescência- no estado sólido para as chalconas 5-7 , onde λ_{em} é o máximo de emissão.....	26

LISTA DE ABREVIATURAS

J	Constante de acoplamento
λ_{abs}	Comprimento de onda do máximo de absorção
λ_{em}	Comprimento de onda do máximo de emissão
δ	Deslocamento químico
d	Dublete
t	Triplete
m	Multiplete
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_{s}	Estiramento simétrico
ppm	Partes por milhão
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
mL	Mililitro (10^{-3} L)
MHz	10^6 Hz
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
FTIR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
n	Orbital molecular não ligante
π	Orbital molecular pi ligante
π^*	Orbital molecular pi antiligante
σ	Orbital molecular sigma ligante
Hz	Hertz
ϵ	Absortividade molar
$\Delta\lambda_{\text{ST}}$	Deslocamento de Stokes

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ESTADO DA ARTE.....	2
2.1. Chalconas.....	2
2.2. Quimiossensores.....	3
2.3. Materiais Híbridos.....	4
2.4. Processos Fotofísicos.....	4
2.4.1. Absorção na região do UV-Visível.....	4
2.4.2. Emissão de Fluorescência.....	6
3. OBJETIVOS.....	8
3.1 Objetivo Geral.....	8
3.2 Objetivos específicos.....	8
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
4.1. Síntese e caracterização espectroscópica das chalconas 5-7	9
4.2. Caracterização por espectroscopia na região infravermelho das chalconas (5-7).....	10
4.3. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹ H das chalconas (5-7).....	12
4.4. Estudo fotofísico.....	15
4.4.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	15
4.4.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	18
4.5. Estudo de detecção de vapores.....	21
4.5.1. Preparação da amostra.....	21
4.5.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	22
4.5.3. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	24
5. CONCLUSÃO.....	28
6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
6.1. Materiais e Métodos.....	29
6.2. Compostos Sintetizados.....	29
6.2.1. Síntese da chalcona (5).....	29
6.2.2. Síntese da chalcona (6).....	30

6.2.3. Síntese da chalcona (7).....	30
7. REFERÊNCIAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

A detecção de vapores é de grande importância para o processo de monitoramento e controle ambiental devido à elevada toxicidade que alguns vapores apresentam. A medida da concentração também é importante do ponto de vista de segurança e saúde em locais de trabalho.

Dessa forma, a síntese de quimiossensores para detecção de vapores tem crescido nos últimos anos. O desenvolvimento de um quimiossensor envolve o planejamento de uma molécula que apresente um sítio de interação com o analito e uma unidade sinalizadora que irá sinalizar a presença do analito ligado. A interação do analito com o sítio receptor provoca mudanças nas propriedades espectrais da molécula, provocando mudanças nos espectros de absorção e emissão de fluorescência (ZIMMERMANN, MACHADO, 2008).

As chalconas são moléculas de cadeia aberta que apresentam dois anéis aromáticos ligados por um fragmento enona de três átomos de carbono, ou seja, são cetonas α,β -insaturadas, em que um anel aromático está diretamente ligado à carbonila e o outro ao carbono β da função olefínica. Essas moléculas apresentam propriedades de absorção e emissão de fluorescência na região de UV-Vis que pode ser mais destacada quando apresentar em sua estrutura substituintes doadores e retiradores de elétrons. Essas propriedades fazem com que as chalconas possam ser utilizadas como sensores ópticos. (XU *et al.*; 2005).

Assim, o presente trabalho visa à síntese de chalconas para potencial utilização como sensores de vapores.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Chalconas

Chalconas, também conhecidas como benzalacetofenona, são cetonas α,β -insaturadas caracterizadas por apresentarem em sua estrutura dois anéis aromáticos, separados por três átomos de carbono, dos quais dois estão ligados por uma dupla ligação e o terceiro é um grupo carbonila (Figura 1) (ÁVILA *et al.*; 2008).

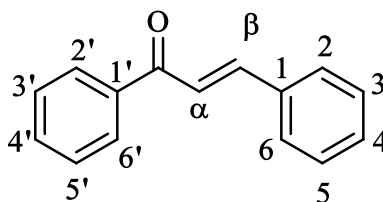


Figura 1. Estruturas geral da chalconas.

Seus dois estereoisomêros, *Z* e *E* (Figura 2) são precursores comuns da biossíntese dos flavonóides, encontrados nos vegetais, principalmente nas pétalas das flores, onde tem um importante papel na polinização das plantas, pois sua cor amarela atrai insetos e pássaros que assim, polinizam outras plantas. (ZUANAZZI, 2001). No entanto, estudos demonstraram que, em extratos vegetais, o produto majoritário isolado é o isômero *trans*, uma vez que estes são considerados mais estáveis termodinamicamente (NOWAKOWSKA, 2007) A presença de coloração das chalconas é devido à presença do grupo cromóforo $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$ que irá depender da presença de outros auxocromos. A presença da unidade olefínica e do grupo carbonila conjugados, confere as chalconas alta reatividade fazendo desses compostos uma importante classe de moléculas nas áreas como medicina, agricultura e indústria.

A propriedade fotofísicas das chalconas substituídas tem sido estudada por diversos pesquisadores. Esses estudos envolvem chalconas simétricas e não simétricas com grupos doador-aceptor (D/A). Nestes sistemas, o aceitador é o grupo carbonila enquanto que o doador é o grupo fenila substituído. Nessas moléculas, podem ocorrer alterações na distribuição da carga que pode ser induzido no estado excitado mediante a absorção de luz. A criação de um grande momento de dipolo (devido à carga transferência de carga fotoinduzida, TEF) pode resultar em uma forte interação com a meio circundante que irá provocar não só reorganização solvente, mas também, por vezes, a rearranjo estrutural no próprio soluto. Essas mudanças pode levar a dupla emissão de fluorescência. (TAREK, MOHAME, 2004).

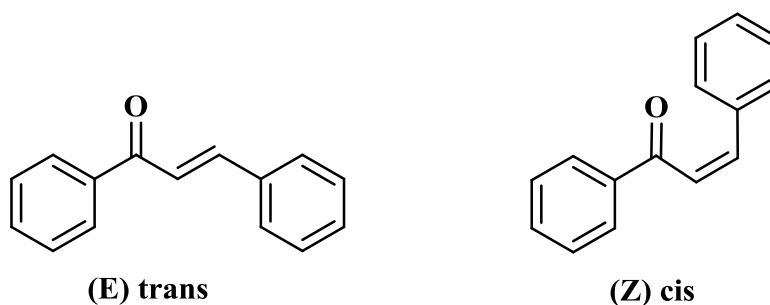


Figura 2. Estereoisômeros da chalcona.

Em geral, as chalconas são sintetizadas pela reação de condensação de Claisen-Schmidt entre benzaldeído e uma acetofenona sob condições ácidas ou básicas (ASIRI, KHAN, 2011). Alguns derivados dos compostos da classe das chalconas têm sido descritos na literatura como inibidores da proliferação de células cancerígenas (ABONIA *et al.*; 2012). A grande variedade de atividades é em grande parte atribuída às inúmeras possibilidades de substituições nos anéis aromáticos das chalconas, visto que o método de síntese das mesmas, fundamentada na condensação de Claisen-Schmidt, possibilita a obtenção de uma grande quantidade de compostos, uma vez que existem inúmeros benzaldeídos e acetofenonas comerciais que podem ser combinados, fornecendo dessa forma, a variedade estrutural pretendida (DUCKI *et al.*; 1998).

As chalconas mostram também propriedades de absorção e emissão de fluorescência na região de UV-Vis, que podem ser mais pronunciadas quando apresentar em sua estrutura substituintes doadores e retiradores de elétrons (XU *et al.*; 2005). Além das aplicações biológica, as chalconas têm propriedades ópticas interessantes incluindo elevados coeficientes de extinção para a absorção no UV, e as respostas ópticas não lineares significativas (ASIRI *et al.*; 2014).

2.2. Quimiossensores

Os dispositivos que apresentam a propriedade de interagir com a matéria ou a energia, transmitindo como resposta um sinal que pode ser medido, recebem a denominação de sensores. Assim, um quimiossensor óptico envolve o planejamento de uma molécula que apresente um sítio de interação com o analito, sendo condição essencial para que este sistema atue como um quimiossensor que a associação do analito a esta molécula receptora modifique as suas propriedades espectrais e indique, de forma qualitativa e quantitativamente, a sua presença. É importante, neste caso, o planejamento do sítio de reconhecimento de maneira a

tornar o receptor seletivo para determinado analito e que a associação do receptor com o analito provoque uma mudança espectral perceptível, preferencialmente a olho nu (ZIMMERMANN, MACHADO, 2008).

A detecção química altamente sensível de vapores é muito importante em muitas aplicações que vão desde monitoramento ambiental, saúde e segurança pessoal, a segurança interna. Sendo assim, as características desejáveis de um sensor de vapor químico incluem elevada sensibilidade, resposta específica e rápida a certa molécula de vapor (SUBHASH, PALLAVI, SHIKHA, 2014)

2.3. Materiais Híbridos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são caracterizados pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, geralmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferentes daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente em escala de nanômetro a submicrômetro. Apesar desses materiais serem macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos compostos pelos quais foram formados (SAEGUSA,1995). Em um material híbrido a fase inorgânica pode ser constituída por sílica ou siloxanos. Conforme a natureza da interface entre os componentes inorgânico e orgânico, os materiais híbridos podem ser classificados em três classes. Os híbridos da classe I são aqueles onde a interação das fases orgânica e inorgânica ocorre através de ligação de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Os híbridos da classe II são constituídos de estruturas nas quais estas fases estão ligadas covalentemente. E os híbridos da classe III as interações são provenientes da combinação dos dois tipos de interações descritos na classe I e II (JOSÉ, PRADO, 2005).

2.4. Processos Fotofísicos

2.4.1. Absorção na região do UV-Visível

A absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (100-200 nm) e do visível (400-800 nm) por parte das moléculas está normalmente associada às transições eletrônicas (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). Quando há interação da luz ultravioleta e visível com a matéria, ocorrem transições entre o estado eletrônico fundamental e o estado eletrônico excitado. Para que isso aconteça, é necessário que a energia absorvida seja igual à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, ou seja, a energia é

quantizada. Os espectros de absorção descrevem além da energia absorvida pela molécula em um determinado comprimento de onda máximo (λ_{abs}), a intensidade em função do número de espécies presentes, e a probabilidade de transição de um estado a outro, o qual denomina-se coeficiente de absorvidade molar (ϵ) (ROUESSAC, F.; 2007, ROUESSAC, A.; 2007). A absorbância, que é a quantidade de luz absorvida pela molécula, esta relacionada com a absorvidade molar (ϵ) através da lei de Lambert- Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

onde b é o caminho óptico percorrido e c é a concentração molar do soluto (PÁVIA, 2010). As energias dos orbitais moleculares diferem de forma significativa, logo os tipos de transições eletrônicas dependerão das energias quantizadas que serão absorvidas, conforme apresentado na Figura 3.

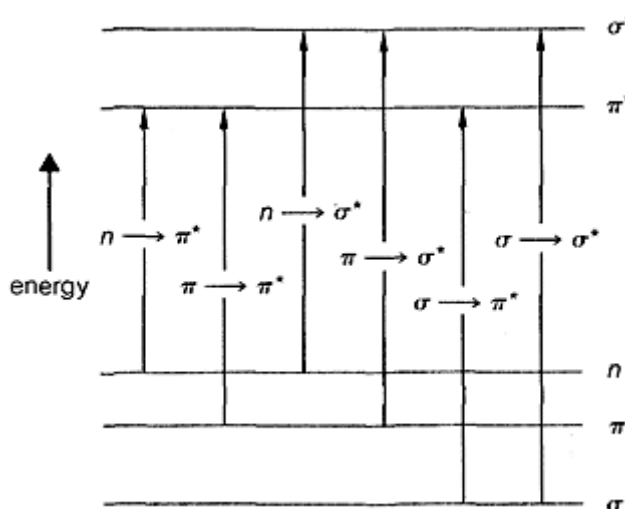


Figura 3. Possíveis transições eletrônicas em um composto orgânico.

Sabe-se que transições eletrônicas do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ são permitidas por simetria e estão relacionadas com altas intensidades de absorção, possuindo valores de ϵ entre $10^3\text{-}10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por outro lado, transições do tipo $n\text{-}\pi^*$, que são proibidas por simetria e relacionadas com baixa intensidade de absorção, apresentam valores de ϵ em torno de $10^2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. A porção responsável pela absorção eletrônica em uma molécula é chamado de cromóforo. O substituinte que modifica a intensidade e a posição da banda de absorção do cromóforo é chamado de auxocromo. O aumento da intensidade da banda de absorção é chamado de efeito hipercrômico ① e a diminuição da intensidade é chamado de efeito hipocrômico ②. Já deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda (para o vermelho) é

chamado de batocrômico ④ e o deslocamento para menores comprimentos de onda (para o azul) é chamado de hipsocrômico ③ (Figura 4) (PAVIA *et al.*; 2010). Um dos fatores mais importante que influencia a localização do espectro de absorção é o solvente utilizado, visto que a polaridade do solvente pode causar deslocamentos no comprimento de onda do máximo de absorção de uma molécula, dependendo da interação que este terá com a molécula no estado fundamental ou no estado excitado.

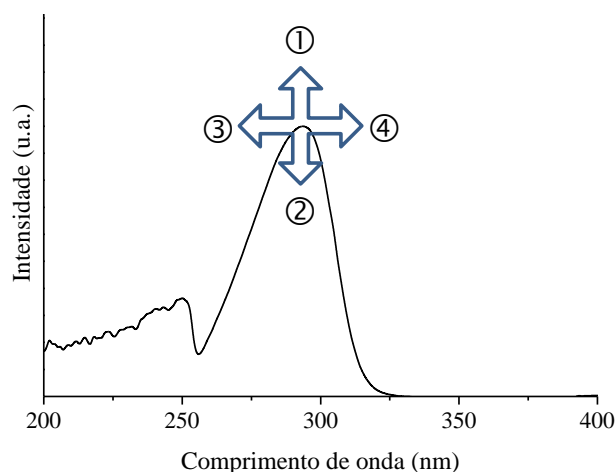


Figura 4. Variações que podem ocorrer em um espectro de UV-Vis e/ou emissão de fluorescência, onde ① efeito hipercrômico, ② efeito hipocrômico, ③ efeito hipsocrômico e ④ efeito batocrômico.

2.4.2. Emissão de Fluorescência

Em algumas moléculas, a absorção de um fóton é seguida por emissão de luz de um comprimento de onda maior (menor energia) (Lei de Stokes). Dessa forma, quando uma molécula é promovida para o estado excitado, ela experimenta diversos mecanismos de desativação até que retorne ao estado fundamental. Entre os possíveis processos de desativação podemos citar os processos radiativos e os não-radiativos. Tais processos são normalmente ilustrados através do diagrama de Jablonski (Figura 5). Dentre os processos radiativos cita-se a fluorescência e a fosforescência e como não-radiativos, relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistemas. O processo de fluorescência ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin (singleto-singleto) sendo um processo rápido na ordem de 10^8 s^{-1} em comparação com a fosforescência (10^3 s^{-1}) (LAKOWICZ, 2006).

Através da análise do diagrama de Jablonski (Figura 5) é possível fazer algumas considerações: (i) de acordo com a Lei de Stokes, o comprimento de onda do máximo de

emissão possui energia menor que o comprimento de onda do máximo de absorção, ou seja, localiza-se em um comprimento de onda maior do que qualquer radiação incidente ou do comprimento de onda do máximo de excitação. Entre os fatores necessários para uma molécula apresentar fluorescência, pode-se citar a rigidez estrutural, a possibilidade de conjugação de elétrons π , a planaridade molecular e a presença de grupos substituintes adequados. (ATVARS, MARTELLI, 2002)

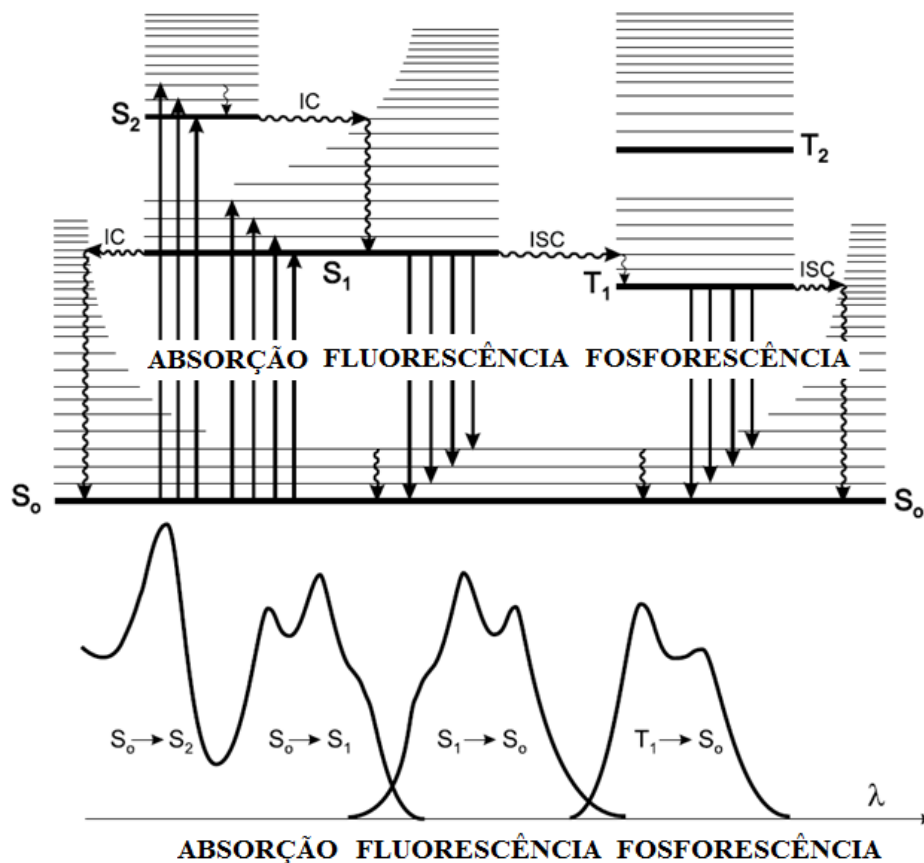


Figura 5. Diagrama de Jablonski.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo obter materiais híbridos de sílica dopados com chalconas para teste como sensor óptico de vapores.

3.2 Objetivos específicos

- Síntese de diferentes chalconas e sua caracterização a partir de técnicas clássicas de identificação (RMN de ^1H e ^{13}C e FTIR);
- Estudo fotofísico dos compostos obtidos através de medidas de absorção no UV-Vis e Emissão de Fluorescência no estado sólido e em solução;
- Impregnação dos compostos obtidos em sílica comercial;
- Testar os materiais obtidos como sensores ópticos de vapores.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização espectroscópica das chalconas 5-7

A metodologia utilizada para a síntese das chalconas **5-7** foi a condensação de Claisen-Schmidt. Nesse método é realizada a condensação de um aldeído aromático com uma cetona apropriada em solvente polar com uso de uma base como catalisador (CALVINO *et al.*; 2006).

Na Figura 6 é apresentada a proposta mecanística para a síntese das chalconas (COSTA *et al.*, 2003). A reação inicia-se com a remoção do hidrogênio alfa da cetona para formação de um carbânion que pode ser estabilizado por ressonância. A reação segue através do ataque nucleofílico do carbânion ao carbono da carbonila do aldeído, formando um intermediário tetraédrico carregado negativamente. Em seguida esse intermediário é protonado e convertido a um produto de condensação e o meio básico é regenerado. Por sua vez, o produto de condensação sofre desidratação básica através da abstração do hidrogênio na posição alfa, resultando na formação do íon enolato, que por equilíbrio elimina o grupo hidroxila, formando assim a chalcona desejada.

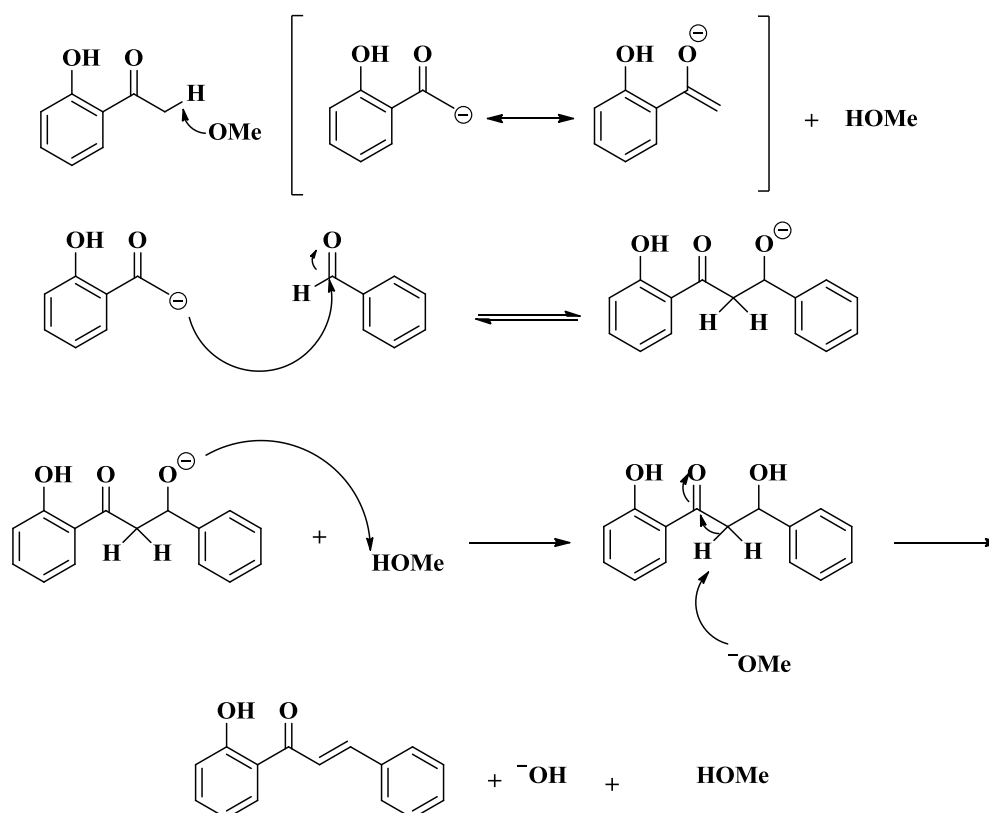


Figura 6. Mecanismo para a formação de chalconas.

Com o objetivo de otimizar as condições reacionais, inicialmente foi sintetizada a chalcona **6** utilizando metanol como solvente e hidróxido de sódio como base (Figura 7). No entanto, não foi observada a formação do produto após 72h de reação. Dessa forma, com o objetivo de se obter melhores resultados foram realizadas algumas mudanças nas condições reacionais, como a utilização de dimetilformamida como solvente e metóxido de sódio como base. As reações acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) e verificou-se a formação do produto de interesse. O esquema sintético para a obtenção das chalconas **5-7** é apresentado na Figura 7.

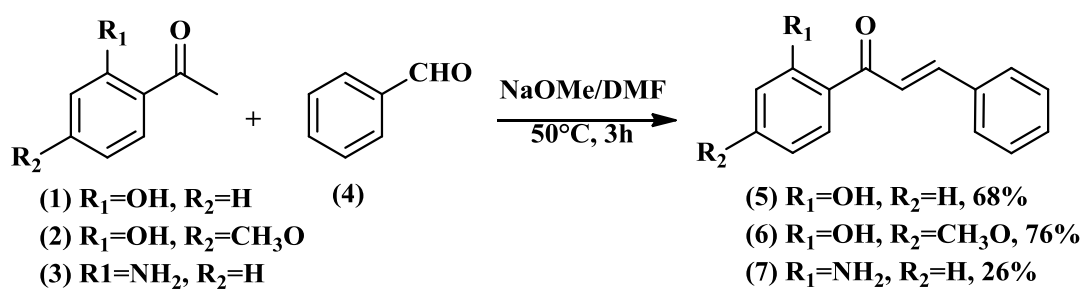


Figura 7. Esquema sintético para síntese das chalconas (**5-7**).

4.2. Caracterização por espectroscopia na região infravermelho das chalconas (**5-7**)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das chalconas **5-7** estão apresentados nas Figuras 8-10. Para as chalconas **5** e **6** era esperado uma banda larga referente ao estiramento da hidroxila fenólica em torno de $3700-3300\text{ cm}^{-1}$. No entanto, pelo fato dessas moléculas apresentarem ligação de hidrogênio intramolecular os sinais do estiramento do grupo $-OH$ foram observados com menor intensidade, conforme descrito na literatura (PÁVIA, 2010). Para a chalcona **7** (Figura 10), observa-se, como esperado, sinais na região entre $3400-3350\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo $-NH_2$. Observa-se também, estiramentos de $C-H$ aromático na região de $3200-3000\text{ cm}^{-1}$. Os estiramentos do grupo carbonila, para todas as moléculas sintetizadas, são observados na região entre 1638 e 1657 cm^{-1} . Esses estiramentos eram esperados na região de 1715 cm^{-1} , no entanto, esses estiramentos apareceram na região de frequências mais baixas devido a conjugação do grupo carbonila com a dupla ligação, que faz com que a ligação $C=O$ tenha caráter de ligação simples. (PÁVIA, 2010)

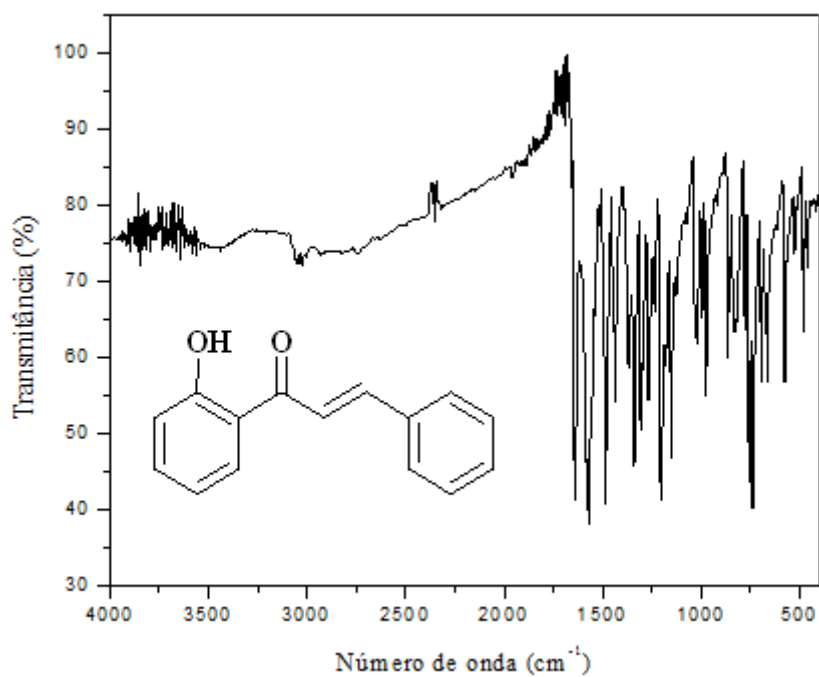


Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do chalcona 5.

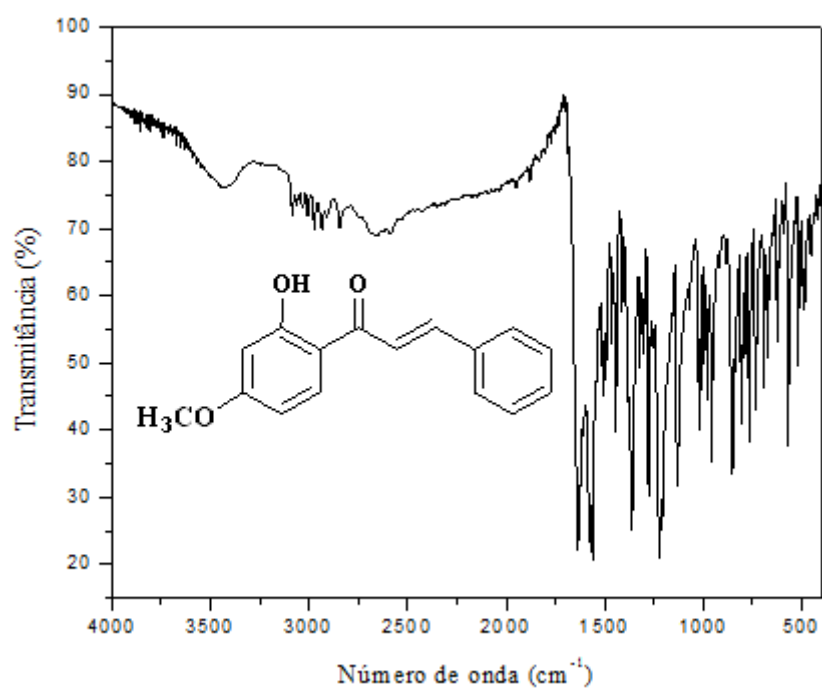


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do chalcona 6.

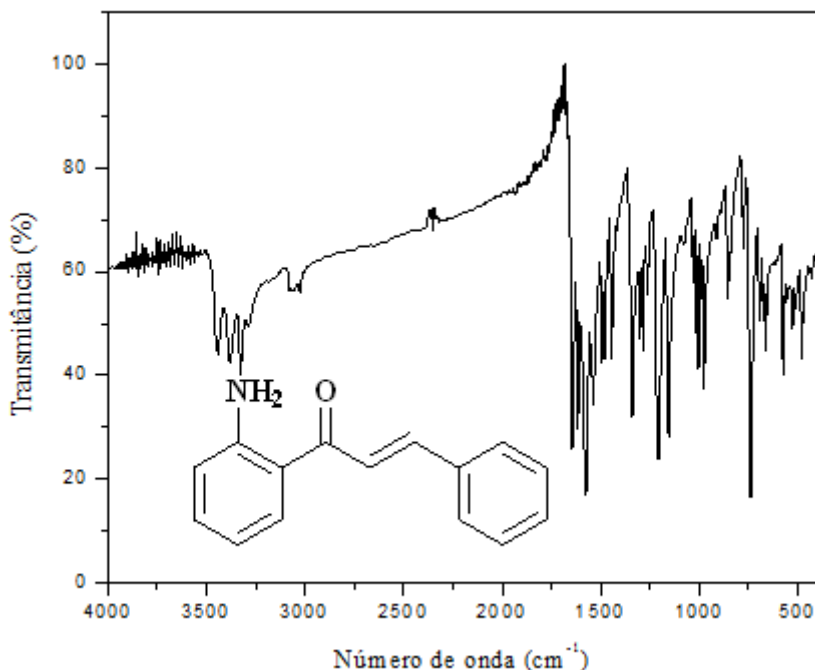


Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do chalcona **7**.

4.3. Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H das chalconas (5-7)

No espectro de RMN de ^1H da chalcona **5** (Figura 11) é possível observar dubletos olefínicos da cetona α,β -insaturada localizados em 8,04 e 7,97 ppm, cujas constantes de acoplamento ($J=15,6$ Hz) confirmando dessa forma, a geometria *trans* esperada para o composto. Observa-se também em 12,92 ppm, um singlete referente ao hidrogênio da hidroxila fenólica. Esse sinal geralmente aparece na região entre 7,5 e 4,0 ppm. No entanto, quando ocorre ligação de hidrogênio intramolecular observa-se um deslocamento para região mais desblindada. Os hidrogênios do anel aromáticos que apresenta o grupo hidroxila encontram-se mais desblindados, na região entre 8,30 e 7,59 ppm, em comparação com os hidrogênio do anel aromático sem o grupo hidroxila encontram-se na região entre 7,49 e 7,01 ppm.

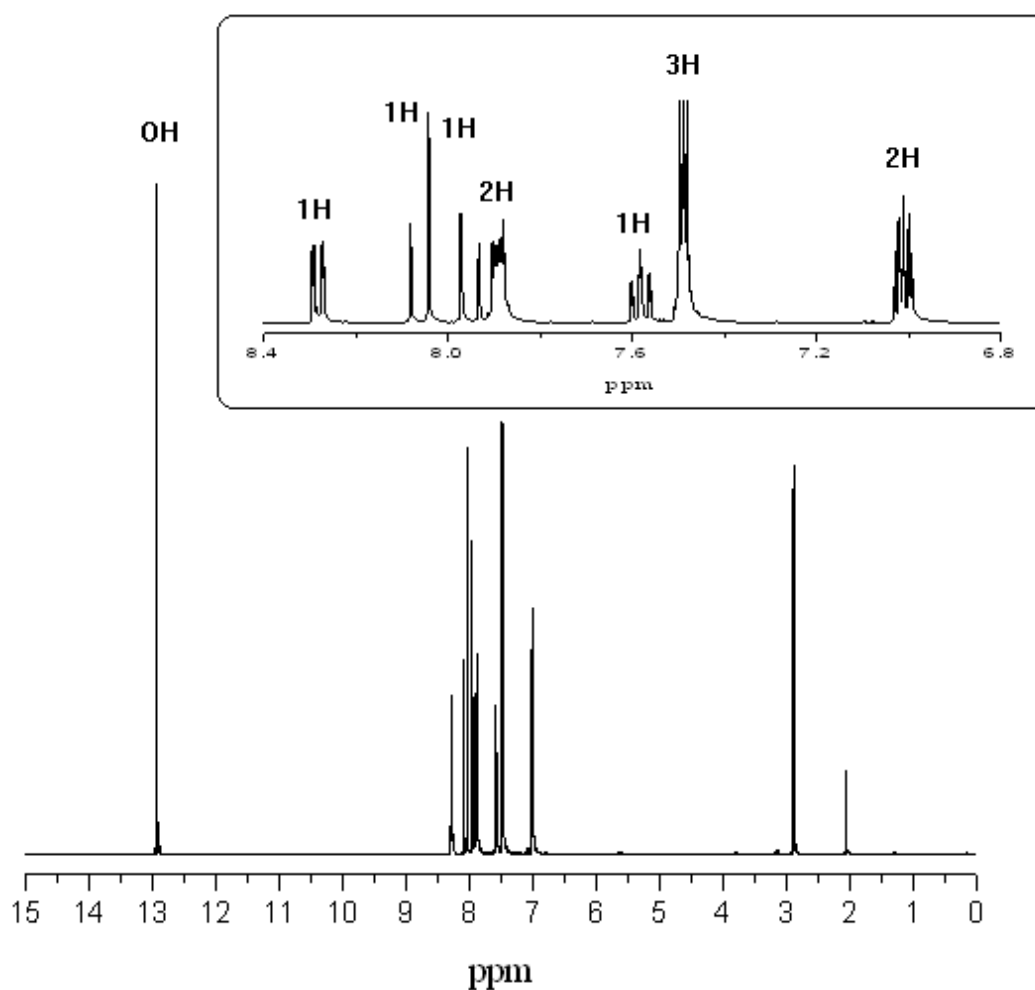


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da chalcona **5** em acetona- d_6 .

Para a chalcona **6** (Figura 12) observa-se além dos sinais da hidroxila fenólica em 13,55 ppm, hidrogênios olefínicos na região entre 7,99 e 7,88 ppm com constantes de acoplamento de 15,6 Hz que confirmam a geometria *trans* esperada para o composto, um singleto em 3,91 ppm correspondente aos hidrogênios do grupo $-\text{CH}_3$ ligado ao grupamento metóxi. Os hidrogênios dos anéis aromático encontram-se na região entre 8,21 e 6,49 ppm.

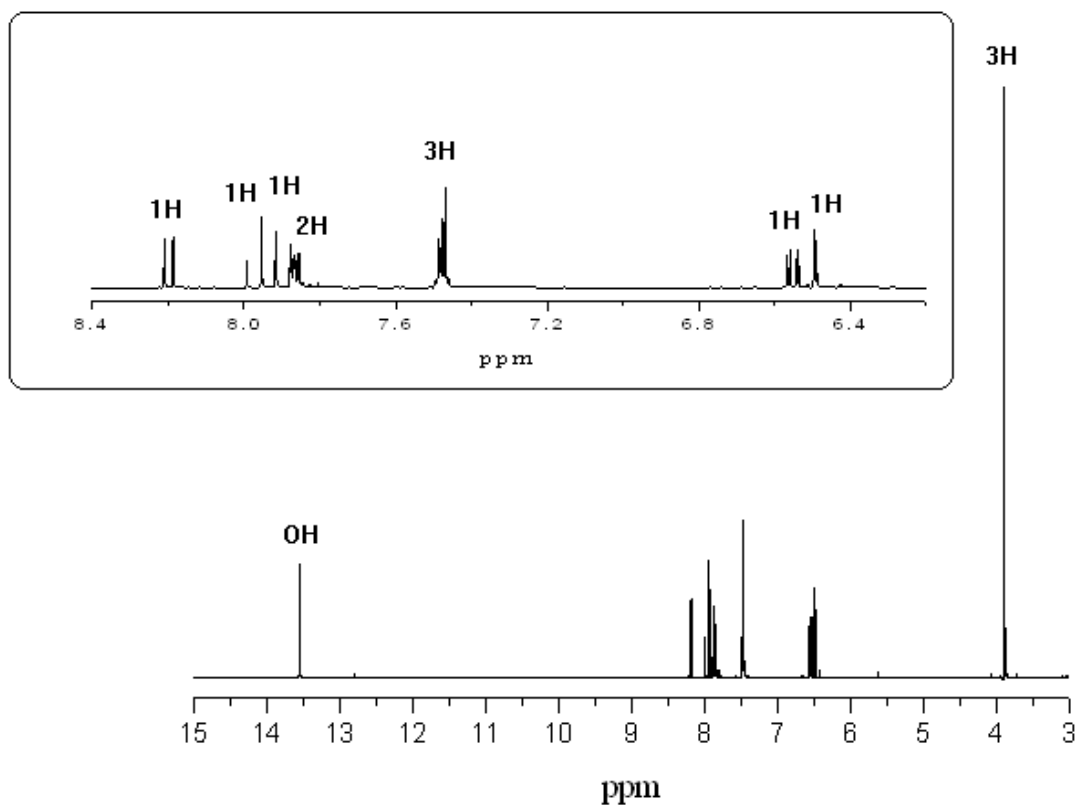


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da chalcona **6** em acetona- d_6 .

Já para a chalcona **7** (Figura 13) observa-se em 7,96 e 7,77 ppm dois dubletos com constante de acoplamento 15,3 Hz, o que mostra, a exemplo das moléculas citadas anteriormente, que houve a formação do produto com geometria *trans*. Também pode ser observado no espectro da chalcona **7** um singlete alargado em 7,14 ppm que corresponde aos dois hidrogênios do grupo amino. Os hidrogênios do anel aromático encontram-se na região entre 8,09 e 6,63 ppm.

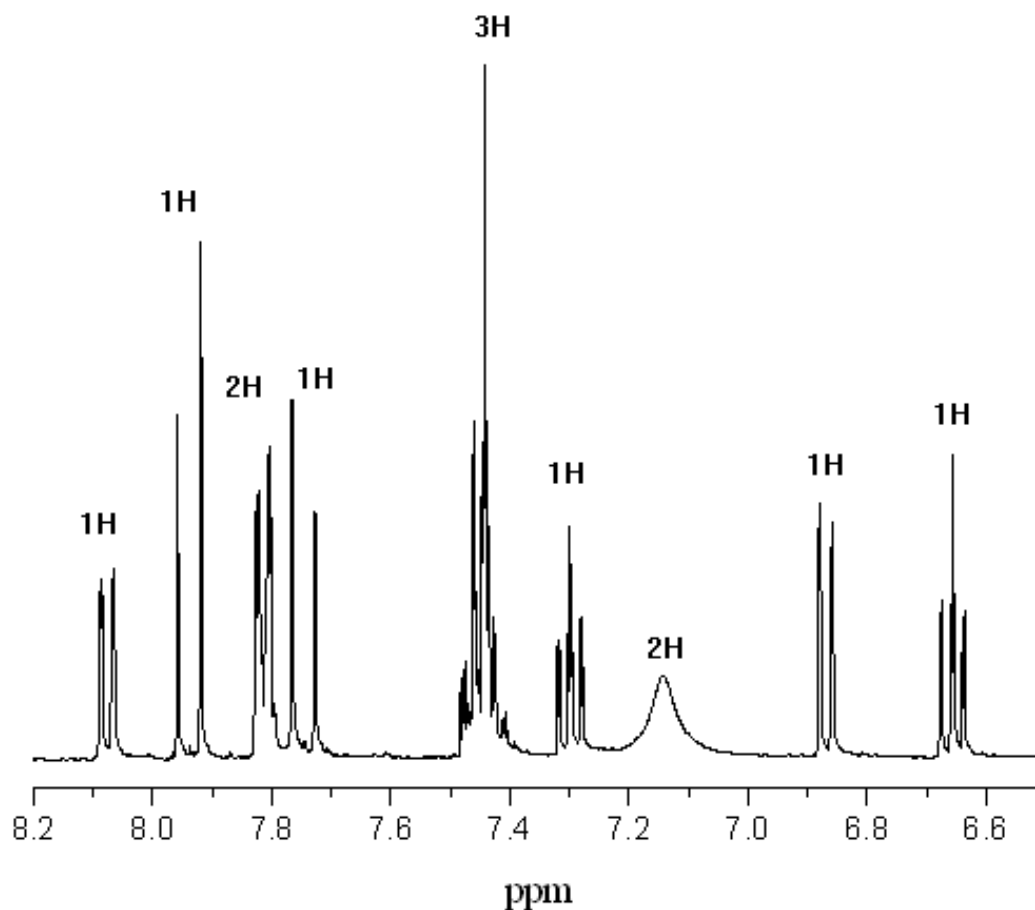


Figura 7. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) da chalcona **7** em acetona-*d*₆.

4.4. Estudo fotofísico

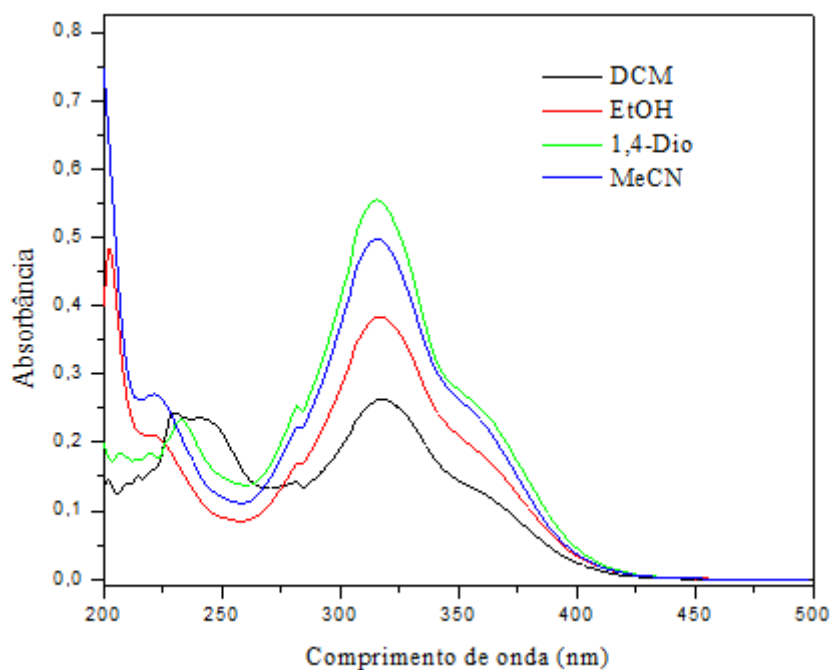
4.4.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Para a realização das medidas de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência, foram preparados soluções com concentração na ordem de 10⁻⁶ M. O comprimento de onda máximo de absorção de UV-Vis foi utilizado como comprimento de onda de excitação para a obtenção dos espectros de emissão de fluorescência. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente e em solventes com diferentes constantes dielétricas, conforme apresentado na Tabela 1 (Reichardt C 2003).

Tabela 1. Valores das constantes dielétricas dos solventes utilizados nos estudos fotofísicos.

Solvente	Abreviatura	Constante dielétrica
1,4-Dioxano	1,4-Dio	2,30
Diclorometano	DCM	9,1
Etanol	EtOH	24,6
Acetonitrila	MeCN	37,5

Nas Figuras 14-16 são apresentados os espectros de absorção na região do UV-Vis das chalconas **5-7** nos solventes indicados. Os dados relevantes estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar um máximo de absorção (λ_{abs}) localizado entre 315-318 nm para a chalcona **5**, entre 316-322 nm para a chalcona **6** e entre 392-404 nm para a chalcona **7**. Dessa forma, através da análise do espectro de absorção das chalconas **5-7**, é possível observar que o aumento da polaridade do solvente não influenciou na posição do máximo de absorção das moléculas. Os altos valores de absorvidade molar (ϵ) na ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, estão de acordo com as transições eletrônicas do tipo π - π^* (Tabela 2).

**Figura 8.** Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para a chalcona **5**.

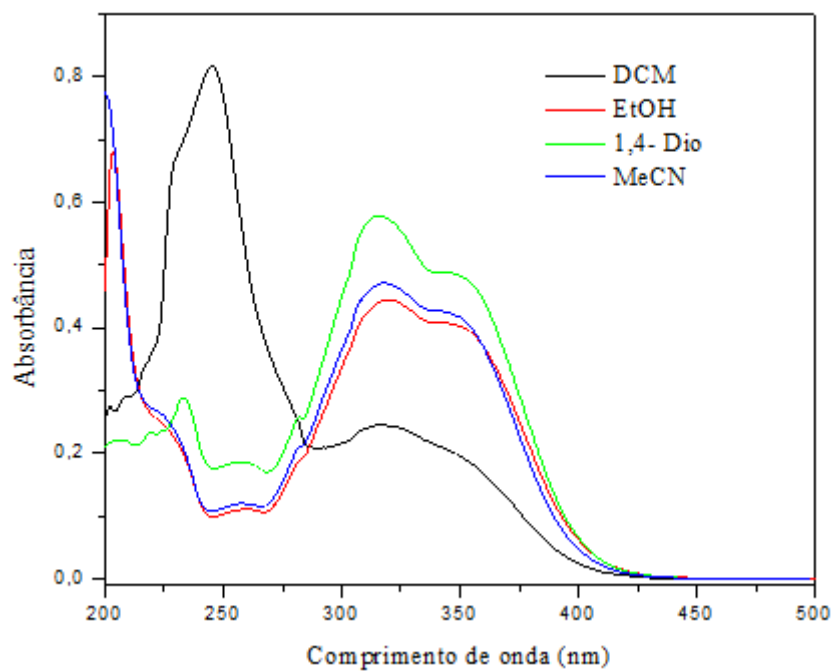


Figura 9. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 6.

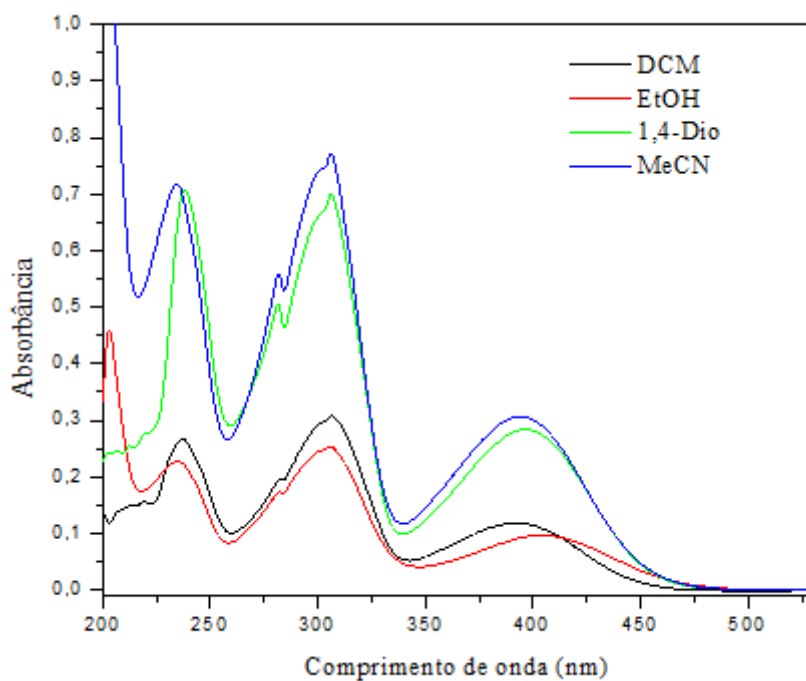


Figura 10. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona 7.

Tabela 2. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para as chalconas **5-7**, onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é o coeficiente de absortividade molar.

Composto	Solvente	ϵ ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{abs} (nm)
Chalcona 5	DCM	1,19	318
	EtOH	1,74	315
	1,4-Dio	2,50	316
	MeCN	2,25	316
Chalcona 6	DCM	1,24	315
	EtOH	2,27	322
	1,4-Dio	2,96	316
	MeCN	2,41	318
Chalcona 7	DCM	4,07	392
	EtOH	8,65	404
	1,4-Dio	9,56	395
	MeCN	1,04	394

4.4.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência

A seguir serão apresentados os espectros de emissão de fluorescência das chalconas **5-7** em solventes de diferentes polaridades. O comprimento de onda do máximo de absorção foi utilizado como primeiro parâmetro de excitação para as medidas de emissão de fluorescência. Os dados espectroscópicos relevantes obtidos a partir deste estudo estão apresentados na Tabela 3.

No espectro de emissão de fluorescência da chalcona **5 e 6** (Figuras 17 e 18) pode-se observar que o máximo de emissão em diclorometano apresentou um deslocamento para maior comprimento de onda (deslocamento batocrômico). Indicando que essas moléculas são menos polares no estado excitado devido a melhor interação com solventes apolares. O alto valor de deslocamento de Stokes, obtido para a chalcona **5**, indica que a molécula sofre modificações na sua estrutura eletrônica ou rearranjos moleculares no estado excitado. Para a chalcona **7**, o máximo de emissão está localizado entre 446-488 nm (Figura 19). A banda de emissão para essa chalcona em etanol está mais deslocada para o vermelho em relação aos outros solventes utilizados com diferenças em torno de 38 nm. Indicando que essa molécula é mais polar no estado excitado devido a maior estabilização em solvente polar.

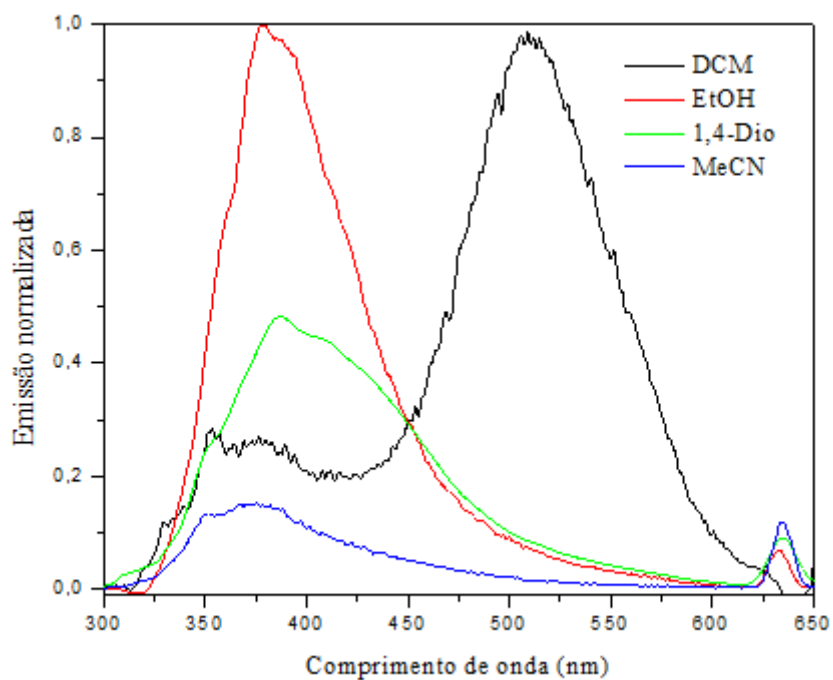


Figura 11. Espectros de emissão de fluorescência da chalcona 5.

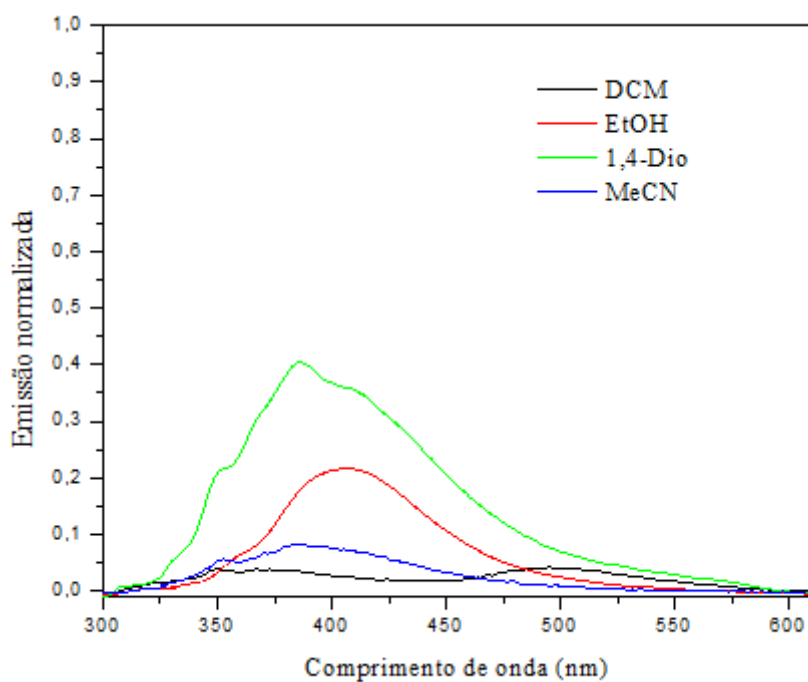


Figura 12. Espectros de emissão de fluorescência da chalcona 6.

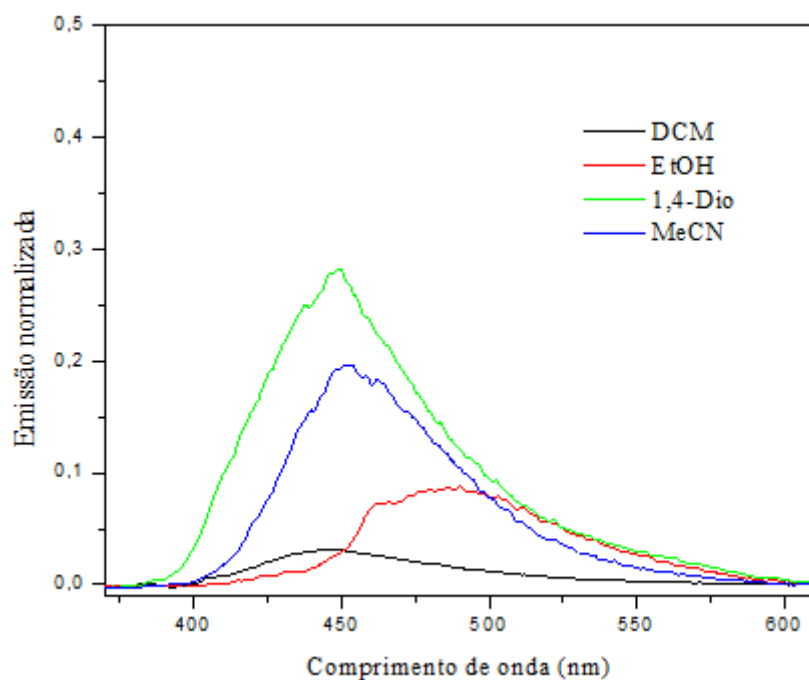


Figura 13. Espectros de emissão de fluorescência da chalcona 7.

Tabela 3. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para as chalconas 5-7, onde λ_{em} é o máximo de absorção e $\Delta\lambda_{ST}$ é deslocamento de Stokes.

Composto	Solvente	$\lambda_{em}(nm)$	$\Delta\lambda_{ST}(nm)$
Chalcona 5	DCM	509	191
	EtOH	380	65
	1,4-Dio	387	71
	MeCN	374	58
Chalcona 6	DCM	372	57
	EtOH	407	85
	1,4-Dio	385	69
	MeCN	388	70
Chalcona 7	DCM	446	54
	EtOH	488	84
	1,4-Dio	449	54
	MeCN	455	61

4.5. Estudo de detecção de vapores

4.5.1. Preparação da amostra

Os testes de detecção de vapores das chalconas **5-7** foram realizados na presença de diferentes vapores, a saber: ácido acético, ácido clorídrico e hidróxido de amônio. Inicialmente, foi realizada a impregnação do corante em sílica comercial (Figura 20). Para isso, adicionou-se aproximadamente 8 mg de cada chalcona com concentração na ordem de 10^{-4} M, solubilizada em diclorometano, em 200 mg de sílica. Em seguida a mistura foi agitada e homogeneizada seguida de evaporação do solvente. Após a evaporação do solvente as chalconas impregnadas em sílica foram colocadas em um dissecador onde permaneceram até o dia seguinte.

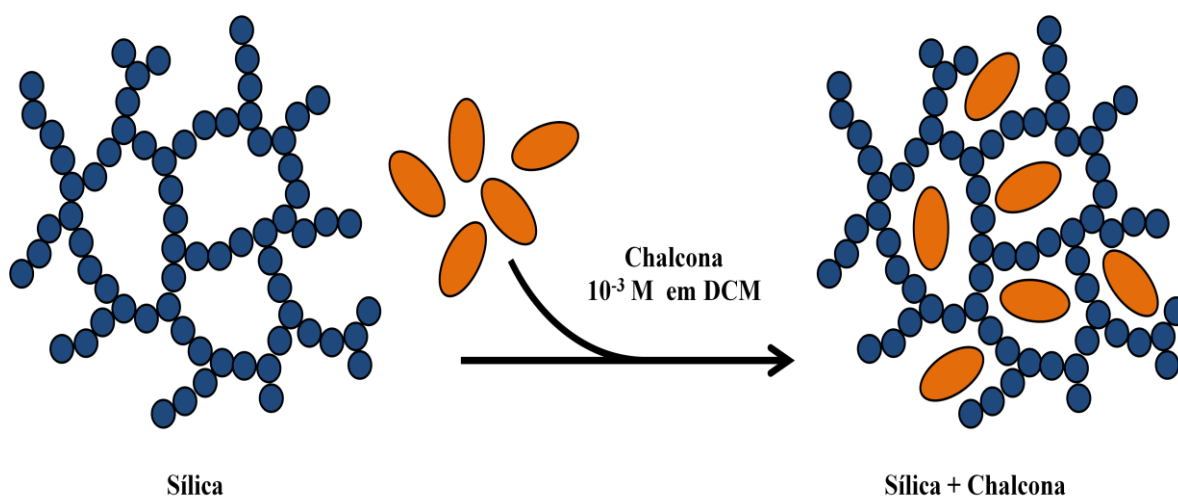


Figura 20. Representação da impregnação das chalconas em sílica-gel.

Após a preparação da amostra procedeu-se o estudo fotofísico. Para isso, foi medido a absorvância e a emissão de fluorescência no estado sólido de cada uma das chalconas impregnada em sílica. Em seguida os corantes impregnados em sílica foram colocados, separadamente na câmara de vapor (Figura 21) na presença dos vapores de: de ácido acético, ácido clorídrico e hidróxido de amônio respectivamente durante 30 minutos e após esse tempo foi medido a absorvância e a emissão de fluorescência novamente com o objetivo de verificar alguma mudança nos espectros de absorção e de emissão de fluorescência.

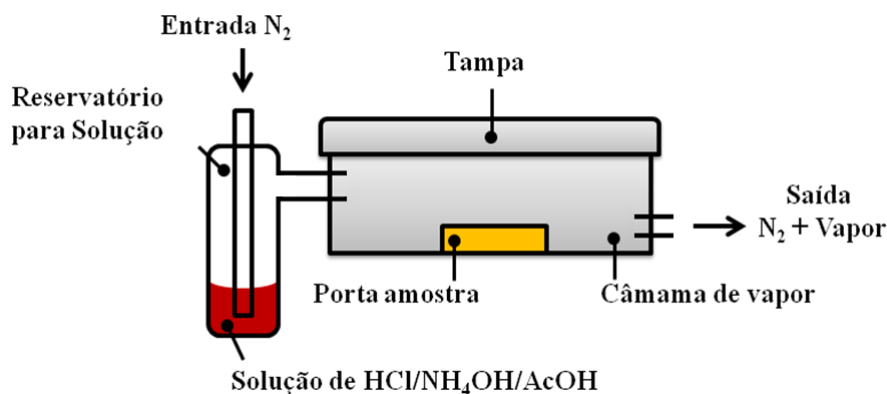


Figura 14. Representação da câmara de vapor.

4.5.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A seguir são apresentados os espectros de absorção de UV-Vis das chalconas **5-7** nos vapores indicados. Os dados relevantes estão apresentados na **Tabela 4**. Para a chalconas **5 e 6** (Figura 22) pode-se observar para a chalcona **5** um leve deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho) após exposição a vapores de NH₄OH, indicando que houve um aumento da conjugação da molécula na presença de vapor básico. Para a chalcona **6** (Figura 23) não houve variação significativa no máximo de absorção (λ_{abs}) que ficou localizado entre 356-365, após a exposição á vapores com diferentes acidez.. Já para a chalcona **7** (Figura 24) observou-se um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul) após a exposição da chalcona **7** ao vapor de HCl. Isso indica que na presença do vapor de um ácido forte ocorre uma diminuição da conjugação. Essa variação mais significativa para a chalcona **7** na presença de HCl deve-se a presença do grupo básico -NH₂ que interage mais efetivamente com o HCl.

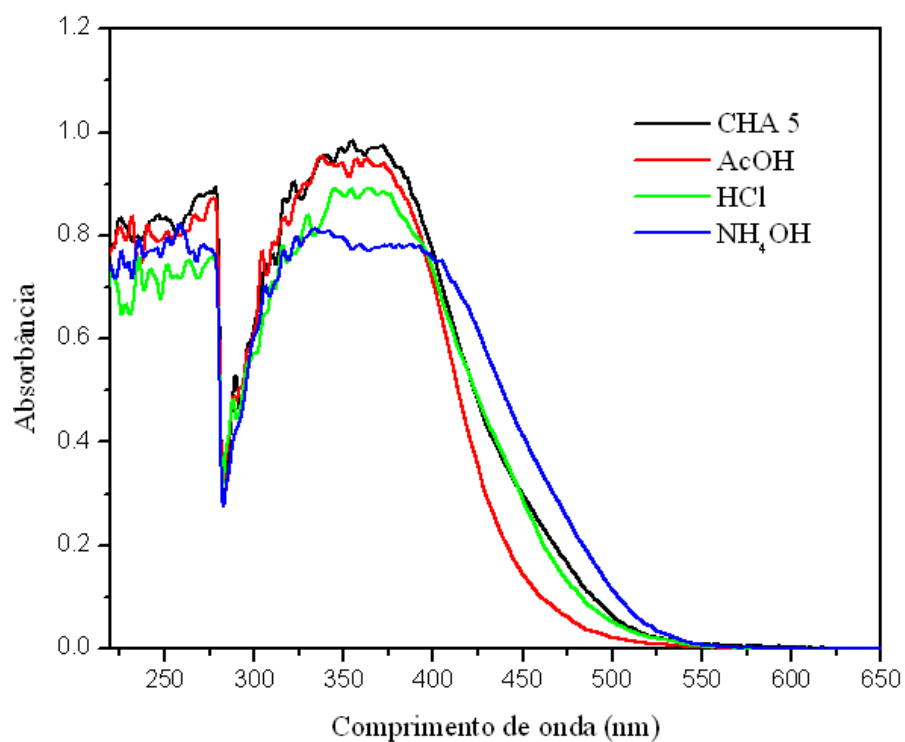


Figura 15. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona **5** no estado sólido após exposição a diferentes vapores.

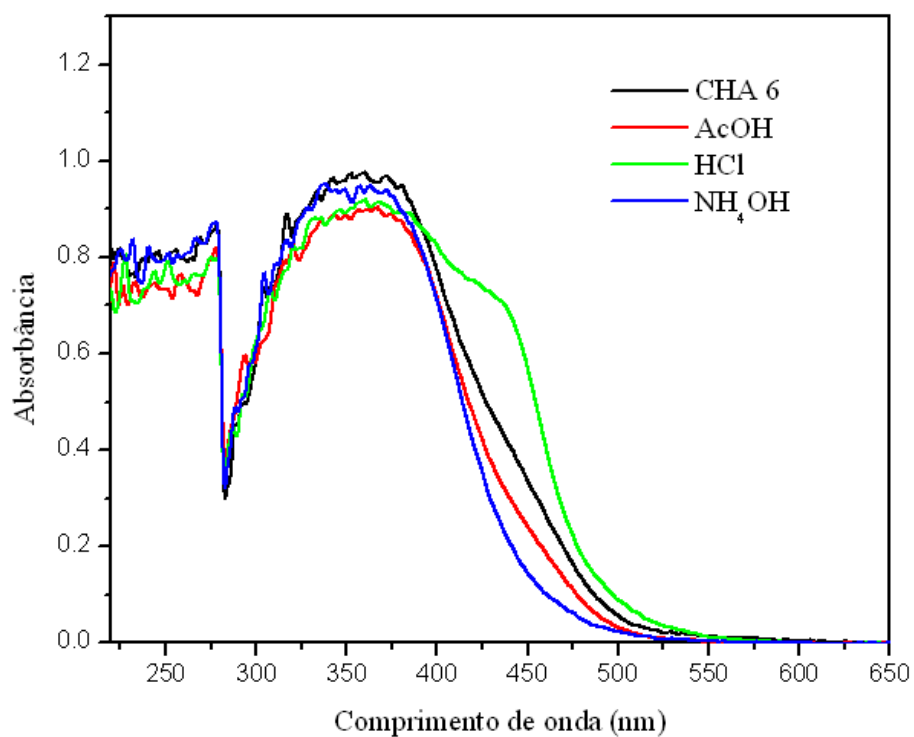


Figura 16. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona **6** no estado sólido após exposição a diferentes vapores.

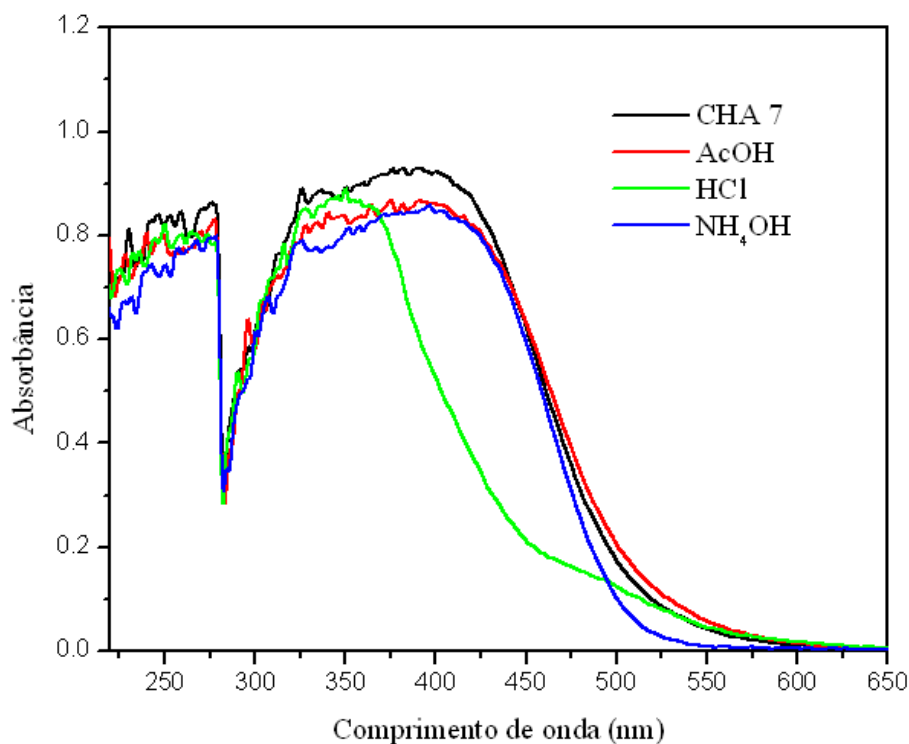


Figura 17. Espectros de absorção no UV-Vis para a chalcona **7** no estado sólido após exposição a diferentes vapores.

Tabela 4. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis no estado sólido para as chalconas 5-7, onde λ_{abs} é o máximo de absorção.

Composto	λ_{abs} (inicial)	λ_{abs} (HCl)	λ_{abs} (NH ₄ OH)	λ_{abs} (AcOH)
Chalcona 5	355	363	336	388
Chalcona 6	356	360	358	365
Chalcona 7	387	345	387	385

4.5.3. Espectroscopia de emissão de fluorescência

A seguir serão apresentados os espectros de emissão de fluorescência das chalconas **5-7** na presença de vapores de solventes com diferentes acidez. Os dados espectroscópicos obtidos estão apresentados na **Tabela 5**.

A partir do espectro de emissão de fluorescência da chalcona **5** (Figura 25) pode-se observar uma diminuição da emissão de fluorescência após a exposição de vapores. Para a chalcona **6** (Figura 26) observa-se comportamento diferente em vapores ácidos e básico. Na presença de vapor básico ocorre um aumento da intensidade de fluorescência e na presença de vapores ácidos ocorre uma diminuição da dessa intensidade. Já para a chalcona **7** (Figura 27)

observa-se uma variação mais acentuada da intensidade de fluorescência na presença dos diferentes vapores. Além disso, observa-se um deslocamento hipsocrômico após exposição no vapor de HCl.

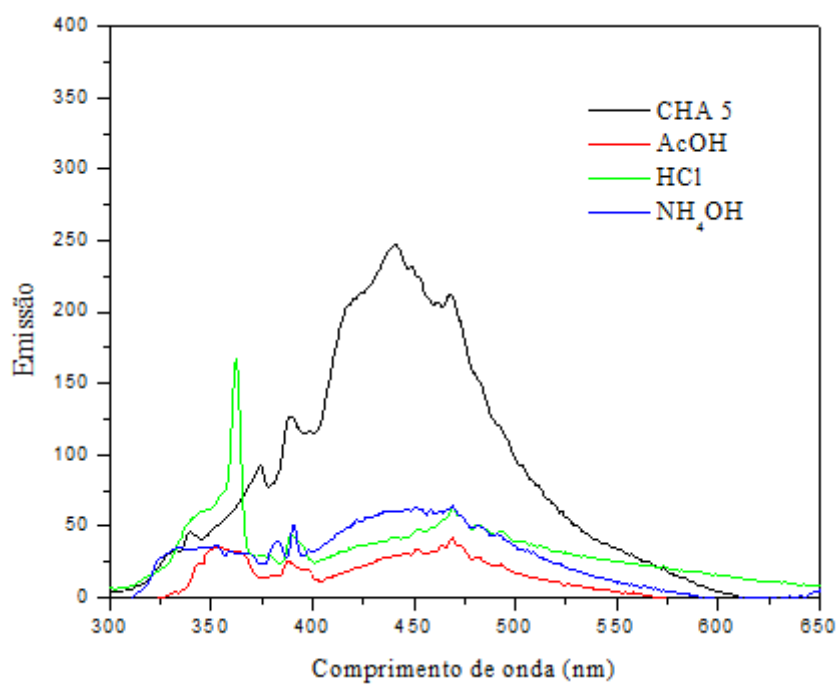


Figura 18. Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido para a chalcona **5** após exposição a diferentes vapores.

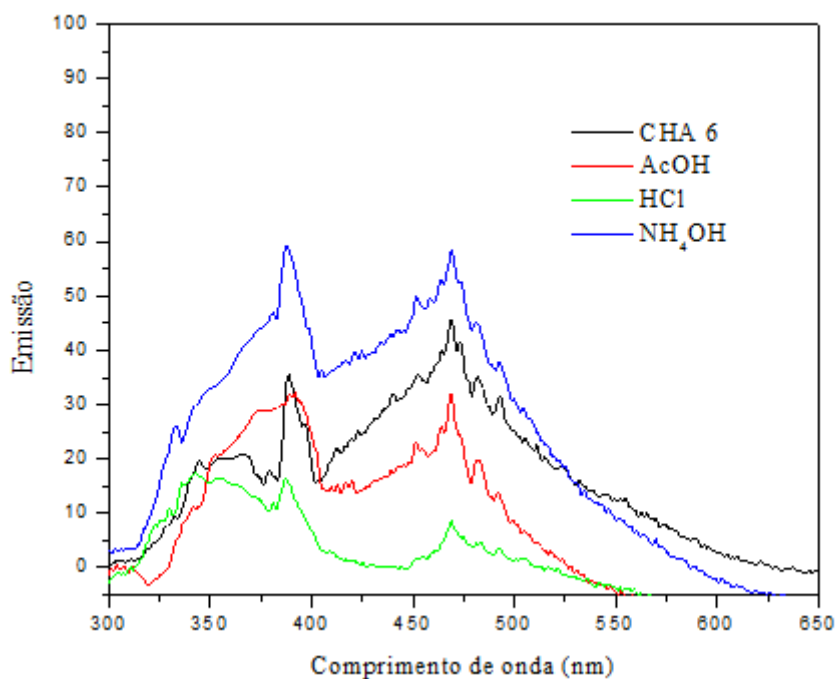


Figura 19. Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido para a chalcona **6** após exposição a diferentes vapores.

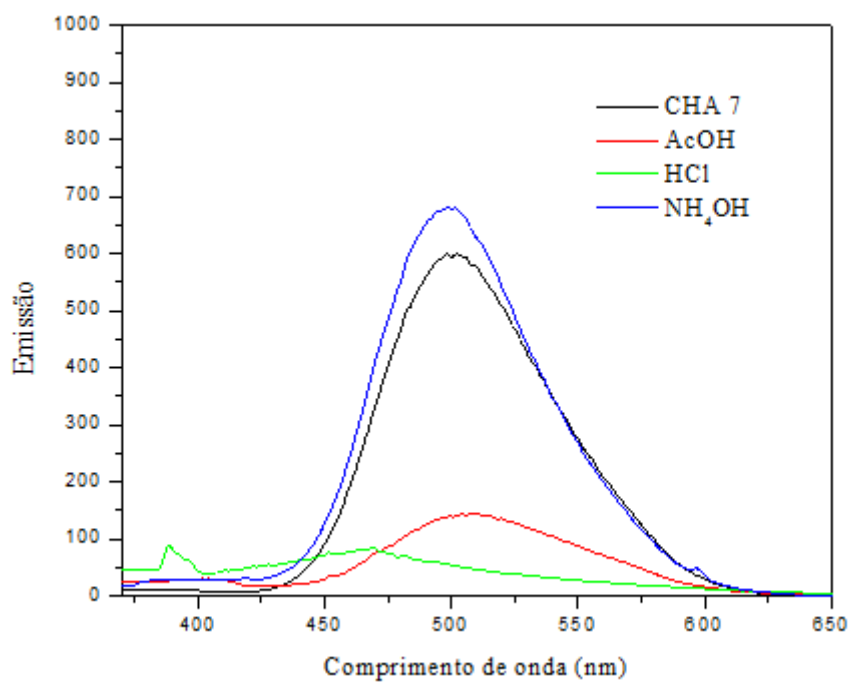


Figura 20. Espectros de emissão de fluorescência no estado sólido para a chalcona **7** após exposição a diferentes vapores.

Tabela 5. Dados obtidos a partir da espectroscopia de emissão de fluorescência no estado sólido para as chalconas **5-7**, onde λ_{em} é o máximo de emissão.

Composto	λ_{em} (inicial)	λ_{em} (HCl)	λ_{em} (NH ₄ OH)	λ_{em} (AcOH)
Chalcona 5	440	470	450	468
Chalcona 6	469	468	469	469
Chalcona 7	500	468	500	510

5. CONCLUSÃO

As chalconas **5-7** foram sintetizados com rendimentos satisfatórios e caracterizadas espectroscopicamente indicando a estrutura esperada. Realizou-se um estudo fotofísico dos compostos sintetizados através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em solução. Através do espectro de UV-Vis das chalconas **5-7** foi possível observar que o aumento da polaridade do solvente não influenciou na posição do máximo de absorção das moléculas. Os elevados valores de absorvidade molar (ϵ), na ordem de 10^4 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, estão de acordo com as transições eletrônicas do tipo π - π^* .

Foi realizado estudo de detecção de vapores utilizando espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência no estado sólido como métodos de detecção. Para as chalconas **5 e 6** não foi observado variação significativa do máximo de absorção (λ_{abs}), que ficou localizado entre 355-362 nm para a chalcona **5** e entre 352-365 para a chalcona **6**, na presença dos vapores com diferentes acidez. No entanto, para a chalcona **7** observou-se um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul) após a exposição da chalcona **7** ao vapor de HCl.

O espectro de emissão de fluorescência da chalcona **5** apresentou uma diminuição da intensidade de emissão de fluorescência após a exposição de vapores. Para a chalcona **6** observa-se um aumento da intensidade de fluorescência na presença de vapor básico e uma diminuição da intensidade na presença de vapores ácidos. Já para a chalcona **7** observou-se uma variação mais acentuada da intensidade de fluorescência na presença dos diferentes vapores. Além disso, observa-se um deslocamento hipsocrômico após exposição no vapor de HCl. Dessa forma, conclui-se que as chalconas **6 e 7** possuem potencial aplicação como detectores fluorimétricos.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

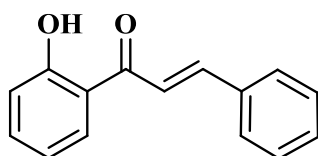
6.1. Materiais e Métodos

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: benzaldeído, 2-hidroxiacetofenona, 2-hidroxi-4-metoxiacetofenona, 2-aminoacetofenona, metóxido de sódio. Silicagel 60 foi utilizada como fase estacionária durante o processo de purificação por cromatografia em coluna. Os solventes utilizados foram: dimetilformamida previamente destilado, acetona, diclorometano, etanol, acetonitrila, 1,4-dioxano. Para o estudo de detecção de vapores foi utilizado sílica comercial 60 mesh para impregnação dos corantes. Para o teste com vapores foram utilizados: ácido clorídrico, hidróxido de sódio e ácido acético.

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian Inova de 300 e 75,5 MHz respectivamente. Os deslocamentos químicos (δ) estão apresentados em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de hidrogênio. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa de cada sinal e a constante de acoplamento (J) está apresentada em Hertz (Hz). As análises de infravermelho foram realizadas em pastilha de KBr em um espectrômetro Varian modelo 640-IR, de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . O valor do ponto de fusão dos compostos foi determinado em aparelho QUIMIS. Os espectros de absorção de UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC. Os espectros de excitação e emissão de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. As medidas de absorção e emissão foram realizadas à temperatura ambiente em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e soluções de solventes de grau espectroscópico.

6.2. Compostos Sintetizados

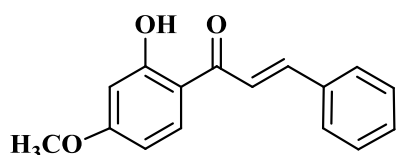
6.2.1. Síntese da chalcona (5)



Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e 0,681 g (12,60 mmol) de metóxido de sódio. A mistura reacional foi agitada até completa homogeneização. Após foi adicionado sob agitação e banho de gelo 0,572 g de 2-hidroxiacetofenona (**1**). Deixou-se a mistura reacional homogeneizar por aproximadamente 10 minutos e após foi adicionado 0,446 g (mmol) de benzaldeído (**4**). O banho de gelo foi retirado e a mistura reacional foi deixada sob agitação à temperatura de 50°C durante 3 horas. Após o término da reação deixou-se a mistura reacional esfriar. Em seguida a mistura foi neutralizada com HCl 1M e fase orgânica foi extraída com acetato de etila (3x20 mL). O solvente foi evaporado em rotaevaporador e

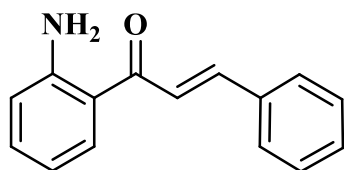
posteriormente em linha de vácuo. O sólido amarelo resultante foi purificado por cromatografia em coluna tendo como eluente diclorometano. Este procedimento permitiu a obtenção de 0,215 g (0,558 mmol, rendimento 68%). Ponto de fusão: 80-81°C. FTIR (KBr): 3048 (v CH_{arom}), 1567 (v C=O), 1583-1484 (v_{arom}C=C). RMN de ¹H (400 MHz, acetona-*d*₆) (δ ppm): 12,92 (s, 1H, OH), 8,30 (dd, 1H, *J*=1,76 Hz), 8,08 (d, 1H, *J*=15,61 Hz), 7,97 (d, 1H, *J*=15,61 Hz), 7,91 (m, 2H), 7,60 (m, 1H), 7,50 (m, 3H), 7,03 (m, 2H). RMN de ¹³C (APT) (75,5 MHz, acetona-*d*₆) (δ ppm): 194,1, 145,3, 136,6, 134,8, 130,9, 130,5, 129,0, 120,6, 118,9 e 118,09.

6.2.2. Síntese da chalcona (6)



Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e 0,454 g (16,8 mmol) de metóxido de sódio. A mistura reacional foi agitada até completa homogeneização. Após foi adicionado sob agitação e banho de gelo 0,698 g (4,20 mmol) de 2-hidroxi-4-metoxiacetofenona (**2**). Deixou-se a mistura reacional sob agitação por mais 10 minutos e após foi adicionado 0,427 mL (4,20 mmol) de benzaldeído (**4**). O banho de gelo foi retirado e a mistura reacional foi deixada sob agitação á temperatura de 50°C durante 3 horas. Após o término da reação deixou-se a mistura reacional esfriar. Em seguida a mistura neutralizada com HCl 1M e fase orgânica foi extraída com acetato de etila (3x20 mL). O solvente foi evaporado em rotaevaporador e posteriormente em linha de vácuo. O sólido amarelo resultante foi purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Obteve-se 0,337 g do produto (1,34 mmol, rendimento 76%). Ponto de fusão: 108-110°C. FTIR (KBr): 3430 (v OH), 3082 (v CH_{arom}), 2913 (v CH_{alif}), 1625 (v C=O), 1555-1498 (v C=C_{arom}). RMN de ¹H (400 MHz, acetona-*d*₆) (δ ppm): 7,92 (d, 1H, *J*=15,61 Hz), 7,87 (m, 2H), 7,47 (m, 3H), 6,57 (2d, 1H, *J*=2,52 Hz), 6,50 (d, 1H, *J*=2,52 Hz), 3,90 (s, 3H, CH₃). RMN de ¹³C (APT) (75,5 MHz, acetona-*d*₆) (δ ppm): 192,1, 166,8, 166,5, 144,2, 135,0, 132,1, 130,6, 128,9, 128,8, 120,7, 114,0, 107,4 e 100,8.

6.2.3. Síntese da chalcona (7)



Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e 3,63 g (67,2 mmol) de metóxido de sódio. A mistura reacional foi agitada até completa homogeneização. Após foi adicionado

sob agitação e banho de gelo 2,04 mL (16,8 mmol) de 2-aminoacetofenona (**3**). Deixou-se a mistura reacional sob agitação por 10 minutos e após foi adicionado 1,7 mL (16,8 mmol) de benzaldeído (**4**). O banho de gelo foi retirado e a mistura reacional foi deixada sob agitação á temperatura de 50°C durante 3 horas. Após o término da reação deixou-se a mistura reacional esfriar. Em seguida a mistura foi neutralizada com HCl 1M e fase orgânica foi extraída com acetato de etila (3x20 mL). O solvente foi evaporado em rotaevaporador e posteriormente em linha de vácuo. O sólido alaranjado resultante foi purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Obteve-se 0,076 g do produto desejado (0,34 mmol, 26% rendimento). Ponto de fusão: 68-69°C. FTIR (KBr): 3451 (ν_{as} NH₂), 3380 (ν_{s} NH₂), 3288 (ν CH_{arom}), 1647 (ν C=O), 727 (ν O-subst). RMN de ¹H (400 MHz, acetona-*d*₆) (δ ppm): 8,09 (d, 1H, *J*=6,08 Hz), 7,96 (s, 1H, *J*=15,36 Hz), 7,83 (m, 2H), 7,77 (s, 1H, *J*=15,36 Hz), 7,46 (m, 3H), 7,32 (m, 1H), 7,14 (s, NH₂), 6,88 (d, 1H, *J*=7,05 Hz), 6,55 (m, 1H). RMN de ¹³C (APT) (75,5 MHz, acetona-*d*₆) (δ ppm): 152,2, 142,2, 135,5, 134,2, 131,2, 129,9, 128,8, 128,4, 123,3, 117,1 e 114,9.

7. REFERÊNCIAS

- ABONIA, R.; INSUASTY, D.; CASTILHO, J.; INSTUATY, B.; QUIROGA, J.; NOGUERAS, M.; COBO, J. Synthesis of novel quinoline-2-one based chalcones of potential anti-tumor activity. **Eur. J. Med. Chem.**, 57, 29, 2012
- ARVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C. **Espectroscopia de Luminescência** 2002. Disponível em: http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5.html. Acesso em: 10 de abril de 2015.
- ASIRI, A. M.; MARWANI, M. H.; ALAMRY, A. K.; AL-AMOUDI, M. S.; A. KHAN, S. A.; A.EL-DALY, A. S. Green synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of bis-chalcones. **Int. J. Electrochem. Sci**, 9,799, 2014.
- ASIRI, M. A.; KHAN, A. S. Synthesis and anti-bacterial activities of a bis-chalcone derived from thiophene and its bis-cyclized products, **Molecules**, 16, 2011, 523.
- ÁVILA, H. P.; SMÂNIA, E. F.; MONACHE, F. D.; JÚNIOR, A. S.; Structure-activity relationship of antibacterial chalcones. **Bioorg. Med. Chem.**,16, 9790, 2008.
- CALVINO. V.; PICALLO. M.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; MARTÍN-ARANDA, R. M.; DURÁN-VALLE, C. J. Ultrasound accelerated Claisen-Schmidt condensation: A green route to chalcones. **Appl. Surf. Sci.**, 252 , 6071, 2006.
- COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELOS, M. **Sociedade Brasileira de Química**. 162-164, 2003.
- DUCKI, S.; FORREST, R.; HADFIELD, J. A.; KENDALL, A.; LAWRENCE, N. J.; MCGROWN, A. T.; RENNISON, D. Potent antimitotic and cell growth inhibitory properties of substituted chalcones. **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 8, 1051, 1998.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a Ed. São Paulo: Bookman, 2009, p. 386.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. S. A. **Materiais Híbridos orgânicos-inorgânicos: preparação e algumas aplicações**. Química Nova, 28, 281, 2005.
- LAKOWISZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3rd Ed. New York: Springer, 2006, p.954.
- NOWAKOWSKA, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. **Eur. J. Med. Chem.**, 42, 125, 2007.
- PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S.; LAMPMAN, G. M.; JAMES R. V. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning 4^a Ed, 2010.
- REICHARDT C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**, Third Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003) .

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**. John Wiley & Sons, 2nd Ed., 2007.

SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure Appl. Chem.**, 67, 1965, 1995.

SCHUBERT, U.; HUSING, N.; LORENTZ, A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides, **Chem. Mater.**, 7, 2010, 1995.

SUBHASH, B. K.; PALLAVI, T. P.; SHIKHA, P. A. Chemical vapour sensing properties of electrospun nanofibers of polyaniline/ZnO nanocomposites. **Adv. Mater. Lett.**, 5, 389, 2014.

TAREK, A. F.; MOHAMED, K. A. Dual emission of chalcone-analogue dyes emitting in the red region. **Chem. Phys.**, 303, 317, 2004.

XU, Z.; BAI, G.; DONG, C. Spectral and photophysical properties of intramolecular charge transfer fluorescence probe: 4'-Dimethylamino-2,5-dihydroxychalcone. **Spectrochim. Acta Part A**, 62, 987, 2005.

ZIMMERMANN-DIMER, M. L.; MACHADO, G. V. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, 31, 2134, 2008.

ZUANAZZI, J. A. S. Flavonóides. In: SIMÕES, C. M. O. *et al.* **Farmacognosia: da Planta ao Medicamento**, 4^a ed., Porto Alegre/Florianópolis, Ed. Universidade UFRGS/Ed. da UFSC p. 499-526, 2002.

ANEXOS

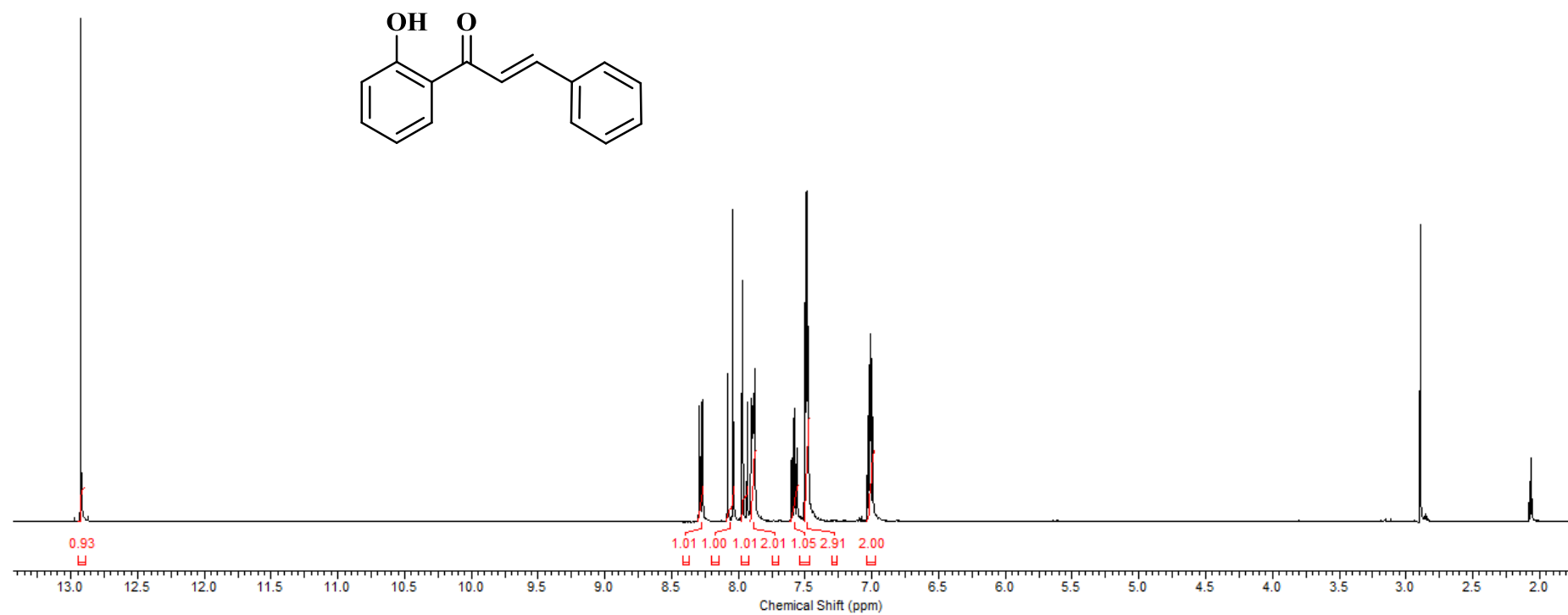


Figura A1. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) da chalcona **5** em acetona-*d*₆.

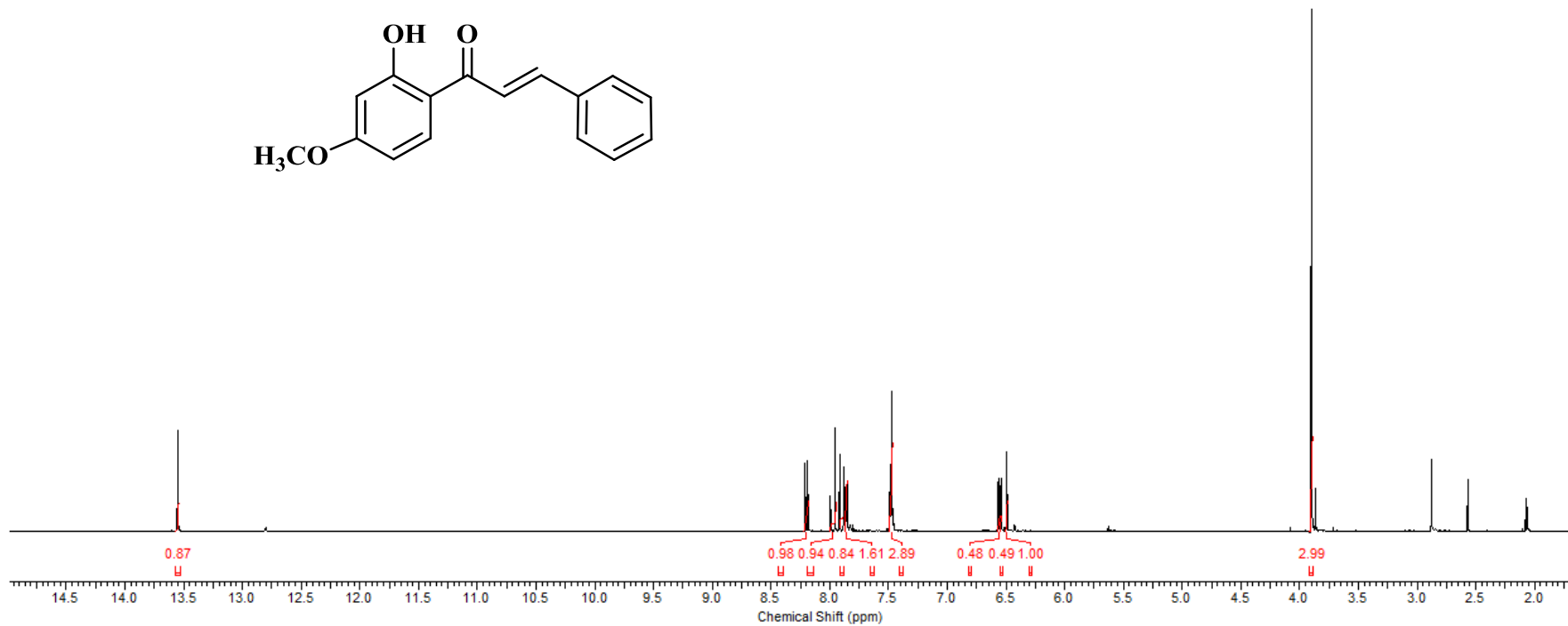
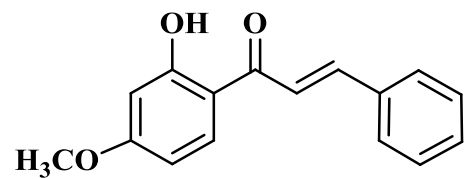


Figura A2. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) da chalcona **6** em acetona-*d*₆

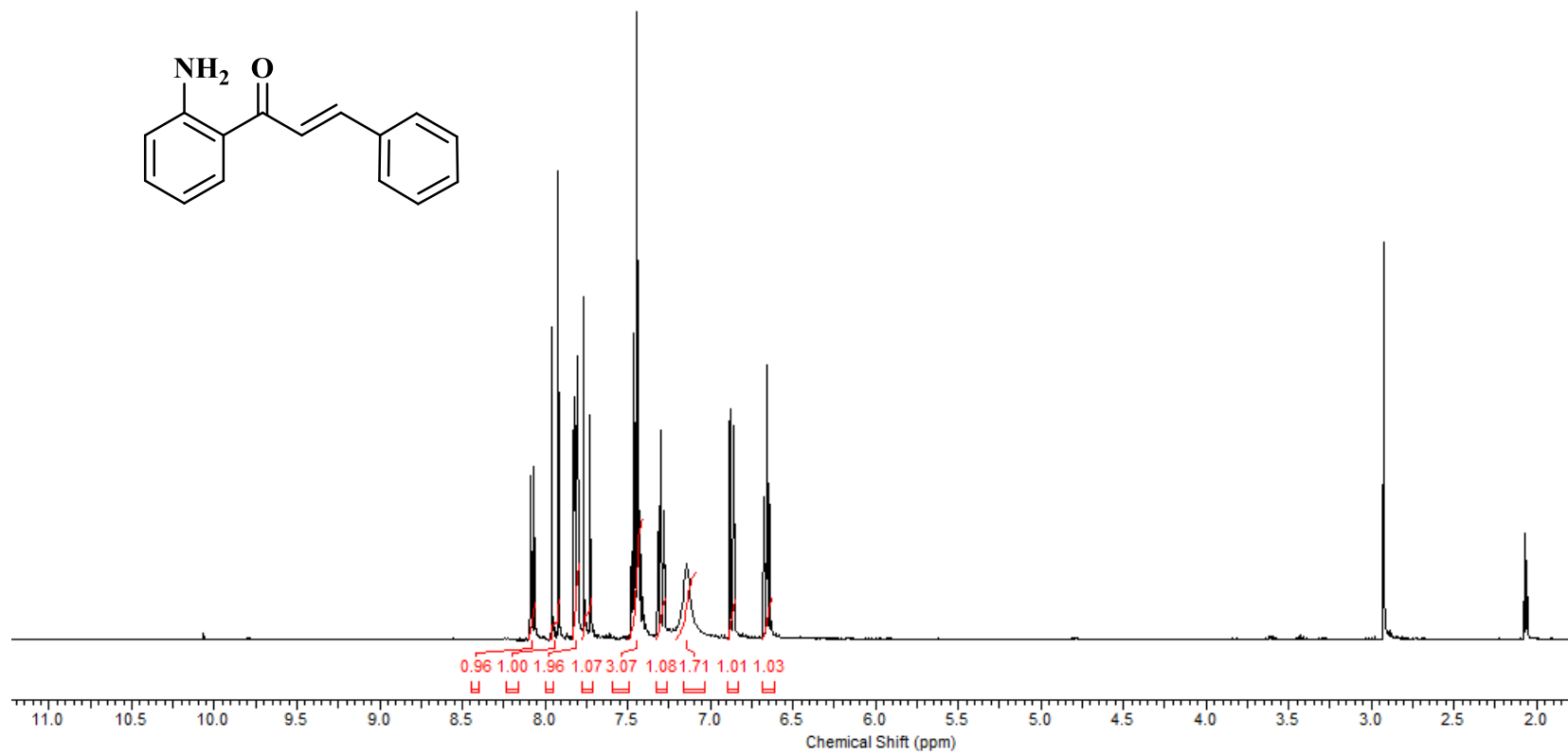


Figura A3. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) da chalcona **7** em acetona-*d*₆.

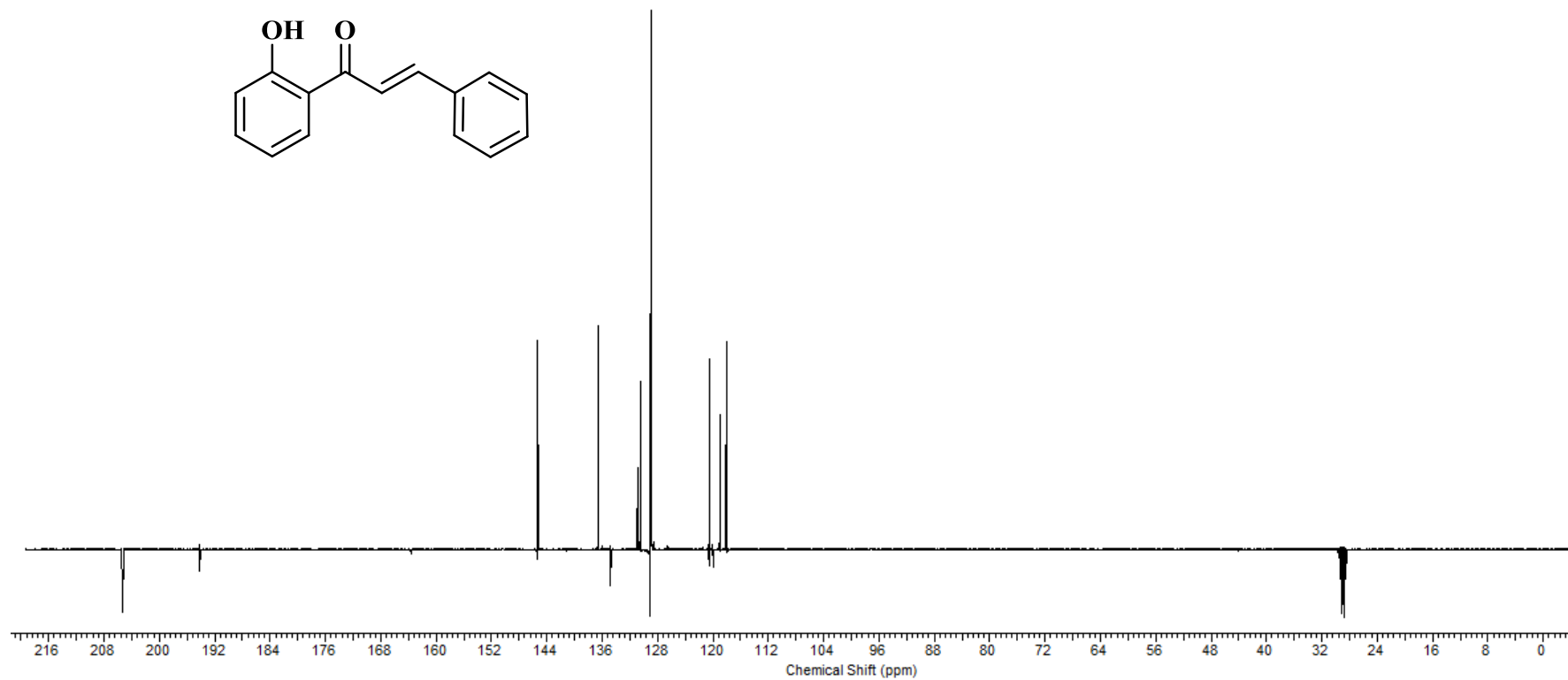


Figura A4. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) da chalcona **5** em acetona- d_6 .

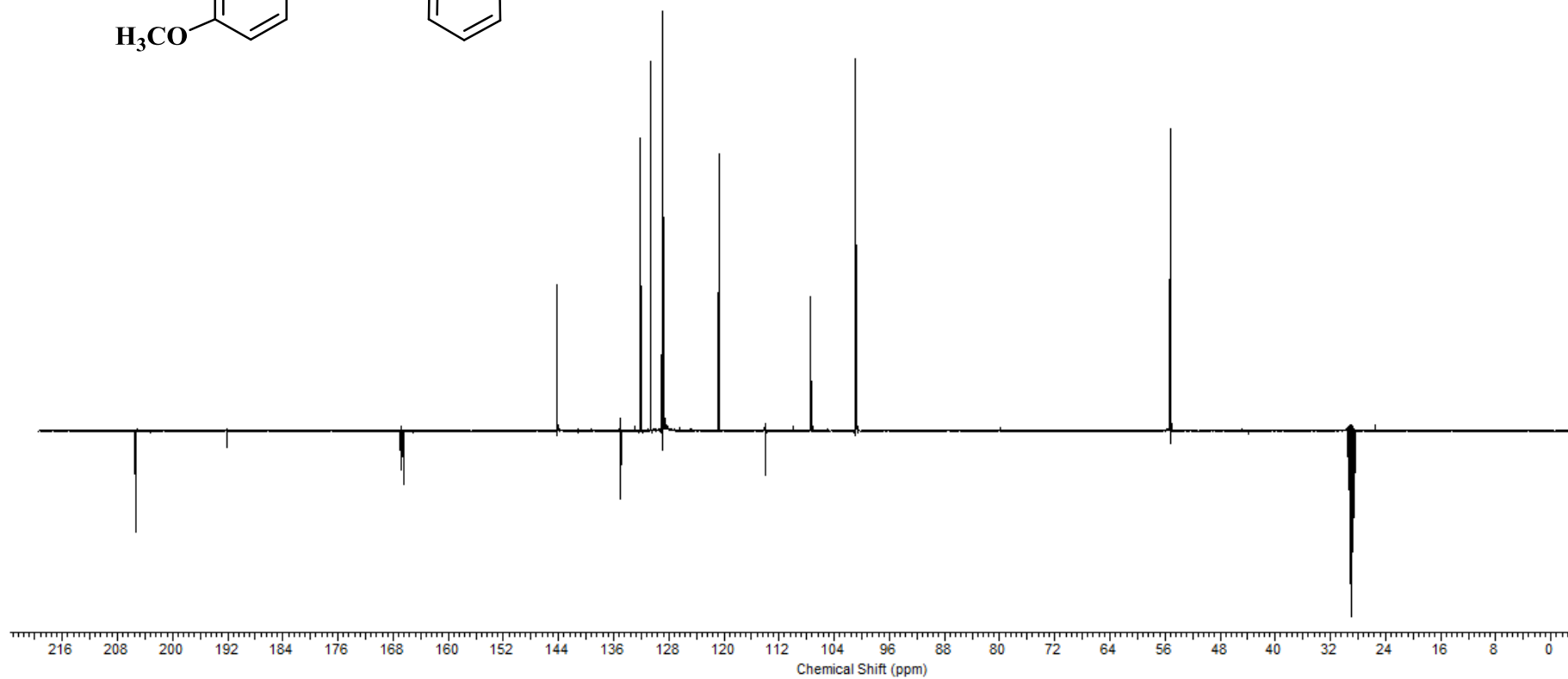
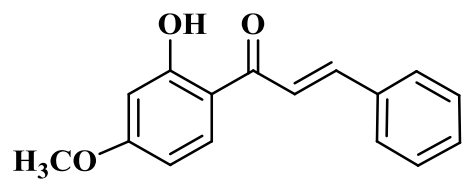


Figura A5. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) da chalcona **6** em acetona- d_6 .

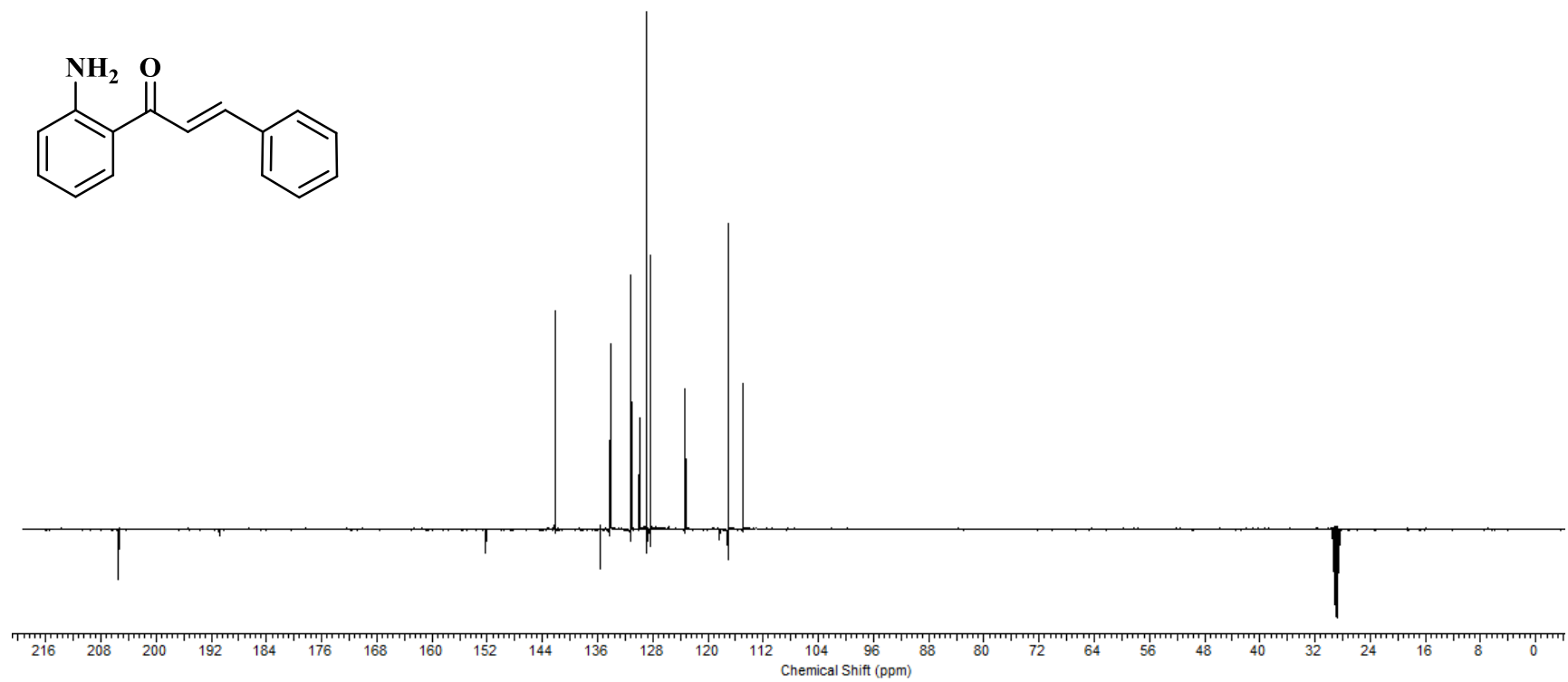


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) da chalcona **6** em acetona- d_6 .