



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



JAMILLY ELI DA SILVA RODRIGUES

**SÍNTESE DE DERIVADOS DA DIBENZALACETONA *n*-SUBSTITUÍDAS E
ESTUDO DO EFEITO SOLVATOCRÔMICO**

Maceió – AL, abril de 2023.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



JAMILLY ELI DA SILVA RODRIGUES

**SÍNTESE DE DERIVADOS DA DIBENZALACETONA *n*-SUBSTITUÍDAS E
ESTUDO DO EFEITO SOLVATOCRÔMICO**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado à banca examinadora do Instituto de Química e Biotecnologia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima.

Co-orientador: MsC. Saraliny Bezerra França.

Maceió – AL, abril de 2023.

**Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

R696s Rodrigues, Jamilly Eli da Silva.

Síntese de derivados da dibenzalacetona *n*-substituídas e estudo do efeito solvatoacrômico / Jamilly Eli da Silva Rodrigues. – 2023.

87 f. : il.

Orientador: Dimas José da Paz Lima.

Coorientadora: Saraliny Bezerra França.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 68-71.

Anexos: f. 72-87.

1. Dibenzalacetona. 2. Síntese orgânica. 3. Efeito solvatoacrômico. 4. Condensação aldólica. 5. Espectrofotometria ultravioleta. 6. Fluorescência. I. Título.

CDU: 547.594

Dedico este trabalho de conclusão de curso primeiramente a Deus e aos meus pais Maria Elza da Silva Rodrigues e José Sebastião Rodrigues da Silva, por todo amor, compreensão e orações.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente toda a minha gratidão a Deus, pela minha vida, pela proteção durante todos os anos de graduação, por me amparar e fortalecer espiritualmente, pela saúde e todas as vitórias a mim concedidas.

Gratidão eterna aos meus pais, Maria Elza e José Sebastião, por todo o amor, pelas orações, pelas broncas, pelo incentivo e por me proporcionar as condições de me dedicar totalmente aos estudos, não teria conseguido sem vocês. Por me ensinarem o caminho certo e que Deus é nossa prioridade e que ele pode tudo, por me ensinarem a ter responsabilidade, caráter e honra, pelo colo nos momentos difíceis e por comemorarem comigo as vitórias. Ao meu irmão Jaziel Pedro, por tanto amor e por todos os momentos de risadas e brincadeiras, por me incentivar e torcer sempre por mim, amo vocês.

Ao meu noivo Felipe Santos, por toda a paciência e compreensão durante esses anos. Por todo o amor, sorrisos e momentos juntos. Por toda a ajuda, incentivo, por torcer por mim e por todas as garantias de que tudo ficaria bem, quando nem eu acreditava. Meu muito obrigado por estar ao meu lado, amo você.

A minha família, meu muito obrigado por torcerem e orarem por mim.

A minha melhor amiga e irmã de coração, Ângela Silva, obrigada por todos os puxões de orelhas, pelos conselhos, incentivo, sorrisos, brincadeiras e por acreditar sempre em mim. Você é um ser humano incrível e merece tudo o que tem conquistado e muito mais. Ao meu “cunhado”, Jesimiel, obrigada pelas conversas e risadas.

Aos moradores da Casa 11, obrigada pelos anos de convivência, brincadeiras, madrugadas de estudo, brigas e resenhas.

Ao Professor Doutor Dimas José de Paz Lima, por todos os ensinamentos nas disciplinas, por mostrar como a Química Orgânica pode ser versátil e empolgante, pela oportunidade no laboratório (LMC) e orientação na iniciação científica, pela paciência e conversas ao longo da iniciação.

A doutoranda Saraliny França, por me ensinar e ajudar durante toda a minha passagem como aluna de iniciação científica. Obrigada pelas perguntas surpresas, pelas broncas, pela orientação, por confiar em mim, pelas conversas, resenhas, idas ao CECA (kkk), por tudo o que me fez aprender e amizade.

A doutoranda Ledja Brittes, por toda a ajuda e correções na elaboração desse trabalho.

Ao doutorando Ari Guimarães, pelo conhecimento repassado no estudo analítico.

Ao aluno de Iniciação Científica Cristhyan Rychard e a aluna de mestrado Adrielle Firmino, obrigada pelas conversas e resenhas.

Ao doutorando Luíz Paulo (Pato), por mostrar o funcionamento de um laboratório, pelas conversas e risadas.

Aos demais colegas de laboratório: Natália, Verônica, Emilly, Professora Ester, Ricardo, Lucas e Ricarte, pelos momentos de convívio e conversas.

Aos demais professores do Instituto de Química e Biotecnologia, meu muito obrigado por todos os conhecimentos repassados durante as disciplinas.

RESUMO

A síntese orgânica teve nascimento em 1828 por meio da síntese da ureia por Friederich Wohler, a síntese das dibenzalacetonas são moléculas que vem tendo um aumento na comunidade científica e isso se deve à sua vasta zona de aplicações, que é possível devido ao seu sistema conjugado, essa característica permite aplicações em atividades biológicas como anti-inflamatória e antioxidante como também, aplicações em fotoprotetores e o estudo do efeito solvatocrômico. O presente trabalho tem por objetivo a síntese dos derivados das dibenzalacetonas e o estudo do efeito solvatocrômico. Nesse sentido, 13 derivados das dibenzalacetonas *n*-substituídas foram obtidos a partir de uma reação de condensação aldólica, com algumas modificações nas rotas sintéticas em intervalos de tempos que variaram de 15 min. – 72h, com rendimentos na faixa de 43 – 96%. Esses compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), Carbono 13 (RMN ¹³C – DEPTQ) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Na análise também foram realizados os testes de solubilidade, apresentando boa solubilidade em DMSO e Clorofórmio e também a análise do efeito solvatocrômico foi realizada. Nos testes de UV-Vis com o uso de solventes polares foram observados alterações para maiores comprimentos de onda e nos teste da análise do espectro de emissão de fluorescência em solventes que apresentam maiores polaridades, também apresentaram as maiores intensidade para a maioria dos compostos. A partir dos testes realizados são observados que alguns compostos apresentam boas perspectivas de aplicações em fotoprotetores e atividades biológicas, como por exemplo, atividades anti-inflamatórias e citotóxicas.

Palavras-chave: Dibenzalacetonas, síntese orgânica, efeito solvatocrômico, condensação aldólica, UV-Vis, fluorescência.

ABSTRACT

The organic synthesis was born in 1828 through the synthesis of urea by Friederich Wohler, the synthesis of dibenzalacetones are molecules that have been increasing in the scientific community and this is due to its wide range of applications, which is possible due to its conjugated system, this feature allows applications in biological activities such as anti-inflammatory and antioxidant as well as applications in photoprotectors and the study of the solvatochromic effect. The present work aims at the synthesis of dibenzalacetone derivatives and the study of the solvatochromic effect. In this sense, 13 derivatives of n-substituted dibenzalacetones were obtained from an aldol condensation reaction, with some modifications in the synthetic routes in time intervals ranging from 15 min. - 72 h, with yields in the range 43 - 96%. These compounds were characterized by spectroscopic techniques of Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR), Carbon 13 (^{13}C NMR - DEPTQ) and Fourier Transform Infrared (FTIR). In the analysis also solubility tests were performed, showing good solubility in DMSO and Chloroform and also the solvatochromic effect analysis was performed. In the UV-Vis tests with the use of polar solvents, changes for longer wavelengths were observed, and in the fluorescence emission spectrum analysis tests in solvents that present higher polarities, they also presented the highest intensities for most compounds. From the tests performed it is observed that some compounds present good prospects for applications in photoprotectors and biological activities, such as anti-inflammatory and cytotoxic activities.

Keywords: Dibenzalacetones, organic synthesis, solvatochromic effect, aldol condensation, UV-Vis, fluorescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Imagem 1 – Representação das chalconas utilizadas no teste solvatocrômico em uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$	22
Imagem 2 – Representação da região do UV-VIS.....	26
Imagem 3 – Ilustração dos efeitos de solventes polares e não polares em uma banda de absorção.....	26
Imagem 4 – Esquema dos compostos dos derivados da dibenzalacetona.....	30
Imagem 5 – Mecanismo da reação de Condensação aldólica para a formação das dibenzalacetonas.....	42
Imagem 6 – Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) – (JR06).....	44
Imagem 7 – Espectro de RMN de ^{13}C – (JR06).....	45
Imagem 8 – Espectro de Infravermelho do composto JR06.....	47
Imagem 9 – Espectro do UV-Vis do composto JR01.....	51
Imagem 10 – Espectro do UV-Vis do composto JR02.....	51
Imagem 11 – Espectro do UV-Vis do composto JR03.....	52
Imagem 12 – Espectro do UV-Vis do composto JR04.....	52
Imagem 13 – Espectro do UV-Vis do composto JR05.....	53
Imagem 14 – Espectro do UV-Vis do composto JR06.....	53
Imagem 15 – Espectro do UV-Vis do composto JR07.....	54
Imagem 16 – Espectro do UV-Vis do composto JR08.....	54
Imagem 17 – Espectro do UV-Vis do composto JR11.....	55
Imagem 18 – Espectro do UV-Vis do composto JR14.....	55
Imagem 19 – Espectro do UV-Vis do composto JR15.....	56

Imagem 20 – Espectro de fluorescência do composto JR01.....	58
Imagem 21 – Espectro de fluorescência do composto JR02.....	59
Imagem 22 – Espectro de fluorescência do composto JR03.....	59
Imagem 23 – Espectro de fluorescência do composto JR04.....	60
Imagem 24 – Espectro de fluorescência do composto JR05.....	60
Imagem 25 – Espectro de fluorescência do composto JR06.....	61
Imagem 26 – Espectro de fluorescência do composto JR07.....	61
Imagem 27 – Espectro de fluorescência do composto JR08.....	62
Imagem 28 – Espectro de fluorescência do composto JR11.....	62
Imagem 29 – Espectro de fluorescência do composto JR14.....	63
Imagem 30 – Espectro de fluorescência do composto JR15.....	63
Imagem 31 – A) Composto JR06 exposto à luz UV nos solventes DMF, DMSO, CH ₃ CN e Álcool <i>terc</i> -butanol, respectivamente. B) Composto JR06 em álcool <i>terc</i> -butanol, exposto a luz do espectrofluorímetro.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações biológicas dos derivados da dibenzalacetona <i>n</i> -substituídos.....	21
Tabela 2 – Tempo de reação das sínteses das dibenzalacetonas.....	32
Tabela 3 – Concentrações dos compostos das dibenzalacetonas.....	38
Tabela 4 – Comprimentos de onda em nm dos derivados de dibenzalacetona no UV-Vis.....	38
Tabela 5 – Parâmetros utilizados na análise do espectrofotômetro dos derivados das dibenzalacetonas.....	49
Tabela 6 – Resultado das sínteses das Dibenzalacetonas <i>n</i> -substituídas a partir da reação de condensação aldólica e seus respectivos rendimentos e tempo reacional.....	41
Tabela 7 – Dados do espectro de RMN de ¹ H (600 MHz, CDCl ₃).....	44
Tabela 8 – Dados do espectro de RMN de ¹³ C.....	46
Tabela 9 – Bandas de absorção do espectro de Infravermelho do composto JR06.....	47
Tabela 10 – Solubilidade dos compostos sintetizados derivados das dibenzalacetonas.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcOEt – Acetato de Etila

ATB – Álcool *terc*-butanol

CH₃CN – Acetonitrila

d – Duplete

DCM – Diclorometano

DEPTQ – Experimento de RMN ¹³C de Distorção aumentada por transferência de polarização para carbonos primários, secundários, terciários e não hidrogenados

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DMSO-d₆ – Dimetilsulfóxido deuterado

EtOH – Etanol

Hz – Hertz

ICT – Estado de transferência interna de cargas

IV – Infravermelho

J – Constante de acoplamento

MM – Massa molecular

mg – miligrama

MeOH – Metanol

MHz - Megahertz

NaOH – Hidróxido de Sódio

nm – Nanômetro

ppm – Parte por milhão

RMN ¹H – Ressonância Magnética de Hidrogênio

RMN ¹³C – Ressonância Magnética de Carbono 13

s – Simpleto

t – Tripleto

UV-Vis – Ultravioleta visível

λ – Comprimento de onda

δ – Deslocamento químico

μL – Microlitro

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Fundamentação teórica	17
2.1 Síntese	17
I) Condensação aldólica	18
2.2 Dibenzalacetonas	19
I) Importância e aplicações das dibenzalacetonas	19
2.3 Efeito Solvatocrômico	23
I) UV-Vis	25
II) Fotoluminescência	27
3 Objetivos	29
3.1 Geral	29
3.2 Específico	29
4 Procedimento Experimental	30
4.1 Metodologias	31
I) Metodologia A	31
II) Metodologia B	31
III) Metodologia Cromatográfica	32
4.2 Métodos Espectroscópicos	32
4.3 Teste de Solubilidade	37
4.4 Teste Solvatocrômico	37
5 Resultados e Discussões	40
5.1 Compostos sintetizados	40
I) Relação das Dibenzalacetonas sintetizadas	40
5.2 Alterações nas rotas sintéticas	42
5.3 Caracterização dos derivados das dibenzalacetonas sintetizadas	43
5.3.1 Caracterização de RMN de ^1H	43
5.3.2 Caracterização de RMN de ^{13}C	45
5.3.3 Caracterização de Infravermelho	46
5.4 Teste de Solubilidade	48
5.5 Efeito Solvatocrômico	50

1) Análise do UV-Vis	50
2) Análise no Espectrofluorímetro	58
6 Conclusão e Perspectivas	67
7 Referências	68
Anexos – Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho dos compostos sintetizados	72

1. INTRODUÇÃO

As dibenzalacetonas são cetonas α , β – insaturadas também chamadas de bis-chalconas, sendo essas extraídas da curcumina. Trata-se de uma classe natural encontrada na natureza, principalmente, no açafrão-da-terra, além de ser um predecessor da classe dos flavonoides. (Oliveira, et. al. 2021).

O seu uso vem aumentando com os anos, tendo uma grande variedade de aplicações biológicas como atividades antioxidante, antifúngica, antimicrobiana, anti-inflamatória, entre outras. A presença do sistema α , β – insaturado na sua estrutura a torna um acceptor de Michael, e faz com que suas moléculas tenham um sistema conjugado, tendo estados de energia próximos, permitindo assim, que seja possível a absorção de luz visível, fazendo com que seja alvo de testes para a produção de protetores solares. (LYNCH, et. al. 2021)

As dibenzalacetonas são derivadas das chalconas que são oriundas da natureza, mas para que seja possível um estudo em maior escala, sua produção é realizada em laboratório, por meio da síntese orgânica, nesse caso a partir de uma reação de condensação aldólica, que ocorreu entre 2 equivalentes de aldeídos aromáticos e cetona em meio básico. A condensação aldólica trata-se, portanto, da formação de ligações duplas α , β conjugadas à carbonila. (Oliveira, et. al. 2021)

Seu fator de absorção da luz UV-Vis desencadeou a análise em fotoprotetores e o estudo solvatocrômico de moléculas derivadas das dibenzalacetonas α , β – insaturadas, devido ao seu sistema conjugado e por ser um cromóforo orgânico, relatado no decorrer deste trabalho. (SILVA, et. al. 2022). O estudo solvatocrômico se baseia nas mudanças de posições e intensidades ocorrentes nas bandas do espectro a partir de mudanças nas polaridades dos solventes. (PAIVA, 2010)

Portanto, devido o amplo espectro biológico das dibenzalacetonas com destaque a fotoproteção e sondas fluorescentes, o presente trabalho se baseou na síntese dos derivados das dibenzalacetonas, sendo necessárias algumas alterações nas rotas sintéticas, como no tempo reacional Também foram realizados testes de solubilidade e o estudo do efeito solvatocrômico a partir de análises do UV-Vis e do espectro de emissão de fluorescência.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. SÍNTESE

“A química cria seus próprios temas. Esta habilidade criativa, similar a arte, essencialmente a distingue de outras ciências naturais.” (M. Berthelot – 1827–1907).

E. J. Corey, detentor do prêmio Nobel de Química em 1990, afirmou que “Um químico sintético é mais que um estrategista com lógica. Ele é um explorador altamente influenciado na arte de especular, imaginar e também criar. Estes elementos dão a ele um toque de artista que dificilmente poderia ser incluído nos compêndios dos princípios básicos de síntese. Estes elementos são reais e extremamente importantes.” (COREY, E.J., et. al. 1989)

A síntese orgânica ganhou grande desenvolvimento graças às necessidades e à curiosidade humana. Temos como grande descoberta na Química Orgânica, a síntese da ureia, em 1828 por Frederich Wohler, sendo esse o marco para o nascimento da síntese na Química Orgânica. (FERREIRA, V. F., et. al. 2002).

Mas a Química Orgânica pode ser associada a outros ramos da Química, como a Química Medicinal, podemos exemplificar pela reação de Willian H. Perkin, que sintetizou o corante mauveína, em 1856. Essa sociedade explica os principais alvos escolhidos por químicos orgânicos sintéticos ao longo dos anos, já que as moléculas possuem tanto complexidade estrutural, como grande diversidade em atividades biológicas e/ou farmacológicas. (FERREIRA, V. F., et. al. 2002)

A Química Orgânica sintética está em contínuo desenvolvimento, para novas metodologias sintéticas, assim como, o aperfeiçoamento das técnicas de análise. Variando as rotas sintéticas para a produção de um mesmo produto para um maior rendimento e menor número de etapas, e graças aos avanços tecnológicos, elaborar metodologias para moléculas com alto caráter de enantiosseletividade. (FERREIRA, V. F., et. al. 2002).

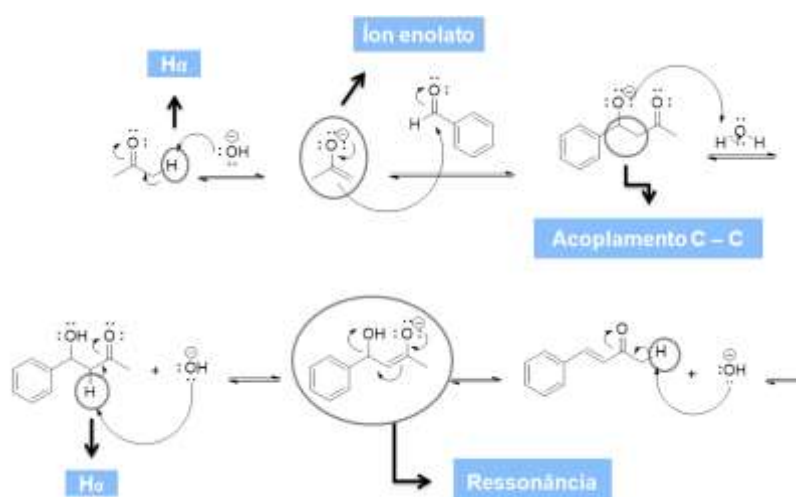
2.1.1. Condensação aldólica

As dibenzalacetonas são formadas a partir de uma reação de condensação aldólica, que possui dois equivalentes de benzaldeídos, produzindo assim uma molécula grande, com ligações π conjugadas, isso faz com que se tenha favorecimento das polaridades, conseguidas a partir de grupos doadores (D) ou aceptores (A) de elétrons presentes nos aldeídos aromáticos de partida. (Oliveira, et. al. 2021)

A reação de condensação aldólica, trata-se de uma reação envolvendo um aldeído não enolizável e cetona, em uma equivalência de 2:1, respectivamente, para que se obtenha uma dibenzalacetona. A reação entre os dois reagentes forma um produto, em sua maioria de coloração amarela. A reação trata-se do acoplamento C-C, sendo uma reação de adição nucleófila, que ocorre na presença de uma base, formando uma ligação π nos carbonos α e β à carbonila. (LYNCH, et. al. 2021).

A reação ocorre em meio básico, em que a base remove o hidrogênio α da cetona levando à formação do íon enolato (a depender da força da base empregada) que por sua vez ataca o carbono da carbonila do aldeído conduzindo a um β -hidroxi-aldeído ou cetona que por sua vez sofre reação de eliminação E1cb formado o composto carbonílico α,β -insaturado (Esquema 1), a reação é repetida para que assim ocorra a formação de uma bibenzalacetona α, β – insaturada. (Imagem 3, pág.).

Esquema 1 – Esquema geral de uma reação de condensação aldólica, com apenas um equivalente.



I) Metodologias

Apesar das reações de síntese das dibenzalacetonas serem semelhantes, tratando-se de uma reação de condensação aldólica, seus procedimentos podem ter alterações em solventes, equivalência, meio reacional e temperatura. Como também pode ser usado benzaldeídos diferentes para que ocorra a formação de dibenzalacetonas com substituintes diferentes em cada lado. Como por exemplos:

- 1) 2 equivalentes distintos de benzaldeído com uma solução de KOH 10%, a 0°C. (Oliveira, et. al. 2021).
- 2) 2 equivalentes de benzaldeído, em uma solução de NaOH, à temperatura ambiente. (INSUASTY, et. al. 2021; BALE, A. T., et. al. 2018).

2.2. DIBENZALACETONAS

As dibenzalacetonas são também conhecidas como bis-chalconas ou derivados de chalconas. Sendo essas uma classe natural, encontrada em frutas, vegetais, pétalas, cascas, folhas e raízes de árvores e plantas, é um antecessor dos flavonoides, podendo existir como isômeros *cis* ou *trans*, entretanto, o isômero *trans* é termodinamicamente mais estável, sendo esse, favorecido. (Oliveira, et. al. 2021).

Na natureza, as dibenzalacetonas podem ser consideradas responsáveis pela pigmentação amarela e vermelha, isso se deve a sua estrutura conjugada. Plantas como *Angelica keiskei*, *Glycyrrhiza infla* e *Piper aduncum* são utilizadas por nativos devido ao seu potencial medicinal, sendo ricas em derivados de chalconas. (RANI, et. al. 2019)

As dibenzalacetonas são derivadas e extraídas da curcumina, encontrada no açafrão-da-terra, utilizado entre outras coisas como um remédio herbal para o tratamento de feridas, icterícia e artrite reumatoide. (BHARTI, et. al. 2003). Também usada para inibir a proliferação de várias células tumorais, tendo atividade anti-angiogênese e antimetástica, que pode ser explicada pela sua capacidade de induzir apoptose e assim, inibindo a ativação do fator de transição prosurvival NFκB (BHARTI, et. al. 2003). Além disso, as dibenzalacetonas apresentam atividade anti-inflamatória que está relacionada a sua capacidade de inibir a regulação do COX-2 (ZHANG, et. al. 1999; WEBER, et. al. 2005).

I) Importância e aplicações das dibenzalacetonas

Durante os anos os derivados das chalconas e dibenzalacetonas vêm atraindo um maior interesse, devido a sua vasta gama de aplicações bioativas, como aplicações em atividades anti-inflamatória, antimicrobiana, antioxidante, anticancerígeno, antifúngico etc. (Oliveira, et. al. 2021)

As Bis-chalconas, que têm como base o bifenilo possuem atividades anticancerígenas contra o cancro da mama humano (MCF7 e mda-mb-231), linhas de células HeLa e rim embrionário humano. (BALE, A. T., et. al. 2018). Além disso, também são estudadas no tratamento da α -glucosidade como atividades inibitórias (Tabela 1 – pág. 22). (BALE, A. T., et. al. 2018).

A vasta gama de aplicações se deve ao seu grande número de hidrogênios substituíveis presentes no anel aromático da molécula, tendo assim um significativo potencial biológico, facilitando para que ocorram manipulações sintéticas. (RANI, et. al. 2019). É considerável acreditar que a presença das duplas ligações em conjugação com a carbonila tem a principal propriedade responsável por essas atividades, pois são aceptores de Michael. (INSUASTY, et. al. 2021).

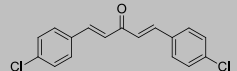
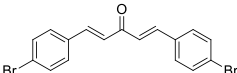
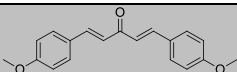
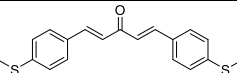
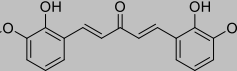
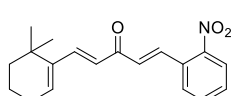
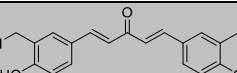
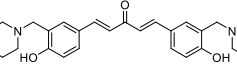
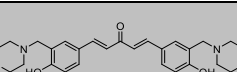
A dibenzalacetona é uma cetona α , β – insaturada, ou seja, possui um sistema conjugado, em que os seus estados iniciais e os estados excitados estão mais próximos em energia. Ou seja, a luz visível, torna-se suficiente para que os elétrons sejam excitados, o que indica a maior proximidade nos estados de energia. (LYNCH, et. al. 2021).

Dentre essas aplicações, os derivados das dibenzalacetonas também são encontrados em algumas fórmulas de protetores solares, por possuir como característica a absorção da luz UV, fazendo com que essa absorção na pele seja reduzida. (LYNCH, et. al. 2021). A forte absorção na região UV-A do espectro, é um efeito da conjugação π . A sua geometria (podendo ser considerada planar) e o seu grau de conjugação nos análogos das dibenzalacetonas são diferentes, absorvendo na região do UV-A (315-400 nm), devido a sua estrutura altamente conjugada. (LEIGH e HUCK, 2010).

Os fotoprotetores são compostos que apresentam um efeito protetor aos raios solares. No caso dos derivados da dibenzalacetona, apresentam efeito químico, ou seja, absorvem seletivamente a radiação do UV e assim, permite a transmissão da luz visível. (MURTINHO, et. al. 2010).

Algumas aplicações biológicas de derivados da dibenzalacetona se observam na tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Aplicações biológicas dos derivados da dibenzalacetona *n*-substituídos

Estrutura	Efeito Biológico	Ação inibitória (IC₅₀µM ± SEM^a)	Ref. / DOI
 <p>Molecular Weight: 303.18</p>	Inibição da α - Amilase	1.72 ± 0.1	https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.05.003
 <p>Molecular Weight: 392.08</p>	Inibição da α - Amilase	1.80 ± 0.07	https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.05.003
 <p>Molecular Weight: 294.34</p>	Inibição da α - Amilase	1.63 ± 0.18	https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.05.003
	Inibição da α - Amilase	2.40 ± 0.09	https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.05.003
	Inibição da α - Amilase	2.12 ± 0.1	https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.05.003
	Citotóxico	-	https://doi.org/10.1080/17460441.2019.1573812
	Anticancerígeno – Câncer de mama Inibição (MDA-MB-231 e MCF-7)	-	https://doi.org/10.1080/17460441.2019.1573812
	Anticancerígeno – Câncer de mama Inibição (MDA-MB-231, MCF-7 e MCF-10)	-	https://doi.org/10.1080/17460441.2019.1573812
	Anticancerígeno – Câncer de mama Inibição (MDA-MB-231, MCF-7 e MCF-10)	-	https://doi.org/10.1080/17460441.2019.1573812

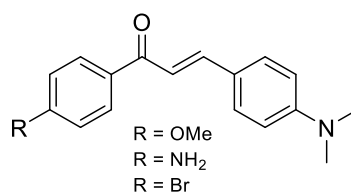
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Os derivados das dibenzalacetonas também podem ser integrados em polímeros, sendo utilizados como reticuladores fotoquímicos, aplicados a materiais lipográficos, foto-resistências, colocação de mesógenos etc. E como base para propriedades semicondutoras.

Durante um trabalho realizado em 2012 por Selvi e colegas, foi descoberto que esses efeitos biológicos característicos dos derivados de chalconas estão relacionados com a sua capacidade de criar um sítio eletrofílico, onde esse atua como um sítio de ligação para alvos biológicos. (SELVI, et. al. 2012). Foram também relatadas a utilização de derivados de chalconas com relação à óptica não linear (NLO) de polímeros fotorefrativos e sondas fluorescentes para a detecção de íons metálicos (TAY, et. al. 2016).

Derivados de dibenzalacetonas também podem ser utilizados na realização do estudo do efeito solvatocrômico, que se trata das mudanças ocorrentes nas posições e/ou intensidades de uma determinada banda no espectro de acordo com a mudança de polaridade do solvente do meio. Esse comportamento solvatocrômico pode ocorrer, por exemplo, em uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo esse observado em alguns derivados de chalconas (1-(4- metoxifenil)-3-[4-(dimetilamino)fenil]-prop-2-en-1-ona; 1-(4- aminofenil)-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-en-1-ona e 1-(4-bromofenil)-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-en-1-ona) (Imagem 1), onde todos apresentaram deslocamento batocrômico do máximo de absorção, quando submetidos a solventes mais polares. (SILVA, et. al. 2022).

Imagem 1 – Representação das chalconas utilizadas no teste solvatocrômico em uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

2.2. EFEITO SOLVATOCRÔMICO

O desenvolvimento de diversos biomarcadores biológicos e sondas fluorescentes pertinentes para o processo de identificação de patologias e biorremediação ambiental, respectivamente, se dá a princípio com o estudo do efeito solvatocrômico. Esse estudo se baseia na relação dependente entre o espectro de absorção/emissão e a polaridade do solvente. (VALEUR, B., 2005)

Dessa forma, diversas pesquisas relacionadas ao comportamento de compostos orgânicos conjugados a vários solventes, foi avançando no decorrer do tempo, tal como Parker (1999) que dividiu os solventes em grupos: os solventes polares, que são aqueles possuem átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos, ou seja, são doadores de ligações de hidrogênio e são considerados bons solvatadores de ânions; os solventes apróticos dipolares, que não são doadores de ligações de hidrogênio, pois possuem ligações C-H que não são suficientemente polarizadas, eles tem como característica a sua capacidade de doar elétrons e são bons solvatadores de cátions; e os solventes apróticos polares, que possuem uma inabilidade para agir como um doador de ligações de hidrogênio. (REICHARDT, C., 2003).

Os efeitos das interações intermoleculares estão interligados aos efeitos do solvente, podendo se apresentar em diferentes graus a depende da natureza do solvente e das intensidades de interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente. A partir disso, as forças intermoleculares podem ser classificadas em três categorias: primeira, as que possuem origem puramente eletrostática (dipolos permanentes, quádruplos, etc.); segunda, referente às forças de polarização que surgem dos momentos de dipolo induzido nos átomos e moléculas, pelos campos elétricos das cargas e dipolos permanentes que estão próximos; terceira, referentes às forças de natureza quântica, sendo essas as ligações covalentes ou químicas (podendo incluir interações de transferência de carga) e interações repulsiva/troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) que equilibram as forças atrativas à distâncias curtas. (ISRAELACHVILI, J. N., 1998).

A polaridade do solvente é de grande relevância, os efeitos da polaridade são a origem do deslocamento de Stokes, que se trata de uma das primeiras observações

de fluorescência. (LAKOWICZ, J. R., 2006). A polaridade de um solvente é determinada pela sua habilidade de solvatação em reagentes, produtos, complexos ativados e moléculas nos estados fundamentais e excitados, isso faz com que englobe todas as possíveis interações sendo elas específicas ou não específicas, ocorrentes entre as moléculas do soluto e do solvente. (MACHADO, C. 1997)

Os espectros de absorção são menos sensíveis à polaridade do solvente, pois a molécula está exposta ao mesmo ambiente nos estados fundamental e excitado, já no estado de emissão, a molécula está exposta a um ambiente relaxado, que contém as moléculas do solvente orientadas em torno do momento dipolo do estado excitado. (LAKOWICZ, J. R., 2006)

Há interações gerais ocasionadas pelo fluoróforo (grupo de átomos necessários para produção de fluorescência) e o solvente, sendo eles: a polaridade eletrônica do solvente e a polaridade molecular (incluindo a reorientação dos dipolos do solvente e a constante dielétrica). Mas devem-se levar em consideração os efeitos específicos que podem ser ocasionados por ligações de hidrogênio, solvatação preferencial, comportamento químico de ácido e bases ou interações de transferência de cargas, etc. (LAKOWICZ, J. R., 2006).

As emissões ocorrem em comprimentos de ondas que são maiores que aqueles em que ocorreu a absorção. Essa perda de energia se deve a uma variedade de processos dinâmicos ocorrentes após a absorção da luz. Os efeitos do solvente fazem com que ocorra um desvio na emissão para energias mais baixas, isso é devido à estabilização do estado excitado pelas moléculas polares do solvente. Após a excitação os dipolos do solvente podem reorientar-se ou relaxar-se em torno do estado excitado, o que ocasiona em uma diminuição da energia do estado excitado. Com o aumento da polaridade, aumenta-se também esse efeito, o que ocasiona na emissão de energias menores ou comprimento de ondas maiores. Normalmente, moléculas não-polares como os hidrocarbonetos aromáticos não substituídos, apresentam uma menor sensibilidade à polaridade do solvente. (LAKOWICZ, J. R., 2006).

Com o aumento na polaridade e havendo um desvio hipsocrômico (para o azul), é denominado de solvatocromismo negativo. E com o aumento da polaridade para

um desvio batocrômico (para o vermelho), é denominado de solvatocromismo positivo. Estas mudanças acompanham a mudança na polaridade do solvente e surgem como resultados das forças interação entre as moléculas do soluto e o solvente, que tendem a alterar a diferença de energia dos estados fundamentais e excitado. (MACHADO, C. 1997).

I) Ultravioleta-Visível

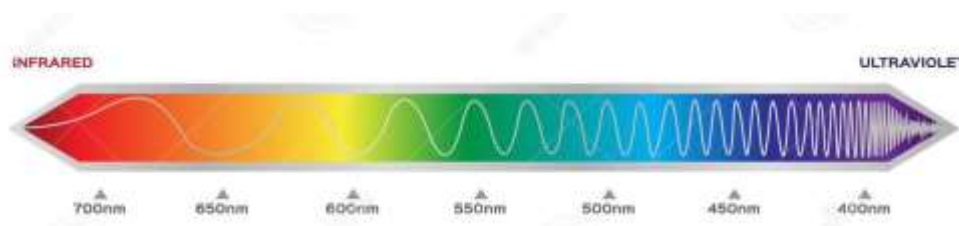
A espectrofotometria se baseia nas medidas em que uma substância absorve radiação eletromagnética. Ou seja, quando a luz atravessa uma substância, parte da energia é absorvida e com isso, determina-se a absorbância. A espectrofotometria trata-se então da medição da luz em comprimento de onda. (PAVIA, *et. al.*, 2010).

As análises realizadas com a espectroscopia ultravioleta visível tratam-se da absorção de radiação eletromagnética entre os níveis de energia eletrônicos. Ao ocorrer à absorção de energia na molécula, um elétron é promovido de um orbital preenchido de maior energia (HOMO) para um orbital vazio com menor energia (LUMO). (PAVIA, *et. al.*, 2010)

A radiação se propaga em forma de ondas e essas ondas são caracterizadas de acordo com a frequência, comprimento de onda e número de onda, essa teoria ondulatória explica alguns fenômenos tais como a reflexão, refração e a difração, entretanto, deve-se considerar que a radiação é constituída de partículas e essas são portadoras de energia (fótons). A cada comprimento de onda é associado a uma quantidade de energia, a intensidade de um feixe de radiação será proporcional ao número de fótons e não depende da energia de cada fóton. A absorção de radiação não faz com que ocorra uma alteração na energia do feixe e, por consequência, o comprimento de onda será mais incidente. (FILHO, *et. al.*, 2010).

Os espectros que se apresentam na faixa entre 400 – 750 nm é a região *visível* (Imagem 7), em que as ondas de luz nesse intervalo podem ser visíveis ao olho humano, em extremos de violeta e vermelho em lado opostos. Com comprimento de onda próximo a 400nm a luz refratada é violeta com alta energia no espectro, já com comprimento de onda próximo a 750 nm a luz é vermelha, com baixa energia no espectro. (PAVIA, *et. al.*, 2010)

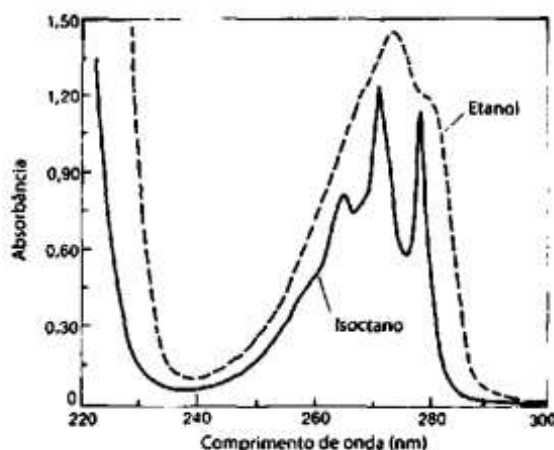
Imagem 2 – Representação da região do UV-Vis



Fonte: KARALAK, G. (Dreamstime.com)

A escolha dos solventes é de extrema importância, tendo três critérios: primeiro, é considerado um bom solvente se ele não absorver radiação UV na mesma região que a substância a ser determinada. Segundo, um solvente não polar não faz ligações de hidrogênio com o soluto e com isso, é possível ser observadas com frequência estruturas finas. Já com solventes polares, formam-se ligações de hidrogênio, formando assim um complexo soluto-solvente, e a estrutura fina pode desaparecer (**Imagem 8**). E o terceiro, deve-se a capacidade de influenciar o comprimento de onda na luz UV, que será absorvido por meio de estabilização, seja do estado fundamental seja do estado excitado. (PAVIA, *et. al.*, 2010)

Imagem 3 – Ilustração dos efeitos de solventes polares e não polares em uma banda de absorção.



Espectro UV do fenol em etanol e isoctano. Fonte: Coggeshall & Lang (1948).(PAVIA, 2010).

As dibenzalacetonas são cetonas α,β – insaturadas, tendo isso em mente, elas possuem um grupo carbonila e ligações duplas *trans*. Os grupos alcenos não se tratam de moléculas saturadas, suas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são possíveis, também

possuem uma maior energia. No caso de grupo carbonila em um sistema conjugado de ligações duplas, tanto a banda $n \rightarrow \pi^*$ quanto a $\pi \rightarrow \pi^*$ são deslocados para comprimentos de ondas maiores, porém, a energia de transição $n \rightarrow \pi^*$ não diminui tão rapidamente quanto a da banda a $\pi \rightarrow \pi^*$, que é mais intensa.

Lei de Beer

A Lei de Beer é aplicada somente para descrever o comportamento da absorção de soluções diluídas. Se a solução a ser analisada estiver com altas concentrações a absorvidade sofrerá pequenas alterações devido às interações intermoleculares, também podem ocorrer desvios que são determinados pela variação da absorvidade. É recomendado que a mostra tenha uma diluição capaz de superar esses efeitos de forma que a absorbância seja inferior 1,00 (10% da transmissão). (FILHO, *et. al.*, 2010).

II) Fotoluminescência

O termo fluorescência foi atribuído ao fenômeno da emissão de luz por George Gabriel Stokes (1852), após a visualização de luminescência azul no mineral fluorita. Esse fenômeno pode ocorrer por formas de excitação como estímulos elétricos (eletroluminescência), injeção de fótons (fotoluminescência) ou processo biológico (bioluminescência) (DAVI, L., 2019).

A emissão de fluorescência pode ser afetada por características estruturais ou pelo meio em que estão dissolvidas. Assim, a natureza de solvente caracteriza o efeito solvatocrômico.

A fluorescência pode ocorrer com a absorção da radiação e essa é reemitida sem que ocorram mudanças na frequência, sendo conhecida como fluorescência de ressonância, que é ocorrente em muitas espécies moleculares. Entretanto, é mais comum que as bandas de fluorescência molecular sejam encontradas em comprimentos de onda que são maiores que a linha de ressonância, e é denominado de deslocamento de Stokes.

A estrutura molecular e o ambiente químico pode afetar a ocorrência de fluorescência, como também outros fatores que podem influenciar na intensidade de emissão, podendo citar alguns, tais como: tipos de transições, pois a fluorescência é

originada a partir de uma transição de nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado para níveis vibracionais do estado eletrônico fundamentais, logo, a radiação será produzida por uma transição $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$; tipos de estrutura, a fluorescência mais intensa e útil são encontradas em compostos que apresentam grupos funcionais aromáticos com níveis de energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de baixa energia, compostos com estruturas alifáticas, alicíclicas carbonílicas ou estruturas com ligações duplas conjugadas pode apresentar boa fluorescência, a substituição em anéis benzênicos causa deslocamentos nos comprimentos de onda dos máximos de absorção e ocorre mudanças nos picos de fluorescência; (SKOOG, *et. al.*, 2002)

Efeito da rigidez; a fluorescência é favorecida em moléculas que apresentam estruturas rígidas, a não rigidez pode executar vibrações de frequência baixa, o que explicaria perdas de energia; efeito da temperatura, com o aumento na temperatura há um decréscimo na eficiência da fluorescência, pois haverá um aumento na frequência de colisões o que pode acarretar na desativação por colisão externa. (SKOOG, *et. al.*, 2002)

3. OBJETIVO

3.1. Geral

Sintetizar um conjunto de dibenzalacetonas *n*-substituídas com grupos eletrodoadores e eletroretiradores e estudar o efeito solvatocrômico.

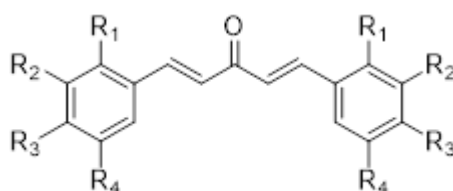
3.2. Específico

- ✓ Sintetizar uma coleção de dibenzalacetonas *n*-substituídas mediante reação de condensação aldólica;
- ✓ Caracterização espectroscópicas das dibenzalacetonas *n*-substituídas;
- ✓ Estudo do efeito solvatocrômico das dibenzalacetonas *n*-substituídas em diferentes solventes, por UV-Vis e fotoluminescência.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O trabalho de iniciação científica para elaboração desse trabalho de conclusão de curso se desenvolveu no Laboratório de Química Orgânica Aplicada a Materiais e Compostos Bioativos (LMC) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). A relação dos compostos derivados das dibenzalacetonas, podem ser observadas na Imagem 4, abaixo:

Imagem 4 – Esquema dos compostos dos derivados da dibenzalacetona



JR01 - R₁,R₂,R₃,R₄ = H

JR02 - R₁ = H, R₂,R₃,R₄ = OCH₃

JR03 - R₁,R₂,R₄ = H, R₃ = Cl

JR04 - R₁,R₄ = H, R₂,R₃ = Cl

JR05 - R₂, R₄ = H, R₁,R₃ = OCH₃

JR06 - R₁,R₂,R₄ = H, R₃ = N(CH₃)₂

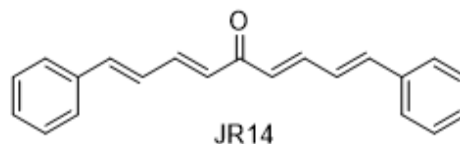
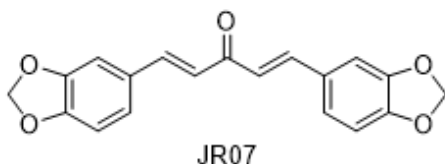
JR08 - R₁,R₂,R₄ = H, R₃ = Br

JR09 - R₁,R₂,R₄ = H, R₃ = CF₃

JR10 - R₁,R₄ = H, R₂,R₃ = OCH₃

JR11 - R₁,R₂,R₄ = H, R₃ = OCH₃

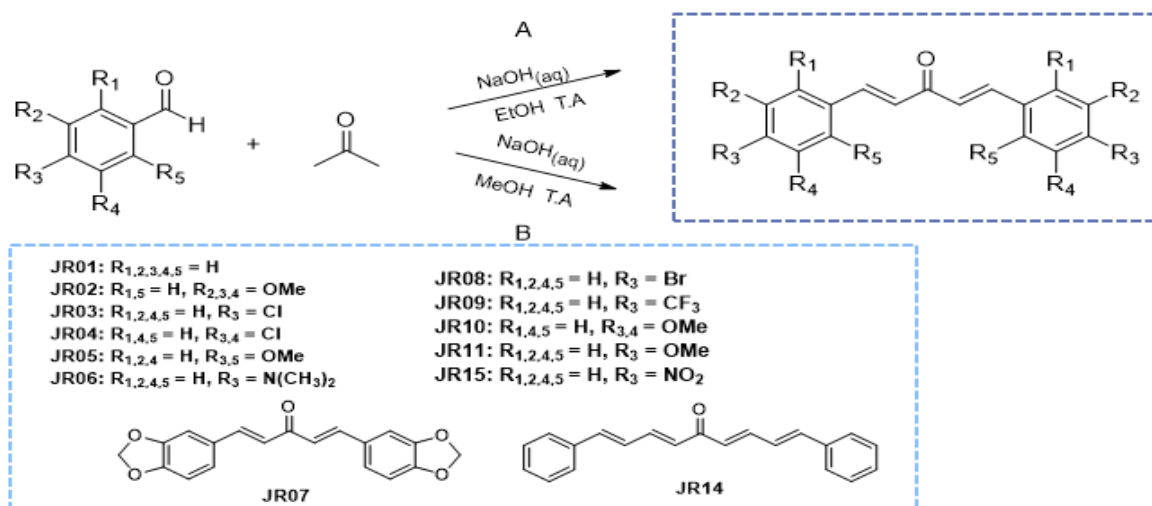
JR15 - R₁,R₂,R₄ = H, R₃ = NO₂



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

4.1. METODOLOGIAS

Esquema 2 – Reação geral das sínteses das dibenzalacetonas *n*-substituídas e seus respectivos substituintes.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

I) METODOLOGIA A (COMPOSTOS JR01-11 e JR14)

Uma solução de NaOH (2,4 mmol) foi adicionada a um balão, em seguida adicionar 1 mL de etanol (EtOH). Adicionar a esse balão 1 mmol de acetona e o equivalente a 2 mmol de um aldeído aromático *n*-substituído. A mistura reacional ficou em agitação à temperatura ambiente, em um tempo reacional que variou de 15 min. – 72h. Ao fim da reação houve a formação de um precipitado, em seguida filtrou a solução em um funil de Buchner e lavou com EtOH gelado. Para os compostos JR06 e JR10, foi necessário uma recristalização, para haver uma purificação dos mesmos com EtOH sob aquecimento e depois feita a refrigeração.

II) METODOLOGIA B (COMPOSTO JR15 – *p*-nitrobenzaldeído)

Uma solução de NaOH (2,23 mmol) foi adicionada a um balão e logo após foi feita a adição 80 μL de acetona (1,09 mmol). Em seguida, foi adicionada ao balão uma solução com o *p*-nitrobenzaldeído (1,83 mmol) em 1 mL MeOH. Deixado em agitação à temperatura ambiente. Lavou o precipitado com MeOH gelado e filtrado em um funil de Buchner.

Abaixo segue a Tabela 2 com os tempos em que ocorreram as reações de sínteses dos derivados das *n*-dibenzalacetonas.

Tabela 2 – Tempo de reação das sínteses das dibenzalacetonas

CÓDIGOS	TEMPO DE REAÇÃO
JR01	15 minutos
JR02	15 minutos
JR03	15 minutos
JR04	15 minutos
JR05	1 hora
JR06	20 horas
JR07	30 minutos
JR08	4 minutos
JR09	-
JR10	1 hora e meia
JR11	20 minutos
JR14	2 horas
JR15	72 horas

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

III) Metodologia Cromatográfica

Para o composto JR09 foi necessário a purificação usando cromatografia por adsorção, utilizando sílica-gel 60 (0,063-0.200 mm) como fase estacionária e como eluente foi utilizado Hexano/AcOEt (8:2).

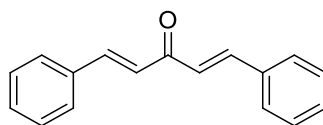
Para todos os compostos foram feitas verificações qualitativas usando cromatografia de camada delgada, utilizando sílicas-gel 60 PF₂₅₄ para as cromatoplasmas de vidro com dimensões de 10 x 5 cm preparadas no laboratório.

4.2. Métodos espectroscópicos

Para os espectros de RMN ¹³C foi utilizada a técnica DEPTQ e também foram analisados os espectros de RMN ¹H, tanto as análises de ¹H quanto as de ¹³C foram realizada pelo Núcleo de Análises em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) em um equipamento Bruker com frequência de 600 e 400 MHz.

Para preparação das amostras, foi utilizado CDCl_3 ou DMSO-d_6 . Nos espectros de RMN de ^1H é possível analisar as multiplicidades dos sinais, como também as constantes de acoplamento (J). Com os espectros de RMN de ^{13}C foi analisado os seus desvios. Também foram realizadas as análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (IFTR). Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C podem ser observados abaixo:

4.2.1. (1*E*, 4*E*) - 1,5 - Difetil- 1,4- pentadien- 3 - ona – (JR01)

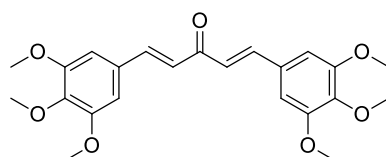


Molecular Weight: 234.29

Sólido Amarelo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,75 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H), 7,63 (d, $J = 4,6$ Hz, 2H), 7,42 (d, $J = 4,9$ Hz, 3H), 7,10 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,91, 143,30, 134,88, 130,46, 128,96, 128,38, 125,50.

4.2.2. (1*E*, 4*E*) - 1,5 - Bis (3, 4, 5 - trimetoxifenil) - 1,4- pentadien- 3 – ona – (JR02)

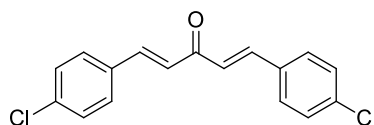


Molecular Weight: 414.45

Sólido Amarelo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,67 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 6,98 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,92 (d, $J = 11,3$ Hz, 4H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,48, 164,00, 153,55, 143,32, 130,29, 124,83, 105,83, 60,97, 56,27.

4.2.3. (1*E*, 4*E*)-1,5- Bis(4- cloro fenil -1,4 pentadien-3-ona (JR03)

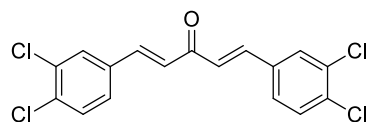


Molecular Weight: 303.18

Sólido Amarelo claro. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,69 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H), 7,54 (s, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,40 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,26 (s, 1H), 7,04 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188.29, 157.24, 142.00, 136.52, 133.27, 129.51, 129.28, 125.77.

4.2.4. (1*E*, 4*E*) - 1,5 - Bis (3,4- dicloro fenil) - 1,4- pentadien- 3- ona – (JR04)

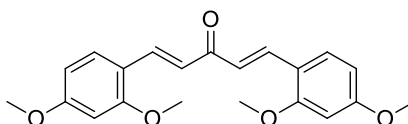


Molecular Weight: 372.07

Sólido Amarelo claro. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,71 (s, 1H), 7,63 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H), 7,50 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,43 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,26 (s, 1H), 7,03 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,29, 157,24, 142,00, 136,52, 133,27, 129,51, 129,28, 125,77.

4.2.5. (1*E*, 4*E*) - 1,5- Bis (2,4 - dimetoxifenil) - 1,4- pentadien- 3 – ona – (JR05)

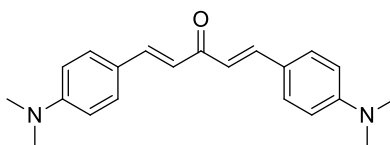


Molecular Weight: 354.40

Sólido Amarelo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,98 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H), 7,56 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 7,08 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H), 6,53 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 3,91 – 3.85 (m, 8H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,29, 157,24, 142,00, 136,52, 133,27, 129,51, 129,28, 125,77.

4.2.6. (1*E*, 4*E*) - 1,5 - Bis [4- (dimetilamino)fenil] - 1,4- pentadien- 3 –ona – (JR06)

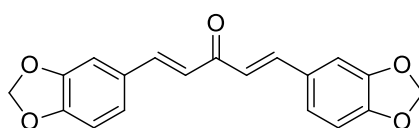


Molecular Weight: 320.43

Sólido Vermelho. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,69 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H), 7,51 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 6,89 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H), 6,69 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 3,03 (s, 6H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,88, 151,77, 142,90, 130,07, 123,11, 121,44, 111,98, 40,17.

4.2.7. (1*E*, 4*E*) - 1,5 - Bis (1, 3- benzodioxol- 5- il) - 1,4- pentadien- 3 -ona – (JR07)

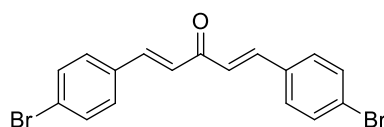


Molecular Weight: 322.31

Sólido Amarelo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,66 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 7,28 (s, 1H), 7,11 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6,91 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6,05 (s, 2H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,57, 149,82, 148,44, 142,82, 129,39, 124,97, 123,83, 108,66, 106,65, 101,59.

4.2.8. (1*E*, 4*E*) - 1,5- Bis (4- bromo fenil) - 1,4- pentadien- 3- ona – (JR08)

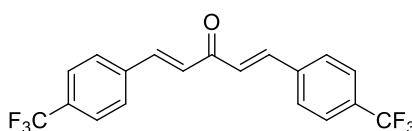


Molecular Weight: 392.08

Sólido Amarelo claro. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , CDCl) δ 7,75 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,40 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,30 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,71 (d, $J = 16,2$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,32, 142,13, 133,68, 132,26, 129,72, 125,83, 124,88.

4.2.9. (1*E*, 4*E*) - 1,5 - Bis [4- (trifluorometil)fenil] - 1,4- pentadien- 3- ona – (JR09)

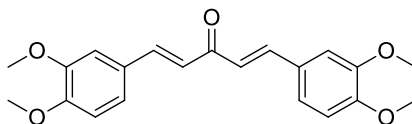


Molecular Weight: 370.29

Óleo Marrom. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,78 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H), 7,75 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,71 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,16 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,03, 141,86, 138,04, 128,50, 127,26, 125,98, 125,95.

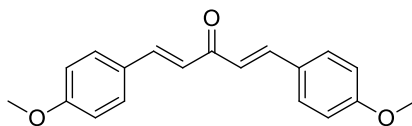
4.2.10. (1E, 4E) - 1,5 - Bis (3,4- dimetoxifenil) - 1,4- pentadien- 3 – ona – (JR10)



Molecular Weight: 354.40

Sólido Laranja. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,72 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 7,24 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,17 (s, 1H), 6,98 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H), 6,92 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 3,97 (d, $J = 9,6$ Hz, 5H).

4.2.11. (1E, 4E) - 1,5 - Bis (4-metoxifenil) - 1,4- pentadien- 3- ona – (JR11)

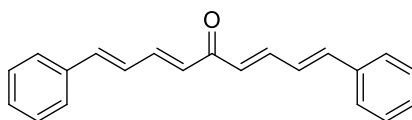


Molecular Weight: 294.34

Sólido Amarelo. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,72 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H), 7,59 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,96 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H), 3,88 (s, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,85, 161,58, 142,78, 130,06, 127,69, 123,35, 114,44, 55,40.

4.2.12. (1E, 3E, 6E, 8E) - 1,9- Difenil- 1, 3, 6, 8- nonatetraen- 5- ona – (JR14)

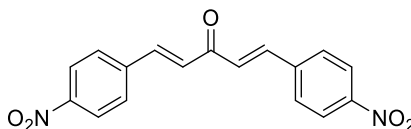


Molecular Weight: 286.37

Sólido Cúrcuma. RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 7,48 (t, $J = 11,4$ Hz, 3H), 7,37 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,32 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H), 6,96 (q, $J = 15,5$ Hz, 2H), 6,57 (d, $J = 15,1$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ 188,96, 143,00, 141,42, 136,21, 129,14, 129,05, 128,84, 127,26, 127,04.

4.2.13. (1E, 4E) - 1,5 - Bis (4- nitrofenil) - 1,4- pentadien- 3- ona – (JR15)



Molecular Weight: 324,29

Sólido Marrom. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,32 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,80 (d, $J = 8,7$ Hz, 3H), 7,21 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (151 MHz, DMSO) δ 188,94, 148,67, 141,60, 141,21, 130,08, 129,60, 124,53.

4.3. Teste de Solubilidade

Para o teste de solubilidade utilizou 5mg de cada composto adicionado as placas de petri, em cada placa foi adicionado 50 μL de cada solvente, sendo eles acetona, acetato de etila, clorofórmio, dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH) e EtOH, para que fosse possível a solubilização do composto, logo após, se adiciona água (gota a gota), para a verificação do grau de solubilidade e com isso, ter a melhor escolha do solvente.

4.4. Teste Solvatocrômico

Foi preparada uma solução estoque 1, com 5 mg de cada composto em um volume de 2 mL, utilizando DMSO, com uma concentração comum de 2,5 g/L. A partir dessa solução foi preparada uma solução estoque 2 e cada dibenzalacetona sintetizada, apresenta variadas concentrações (Tabela 3). As soluções estoques 2 foram preparadas com concentrações de 100 $\mu\text{mol/L}$ e avolumados com solventes orgânicos de diferentes polaridades. Os solventes empregados neste trabalho foram de grau PA: MeOH, EtOH, H_2O , DMF, CH_3CN , DCM, DMSO, Álcool *terc*-butanol. Foram obtidos os espectros de UV e os espectros de fluorescência utilizando o espectrofluorímetro. Foram utilizados como base para a varredura no

espectrofluorímetro os comprimentos de onda de absorção e faixa de observação de emissão. A partir disto, foram executadas as devidas alterações para os compostos sintetizados.

Tabela 3 – Concentrações dos compostos das dibenzalacetonas

COMPOSTOS	CONCENTRAÇÕES (mmol/L)
JR01	10,7
JR02	6,03
JR03	10,9
JR04	8,9
JR05	7,06
JR06	7,8
JR07	10,3
JR08	8,5
JR11	11,3
JR14	8,73
JR15	10,3

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

I) Análise no UV-Vis

Tabela 4 – Comprimentos de onda máximo em nm dos derivados de dibenzalacetona no UV-Vis

Solventes	Comprimento de onda (nm)										
	JR01	JR02	JR03	JR04	JR05	JR06	JR07	JR08	JR11	JR14	JR15
DMSO	326,0	360,0	325,8	325,8	389,4	448,0	351,2	325,8	348,7	367,0	331,0
H ₂ O	303,0	360,0	334,2	334,0	407,0	478,7	274,0	308,1	400,0	322,0	336,9
DCM	324,8	360,9	338,6	338,7	379,6	441,7	339,0	338,6	400,0	362,6	339,0
DMF	324,0	359,2	339,1	339,0	382,1	438,2	338,7	339,1	339,4	365,2	339,0
CH ₃ CN	318,4	359,2	323,7	318,5	370,7	429,7	360,9	317,8	344,6	357,1	323,0
MeOH	325,8	358,8	339,1	339,0	384,6	452,7	338,7	339,0	338,6	451,7	339,8
EtOH	326,7	363,4	339,4	339,0	384,5	450,6	339,0	339,0	338,7	367,9	339,0
ATB	322,7	361,4	338,7	338,7	384,7	432,3	339,0	339,0	339,0	359,2	339,0

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

II) Análise no Espectrofluorímetro

A Tabela 5 abaixo referencia os parâmetros utilizados para a análise de cada composto. Observe que nas colunas referentes ao *slit* (fenda) de excitação e emissão, alguns compostos apresentam duas linhas. Para alguns compostos se fez necessário a alteração do *slit*, para alguns compostos (JR03, JR04, JR07, JR08, JR11 e JR15) a primeira linha referente ao *slit*, é atribuído à água e a segunda linha o *slit* se manteve igual para todos os outros solventes. Mesmo que o ideal fosse que o *slit* permanecesse o mesmo para todos os solventes, pois isso iria demonstrar que no solvente em questão não houve uma emissão significativa, entretanto a concentração também é outro fator para a obtenção de uma melhor análise. A mudança foi feita para que fosse possível uma melhor análise da fluorescência dos compostos frente as diferenças no solvente.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na análise da espectroscopia de fluorescência dos derivados das dibenzalacetonas

Compostos	Parâmetros (λ nm)			
	Λ de excitação	Faixa	Slit (Fenda)	
			Excitação	Emissão
JR01	300	310 - 700	1,5	5
JR02	360	370 - 700	3	15
JR03	310	330 - 800	1,5	5
			5	15
JR04	310	330 - 800	1,5	15
			10	10
JR05	350	360 - 700	5	5
JR06	450	460 - 800	10	3
JR07	340	350 - 800	3	5
			10	5
JR08	310	330 - 800	1,5	10
			10	10
JR11	340	350 - 800	3	5
			10	5
JR14	320	330 - 600	5	15
JR15	340	350 - 800	3	5
			10	10

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Compostos sintetizados

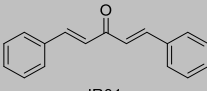
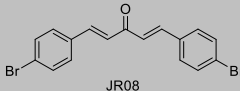
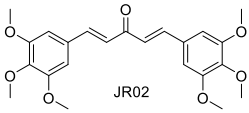
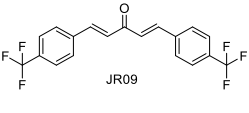
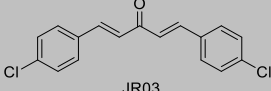
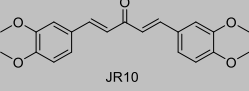
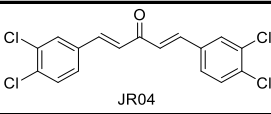
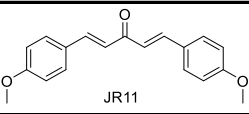
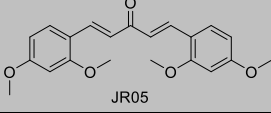
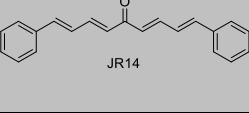
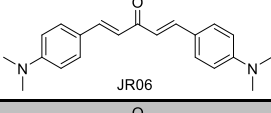
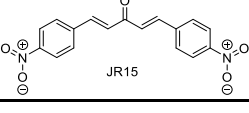
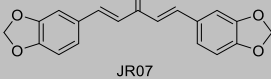
Os compostos sintetizados são derivados das chalconas, que por sua vez são bis-chalconas (dibenzalacetonas). Foram sintetizadas treze dibenzalacetonas α , β -insaturadas por meio da reação de Condensação Aldólica (Imagem 5 – pág. 44). A reação ocorreu entre benzaldeídos *n*-substituídos e 2 - propanona, com equivalência de 2:1, respectivamente. A reação foi realizada à temperatura ambiente e o tempo reacional ficou entre 15 min – 72 horas, variando para todos os compostos sintetizados (Tabela 2 e Tabela 6 – pág. 33 e 43).

I) Relação das Dibenzalacetonas sintetizadas

Os produtos formados são sólidos de colorações variadas, alternando de um amarelo claro, a um vermelho e marrom, com exceção do composto (1E, 4E) - 1,5 - Bis[4- (trifluorometil) fenil] - 1,4 – pentadien - 3 - ona (JR09) que se trata de um óleo viscoso de coloração marrom. Todos os compostos foram caracterizados por RMN de ^1H e de ^{13}C e por IV-TF.

Os rendimentos obtidos são condizentes com os relatados na literatura, sendo esses favoráveis em uma faixa de 43 – 96%, com exceção dos compostos JR09, JR10 e JR11. Os referentes compostos JR9, JR10 e JR11 têm por justificativa seu baixo rendimento, devido aos reagentes utilizados estarem oxidados sendo necessárias a repetição e adaptação do meio reacional.

Tabela 6 – Resultado das sínteses das Dibenzalacetonas *n*-substituídas a partir da reação de condensação aldólica e seus respectivos rendimentos e tempo reacional.

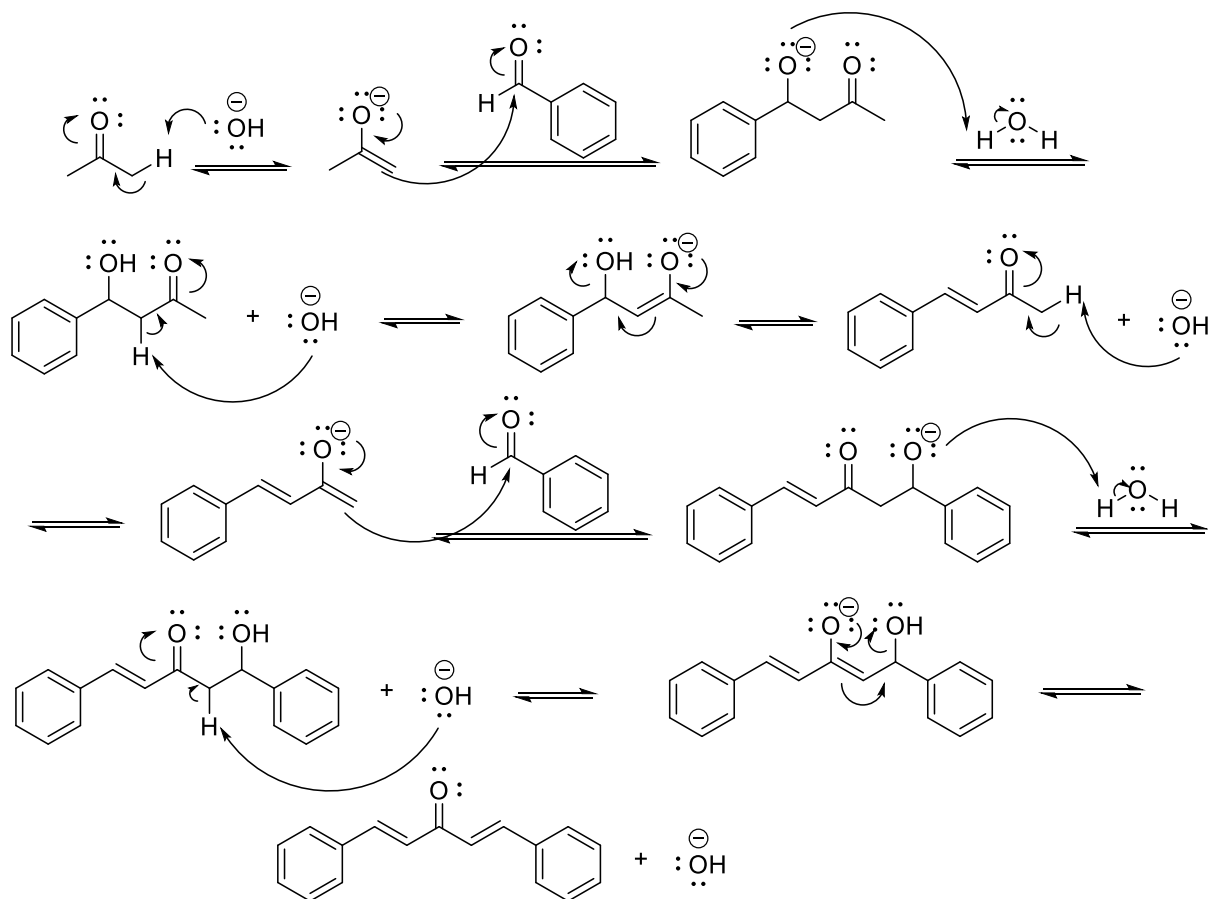
Compostos	Condições reacionais Tempo / Rendimento (%)		Compostos	Condições reacionais Tempo / Rendimento (%)	
 JR01	15 min.	65,4	 JR08	4 min.	77,3
 JR02	15 min.	65,2	 JR09	1 hora	4,0
 JR03	15 min.	56,8	 JR10	1h e meia	9,9
 JR04	15 min.	96,9	 JR11	20 min.	14,0
 JR05	1 hora	64,5	 JR14	2 horas	67,4
 JR06	20 horas	73,5	 JR15	72 horas	43,0
 JR07	30 min.	63,3			

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Mecanismo

A imagem abaixo apresenta o mecanismo da síntese das dibenzalacetonas a partir de uma reação de condensação aldólica em meio básico. Na etapa inicial, é possível observar a abstração do hidrogênio α (H_α) do 2 – propanona realizada pelos íons hidroxila (OH^-), formando assim o íon enolato para que ocorra o acoplamento C-C com uma molécula de benzaldeído em meio aquoso. Em seguida, ocorre a retirada do H_α , e assim, ocorre a formação da dupla ligação e conseqüentemente, a saída do grupo OH^- , para que ocorra um processo de ressonância e seja formado uma cetona α – insaturada. Para a formação de uma dibenzalacetona α , β – insaturada, é necessário que a reação ocorra numa equivalência de 2:1, assim, o procedimento relatado é repetido (Imagem 5).

Imagem 5 – Mecanismo da reação de Condensação aldólica para a formação das dibenzalacetonas.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

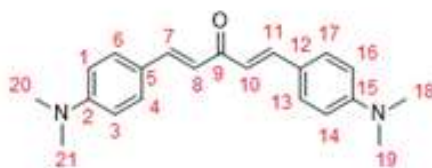
5.2. Alterações nas rotas sintéticas

A rota sintética utilizada para a síntese dos derivados das dibenzalacetonas foi baseada no protocolo elaborado por Pattabiraman e colaboradores (2018) com algumas adaptações, como a variação do tempo reacional para alguns compostos, pois foi observada a necessidade de um tempo maior (Tabela 2 e 6) para que houvesse a formação do produto em melhores rendimentos (Tabela 6). A depender do benzaldeído *n*-substituído utilizado, a coloração da reação para a formação da *n*-dibenzalacetona foi alterada. Sendo adotadas alterações de tempo para todos os compostos, com exceção do composto JR15, que utilizou outra metodologia para a sua obtenção, ressaltado abaixo.

Como dito anteriormente, para a síntese do composto JR15 se fez necessário a alteração do procedimento de síntese anterior, pois a presença do grupo nitro, sendo ele um forte retirador de elétrons, na posição *para* do anel aromático do aldeído aumenta a reatividade e conseqüentemente pode ter influenciado nas condições reacionais para a formação do produto desejado (RANI, 2019). Para isso, foi utilizada a síntese baseada no artigo elaborado por RANI e colaboradores (2019) sendo necessária a alteração da ionona que foi utilizada no procedimento do artigo, pelo 2 – propanona e 2 equivalentes iguais de um benzaldeído *n*-substituído. Com isso houve a adição de uma solução de NaOH e do 2 – propanona, entretanto foi necessária a adaptação para ocorrer a adição do benzaldeído escolhido, solubilizando em MeOH para assim, fazer a adição ao meio reacional.

5.3. Caracterização dos derivados das dibenzalacetonas sintetizadas.

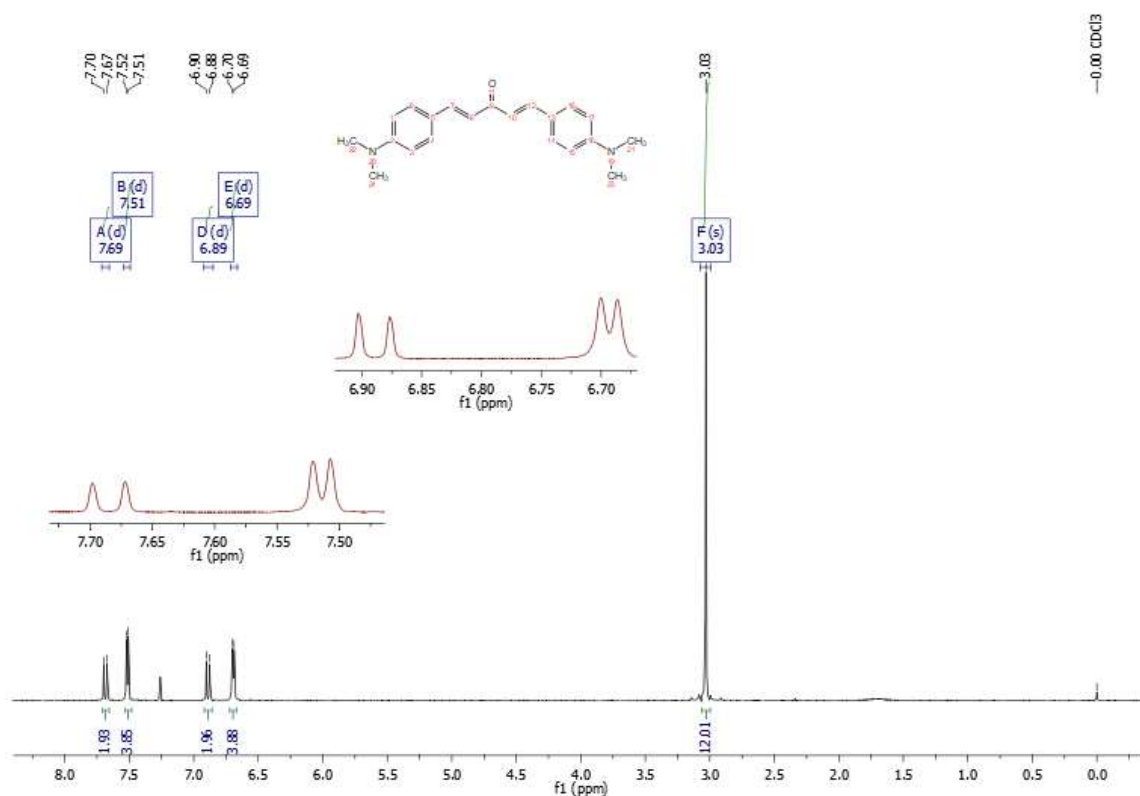
A caracterização dos compostos foi realizada por meio da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), tanto de hidrogênio ¹H, quanto a de carbono ¹³C e infravermelho. Para análise de caracterização foi selecionado o composto JR06. (Os espectros referentes aos outros compostos sintetizados podem ser analisados nos Anexos).



5.3.1 – Caracterização de RMN de ¹H para o composto (1*E*, 4*E*) - 1, 5- Bis [4-(dimetil lamino) fenil] - 1, 4- pentadien- 3 –ona – (JR06)

No espectro de RMN ¹H abaixo, podem-se observar os dados referentes ao deslocamento químico (δ), constante de acoplamento, integração de sinal e multiplicidade. Os sinais de RMN de ¹H foram referenciados a partir do sinal residual do CHCl₃ em 7,26 ppm presente no CDCl₃.

Imagem 6 – Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) – (JR06)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 7 – Dados do espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3)

Atribuição do sinal	δ (ppm)	Constante de acoplamento J (Hz)	Multiplicidade	Integração do sinal
7,11	7,69	15,7	Dupleto	1H
4,6,13,17	7,51	8,2	Dupleto	2H
8,10	6,89	15,7	Dupleto	1H
1,3,14,16	6,69	8,2	Dupleto	2H
18-21	3,03	-	Simpleto	6H

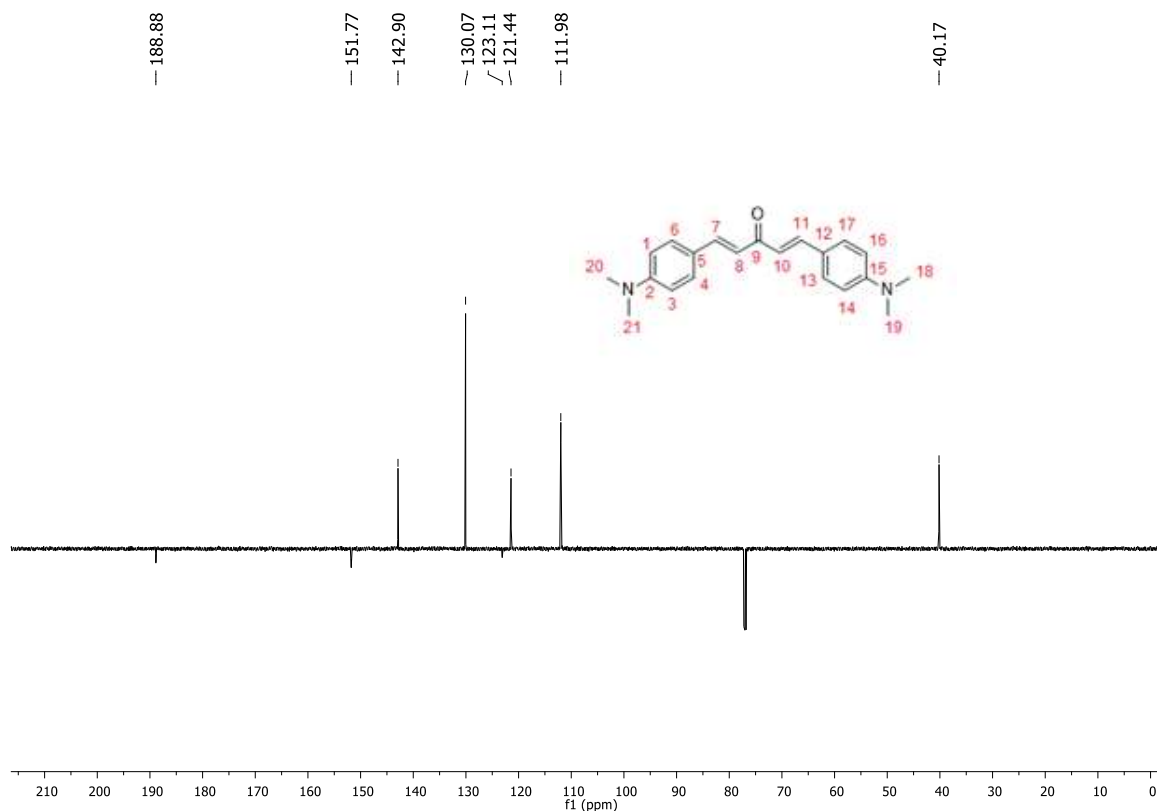
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Como visto na Imagem 6 e na Tabela 7, os Hidrogênios que são característicos das duplas ligações com geometria *trans* em 6,69 ppm e 7,69 ppm,

ambas tendo constantes de acoplamento de $J = 15,7$ Hz e formação de dupletos, entretanto a dupla *trans* em 7,69 ppm está mais desblindada, ou seja, menos protegida por efeito de ressonância. Os hidrogênios com deslocamentos 6,89 ppm e 7,51 ppm, são referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos, com constantes de acoplamento sendo $J = 8,2$ Hz e formação de dupletos. Já os hidrogênios com deslocamento 3,03 ppm, são referentes aos hidrogênios dos grupos CH_3 das dimetilaminas.

5.3.2 – Caracterização de RMN de ^{13}C para o composto (1*E*, 4*E*) - 1, 5- Bis [4-(dimetil amino) fenil] - 1, 4- pentadien- 3 –ona – (JR06)

Imagem 7 – Espectro de RMN de ^{13}C – (JR06)



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Tabela 8 – Dados do espectro de RMN de ^{13}C .

Atribuição do sinal	δ (ppm)
Aromáticos	111,98 130,07
8, 10	121,44
5, 12	123,11
7, 11	142,90
2, 15	151,77
9	188,88
18 – 21	40,17

Fonte: Elaborado pela autora. 2023.

Foi realizada a caracterização de RMN de ^{13}C , utilizando a técnica de DEPTQ⁴⁵, em que os sinais são similares aos demais compostos sintetizados. Como se pode observar na Imagem 7, os sinais voltados para cima são relativos aos sinais de fase positiva, referentes aos carbonos $-\text{CH}-$ e $-\text{CH}_3-$, e os sinais voltados para baixo são relacionados aos sinais de fase negativa, referentes aos carbonos $-\text{C}-$ e $-\text{CH}_3-$.

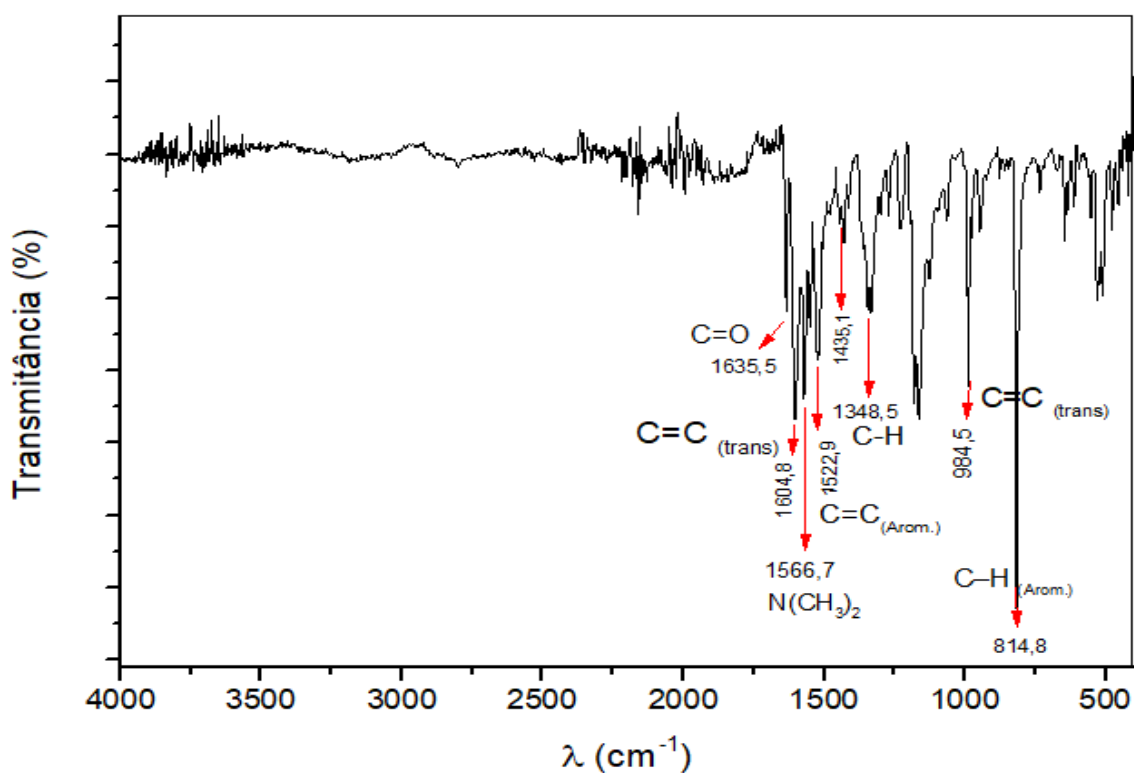
Os sinais com δ em 111,98 e 130,07 ppm referem-se aos carbonos CH e com δ em 123,11 e 151,77 ppm aos carbonos $-\text{C}-$, todos pertencentes ao anel aromático. Já os sinais com δ em 121,44 e 142,90 ppm, são referentes aos carbonos $-\text{CH}-$ das ligações duplas *trans*, sendo o sinal em 142,90 ppm o mais desblindado. O sinal atribuído a **9** refere-se ao carbono da carbonila; e o sinal atribuído em **18 – 21**, refere-se aos carbonos $-\text{CH}_3-$ dos grupos metilas do dimetilamino.

5.3.3 – Caracterização de Infravermelho para o composto (1*E*, 4*E*) - 1, 5-Bis [4- (dimetil lamino) fenil] - 1, 4- pentadien- 3 –ona – (JR06).

A análise obtida por meio da espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier traz informações referentes aos grupos funcionais

presentes na molécula. O espectro foi obtido por refletância total atenuada (ATR) (Figura 4), sendo possível observar as seguintes bandas de absorção.

Imagem 8 – Espectro de Infravermelho do composto JR06.



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Tabela 9 – Bandas de absorção do espectro de Infravermelho do composto JR06.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição
1635,5	ν_s C=O
1604,8	ν_s C=C (<i>trans</i>)
1566,7	ν -N(CH ₃) ₂
1522,9	ν C=C (Aromático)
1435,1	ν C-N
1348,5	ν_s C-H
984,5	ν_{as} C=C (<i>trans</i>)
814,8	ν_s C-H (Aromático)

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Apresentando as bandas de absorção que são características dos grupos funcionais do JR06, as bandas harmônicas (ν), as bandas de estiramento simétrica (ν_s) e assimétrica (ν_{as}) presentes no espectro, confirmam juntamente com os espectros de RMN ^1H e de ^{13}C – DEPTQ, o êxito na formação da síntese do composto JR06.

5.4. Teste de Solubilidade

As dibenzalacetonas sintetizadas têm características lipofílicas, ou seja, são moléculas que apresentam alta solubilidade em gorduras, assim sendo, se dissolvem mais facilmente em moléculas apolares. Foram utilizados solventes polares próticos como etanol e metanol, solventes apróticos polares como acetona, clorofórmio e acetato de etila, e solvente aprótico dipolar como o DMSO.

Analisando essas características, devem-se levar em consideração os substituintes em todos os compostos sintetizados, o que alterou a solubilidade em determinados compostos, tendo compostos solubilizados ou parcialmente solubilizados, em polaridades opostas, podendo ser por ligações de hidrogênio ou interações de Van der Waals.

Ao realizar os testes de solubilidades, observou a relação entre as polaridades dos compostos solubilizados e os solventes utilizados, assim como as suas estruturas. Os compostos sintetizados não apresentaram pouca solubilidade em MeOH e EtOH, ambos são solventes polares próticos que deveriam apresentar boa solubilidade, entretanto, não ocorreu, considerando que os compostos apresentam uma maior semelhança com apróticos polares, é considerável que tenha influenciado na pouca solubilidade. A tabela 10 apresenta os dados obtidos durante o teste, dos compostos e os solventes utilizados tendo variações em solúveis, parcialmente solúveis e pouco solúveis:

Tabela 10 – Solubilidade dos compostos sintetizados derivados das dibenzalacetonas.

Código	Acetona	Clorofórmio	Acetato de Etila	DMSO	Etanol	Metanol
JR01	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR02	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR03	Pouco Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR04	Pouco Solúvel	Parcialment e Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR05	Solúvel	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR06	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR07	Pouco Solúvel	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR08	Solúvel	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR09	Pouco Solúvel	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR10	Pouco Solúvel	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR11	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR14	Pouco Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel
JR15	Solúvel	Solúvel	Parcialmente Solúvel	Solúvel	Pouco Solúvel	Pouco Solúvel

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

5.5. Efeito Solvatocrômico

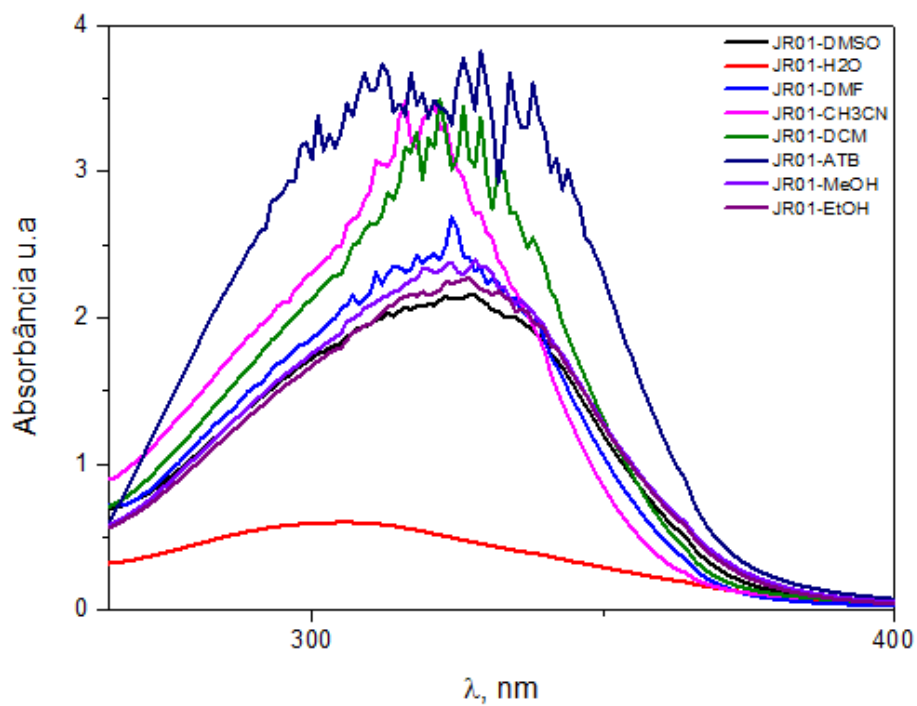
1) Análise do UV-Vis

As dibenzalacetonas sintetizadas possuem grupos substituintes ligados diretamente ao anel aromático, essa condição resulta na perda da estrutura fina no espectro sendo característica do anel, o que pode causar vários níveis sobrepostos, e deslocamentos batocrômicos e hipercrômicos. Com os substituintes $-OR$, $-X$ característicos por possuírem elétrons não ligantes, ou seja, os elétrons n fazem com que ocorra um deslocamento nas bandas de absorção e quanto mais disponível esses elétrons estão para que ocorra uma interação com o sistema π do anel aromático, maiores são os deslocamentos.

Os compostos sintetizados possuem grupos substituintes retiradores de elétrons ($-NO_2$, $-Cl$ e $-Br$) que não causam nenhum efeito na posição de banda de absorção secundária, exceto se o grupo retirador for capaz de agir como um cromóforo. Já com grupos doadores de elétrons ($-OMe$, $-N(CH_3)_2$, $-OR$) há um aumento tanto do comprimento de onda quanto da intensidade de banda de absorção secundária.

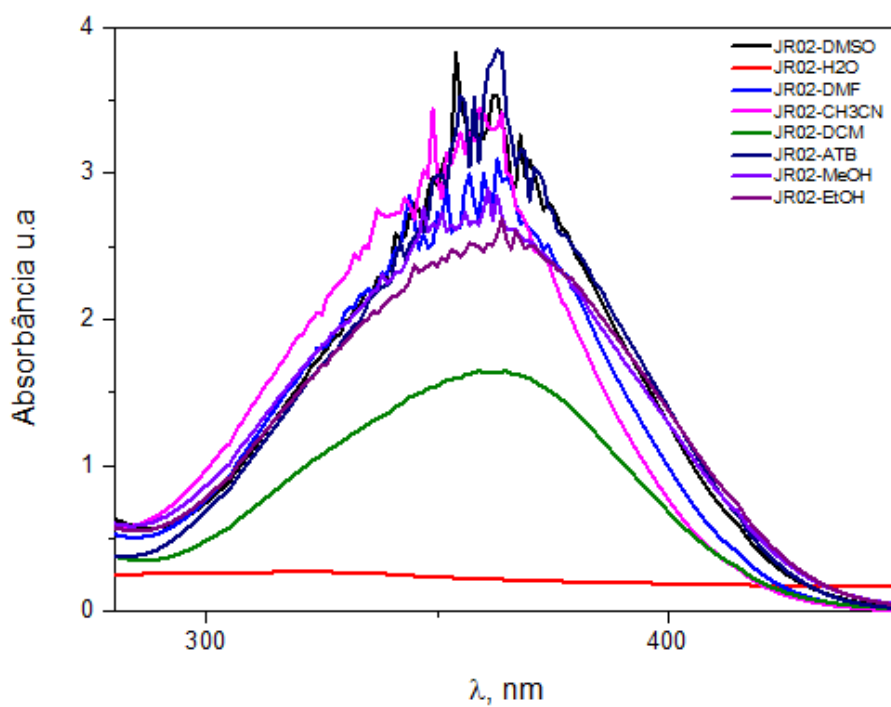
A Tabela 4 (pág. 40) apresenta o ponto médio do comprimento de onda para cada banda, obtidos na análise de UV-Vis, para todos os compostos em que foram utilizados diferentes solventes, sendo eles: (DMSO, H_2O , DCM, DMF, CH_3CN , MeOH, EtOH e o Ácido *terc*-butanol (ATB)). E nas Imagens 9 – 19 observam-se os espectros obtidos dessas análises.

Imagem 9 – Espectro do UV-Vis do composto JR01



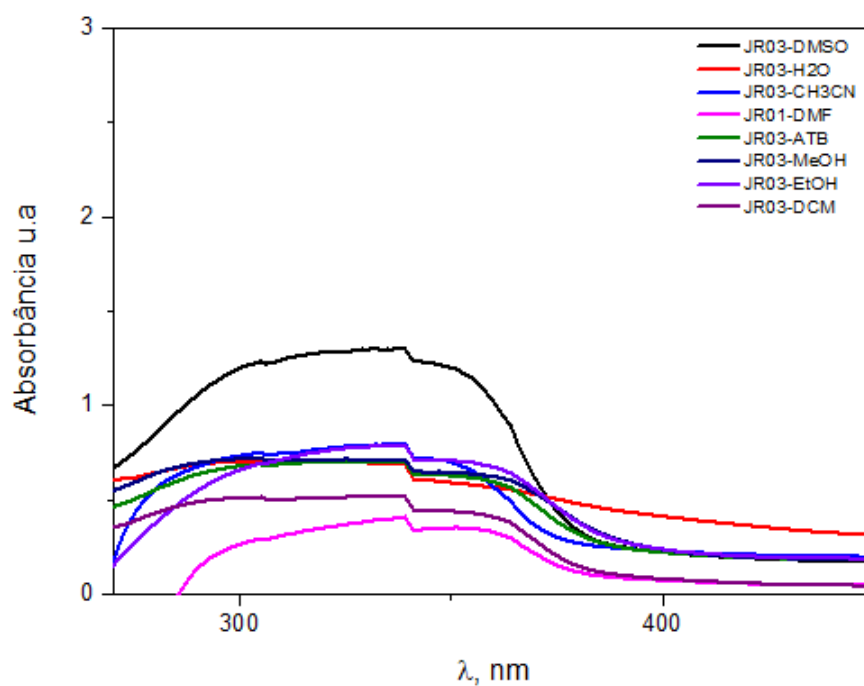
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 10 – Espectro do UV-Vis do composto JR02



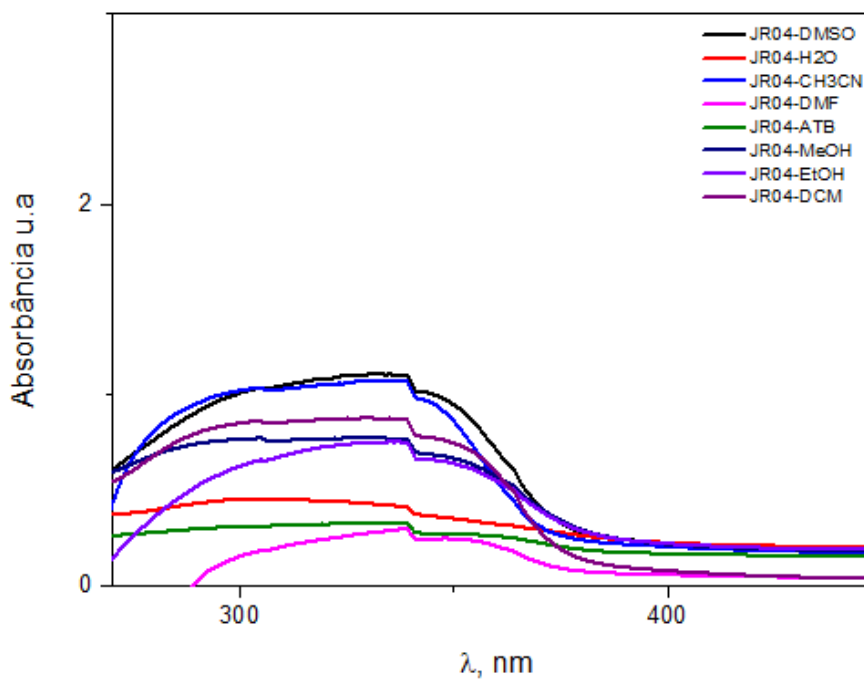
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 11 – Espectro do UV-Vis do composto JR03



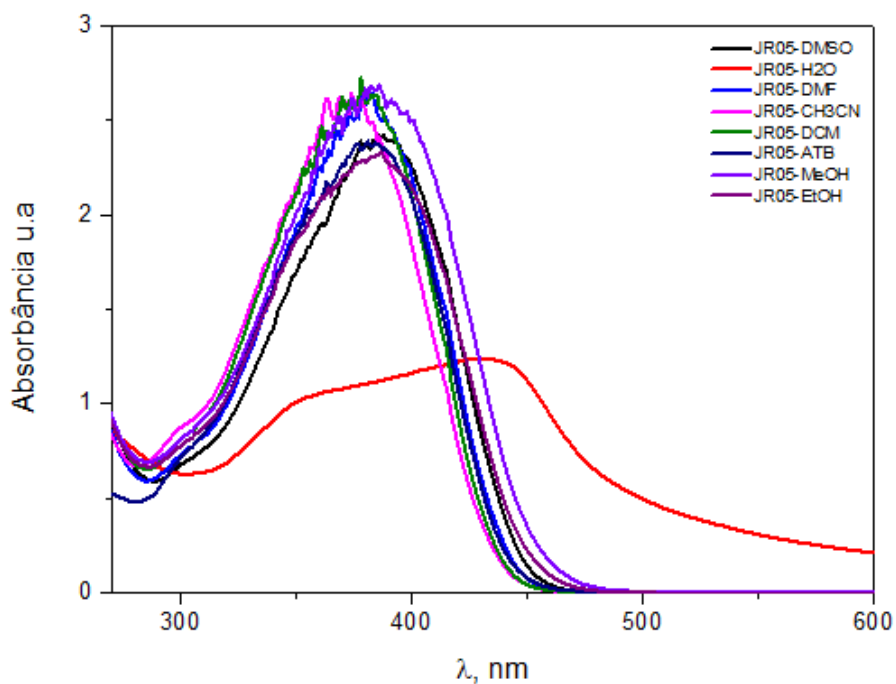
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 12 – Espectro do UV-Vis do composto JR04



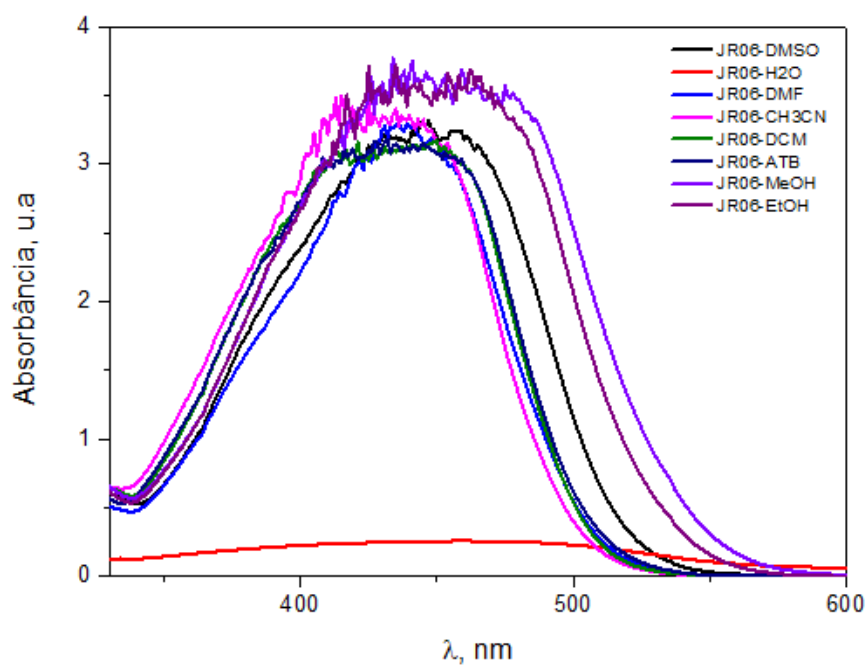
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 13 – Espectro do UV-Vis do composto JR05



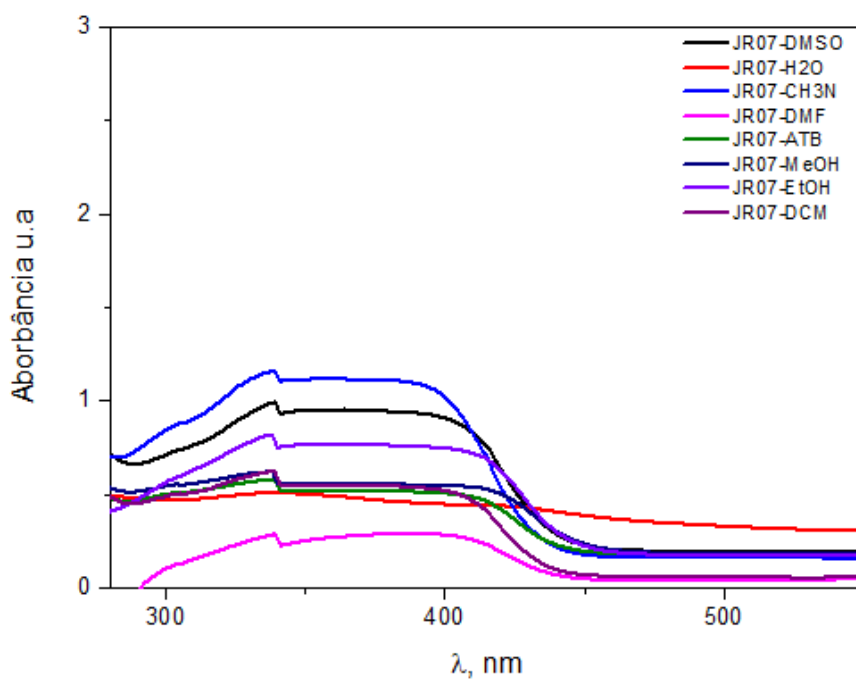
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 14 – Espectro do UV-Vis do composto JR06



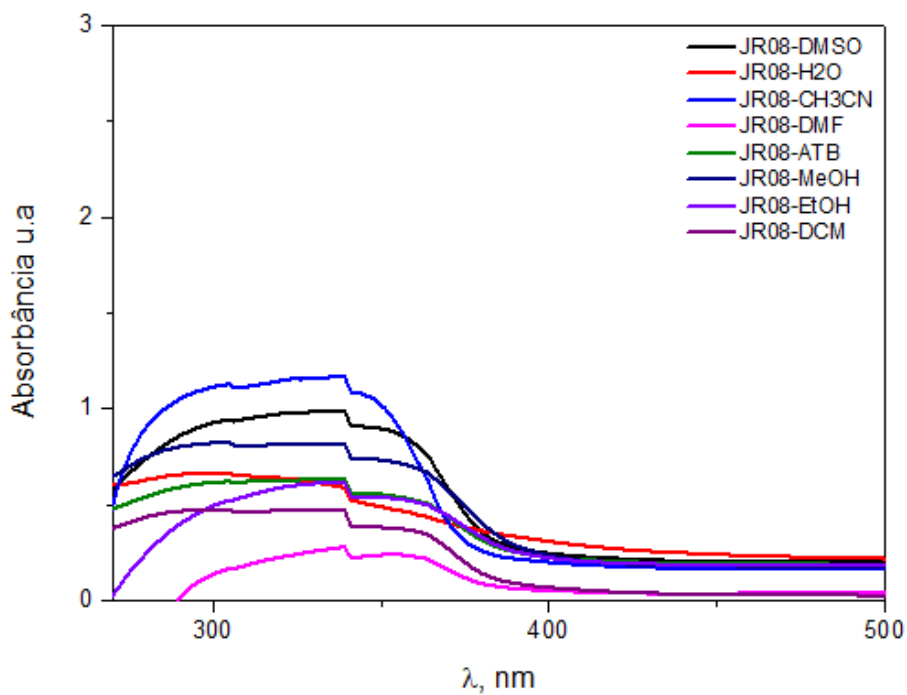
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 15 – Espectro do UV-Vis do composto JR07



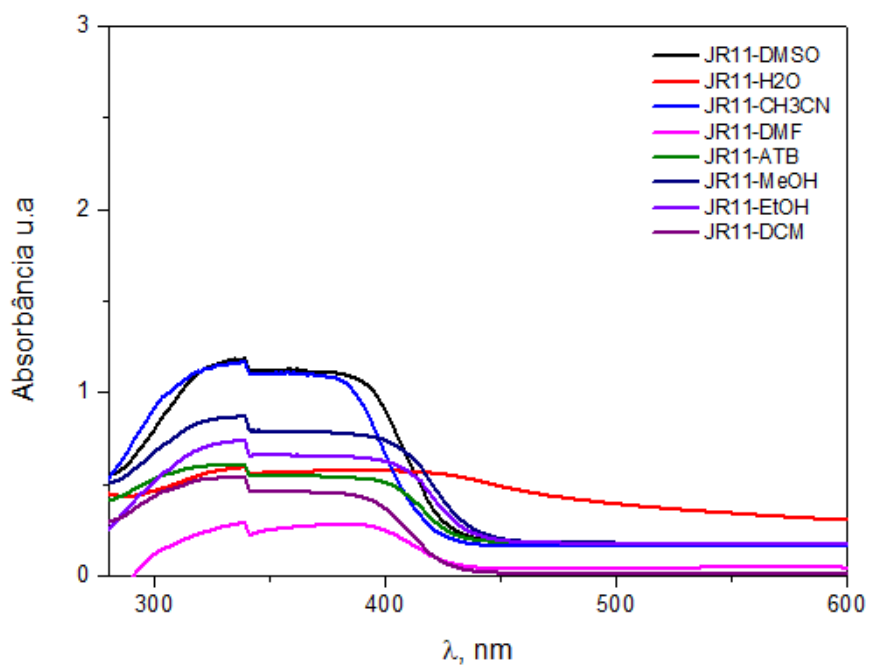
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 16 – Espectro do UV-Vis do composto JR08



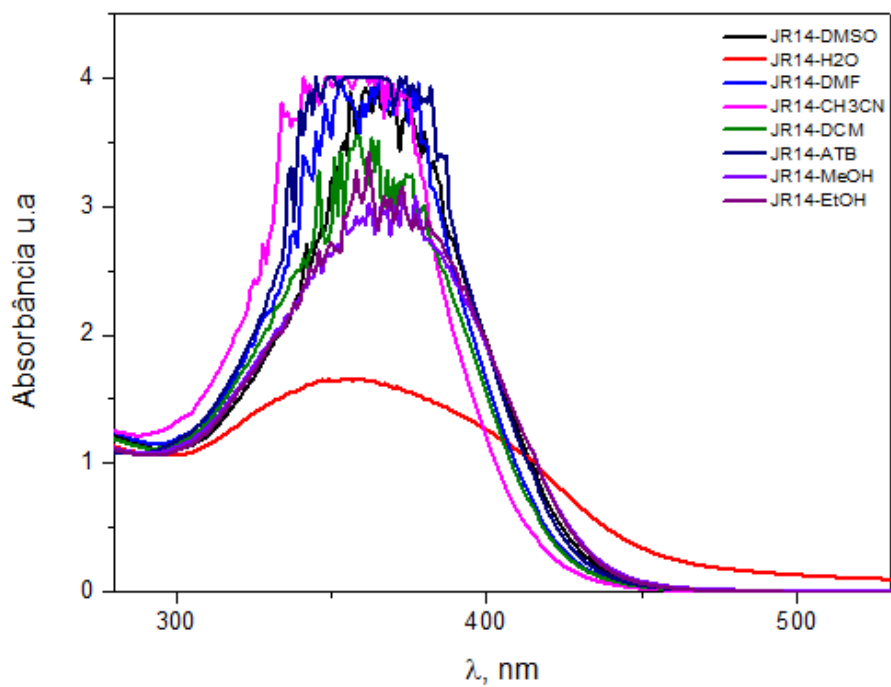
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 17 – Espectro do UV-Vis do composto JR11



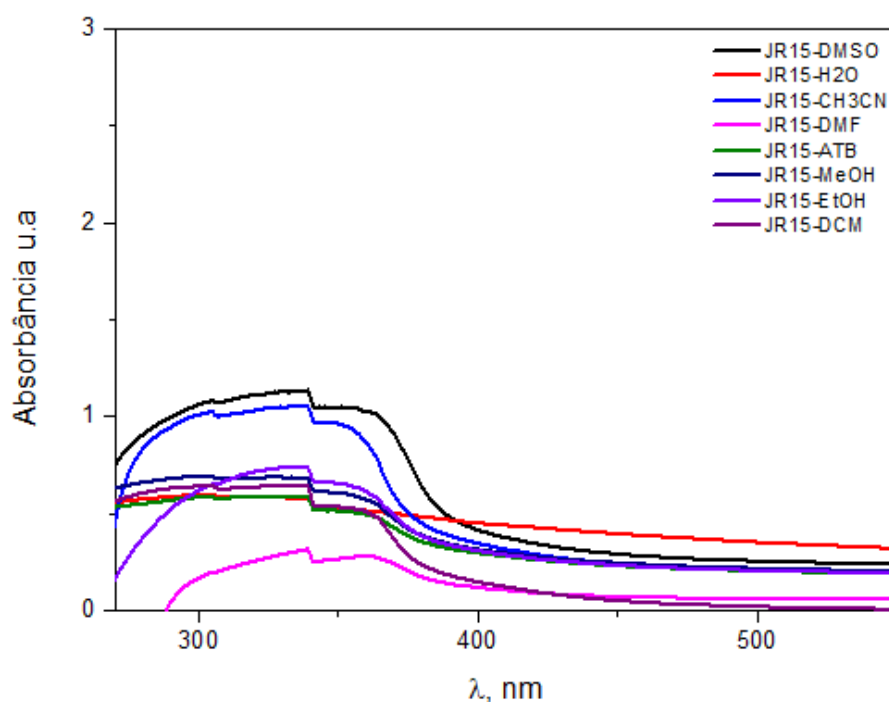
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 18 – Espectro do UV-Vis do composto JR14



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 19 – Espectro do UV-Vis do composto JR15



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Vale observar que o composto que apresenta um maior comprimento de onda, é o JR06, todos acima de 400 nm (Tabela 4). Assim, pode-se considerar que isso se deve ao efeito doador de elétrons do grupo dimetilamino e seu maior efeito de ressonância. De acordo com Tobias e colaboradores (2012), a posição do grupo amino está diretamente ligada à emissão de fluorescência emitida, nesse caso, o grupo amino na posição *para* apresenta uma maior emissão, devido a maior efetividade do efeito doador de elétrons (DAVI, L. B. O., 2019), o que corrobora com os dados obtidos.

Em moléculas que possuem grupos substituintes como na maioria das dibenzalacetonas sintetizadas (exceção: JR01 e JR14), esses grupos substituintes podem não gerar, por eles mesmos, absorção de radiação UV. Entretanto, vale ressaltar que esses grupos podem modificar a absorção do cromóforo principal, isso faz com que ocorra um aumento na intensidade de absorção e possivelmente um aumento no comprimento de onda. Caso isso ocorra, são chamados de auxocromos, sendo os mais comuns e também utilizados nesse trabalho os grupos alcóxi,

halogênios e amina (Compostos JR02, JR03, JR04, JR05, JR06, JR08, JR09, JR10, JR11).

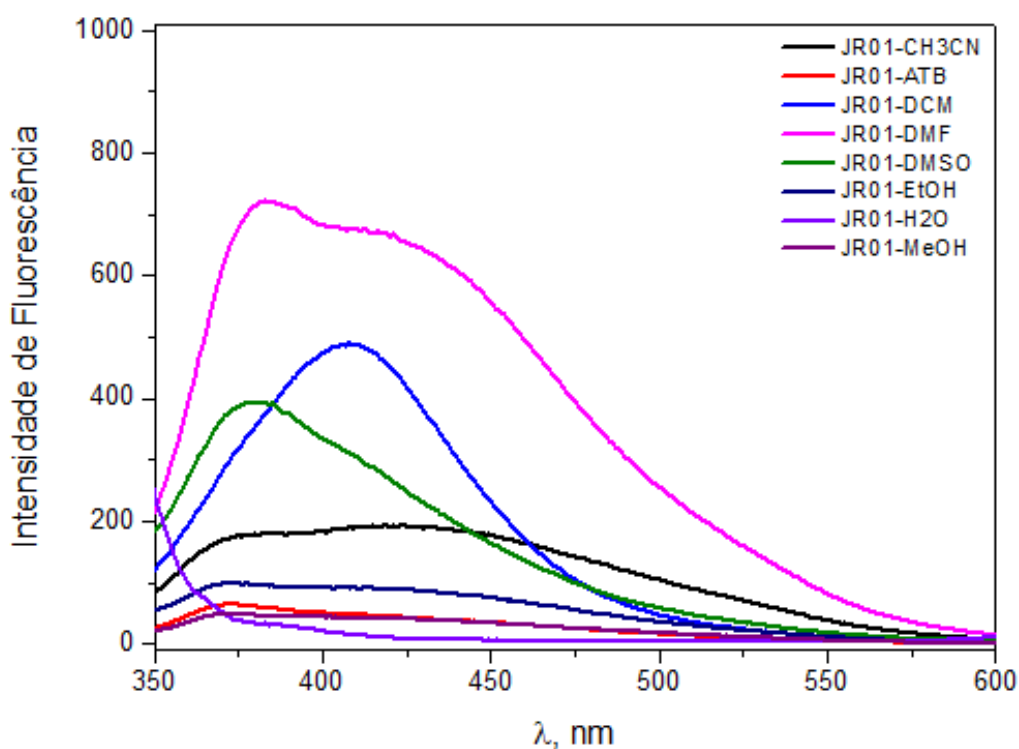
Os auxocromos considerados mais forte são aqueles que possuem um par de elétrons que permita que ocorra ressonância com um sistema π conjugado, isso faz com que ocorra um aumento no comprimento do sistema conjugado. Assim os elétrons do par isolado passam a fazer parte desse sistema conjugado de orbitais moleculares, como os substituintes $-\text{OR}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

2) Análise no Espectrofluorímetro

As dibenzalacetonas *n*-substituídas são moléculas cromóforas. Essas moléculas possuem grupos de átomos em que seus núcleos determinam a força com que os elétrons são ligados, e com isso, influenciam o espaçamento de energia entre os estados fundamental e excitado. Caso ocorram alterações estruturais, é esperado que a energia e a intensidade de absorção sejam alteradas.

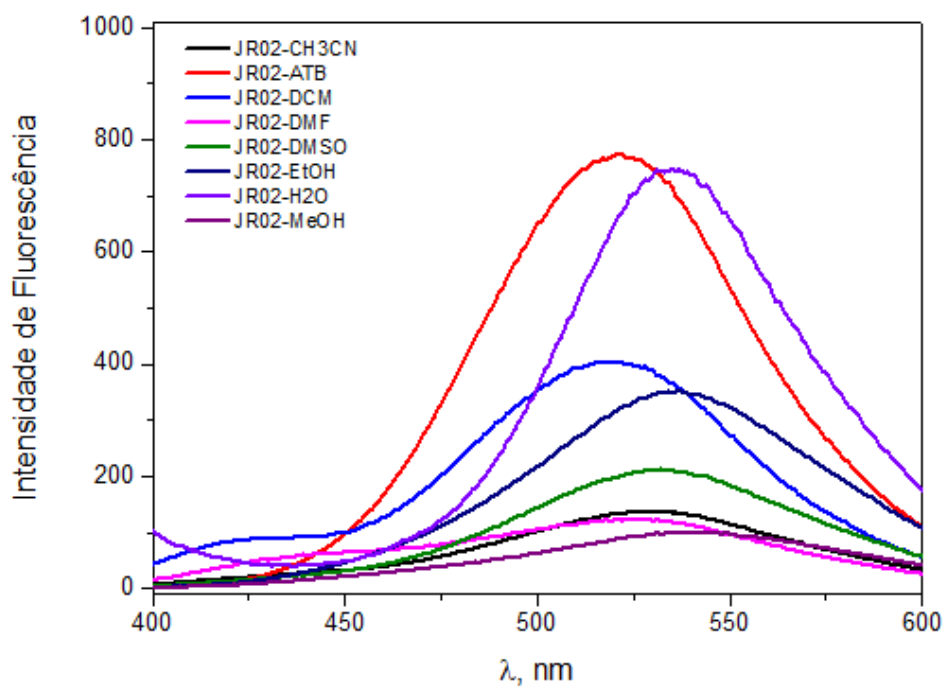
Nas imagens 20 – 30 observam-se os espectros de fluorescência para cada composto sintetizado.

Imagem 20 – Espectro de fluorescência do composto JR01



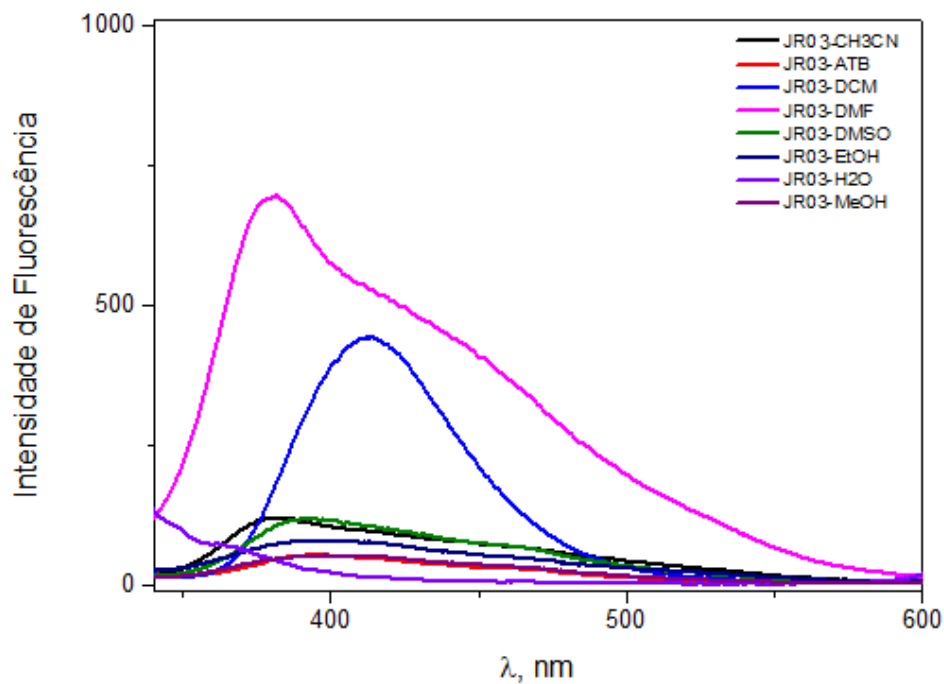
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 21 – Espectro de fluorescência do composto JR02



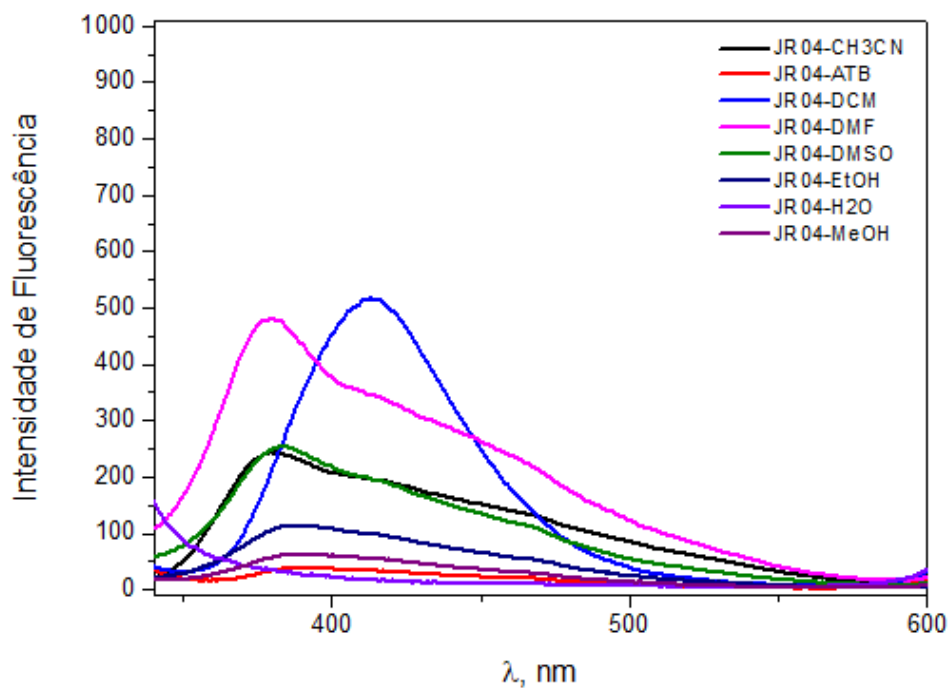
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 22 – Espectro de fluorescência do composto JR03



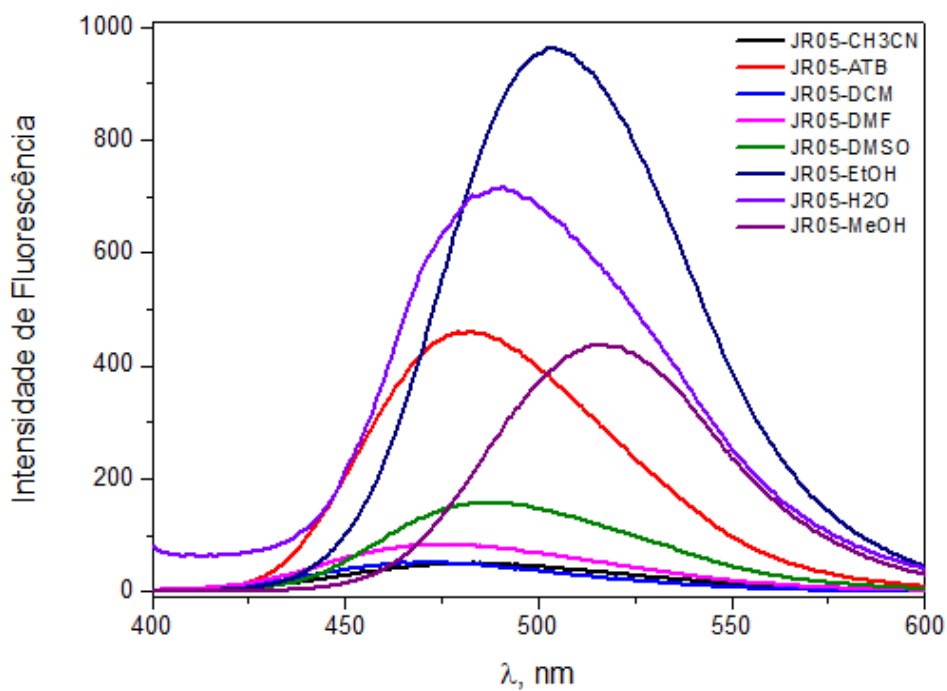
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 23 – Espectro de fluorescência do composto JR04



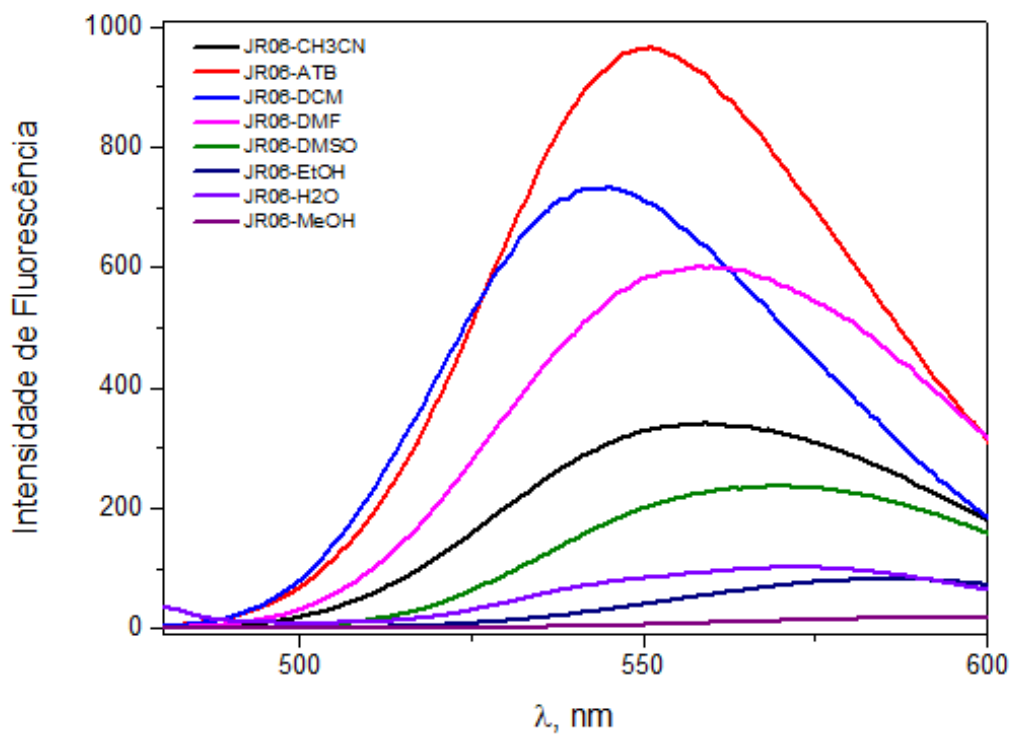
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 24 – Espectro de fluorescência do composto JR05



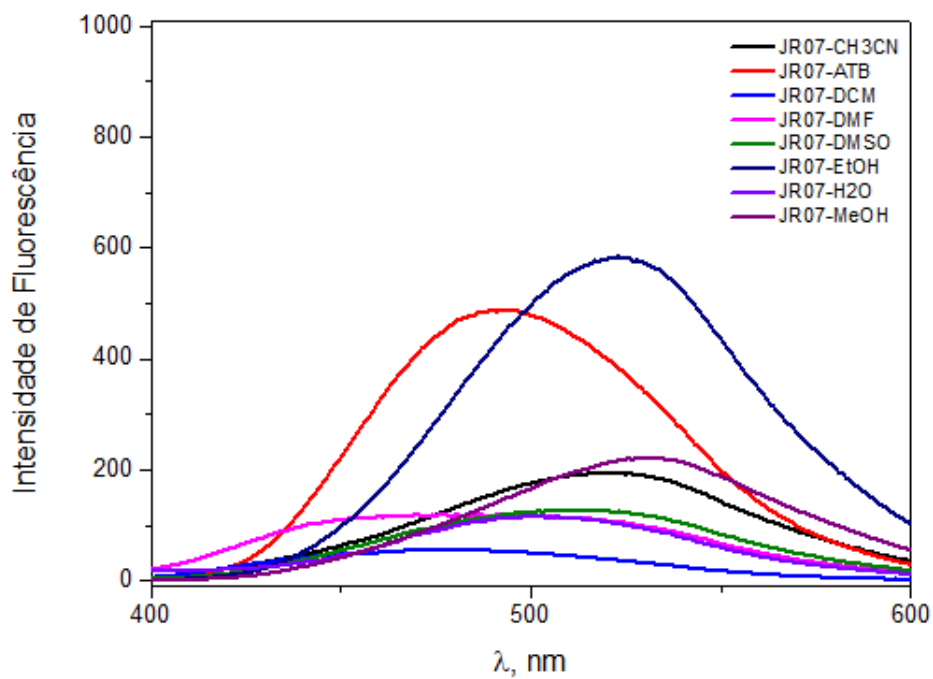
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 25 – Espectro de fluorescência do composto JR06



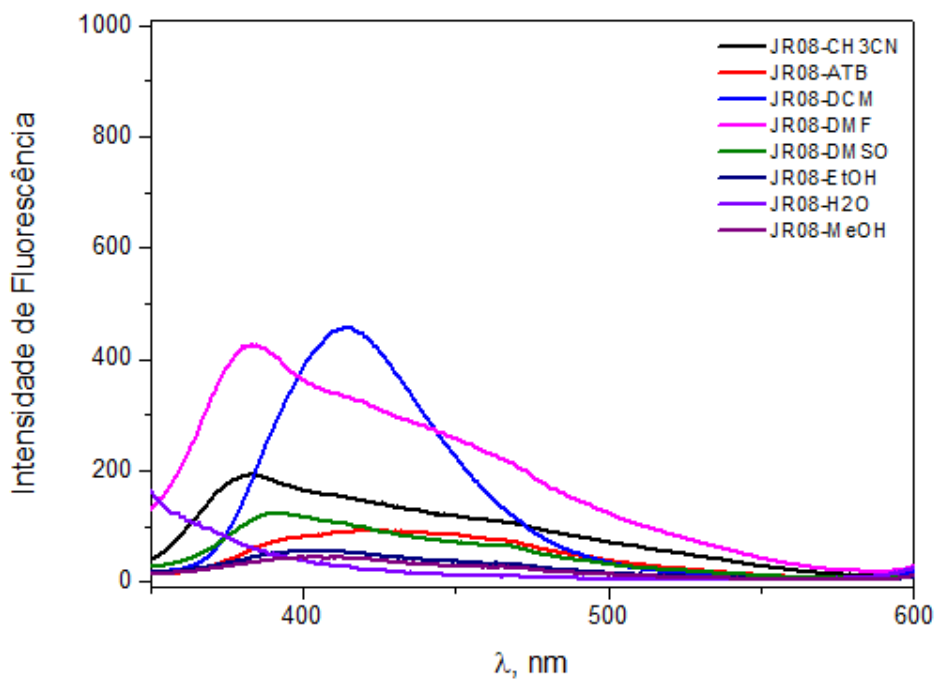
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 26 – Espectro de fluorescência do composto JR07



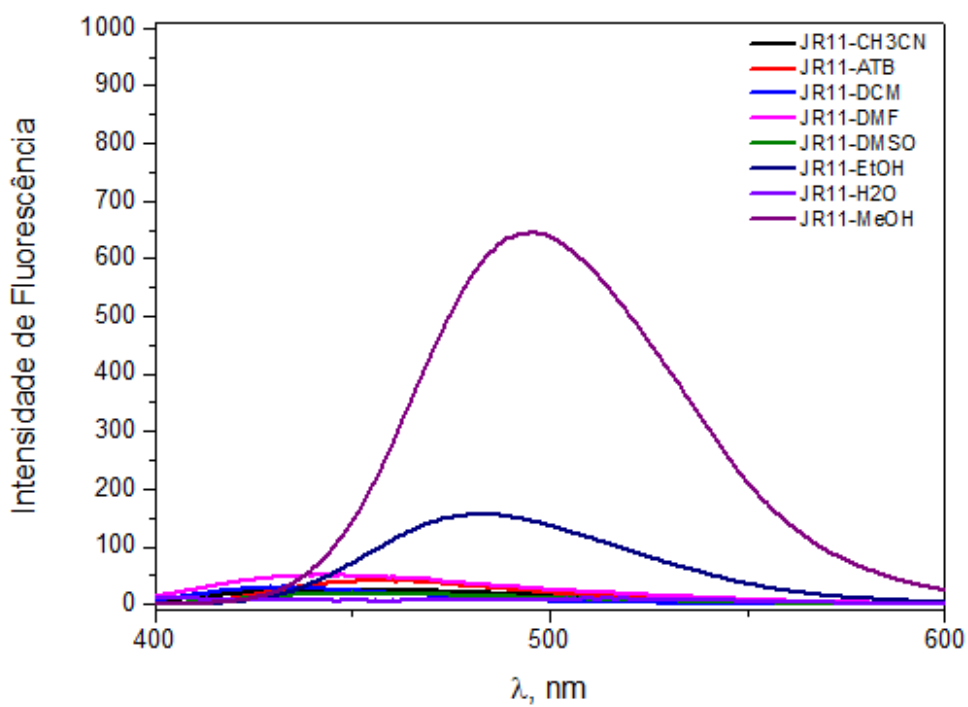
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 27 – Espectro de fluorescência do composto JR08



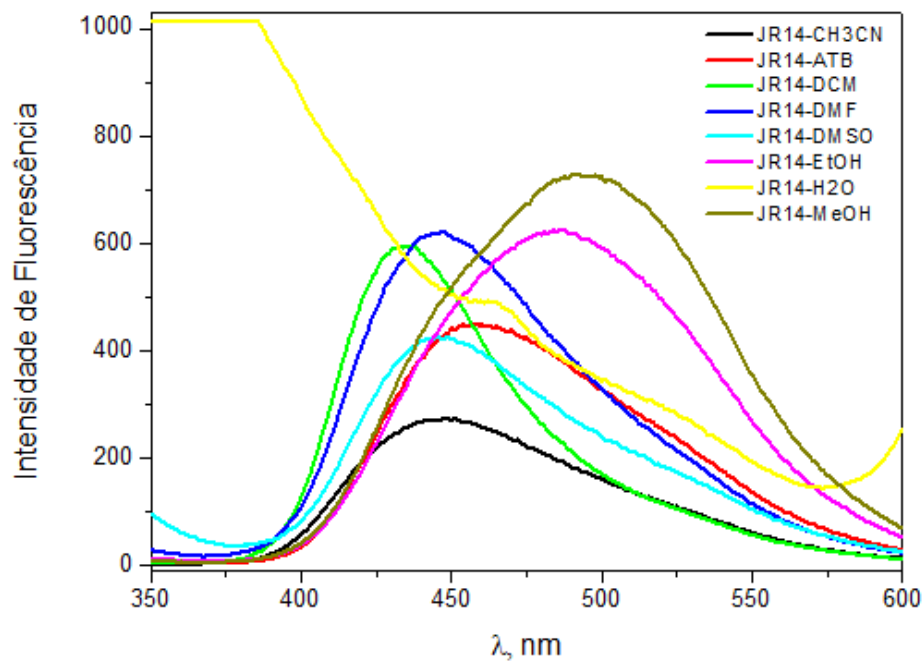
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 28 – Espectro de fluorescência do composto JR11



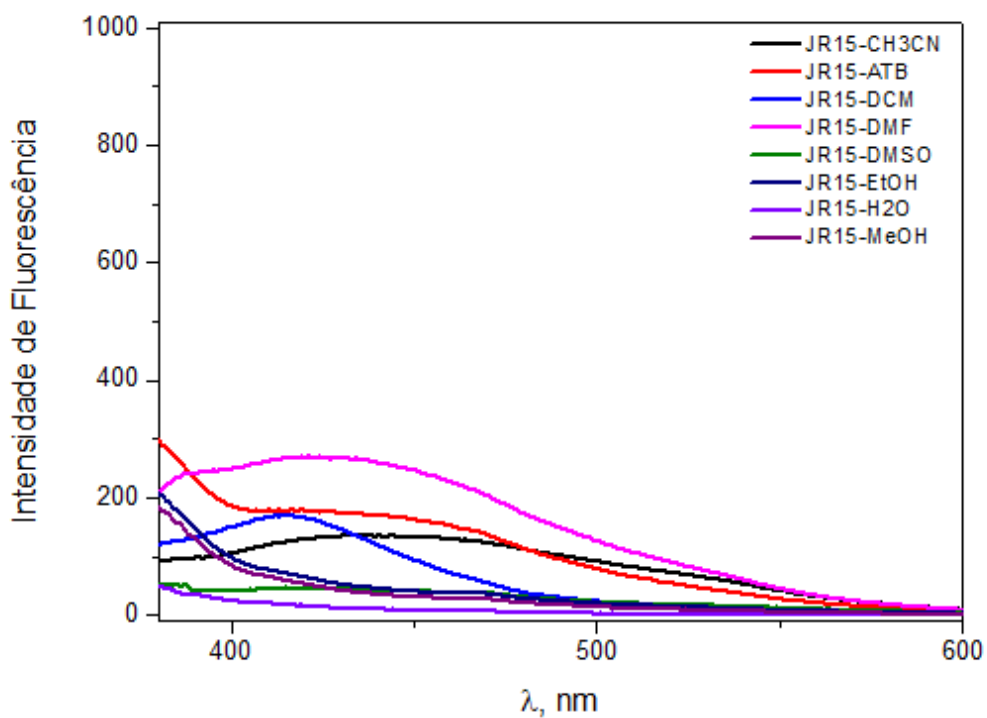
Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 29 – Espectro de fluorescência do composto JR14



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Imagem 30 – Espectro de fluorescência do composto JR15



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Alguns substituintes podem apresentar os seguintes efeitos: 1) Deslocamento batocrômico: deslocamento para energia mais baixa ou para um maior comprimento de onda. 2) Deslocamento hipsocrômico: desloca-se para uma energia mais alta ou um menor comprimento de onda. 3) Efeito hiperacrômico: aumento de intensidade. 4) Efeito hipocrômico: diminuição de intensidade.

O solvente é responsável por induzir uma relaxação ao ter suas moléculas reorganizadas, o que causa uma desestabilização do estado excitado e com isso, diminui a energia do sistema. E em solventes polares o efeito é mais pronunciado, sendo esse, o efeito do solvatocromismo (DAVI, L., 2019). Os solventes utilizados nesse trabalho são divididos em próticos, apróticos polares e apróticos dipolares, como solventes próticos: água, EtOH, MeOH, álcool *terc*-butanol; como solventes apróticos: DCM; E como solventes apróticos dipolares: CH₃CN, DMSO, DMF. (REICHARDT, C., 2013).

Com o aumento da polaridade do solvente, deve-se ocorrer um aumento na emissão de fluorescência. Observa-se que para a maioria dos compostos apresentam maior intensidade para o álcool *terc*-butílico e DCM, ambos apresentando as maiores polaridades, os solventes polares estabilizam o estado torcido, o que explica sua maior intensidade. Com exceção do composto JR01 que apresentou maior intensidade com o DMF, que se tratando de uma cetona aromática não substituída, é muito menos sensível à polaridade do solvente, explicando assim, sua maior intensidade em DMF.

Para os compostos JR11 e JR14 (Imagens 28 e 29) tendo maior intensidade com o MeOH, que se trata de deslocamento espectral devido às ligações de hidrogênio do MeOH no seu estado fundamental (LAKOWICZ, J. R., 2006). O uso do MeOH, apresentou uma baixa intensidade na maioria dos compostos, caracterizando um efeito de hipocrômico.

Ao observar os espectros compostos que possuem substituintes halogênios (JR03, JR04, JR08, JR09) eles apresentam menores comprimentos de onda, a exemplo, se observarmos os espectros dos compostos JR03 (substituinte cloro na posição *para*) e o composto JR05 (substituinte OMe nas posições 1,4) (Imagens 22 e 24, pág. 60 e 61), o JR03 apresenta menores comprimentos de onda, isso é

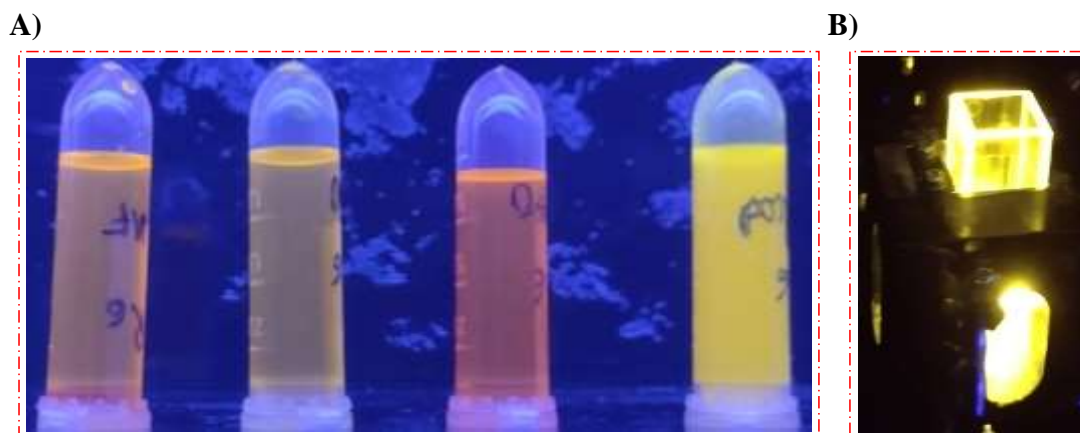
atribuído ao efeito do átomo pesado, o que faz com que haja um aumento na probabilidade de cruzamento intersistema (SKOOG, *et. al.*, 2002)

Em sistemas com um aumento na sua conjugação como o composto JR14 os níveis de energia eletrônicos ficam mais próximos, isso faz com que a energia necessária para que ocorra uma transição seja menor, em consequência, o comprimento de onda da luz absorvida é maior. Examina-se isso ao comparar os compostos JR01 e o JR14 (Imagens 20 e 29) (com a emissão de absorção sendo 300 e 320 nm, respectivamente), sendo que a diferença entre eles é o aumento de ligações duplas e com isso o aumento na conjugação.

Todos os substituintes possuem elétrons não ligantes ligados diretamente ao anel, se esse elétron for excitado para dentro do cromóforo estendido π^* , o seu átomo torna-se deficiente em elétrons e o anel aromático adquire um elétron, isso ocorre por ressonância. Sendo esse elétron extra do anel um orbital π^* . Devido à relaxação em direção a um estado ICT que acompanha a rotação interna do fluoróforo, algumas moléculas exibem duas bandas fluorescentes em solventes polares (LAKOWICZ, J. R., 2006).

Abaixo se visualiza o composto JR06 na luz UV e na luz do espectrofluorímetro, que apresentou uma maior intensidade de emissão com o solvente álcool *terc*-butanol, pois com o aumento na polaridade, há uma estabilização do estado excitado. Sua polaridade tendo ordem crescente com álcool *terc*-butanol, DMSO, DMF e CH_3CN .

Imagem 31 – A) Composto JR06 exposto à luz UV nos solventes DMF, DMSO, CH₃CN e Álcool *terc*-butanol, respectivamente. **B)** Composto JR06 em álcool *terc*-butanol, exposto a luz do espectrofluorímetro.



Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

No presente trabalho foram sintetizados treze novos derivados da dibenzalacetona, sendo necessárias adaptações nas rotas sintéticas de sínteses já realizadas na literatura. Os compostos sintetizados foram analisados a partir de técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono 13 (RMN ^1H e ^{13}C – DEPTQ) e Infravermelho com transformada de Fourier, em que foi possível obter a confirmação da formação dos produtos desejados.

Os compostos sintetizados apresentaram coloração que variaram entre amarelo e marrom com rendimentos entre 43 – 96%, com exceção dos compostos JR09, JR10 e JR11.

A partir das análises no estudo do efeito solvatocrômico, as dibenzalacetonas substituídas apresentaram bons resultados para possíveis aplicações, sendo bons candidatos para aplicações em fotoprotetores, atividades citotóxicas e anti-inflamatórias.

Temos como perspectivas a otimização e aperfeiçoamento das análises de solvatocromismo obtidas nesse trabalho, assim como uma análise utilizando a água como solvente em pH variados. Sintetizar um novo grupo de derivados de chalconas e dar continuidade aos estudos do efeito solvatocrômico e análises em atividades biológicas.

7. REFERÊNCIAS

Bharti, A.C., Donato, N., Singh, S. e Aggarwal, B.B., (2003). **A curcumina (diferuloilmetano) regula negativamente a ativação constitutiva do fator nuclear kappa B e da quinase IkappaBalpha em células de mieloma múltiplo humano, levando à supressão da proliferação e indução de apoptose.** *Sangue*, 101, 1053-1062. doi:10.1182/sangue-2002-05-1320.

Corey, E. J.; Cheng, X.-M., **The Logic of Chemical Synthesis**; John Wiley & Sons: New York. QD262.C577 1989 547'.2 89-5335 ISBN 0-471-50979-5.

DAVI, L. B. O. **SÍNTESE DOS DERIVADOS DE FENILDIAMINA CONTENDO O MARCADOR FLUORESCENTE DANSILA VISANDO APLICAÇÃO COMO SONDA FLUORESCENTE E NA SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS E C-DOTS**, 2019. Tese (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

DECK, L. M., *et. al.* – **Anti-oxidant activities of curcumin and related enomes.** *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 13 (2005), 3811-3820. doi:10.1016/j.bmc.2005.03.035.

FERREIRA, V. F., *et. al.* – **Vinte e cinco anos de reações, estratégias e metodologias em Química Orgânica.** *Quim. Nova*, Vol. 25, Supl. 1, 74-81, 2002.

FILHO, H. B., KRUG, F. J., ZAGATTO, E. A. G., ROCHA, F. R. P. – **Espectrofotometria no ultravioleta e visível** – Universidade de São Paulo, 2010.

FRANÇA, S. B, *et al* – **Larvicidal activity and in silico studies of cinnamic acid derivatives against Aedes aegypti (Diptera: Culicidae).** *Bioor. Med. Chem*, v. 44, p. 116299, 2021.

FRANÇA, S. B. **PLANEJAMENTO, SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE LARVICIDA DE DERIVADOS DO ÁCIDO CINÂMICO E α -ACILOXICARBOXIAMIDAS FRENTE À MOSQUITOS DA ESPÉCIE *Aedes aegypti***, 2021. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, 2021.

Giacoletto, N.; Dumur, F. – Recent Advances in bis-Chalcone-Based Photoinitiators of Polymerization: From Mechanistic Investigations to Applications. *Molecules* 2021, 26, 3192. <https://doi.org/10.3390/molecules26113192>.

INSUASTY, D., *et. al.* – **Design, synthesis, and molecular docking study of novel quoline-based bis-chalcones as potential antitumor agents.** *Arch Pharm.* 2021. <https://doi.org/10.1002/ardp.202100094>.

ISRAELACCHVILI, J. N. – **Intermolecular and surfaces forces**, 1998. PUC-Rio – Certificação Digital nº 0521275/CA.

KARALAK. G. – **Infographic da cor do espectro visível cor da luz solar no fundo branco.** ID 123033953. Link: < <https://pt.dreamstime.com/infographic-da-cor-do-espectro-vis%C3%ADvel-luz-solar-image123033953>>. Acesso: Janeiro de 2023.

KLYMCHENKO, A. S. **Solvatochromic fluorescent dyes as universal tools for biological research.** *L'actualité chimique.* Janvier 2012, nº 359.

LAKOWICZ, J. R. – **Principles of fluorescence spectroscopy**, 2006. PUC-Rio – Certificação Digital nº 0521275/CA.

Leigh, W.; Huck, L. A. - **A Better Sunscreen: Structural Effects on Spectral Properties.** *Journal of Chemical Education.* Vol. 87 No. 12 December 2010. DOI: 10.1021/ed1004867.

LYNCH, Hailey N., *et al* – **Gas Chromatography–Mass Spectrometric Analysis of Derivatives of Dibenzalacetone Aldol Products.** J. Chem. Educ. 2021, 98, 3572–3579. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00595>.

MACHADO, C. – **Estudos físico-químicos do solvatocromismo e halocromismo**, 1997. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1997.

Oliveira, Mauro M. de, *et al* – (2020). **Full Spectroscopic Characterization and Cytotoxicity Activity of Synthetic Dibenzalacetone Derivatives..** *Journal of Molecular Structure*, (), 129670–. doi:10.1016/j.molstruc.2020.129670.

PATTABITAMAN, M., *et. al.* – **Stereo – and regioselective photovvloaddition of extended alkenes using γ -cyclodextrin.** *Org. Biomol. Chem.*, 2018, 16, 6870. DOI: 10.1039/c8ob01966e.

PAVIA, D. L., *et al.* – **Introdução à Espectroscopia. 4ª edição**, CENGAGE Learning, 2010. ISBN 13 978-85-221-0708-7 ISBN 10 85-221-0708-4. Pág. 365 – 395.

Rani, A.; Anand, A.; Kumar, K.; Kumar, V. (2019). **Recent developments in biological aspects of chalcones: the odyssey continues.** *Expert Opinion on Drug Discovery*, 14(3), 249–288. doi:10.1080/17460441.2019.1573812.

REICHARDT, C. – **Solvents and solvent effects in organic chemistry**, 2003. PUC-Rio – Certificação Digital nº 0521275/CA.

SKOOG, D., HOLLER, F. e NIEMAN, T. **Princípios de análise instrumental** – trad. Ignez Caracelli... (*et. al.*). – 5ª ed. – Porto Alegre; Bookman, 2002. Pág. 322 – 329. ISBN 85-7307-976-2.

S. Selvi, R. Nanthini, and G. Sukanyaa, **“Synthesis, characterization and antimicrobial activity of certain chalcone based random copolyesters,”**

Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, vol. 4, no. 1, pp. 393–397, 2012.

Tajudeen Bale, Adebayo; Mohammed Khan, Khalid; Salar, Uzma; Chigurupati, Sridevi; Fasina, Tolulope; Ali, Farman; Kanwal, ; Wadood, Abdul; Taha, Muhammad; Sekhar Nanda, Sitanshu; Ghufuran, Mehreen; Perveen, Shahnaz (2018). **Chalcones and Bis -Chalcones: As Potential α -Amylase Inhibitors; Synthesis, In Vitro Screening, and Molecular Modelling Studies.** Bioorganic Chemistry, (), S0045206818302670–. doi:10.1016/j.bioorg.2018.05.003

TAY, M. G., *et al.* – **A Way to Improve Luminescent efficiency of Bis-Chalcone derivatives.** Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry, Vol. 2016, Article ID 3608137, 8 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/3608137>.

VALEUR, B. – **Molecular Fluorescence**, 2005. PUC-Rio – Certificação Digital nº 0521275/CA.

VARGHESE, A., *et al.* – **Effect of solvent polarity on the photophysical properties of chalcone derivatives.** RSC Adv. 2017, 7, 24204. DOI: 10.1039/c7ra01705g.

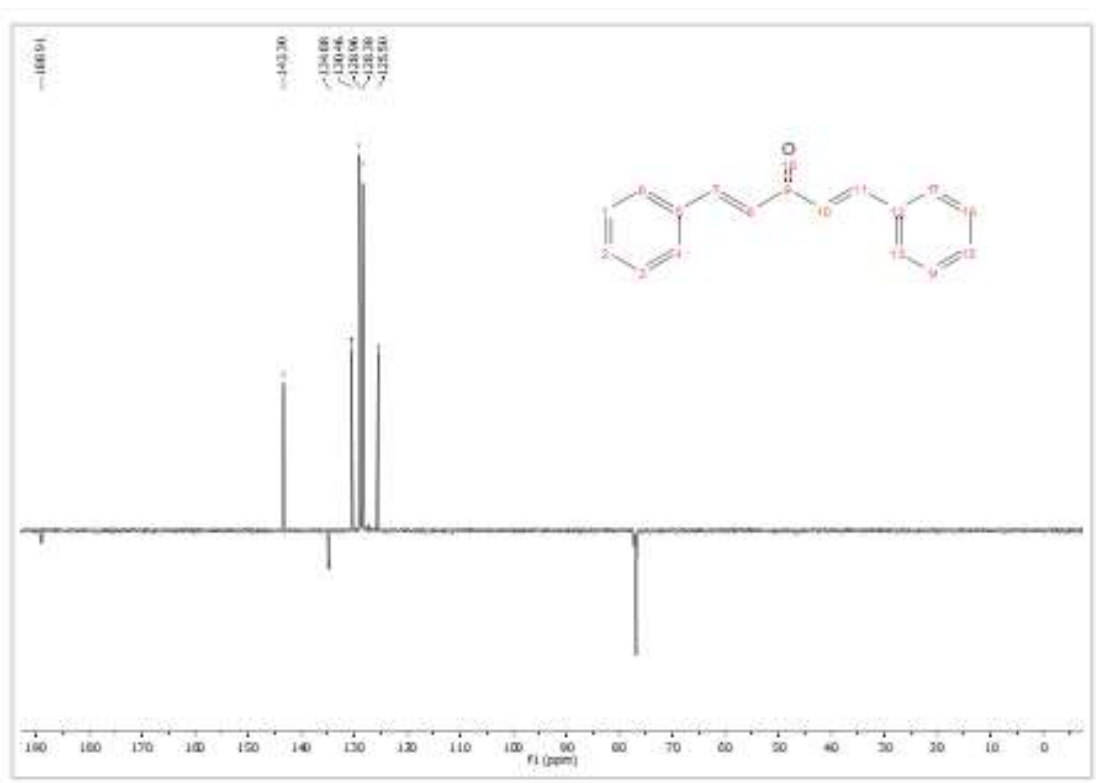
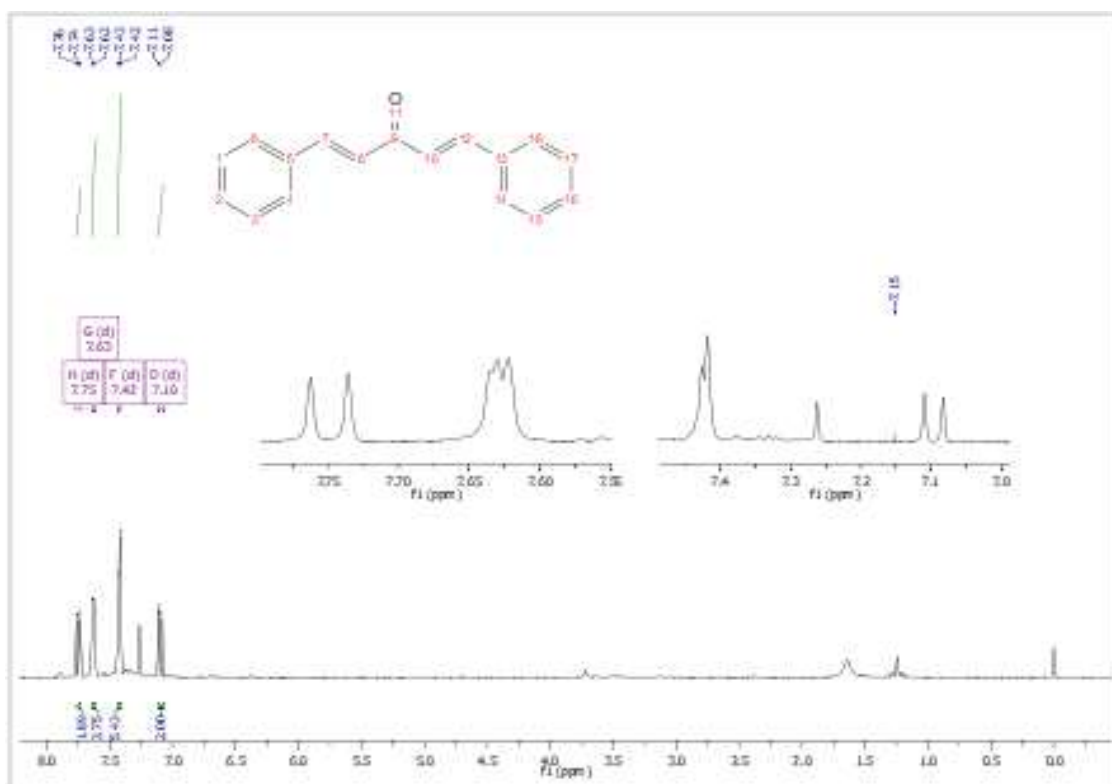
XIANG, H., *et al.* – **Ratiometric fluorescent pH probes based on aggregation-induced emission-ative salicylaldehyde azines.** *New J. Chem.* 2015, 39, 492. DOI: 10.1039/c4nj01908c.

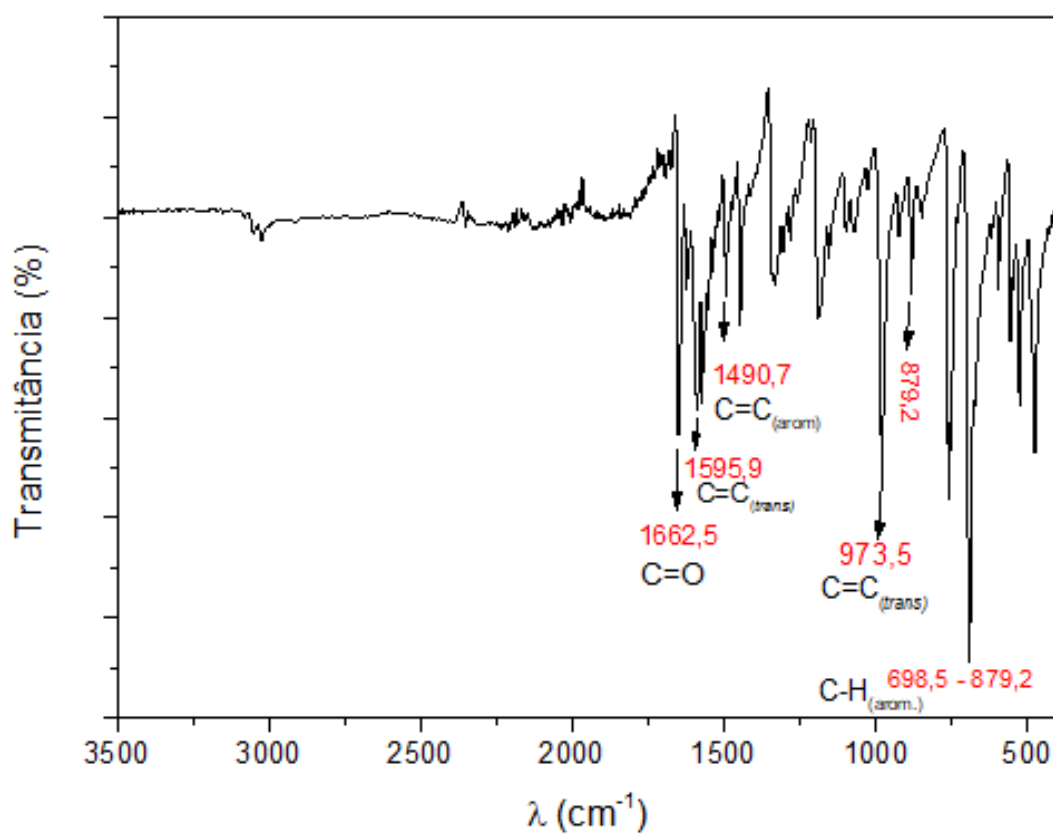
WANG, B., *et al.* – **Analogues of xanthenes – Chalcones and bis-chalcones as α -glucosidase inhibitors and anti-diabetes candidates.** <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.02.007> 0223-5234/© 2017 Elsevier Masson SAS.

Zhang, F.; Altorki, N. K.; Mestre, J. R.; Maiah, K.; Dannenberg, A. J., *Carcinogenesis* 1999, 20, 44.

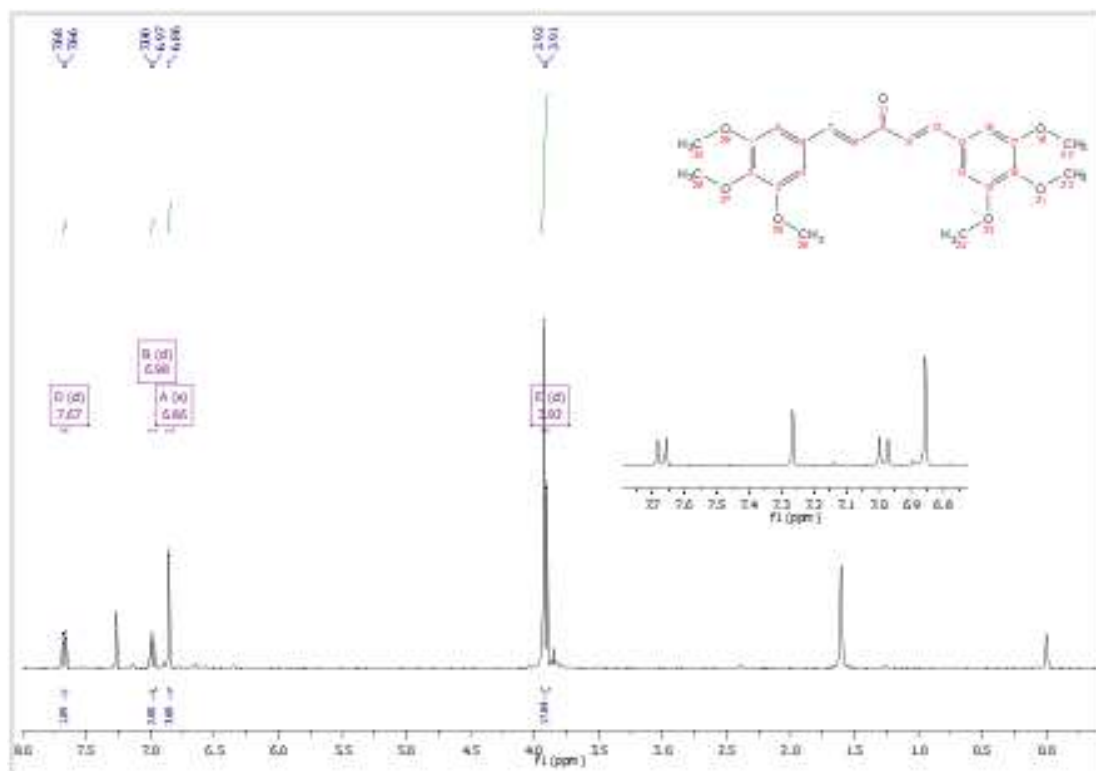
ANEXOS

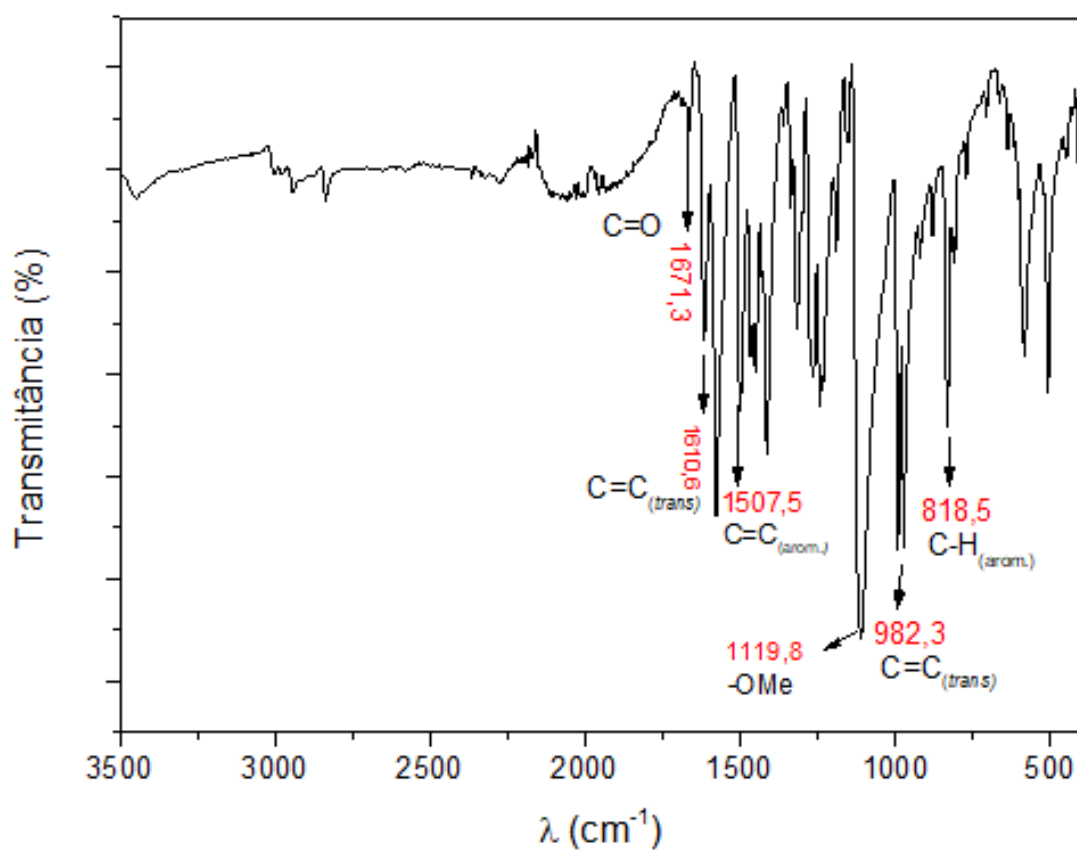
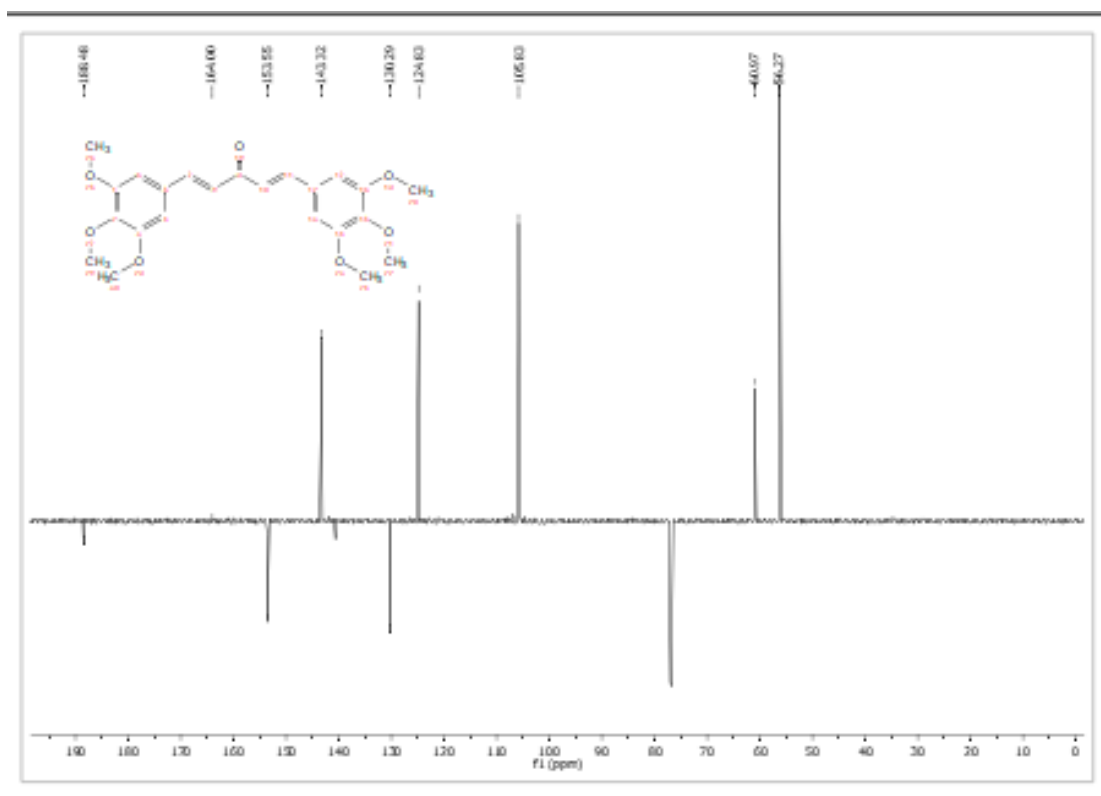
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR01



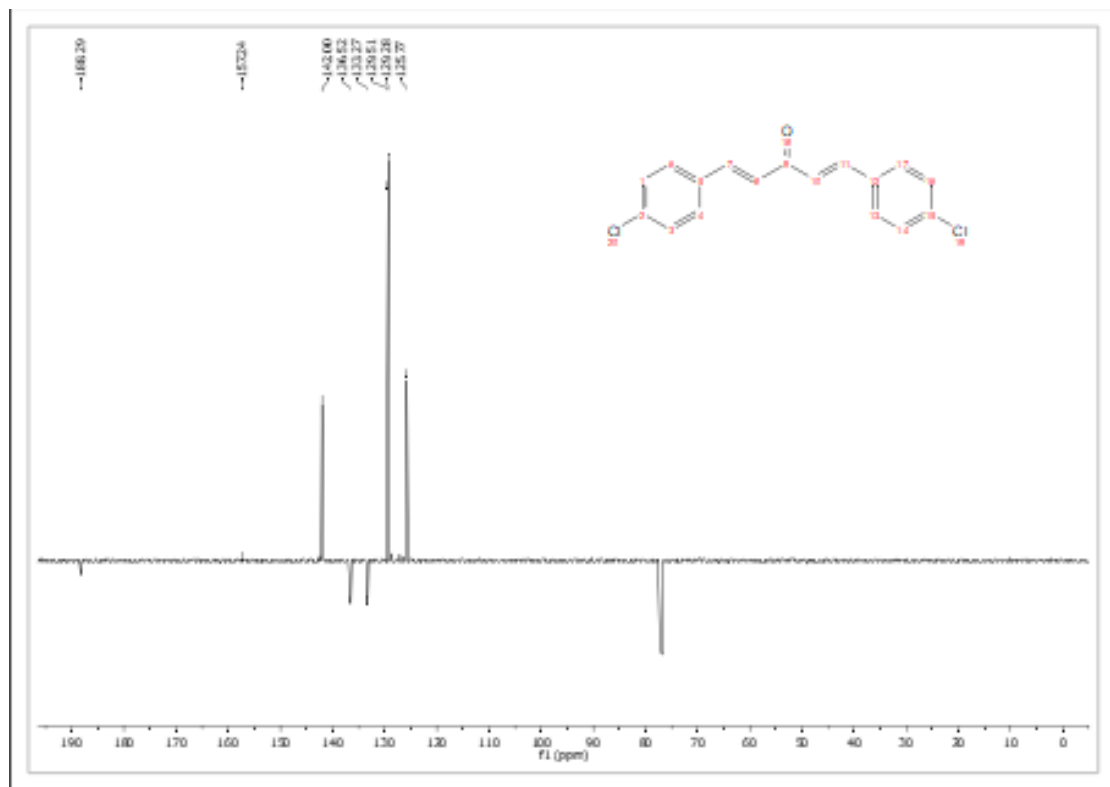
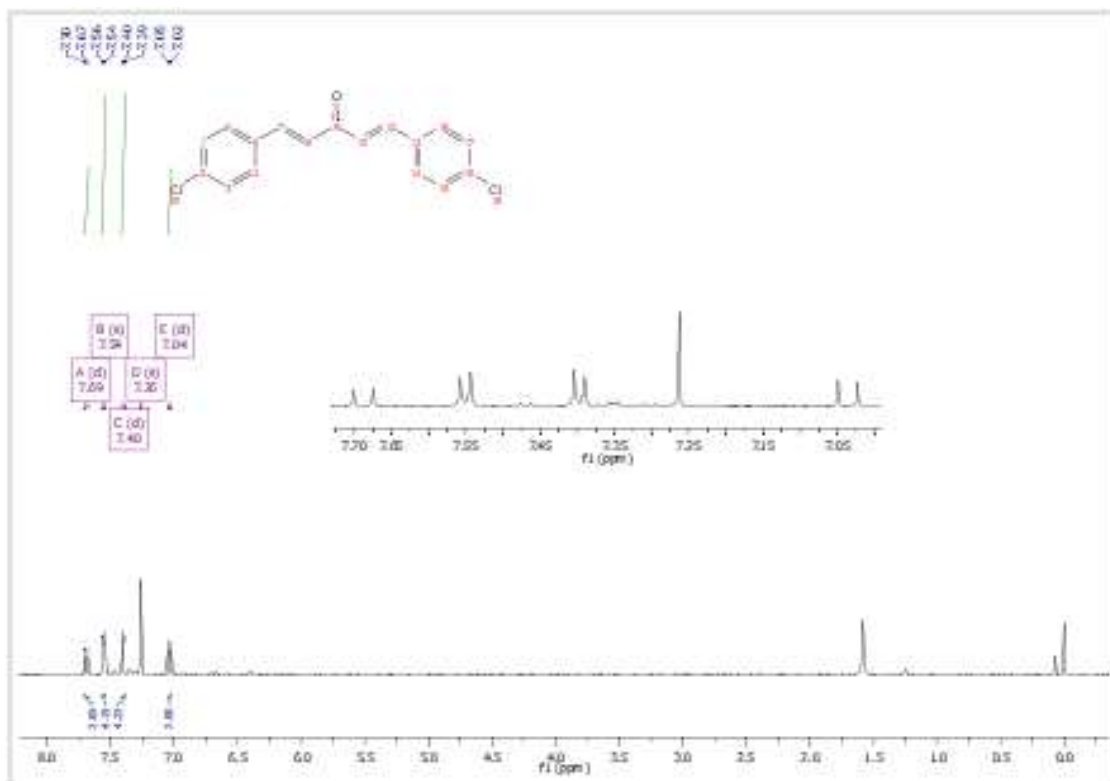


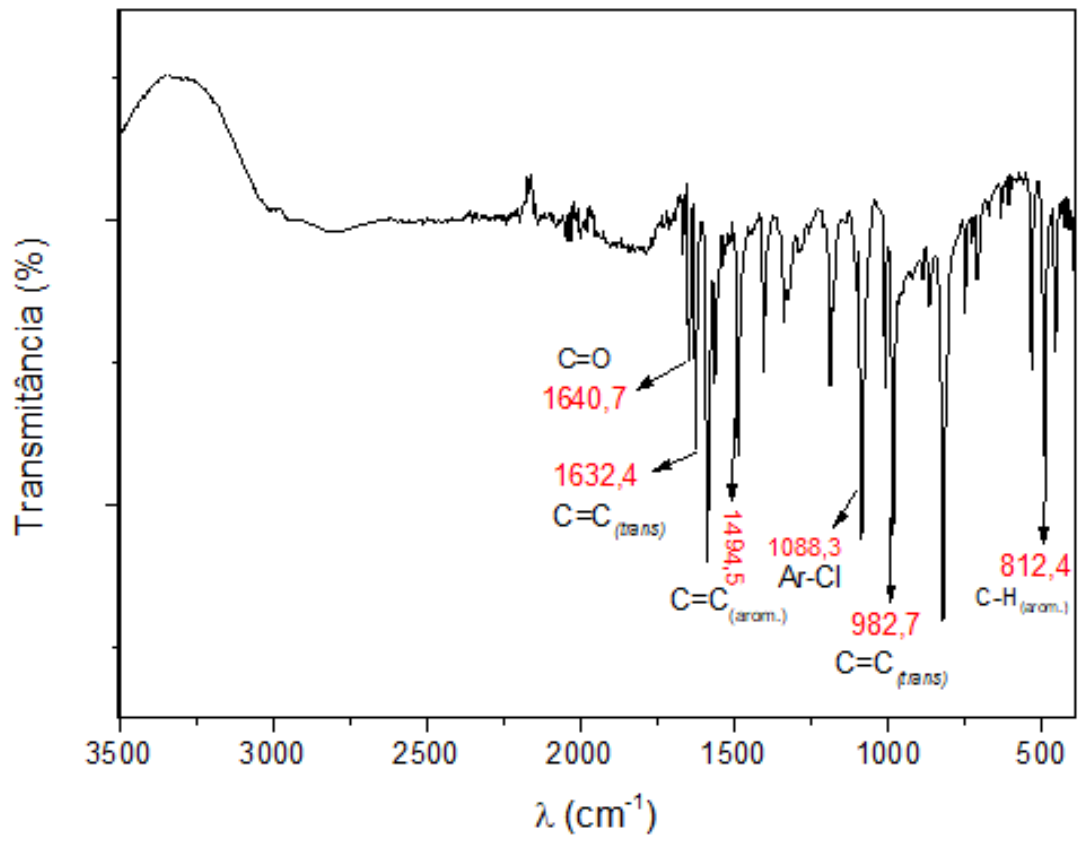
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR02.



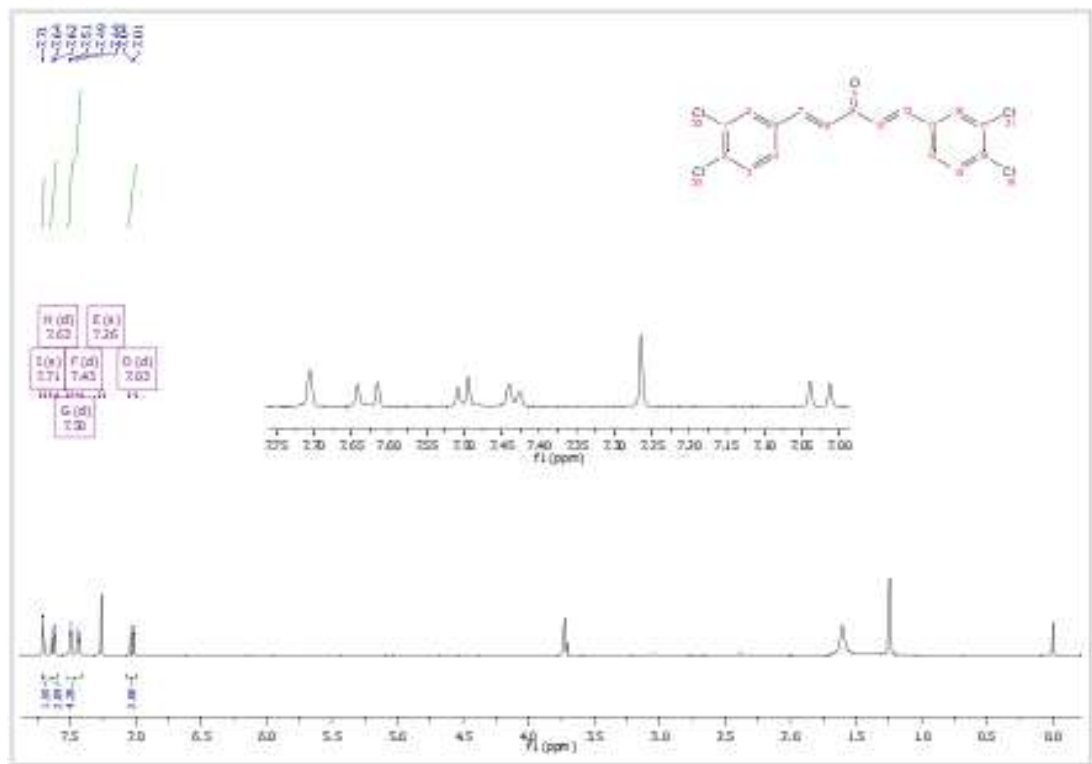


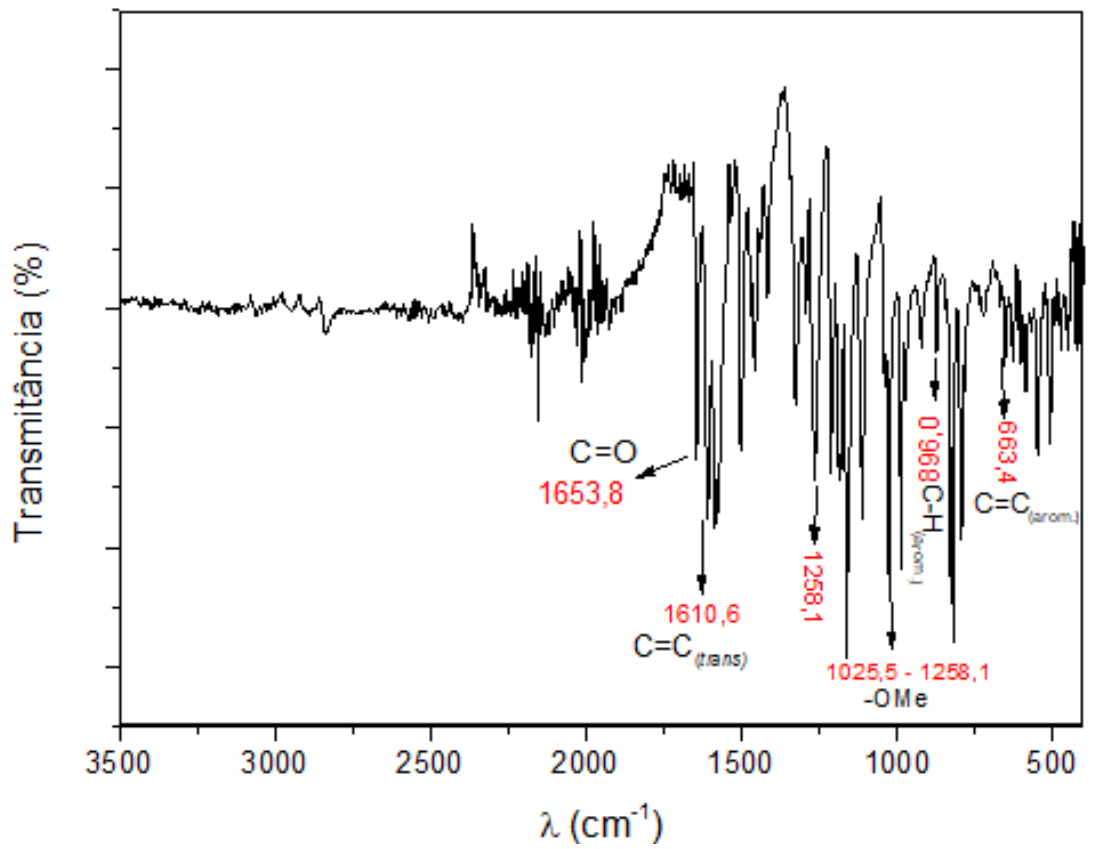
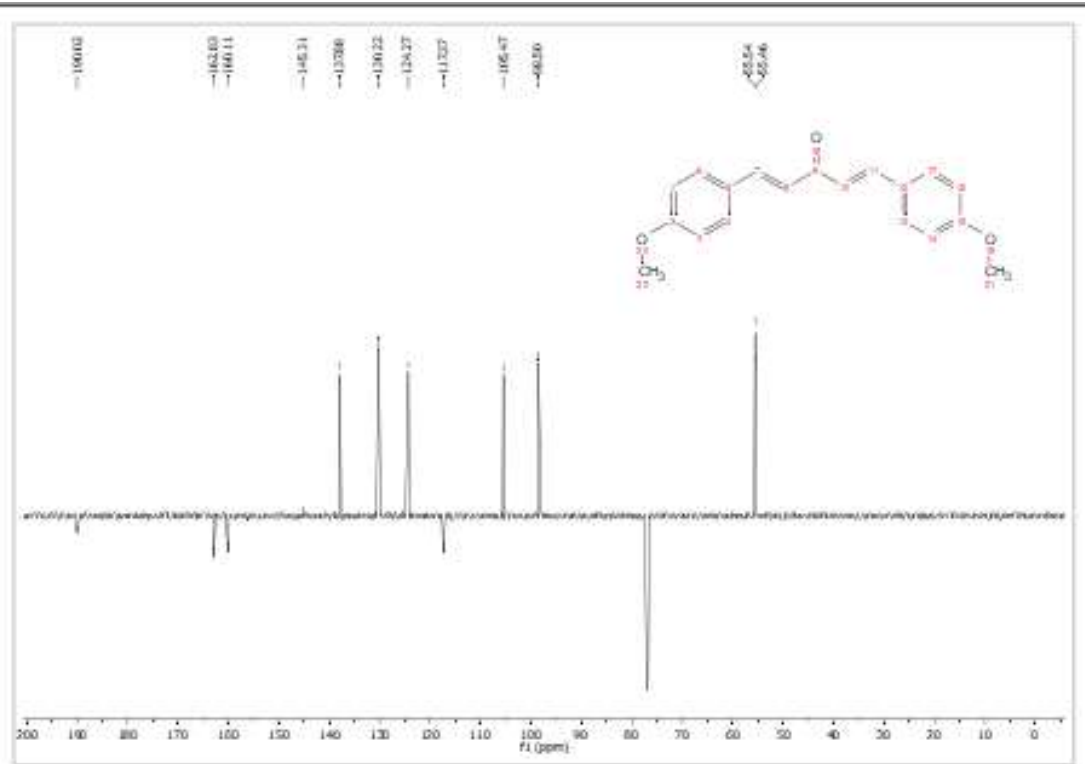
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR03.



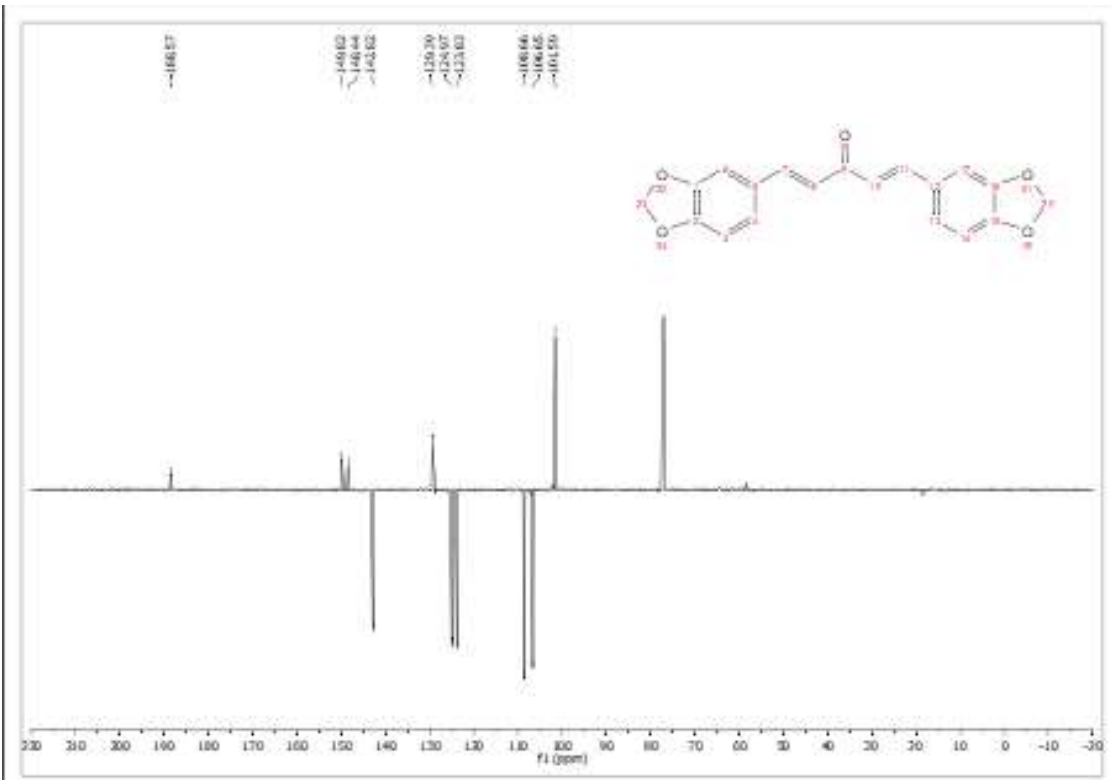
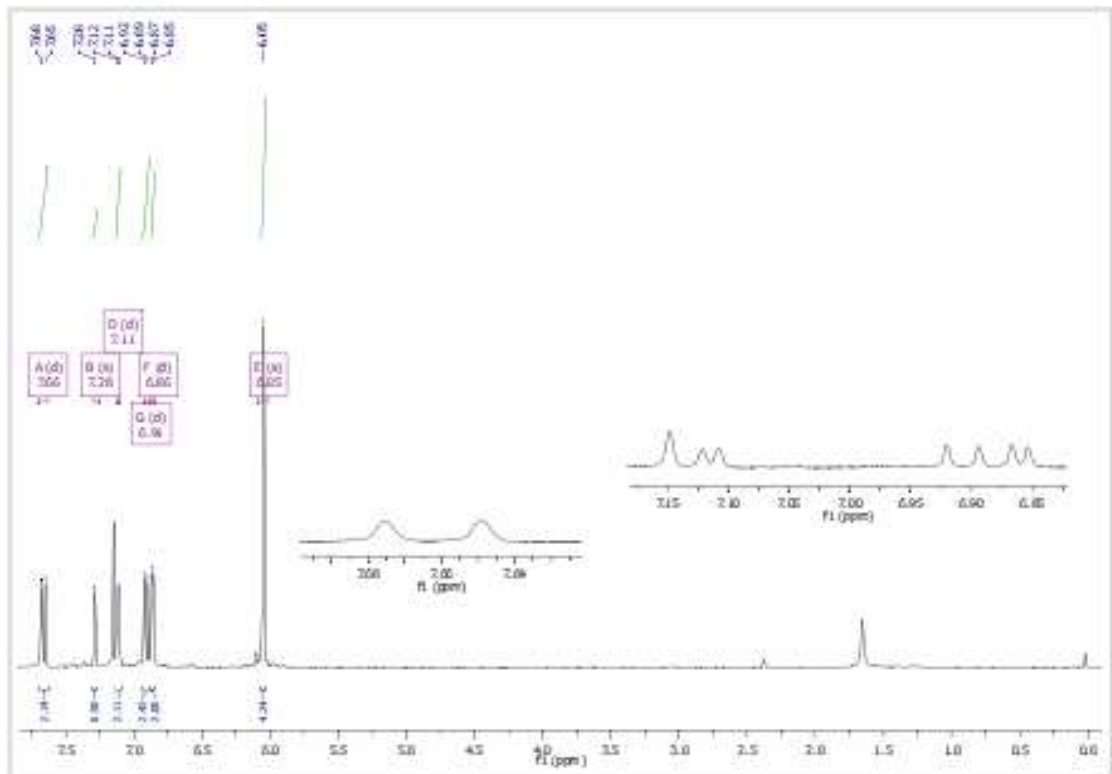


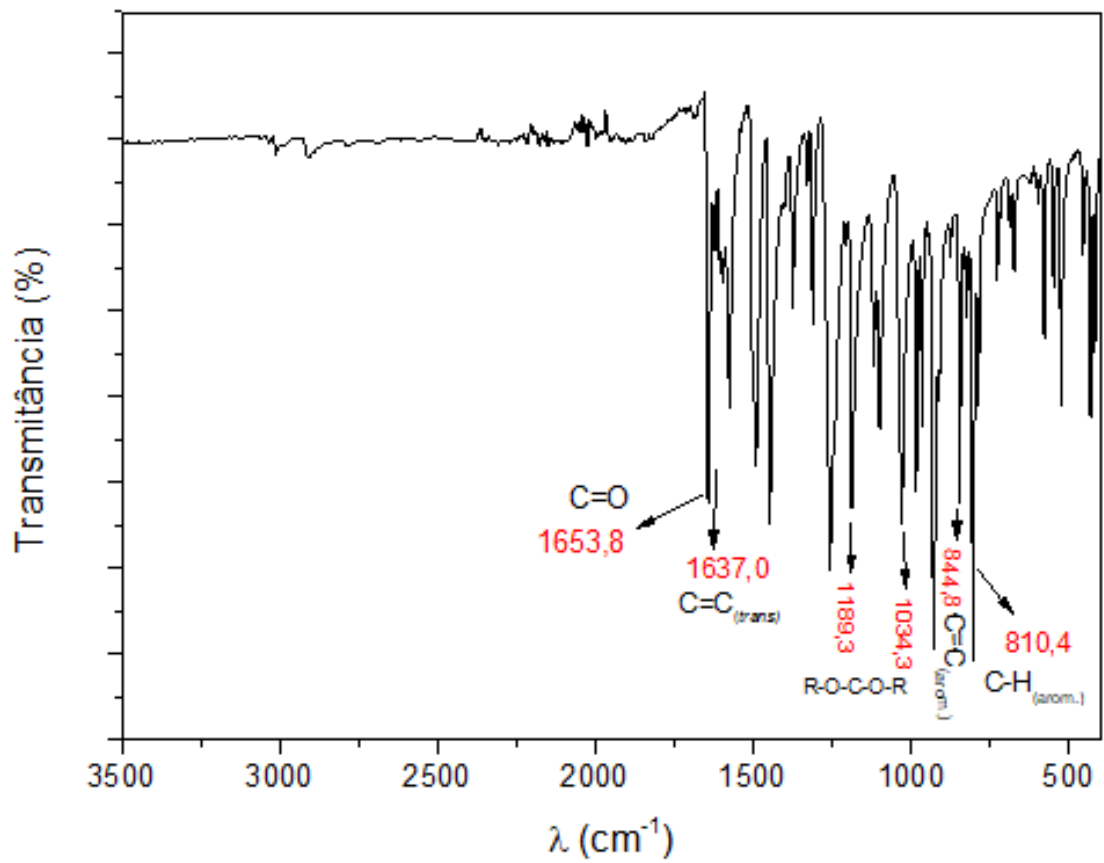
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR04.



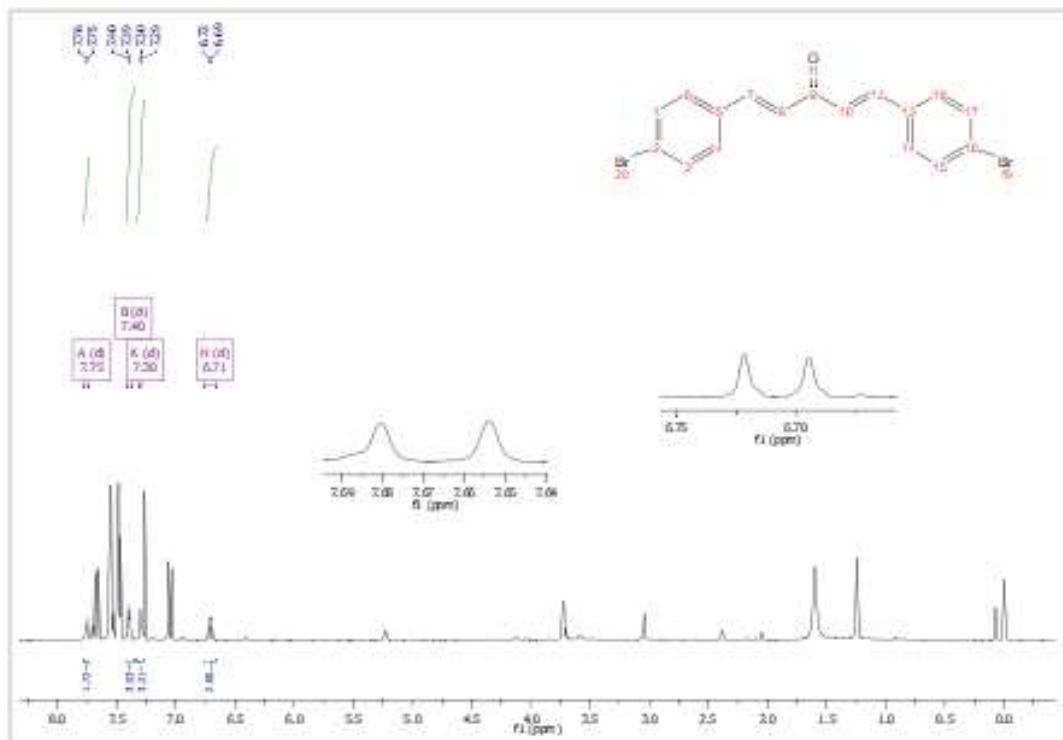


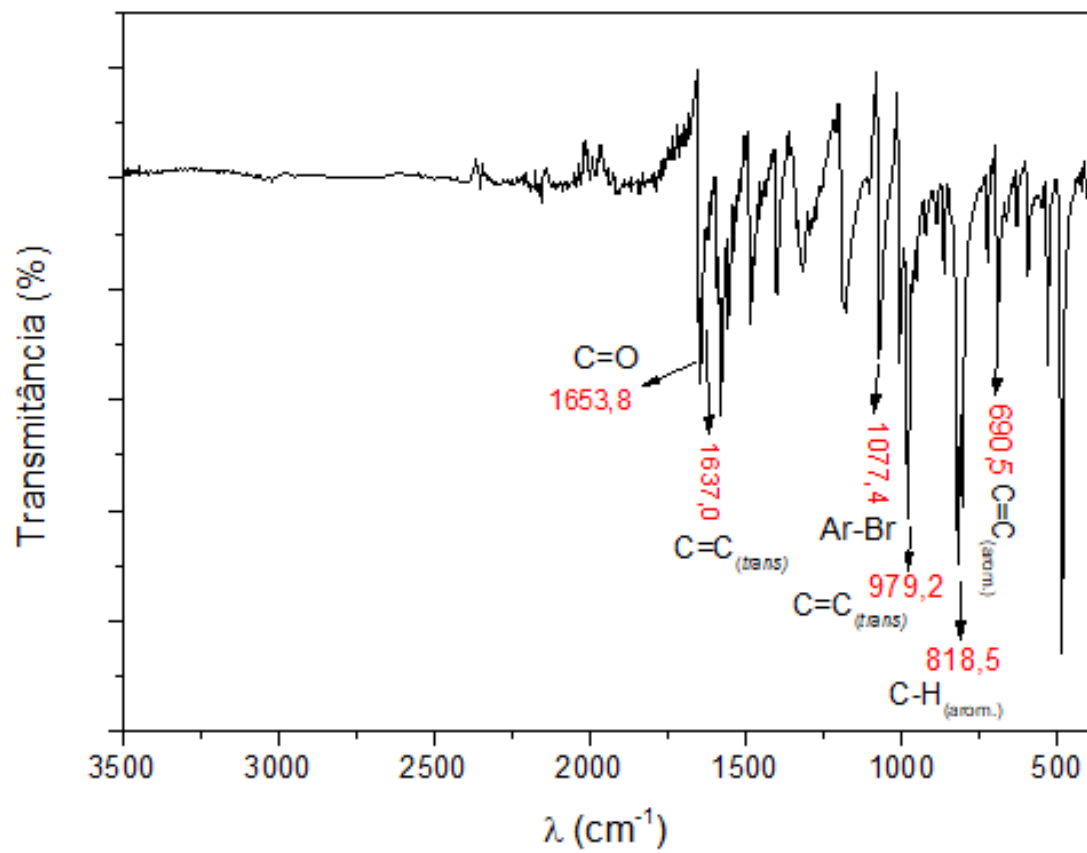
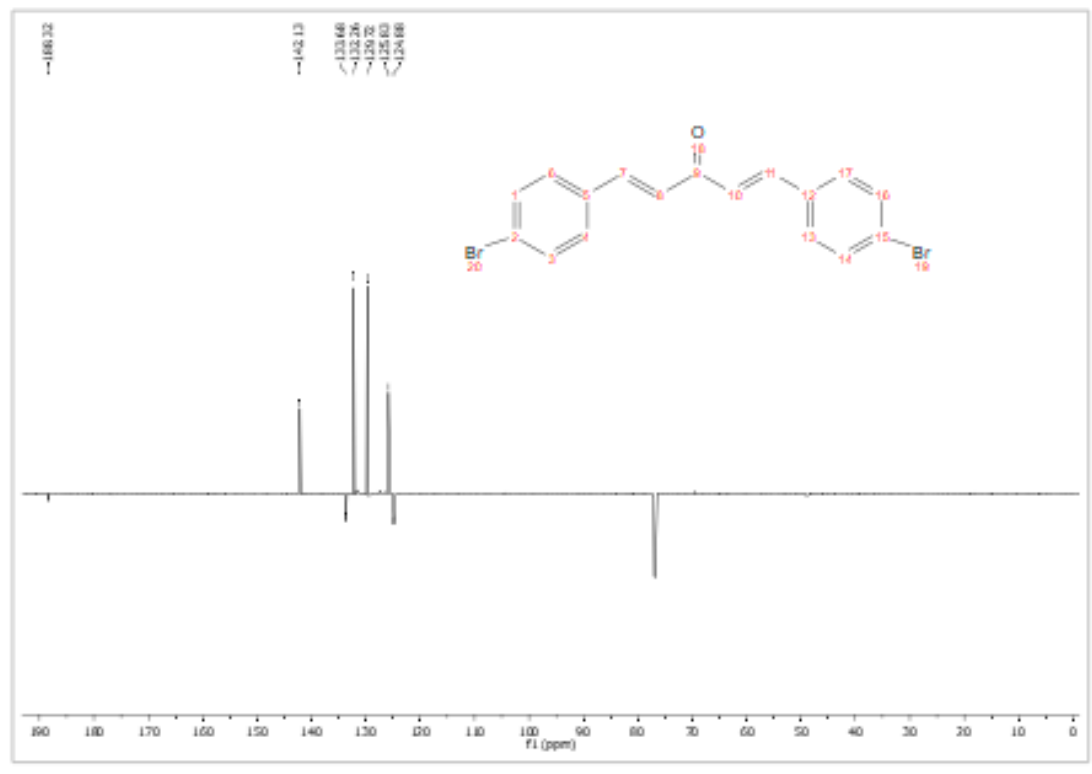
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR07.



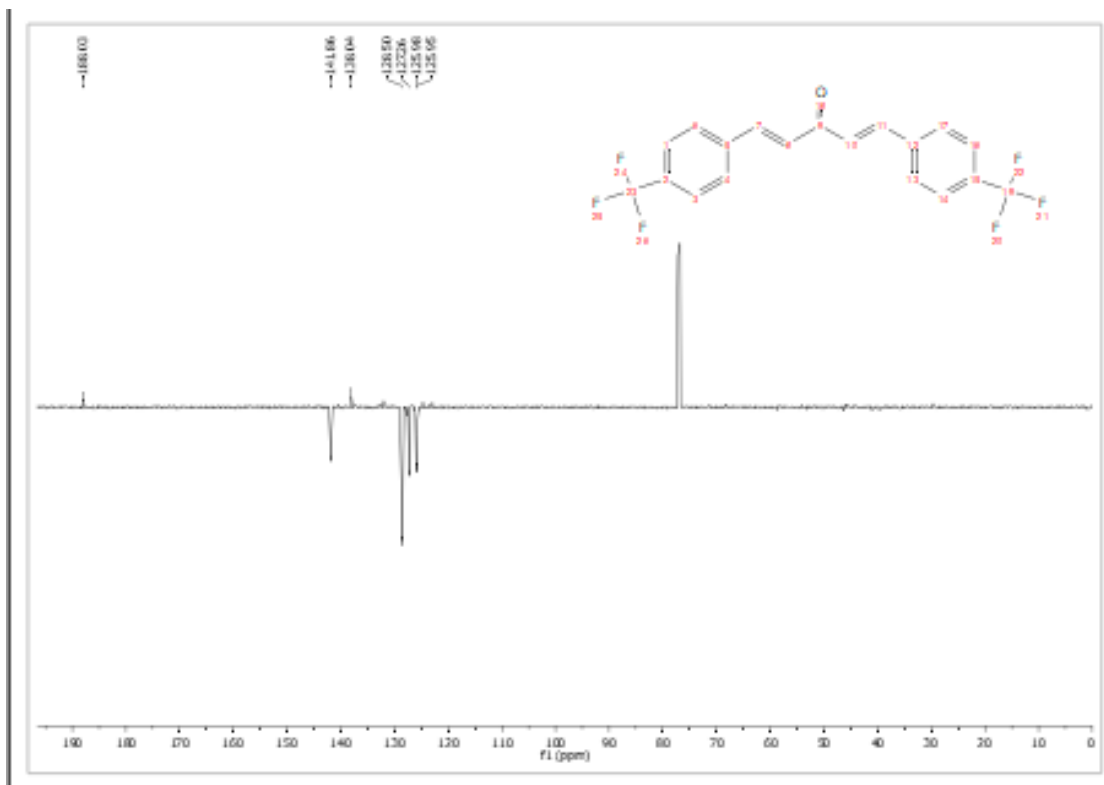
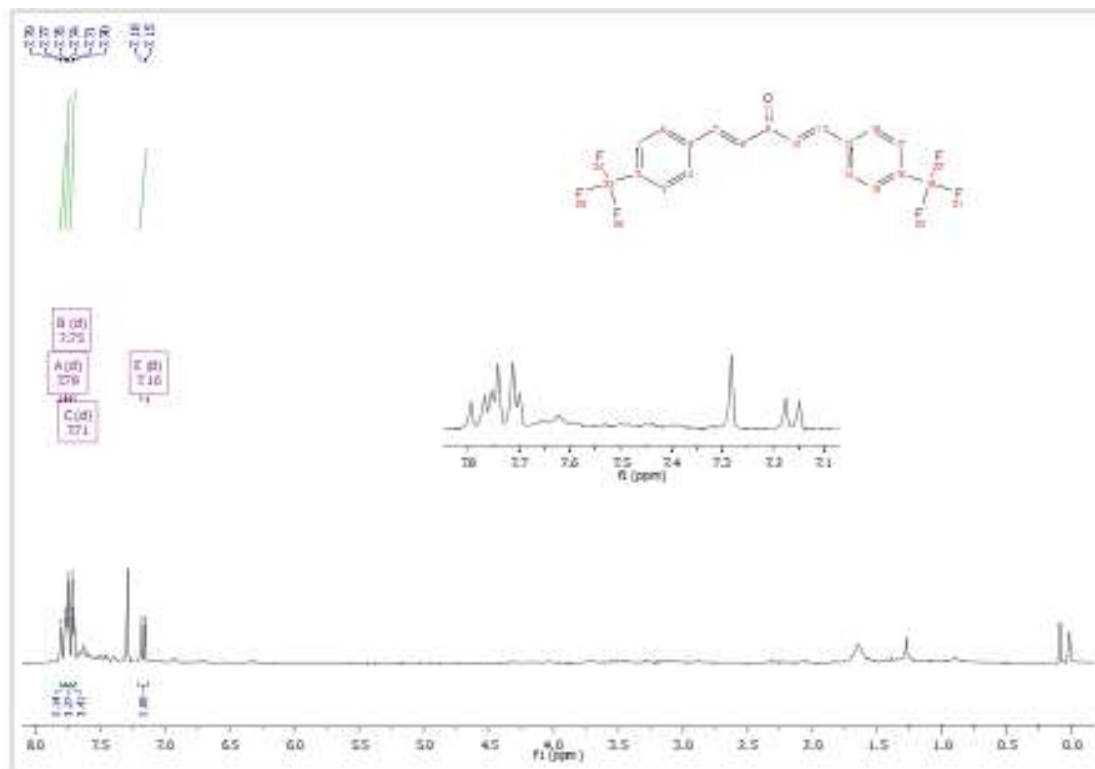


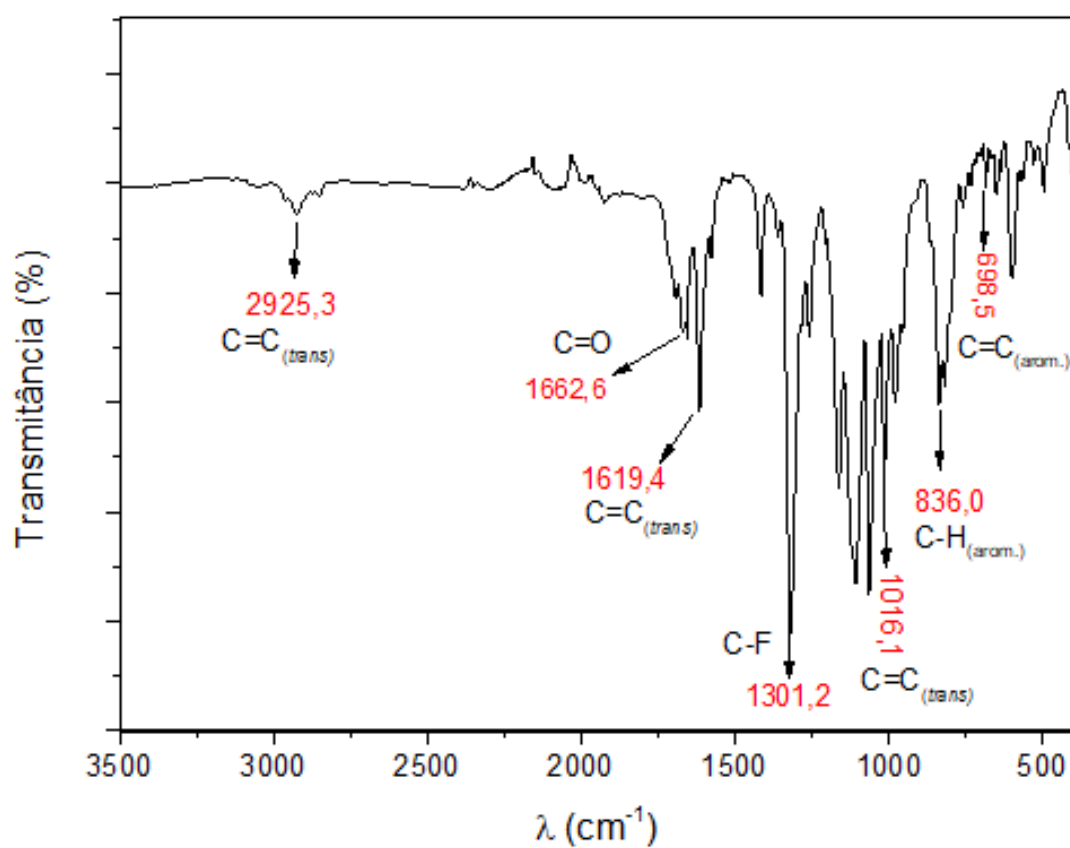
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR08.



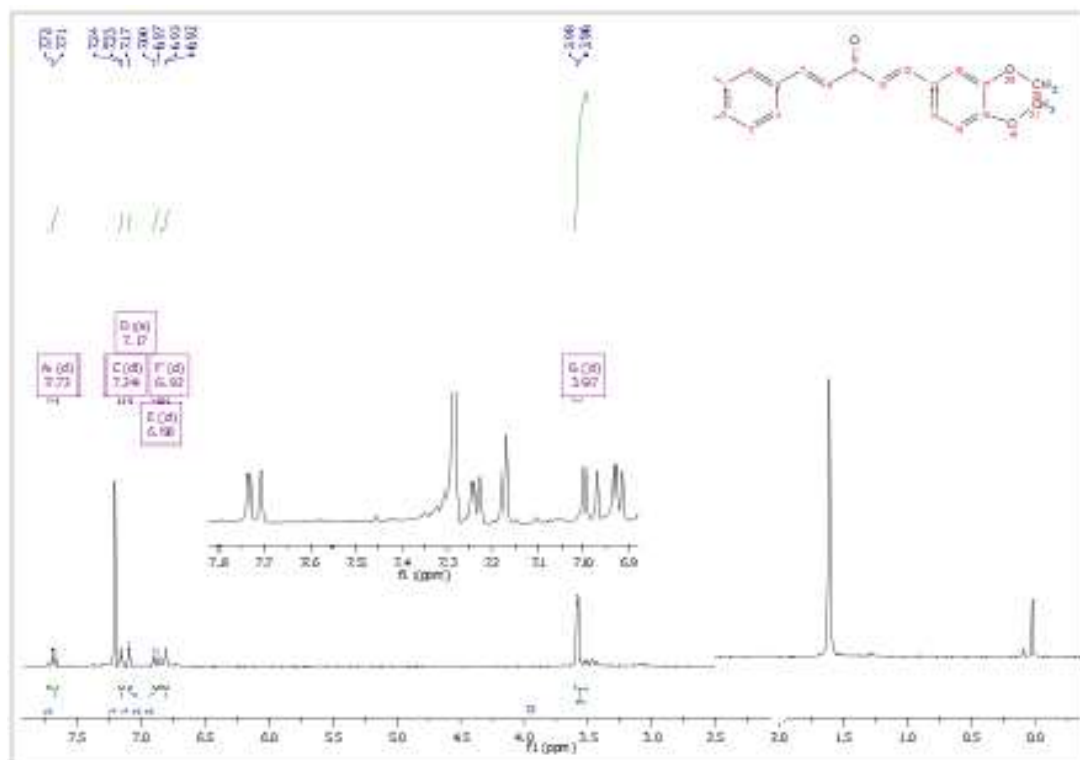


- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR09.

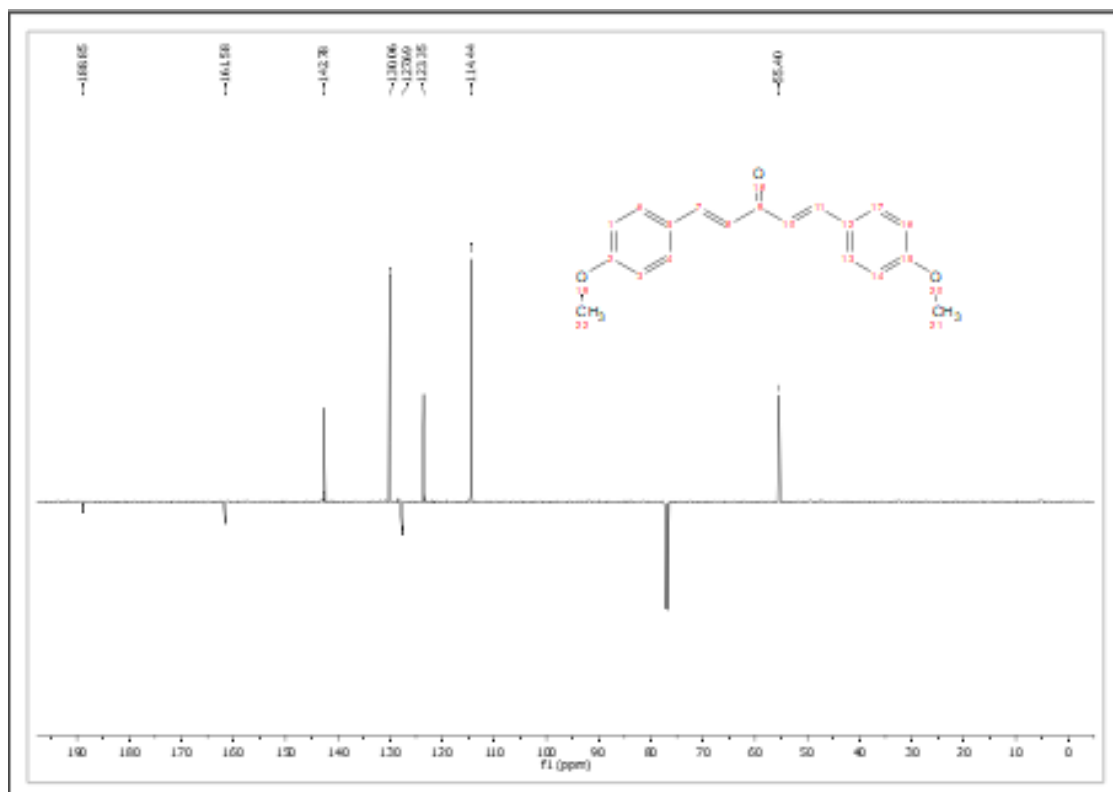
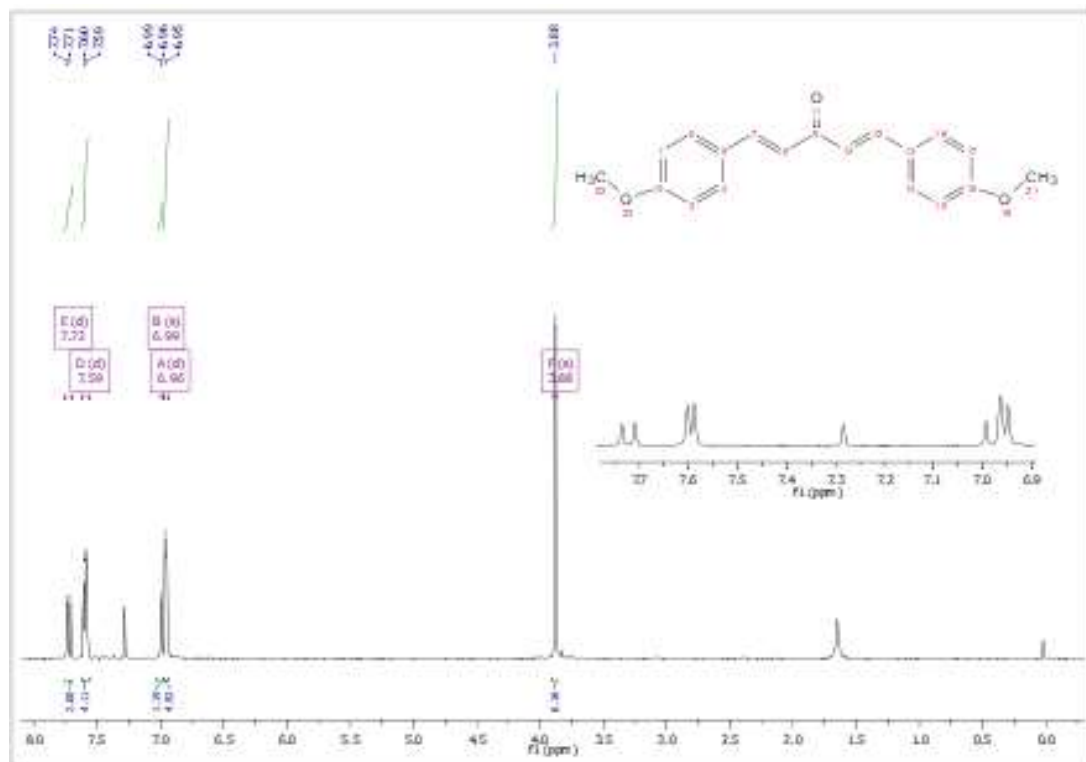


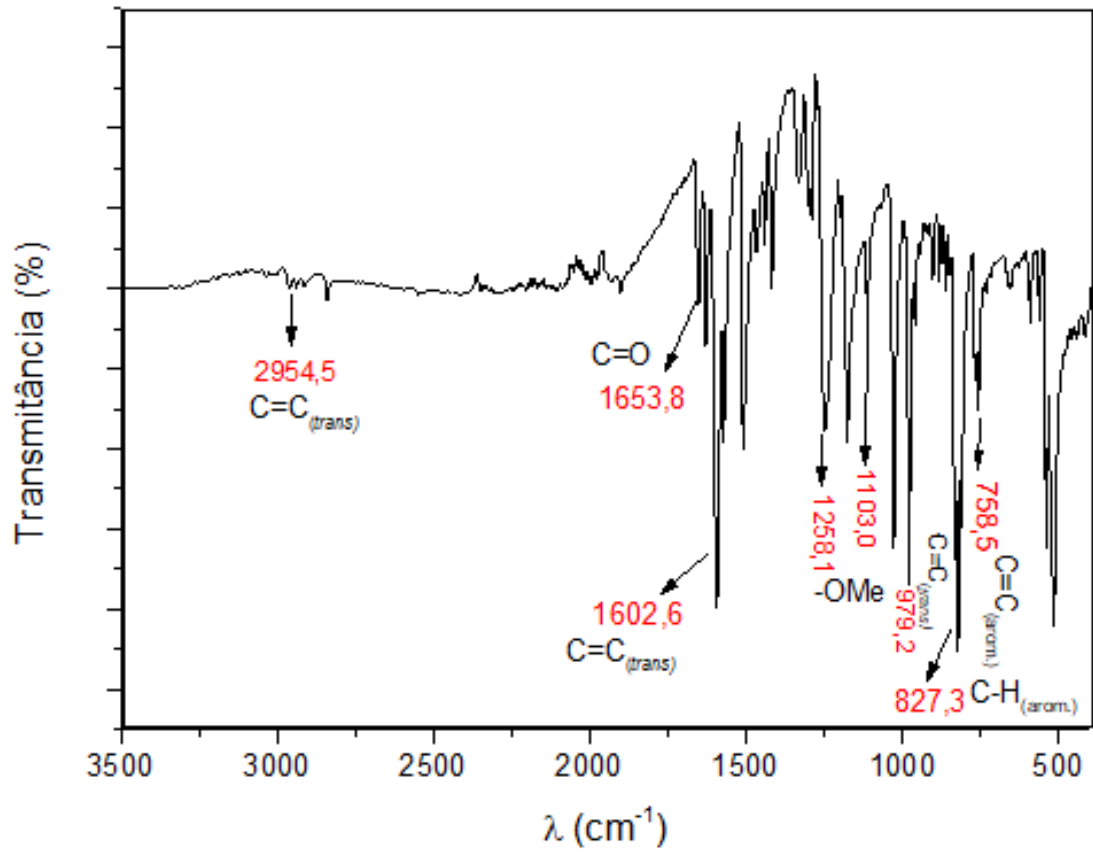


- Espectros de RMN de ^1H do composto JR10.

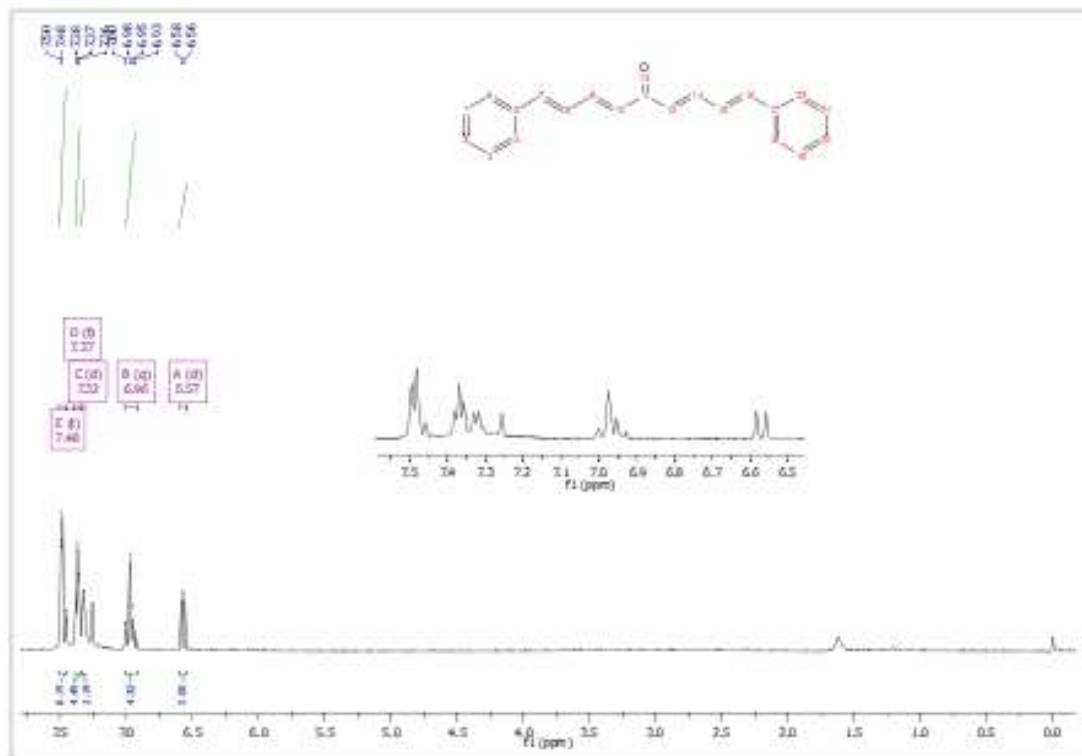


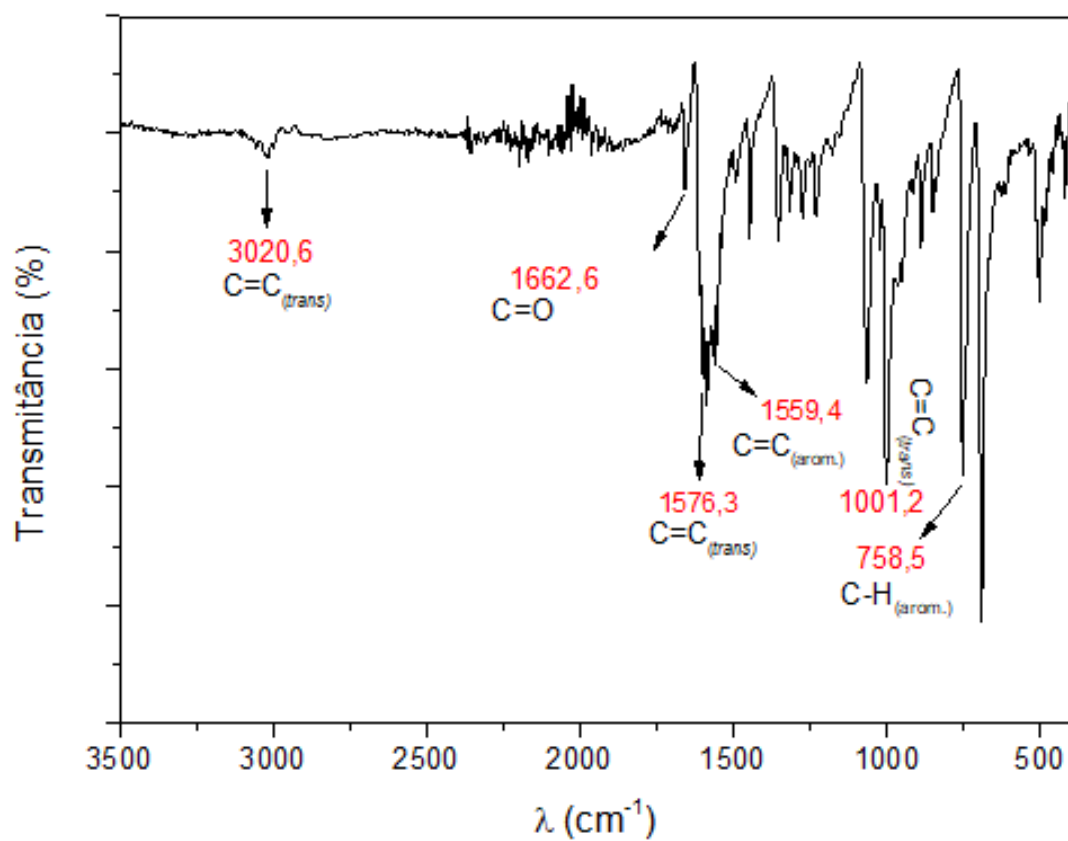
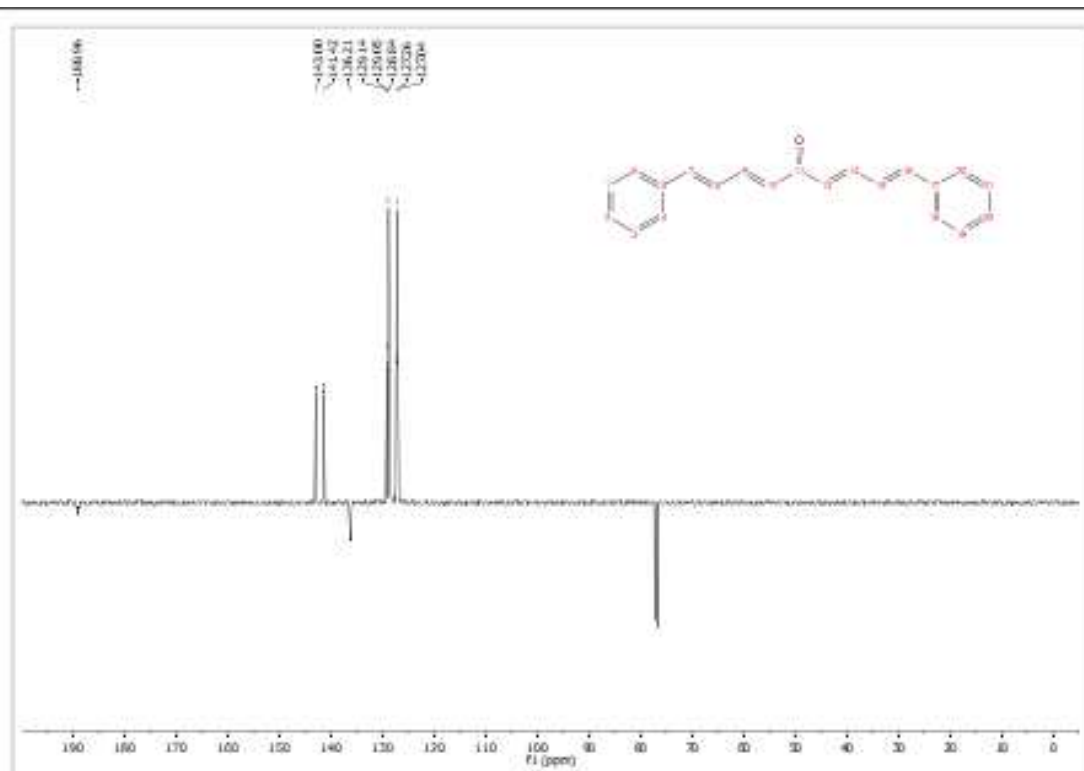
- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR11.





- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR14.





- Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C e Infravermelho do composto JR15.

