

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

FRANCIELI CRIVELARO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE DERIVADOS
DE ACETOFENONA IODADOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM
QUÍMICA

Dourados-MS
Fevereiro/2013

FRANCIELI CRIVELARO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE
DERIVADOS DE ACETOFENONA IODADOS**

**ORIENTADOR: ANDERSON RODRIGUES LIMA CAIRES
CO-ORIENTADOR: CRISTIANO RAMINELLI**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Química, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Química na área de concentração em Química.

DOURADOS/MS

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais Carlos Jorge e Iraci por todo apoio e amor dedicado durante esses anos, contribuindo para minha formação, à minha irmã Déborah e ao meu filho George.

AGRADECIMENTOS

- À Deus;
- Ao Prof. Anderson R. L. Caires por seu apoio, sugestões e orientação;
- Ao Professor Cristiano Raminelli por sua co-orientação e orientação durante a realização do estágio em docência e abertura das portas de seu laboratório;
- Ao Professor Lucas Pizzuti por ter fornecido espaço em seu laboratório para a realização de procedimentos experimentais;
- Aos professores do Grupo de Óptica Aplicada/UFGD Evaristo Falcão, Eriton Botero, José Ezequiel, Seila Rojas e Adão Antônio da Silva;
- Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Síntese e Caracterização Molecular, em especial Carlise Frota e Danilo;
- Ao técnico de laboratório e amigo Willian por sua ajuda técnica e amizade;
- Aos meus amigos Perla Villani, Luiz Gonzaga Manzine, Keurison Magalhães, Vanessa Dotto, Diany, André, Gustavo Ruivo, Ivan, Lais Weber, Rafael Ciola e Jônatan pelo apoio e companheirismo de sempre;
- Aos Profs. Sandro M. Lima, Luiz Humberto Andrade da Cunha da UEMS e Gleison Antonio Casagrande da UFGD;
- Aos professores do programa de Pós-Graduação em Química;
- A CAPES pela bolsa concedida;
- Ao CNPq e FUNDECT pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	II
LISTA DE ABREVIações.....	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1 Compostos iodados.....	7
2.2 Iodação de compostos aromáticos.....	9
2.2.1 Iodação seletiva de acetofenona promovida por iodo e peróxido de hidrogênio.....	10
2.3 Reação de O-Arilação de fenol iodado.....	13
2.3.1 Uso de 2-(trimetilsilil)-fenil triflato em reação de inserção em ligação sigma O-H.....	14
2.4 Espectroscopia molecular.....	16
2.5 Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	18
2.6 Espectroscopia de absorção no Infravermelho.....	21
2.7 Espectroscopia de fluorescência.....	23
2.8 Espectroscopia de Raman.....	27
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	31
3.1 Objetivo geral.....	31
3.2 Objetivos específicos.....	31
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 Procedimento geral para síntese de iodação das hidroxiacetofenonas.....	32
4.2 Procedimento geral para síntese de halofenoxibenzeno iodado.....	32
4.3 Métodos gerais para caracterização dos compostos sintetizados.....	33
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Preparação de hidroxiacetofenonas iodado.....	35
5.2 Preparação de halofenoxibenzeno iodado.....	36
5.3 Análise dos espectros de absorção molecular.....	37
5.4 Análise dos espectros de fluorescência.....	42
5.5 Análise dos espectro de infravermelho.....	52

5.6	Análise dos espectros de Raman.....	59
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....		66
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		67
ANEXOS I.....		73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Relação entre a rigidez molecular e rendimento quântico de fluorescência.....	45
Tabela 2	Análise comparativa das razões de absorção e fluorescência.....	47
Tabela 3	Valores de rendimento quântico dos derivados de acetofenona obtidos através do cálculo da área abaixo da curva.....	50
Tabela 4	Valor de deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{nm}$) para os compostos 4-HA, 4-HAM, 4-HAD.....	52
Tabela 5	Número de onda vibracional (cm^{-1}) das principais bandas de estiramento medidas por espectroscopia de infravermelho dos derivados de acetofenona.....	56
Tabela 6	Número de onda vibracional (cm^{-1}) das principais bandas de estiramento medidas por espectroscopia Raman dos derivados de acetofenona.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da formação de ligação de hidrogênio intramolecular em derivados de acetofenona (orto) substituído	4
Figura 2	Representação esquemática da transferência de prótons no estado excitado de um derivado de acetofenona (orto) substituído.....	5
Figura 3	Derivados de acetofenona.....	6
Figura 4	Estruturas representativas dos hormônios tiroxina (T_4) e triiodotironina (T_3).....	8
Figura 5	Compostos iodados utilizados como agente de contraste.....	9
Figura 6	Níveis de energia eletrônica e transições.....	17
Figura 7	Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução. O caminho óptico da solução absorvente é igual a b, e sua concentração, igual a c	20
Figura 8	Modos vibracionais típicos no infravermelho.....	23
Figura 9	Diagrama de Jablonski.....	25
Figura 10	Deslocamento de Stokes	26
Figura 11	Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh (a) e Raman Stokes (b) e Raman anti-stokes (c)	28
Figura 12	Espectro de espalhamento Raman (linhas Stokes e anti-Stokes) para uma amostra de CCl_4 excitado por radiação laser em 435.9nm em função da diferença entre o número de onda incidente e o espalhado.....	29
Figura 13	Espectro de absorbância dos derivados de acetofenonas: (A) 4-HA, (B) 4-HAM, (C) 4-HAD, (D) 5-AcD em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$).....	38
Figura 14	Espectro de absorbância dos derivados de acetofenonas: 4-HA, 4-HAM em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$).....	40
Figura 15	Espectro de absorbância dos derivados de acetofenonas: 4-HA, 4-HAD em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$).....	41
Figura 16	Espectro de absorbância dos derivados de acetofenonas: 4-HAD, 5-AcD em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$).....	42
Figura 17	Espectro de fluorescência dos derivados de acetofenona em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$) excitados em 280nm.....	43
Figura 18	Espectro de fluorescência Sincronizada (com $\Delta\lambda$ 20nm) dos derivados de acetofenona em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$).....	44
Figura 19	Espectro de fluorescência dos derivados de acetofenona em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$) excitado em 355 nm.....	46
Figura 20	Espectro de fluorescência de excitação (355nm) e emissão (430nm) dos compostos 4-HA, 4-HAM e 4-HAD em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$).....	51
Figura 21	Espectro de infravermelho dos derivados de acetofenona (em pastilha de KBr)...	55
Figura 22	Espectro Raman dos derivados de acetofenona (sólido).....	61

Figura 23	Cromatograma do composto 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (2), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I ₂ (1,5 equivalentes) e de H ₂ O ₂ 30% (3 equivalentes).....	74
Figura 24	Espectro de massas do composto 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (2), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I ₂ (1,5 equivalentes) e de H ₂ O ₂ 30% (3 equivalentes).....	75
Figura 25	Cromatograma do composto 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (3), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I ₂ (1,5 equivalentes) e de H ₂ O ₂ 30% (3 equivalentes).....	76
Figura 26	Espectro de massas do composto 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (3), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I ₂ (1,5 equivalentes) e de H ₂ O ₂ 30% (3 equivalentes).....	77
Figura 27	Cromatograma do composto 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (6), obtido após extração da reação de O-arilação.....	78
Figura 28	Espectro de massas do composto 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (6), obtido após extração da reação de O-arilação.....	79

LISTA DE ABREVIações

- 4-HA – 4-hidroxiacetofenona
4-HAM – 4-hidroxi-3-iodoacetofenona
4-HAD – 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona
5-AcD – 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno
CsF – Fluoreto de césio
I₂ – Iodo diatômico
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
CH₂Cl₂ – Diclorometano
MgSO₄ – Sulfato de magnésio
MeCN – Acetonitrila
t.a. – Temperatura ambiente
CG/EM – Cromatografia gasosa/espectroscopia de massas
(m/z) – Relação massa/carga
(m/v) – Relação massa/volume
φ_F – Rendimento quântico
Δν – Deslocamento de Stokes (em frequência)
h – Constante de Planck
mW – Miliwatt
KW – Quilowatt
Hz – Hertz
eV – Elétron-volt
T₃ – Triiodotironina
T₄ – Tiroxina
IV – Radiação Infravermelha
UV – Radiação Ultravioleta
Vis – Radiação Visível
FT-IR – Infravermelho com transformada de Fourier

RESUMO

Compostos aromáticos funcionalizados com iodo, têm sido objeto de numerosos estudos, por serem encontrados em uma variedade de substâncias biologicamente ativas, em produtos naturais e agroquímicos e em compostos usados no desenvolvimento de novos materiais. No presente trabalho, foram preparados compostos aromáticos funcionalizados com iodo, utilizando I_2 e H_2O_2 a 30% (m/v) em água à temperatura ambiente. Uma mistura contendo 4 hidroxiacetofenona (4-HA), 1,5 equivalente de I_2 e 3 equivalente de H_2O_2 a 30% (m/v) em água, foi submetida a uma reação de iodação, produzindo 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (4-HAM) e 4-hidro-3,5-diiodoacetofenona (4-HAD). A partir de 4-HAD, 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (5AcD) foi produzido por uma reação de *O*-arilação promovida por 2-(trimetilsilil) fenil triflatos sob condições reacionais brandas na presença de CsF em acetonitrila à temperatura ambiente. Em seguida, foram realizadas espectroscopia de absorção de UV-Vis, espectroscopia de fluorescência molecular, FT-IR e espectroscopia de Raman, a fim de determinar as propriedades ópticas destas moléculas. Estas caracterizações foram motivadas pelo fato de que, com o melhor de nosso conhecimento, não há artigos relatando as propriedades ópticas destes derivados de acetofenonas iodados. Em resumo, nossos resultados mostraram que a presença do iodo, tal como um substituinte no anel aromático, induziu uma modificação significativa nas propriedades ópticas dos compostos estudados. Alterações na absorção, fluorescência, infravermelho e espectros de Raman foram observados com a adição do iodo na estrutura molecular. Entretanto, uma grande mudança na resposta óptica foi detectada para as moléculas 4-HAD, onde um acréscimo significativo na fluorescência quântica produzida foi observado.

ABSTRACT

Iodo-functionalized aromatic compounds have been the subject of numerous studies to be present in a variety of biologically active substances, natural products, agricultural chemicals and compounds used in developing new materials. In the present study, aromatic compounds functionalized with iodine by using I_2 and H_2O_2 30% (m/v) in water at room temperature were prepared. A mixture containing 4-hydroxyacetophenone (4-HA), 1.5 equivalent of I_2 and 3 equivalent of H_2O_2 30% (m/v) in water was submitted to an iodation reaction, producing 4-hydroxy-3-iodoacetophenone (4-HAM) and 4-hydro-3,5 diiodoacetophenone (4-HAD). From 4-HAD, 5-acetyl-1,3-diiodo-2-phenoxybenzene (5AcD) was produced by an O-arylation reaction promoted by 2-(trimethylsilyl) phenyl triflates under mild reaction conditions in the presence of CsF in acetonitrile at room temperature. Then, UV-Vis absorption, molecular fluorescence, FT-IR and Raman spectroscopy were performed in order to determine the optical properties these molecules. These characterizations were motivated by the fact that, to the best of our knowledge, there is no paper reporting the optical properties of these iodinated acetophenones. In summary, our results shown that the presence of the iodine, as a substituent in the aromatic ring, induced a significant modification in the optical proprieties of the studied compounds. Alterations in the absorption, fluorescence, infrared and Raman spectra were observed with the addition of the iodine in the molecular structure. Nevertheless, a huge change in the optical response was detected for the 4-HAD molecules, where an increase in fluorescence quantum yield was determined.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Compostos aromáticos iodados têm sido amplamente utilizados há mais de um século como produtos químicos valiosos em produtos farmacêuticos e química agrícola [1] devido ao grande potencial para atuar como agentes bacterianos e fungicidas [2], ou como intermediários em síntese orgânica, especialmente para reações de acoplamento C-C [1], que são utilizados como potenciais intermediários para sintetizar produtos naturais biologicamente ativos [2]. Também são usados em medicina, como medicamentos e meios auxiliares de diagnósticos [3,4]. Moléculas orgânicas funcionalizadas com iodo são versáteis blocos de construção em química orgânica sintética [5] e são na maioria dos casos novos derivados de hormônios da tireoide [6].

Moléculas orgânicas funcionalizadas com iodo são intermediários versáteis em química orgânica sintética, e podem ser submetidos à reação de O-arilação estericamente impedida de dihalofenóis empregando arino gerado a partir de uma fonte de íons de flúor contendo sililaril triflato em meio acetonitrila a temperatura ambiente [6]. Entre a variedade de métodos conhecidos para a introdução de um átomo de iodo em uma molécula orgânica, os meios convencionais utilizando condições moderadas de reações incluem, iodo molecular como o iodo fonte de escolha, peróxido de hidrogênio aquoso como um seguro e ambientalmente oxidante aceito e água como não inflamável e inócuo solvente a temperatura ambiente [7].

O interesse na preparação de compostos aromáticos iodados, principalmente ao nível farmacológico, tem levado químicos orgânicos e farmacêuticos ao desenvolvimento de vias sintéticas cada vez mais eficientes para a obtenção destes compostos, levando ao desenvolvimento de metodologias simples e altamente seletivas para a preparação de compostos orgânicos iodados, a fim de obter compostos em bons rendimentos e em condições moderadas de reações.

A 4-hidroxiacetofenona é um derivado de acetofenona que se destaca por ser um composto versátil com aplicações comerciais e por apresentar

potenciais adicionais de usos afins, que incluem borracha, plásticos, produtos farmacêuticos, produtos químicos e agrícolas, de sabor, fragrâncias e cosméticos [8], e também é comumente empregada para obtenção de compostos derivados de acetofenona iodado.

Nos últimos anos a 4-hidroxiacetofenona tem sido estudada por diversas técnicas espectroscópicas. Vijayan e colaboradores avaliaram as propriedades ópticas não-lineares da 4-hidroxiacetofenona na forma de monocristais orgânicos e pó através da espectroscopia Raman, infravermelho, difração de raio-X e análises térmicas [9]. Sajan e colaboradores também analisaram as propriedades ópticas não-lineares da 4-hidroxiacetofenona via espectroscopia Raman, infravermelho, SERS e simulações teóricas [10]. Ambas as investigações observaram que a 4-hidroxiacetofenona apresentou potencias que podem contribuir para a sua aplicação em óptica não-linear [9,10].

Segundo Rodrigues e colaboradores, em cetonas aromáticas os estados eletrônicos excitados singleto de mais baixa energia são de caráter $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, que levam a absorções em menor energia, com relação à carbonila não conjugada. As bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de derivados de arilcetonas ocorrem em entre 320nm e 280nm [11]. Mas, arilcetonas podem apresentar deslocamento das bandas de absorção para maior ou menor energia, quando há a presença de outros grupos conjugados na estrutura.

Em cetonas aromáticas o estado eletronicamente excitado tripleto está relacionado à reatividade desses compostos, que apresentam configurações de baixa energia $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$, pois a energia desses estados excitados está relacionada com a posição dos substituintes no anel aromático e a natureza do solvente [11]. Por exemplo, solventes polares induzem ao deslocamento batocrômico (menor energia) para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e deslocamento hipsocrômico (maior energia) para as transições $n \rightarrow \pi^*$ [11,12].

A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em cetonas aromáticas é estabilizada quando temos a presença de grupos doadores de elétrons (por exemplo, CH₃, Cl, Br, I, OH, OCH₃ e NH₂) [12] conjugados no anel aromático na posição orto ou para, que possibilita o aumento na densidade de elétrons no anel aromático, causando assim a desestabilização da transição $n \rightarrow \pi^*$, como é caso da acetofenona quando apresenta um grupo doador de elétrons como por exemplo o grupo metoxila (OCH₃) conjugado na posição *para* [11]. Em geral, cetonas aromáticas

são compostos que apresentam baixo rendimento quântico de fluorescência devido a natureza dos seus estados eletrônicos excitados, pois, a presença da carbonila induz a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, e essas transições favorecem ao cruzamento entre sistemas envolvendo os estados singleto \rightarrow tripleto durante o processo de desativação do estado excitado.

As propriedades ópticas de derivados de acetofenonas foram amplamente estudadas nas últimas décadas. Kearns e Case em 1966 observaram a fosforescência da 4-hidroxiacetofenona e outros derivados de cetonas aromáticas. Para eles as principais transições envolvidas no processo de absorção e desativação na 4-hidroxiacetofenona são do tipo $S \rightarrow S$ e $S \rightarrow T$ envolvendo os orbitais $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Segundo os autores essas transições estão diretamente relacionadas com a presença de grupos substituintes como a carbonila que favorece ao cruzamento entre sistemas [13].

Lin e Aue estudaram as propriedades de Luminescência de compostos carbonílicos aromáticos na fase gasosa por espectroscopia de fosforescência. Segundo os autores os compostos aromáticos carbonílicos não substituídos emitem apenas fosforescência, pois o cruzamento entre sistemas é muito eficiente para os estados $S_1 \rightarrow T_1$, em contraste, ainda citam que alguns compostos aromáticos carbonílicos substituídos podem exibir tanto fosforescência como fluorescência. Na fosforescência a natureza do estado excitado de menor energia corresponde ao estado tripleto, e as transições envolvidas são tipo $n \rightarrow \pi^*$, transição característica de compostos aromáticos carbonílicos tais como benzofenona, benzaldeído entre outros. O estado tripleto de mais baixa energia ainda pode envolver as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, quando se tem a presença de grupos doadores de elétrons conjugados na posição *para* na estrutura aromática com relação à carbonila, neste caso a natureza do estado tripleto pode ser atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ [14].

Lin e Aue estudaram o processo de decaimento radiativo por fosforescência entre (350nm a 700nm) de alguns derivados de acetofenona como: acetofenona, 4-metilacetofenona, 4-fluoracetofenona, 2-hidroxiacetofenona, 4-acetilbenzoni-trila entre outros. A partir do espectro de fosforescência da acetofenona, que exibe bandas em 394, 420 e 450nm, foi determinado que a presença de grupos doadores de elétrons provocam deslocamentos das bandas maior energia, e que a presença de grupos

retiradores de elétrons do anel aromático provocam deslocamento para menor energia. A literatura destaca alguns exemplos de grupos retiradores de elétrons como CN, COOH, COCH₃, CHO e NO₂ [12]. Apesar de estudar o processo de fosforescência, Lin e Aue observaram que o processo de decaimento radiativo de acetofenonas também pode ser estudado por fluorescência [14].

A fluorescência da *o*-hidroxiacetofenona foi observada em 1982 quando Catalán e colaboradores estudaram a formação da ligação de hidrogênio intramolecular no estado fundamental de compostos aromáticos que apresentavam grupos conjugados ao anel aromático na posição orto. Os autores observaram a emissão de uma única banda em 480nm da *o*-hidroxiacetofenona quando excitada em 320nm (fase gasosa). Segundo os autores a presença de uma única banda larga na região do visível se deve à formação da ligação de hidrogênio intramolecular no estado fundamental, como representado na **Figura 1** [15].

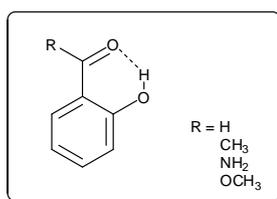


Figura 1: Representação da formação de ligação de hidrogênio intramolecular em derivados de acetofenona (*orto*) substituído [15].

Na fase condensada em solução de cicloexano a *o*-hidroxiacetofenona apresenta uma única banda de emissão em 520nm quando excitada em 330nm, com rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F) de 0,001 [15].

Anos depois, Nishiya e colaboradores estudaram a natureza das ligações de hidrogênio intramolecular nos estados fundamentais e excitados da *o*-hidroxiacetofenona e outras moléculas. Segundo os autores, os principais estados envolvidos no processo de excitação e emissão são os estados $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$ para o processo de desativação do estado excitado. Os autores acreditam que a ligação de hidrogênio intramolecular ocorre antes do estado excitado, assim as ligações ocorrem entre os átomos de oxigênio do grupo cetona com os átomos de hidrogênio da hidroxila, uma vez que, esse tipo de ligação é possível pelo fato da hidroxila estar na posição *orto* em relação ao grupo cetona [16]. Com base na afirmação dos autores, quando a molécula

volta ao estado fundamental, ou seja, durante o processo de desativação, a molécula passa da forma cetona para enol após uma transferência de prótons, como apresentado na **Figura 2**. Em seus resultados, os autores observaram que a *o*-hidroxiacetofenona apresenta uma banda de emissão em 500nm quando excitada em 308nm [16].

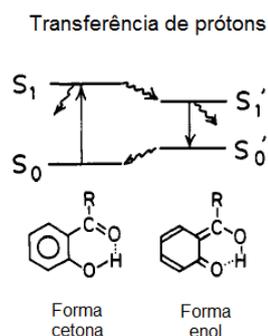


Figura 2: Representação esquemática da transferência de prótons no estado excitado de um derivado de acetofenona (*orto*) substituído [16].

As acetofenonas são compostos que mesmo apresentando estados que favorecem a fosforescência, apresentam estados que podem ser caracterizado por fluorescência. Rodrigues denomina a fluorescência exibida por derivados de acetofenona como fluorescência retardada ou atrasada. Como descrito pelo autor, esse processo ocorre quando um estado do tipo singleto (S_1) ou tripleto (T_1) é cineticamente limitante para a emissão. Assim o autor relata que acetofenonas a temperatura ambiente sofrem uma fluorescência retardada via repovoamento térmico de singleto (S_1) via tripleto (T_1). Esse processo é possível após ocorrer um rápido cruzamento entre sistemas, onde o estado tripleto é termicamente despopulado, retornando em seguida ao estado singleto (S_1) que por sua vez, retornará ao estado singleto (S_0) por decaimento radiativo [11].

Para se obter melhores informações sobre a fluorescência retardada, é necessário medir o tempo de vida do estado excitado. Pois, Rodrigues relata que a fluorescência imediata apresenta um tempo de vida entre 10^{-10} e 10^{-11} s, enquanto que, para a fluorescência retardada o tempo de vida é de aproximadamente 10^{-6} s [11].

4-hidroxiacetofenona é um material já estudado, com algumas propriedades ópticas previamente conhecidas, como destacadas na literatura [9,10]. Dada à importância da obtenção de compostos aromáticos iodados e levando em consideração a produção destes compostos há mais de um século dentro do arsenal da química orgânica sintética, e por poderem ser sintetizados a partir de um material que apresenta propriedades ópticas definidas. Este trabalho realizou a caracterização das propriedades ópticas de derivados de acetofenona iodados, destacados na **Figura 3**, via espectroscopia de absorção molecular na região espectral do ultravioleta visível ao visível, fluorescência molecular, espectroscopia no infravermelho e Raman. Esse estudo foi motivado pelo fato de não existir na literatura referências sobre a caracterização espectroscópica desses derivados de acetofenona iodados.

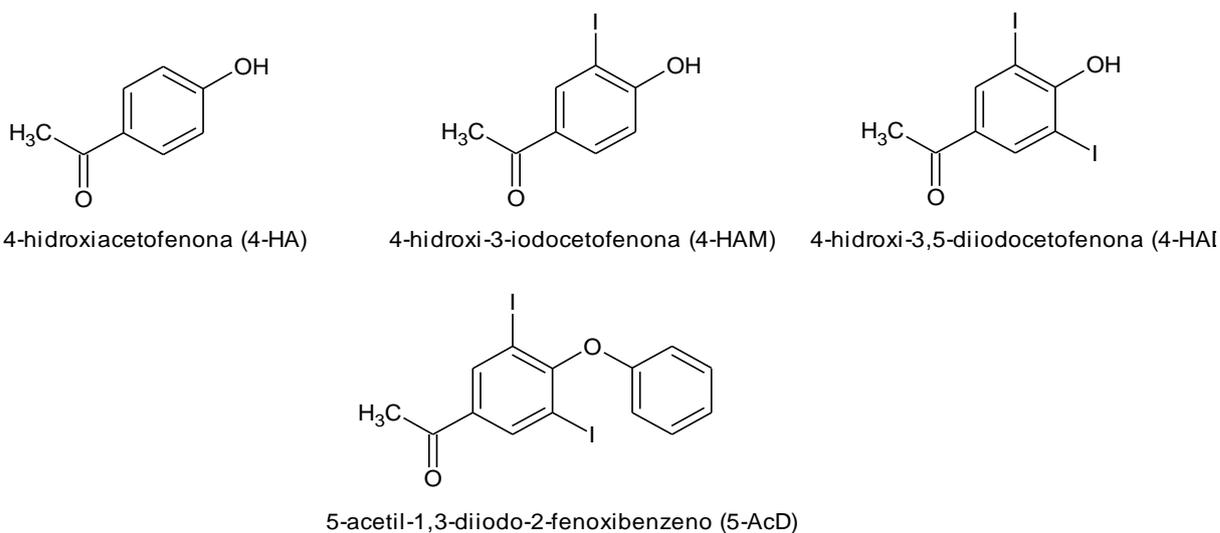


Figura 3: Derivados de acetofenona.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. COMPOSTOS IODADOS

Compostos aromáticos iodados são reconhecidos como intermediários sintéticos de grande utilidade dentro da química orgânica sintética [17]. Recentemente, o grupo de Síntese e Caracterização Molecular da UFGD tem buscado novas alternativas de rotas sintéticas para a obtenção de compostos aromáticos iodados [6, 7, 18].

Iodações, oxidações e formações de ligações C-C são as transformações mais importantes dos reagentes de iodo. Existe um grande número de métodos de síntese que permitem a iodação de compostos aromáticos. Entretanto, dentre tais métodos muitos fazem uso de condições reacionais drásticas, envolvendo altas temperaturas, reagentes extremamente básicos ou fortemente oxidantes. A principal ideia na obtenção de compostos aromáticos iodados é a produção destes compostos através de procedimentos simples, eficientes e seletivos. Entre os métodos simples para a síntese de compostos halogenados, pode-se destacar a utilização de iodeto ou iodo em combinação com agente oxidante, que incluem iodo molecular como fonte de iodo, peróxido de hidrogênio como oxidante ambientalmente seguro e aceito e água como solvente inócuo [7,18].

Vale mencionar que a preparação de compostos heteroaromáticos iodados é de suma importância dentro do arsenal da química orgânica sintética, pelo fato de serem potentes intermediários em síntese de substâncias biologicamente ativas, fármacos e produtos naturais. Esses compostos são utilizados como matéria prima para a síntese de éteres diarílicos funcionalizados com iodo, que são considerados na maioria dos casos novos derivados de hormônio da tireoide [6, 7]. Exemplos destes são os hormônios tiroxina (T_4) e triiodotironina (T_3) [19], apresentados na **Figura 4**.

Esses hormônios exercem um papel importante no desenvolvimento, crescimento e metabolismo do organismo humano. Baixos níveis de hormônios

tireoidianos no organismo são conhecidos por hipotireoidismo, e as consequências são o bócio, o cretinismo e o mixedema. O bócio consiste no aumento da glândula tireóide. A principal causa é a dieta deficiente de iodo. Já o cretinismo é caracterizado por distúrbios físicos e mentais. O mixedema está relacionado com a infiltração de mucopolissacarídeo no espaço intercelular da pele e músculos [18,19].

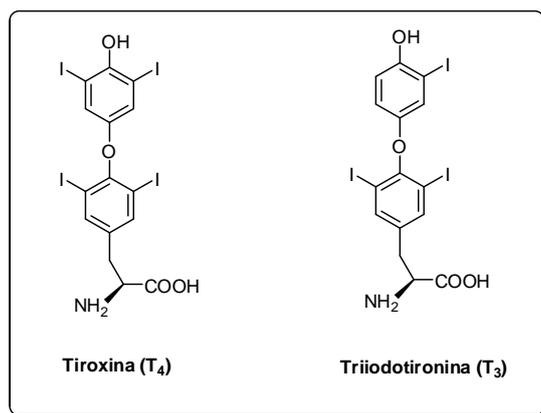


Figura 4: Estruturas representativas dos hormônios tiroxina (T₄) e triiodotironina (T₃).

O ioexol e o iopamidol (**Figura 5**) [18] são compostos aromáticos iodados utilizados como meios auxiliares de diagnóstico em medicina [20], empregados como agentes de contraste em radiodiagnósticos, tomografia computacional ou urografia e outras modalidades de imagem que fazem o uso de radiação ionizante. Dentre os contrastes utilizados, tais compostos são considerados eficientes causando poucas reações adversas por meios de aplicação intravenosa [18].

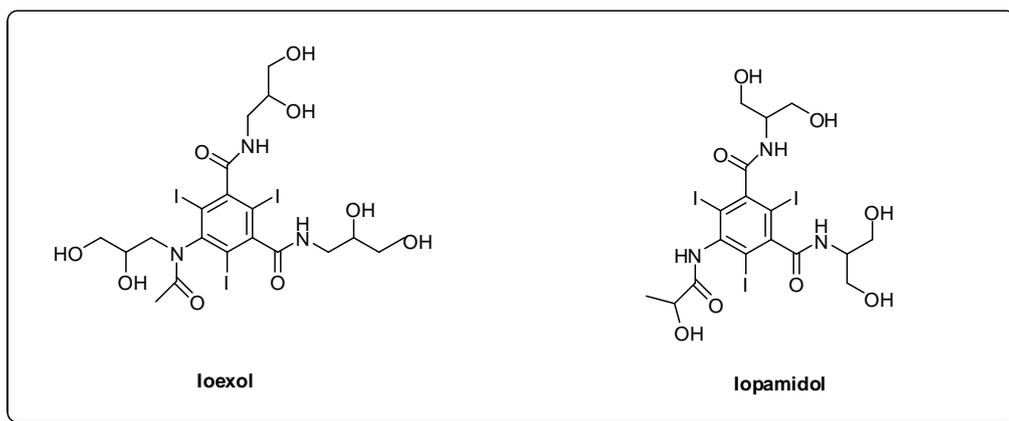


Figura 5: Compostos iodados utilizados como agente de contraste.

2.2. IODAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

Em comparação a outros halogênios o iodo é o átomo mais volumoso, menos eletronegativo, mais polarizado e o que forma a ligação mais fraca entre carbono-halogênio. Essas propriedades favorecem a utilização de compostos substituídos com iodo atuarem como agentes precursores em síntese orgânica. Dentre as abordagens para a síntese de compostos halogenados, a iodação eletrofílica usando iodeto ou iodo em combinação com um oxidante tem-se destacado. O iodo na forma elementar é pouco reativo, suficiente para introdução hábil em moléculas orgânicas. Desta forma a presença adequada de um agente oxidante pode melhorar sua reatividade e ajudar na eficiência da obtenção do produto desejado [6].

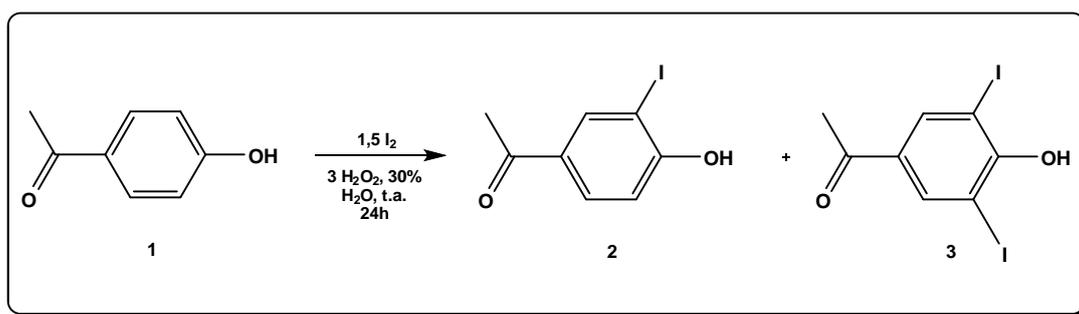
Os reagentes descritos para a produção de compostos iodados aromáticos envolvem várias abordagens e apresentam procedimentos complexos do ponto de vista experimental, e utilizam reagentes caros ou aplicam metais de transição que podem ser tóxicos induzindo grandes problemas ambientais devido à geração de resíduos poluentes [18].

Visando obter a iodação dentro do princípio da química verde, Gallo e colaboradores recentemente desenvolveram uma metodologia simples e altamente seletiva para a preparação de compostos aromáticos e heteroaromático iodados, a fim de obter estes compostos em bons rendimentos em condições moderadas de reação que incluem iodo, peróxido de hidrogênio e água [7]. Essa metodologia também consiste em evitar a perda considerável

de iodo da forma de ácido iodídrico (H-I), como ocorre em outros métodos de iodação [17].

2.2.1. Iodação seletiva de acetofenona promovida por iodo e peróxido de hidrogênio

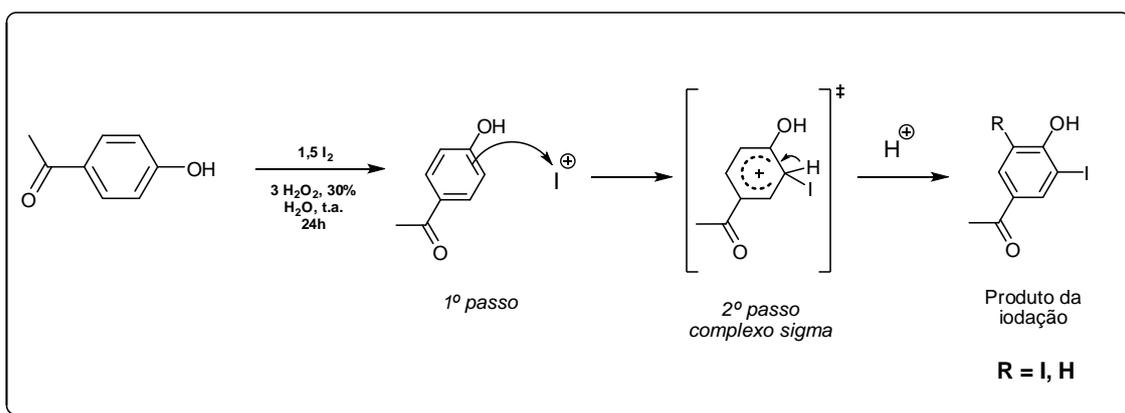
O método de iodação de derivados de acetofenona fazendo uso de iodo e peróxido de hidrogênio 30% (m/v) utilizado por Gallo [7], permite a iodação da 4-hidroxiacetofenona (**1**) sem a presença de um solvente orgânico a temperatura ambiente por 24h, originando como produto 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (**2**) e 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**), representado no **Esquema 1**.



Esquema 1: Síntese de iodação da 4-hidroxiacetofenona (**1**) em meio peróxido de hidrogênio e água.

No meio reacional I₂/H₂O₂, o peróxido de hidrogênio é o agente oxidando que contribui para a formação da espécie eletrofílica I⁺. Segundo Pavlinac, espera-se que a reação proceda-se através de um mecanismo iônico decorrente da formação de um complexo formado por ligação σ na fase intermediária [21]. O **Esquema 2** mostrado um possível mecanismo para a reação. Com base na literatura, atribui-se que no primeiro passo o eletrófilo ganha dois elétrons do sistema π do anel aromático para formar a ligação σ com um dos átomos de carbono do anel, e o carbono que forma a ligação com eletrófilo passa de uma hibridização sp^2 para sp^3 no segundo passo. Após a adição eletrofílica do iodo, uma carga positiva fica distribuída no anel, que pode ser mais bem representada pela estrutura de ressonância, a qual não entrará

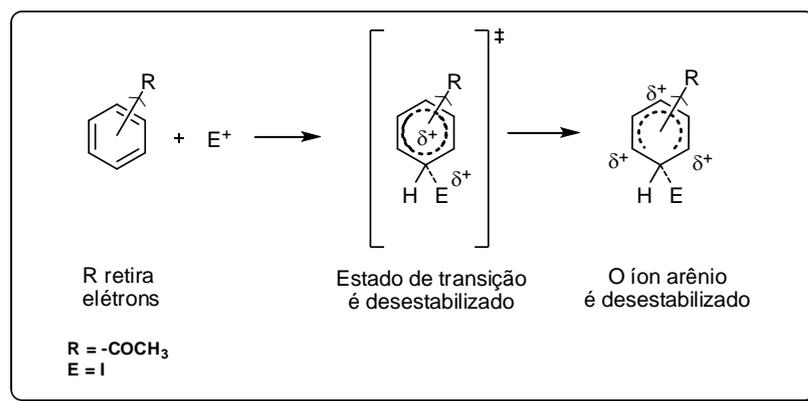
em detalhe neste contexto. No segundo passo um próton é removido do átomo de carbono que contém o eletrófilo e o átomo de carbono que contém o eletrófilo torna-se hibridizado sp^2 novamente [22.23], dando como produto de iodação os compostos 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (**2**) e 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**) representados no **Esquema 1**.



Esquema 2: Mecanismo proposto para síntese de iodação de derivado de acetofenona fazendo uso de peróxido de hidrogênio e água [18].

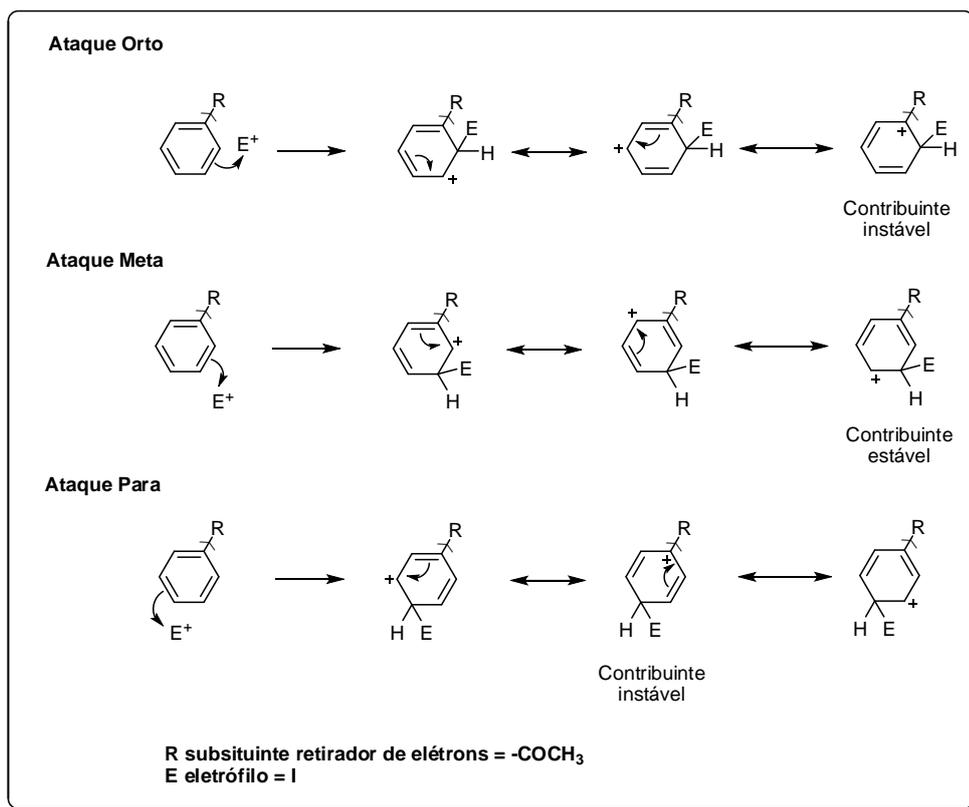
De um modo geral a posição de entrada do iodo em reações de iodação é governada pelas suas estruturas, conseqüentemente, as espécies eletrofílicas entram nas posições ricas em elétrons [18].

Na reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (**1**) a entrada do iodo ocorre na posição meta em relação ao grupo eletroretirador, nesse caso, o grupo acetila (-COCH₃) [7]. A preferência do iodo em entrar na posição meta quando se tem grupos retirados de elétrons ligados ao anel benzênico, se deve a busca pela maior estabilidade durante o estado de transição, quando ocorre a substituição eletrofílica no anel aromático, resultando na formação do íon arênio que é carregado positivamente, onde a presença de um grupo retirador de elétrons do anel o torna menos estável, como mostrado no **Esquema 3** [22].



Esquema 3: Representação do estado de transição para formação do íon arênio por substituição eletrofílica aromática na presença de um grupo retirador de elétrons [22].

Tendo em mente que íon arênio é carregado positivamente, pode-se entender que no estado de transição ele é um carbocátion com os elétrons deslocalizados em formação, e um grupo retirador de elétrons induz a menor estabilidade do íon arênio no estado de transição. Isso ocorre quando o grupo eletroretirador (R) retira os elétrons do carbocátion em desenvolvimento, que por sua vez induz o aumento da carga positiva no anel. Dentre as substituições disponíveis no anel aromático o ataque na posição meta é o que pode levar a formação do íon arênio mais estável [22, 23]. O **Esquema 4** representa as estruturas de ressonância para íon arênio que surgem dos ataques orto, meta e para. A estrutura contribuinte originada do ataque orto é altamente instável porque a carga positiva está localizada no carbono do anel que contém o grupo retirador de elétrons [22].



Esquema 4: Representação das estruturas de ressonância do íon arênio a partir dos ataques orto, meta e para [22].

2.3. REAÇÃO DE O-ARILAÇÃO DE FENOL IODADO

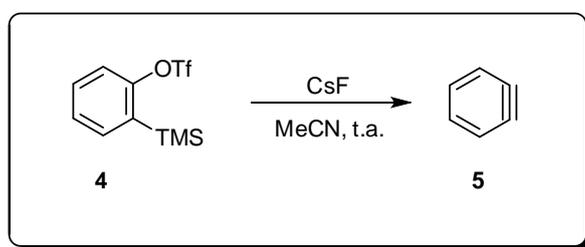
De acordo com Gebara [6], a reação de O-arilação de fenóis iodados é uma área de grande relevância em química orgânica. Tendo em mente que alguns éteres diarílicos exibem atividades biológicas como, por exemplo, compostos derivados da iodotirosina citados anteriormente. A preparação de éteres diarílicos pode ser realizada por diversas transformações, dentre elas destacam-se aquelas que empregam metais de transição [6,19], os quais não serão aprofundados neste contexto.

Sendo assim destacaremos a metodologia empregada por Gebara e colaboradores para a obtenção de éteres diarílicos. Uma vez que este trabalho está fundamentado na caracterização óptica de derivados de acetofenona produzidos seguindo a mesma rota sintética de Gallo e Gebara para a obtenção de derivados de acetofenona iodados.

2.3.1. Uso de 2-(trimetilsilil)-fenil triflato em reação de inserção em ligação sigma O-H

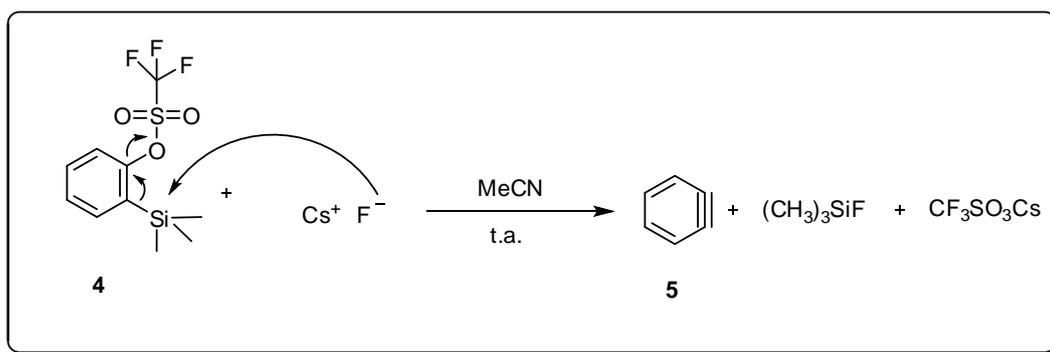
O uso de 2-(trimetilsilil)-fenil triflato para a geração de benzino (**5**) foi um grande salto para o avanço da química de benzino [6, 7, 24]. Considerando sua importância como intermediário altamente reativo em química orgânica com aplicações que permeiam sínteses totais e preparações de materiais funcionais, um amplo arsenal de métodos empregados na sua formação encontra-se à disposição na literatura. Vale a pena mencionar que entre os métodos tradicionais para geração de arinos, embora em posição de destaque no contexto da química de benzino, inviabilizavam muitas das aplicações de tais espécies reativas no universo da química orgânica, devido às condições reacionais drásticas utilizadas, incluindo altas temperaturas, reagentes extremamente básicos ou fortemente oxidantes [24].

O 2-(trimetilsilil)-fenil triflato já é comercialmente disponível, e leva a formação de benzino sob condições reacionais relativamente brandas, que envolvem o uso de CsF em acetonitrila a temperatura ambiente, apresentado no **Esquema 5** [19,24].



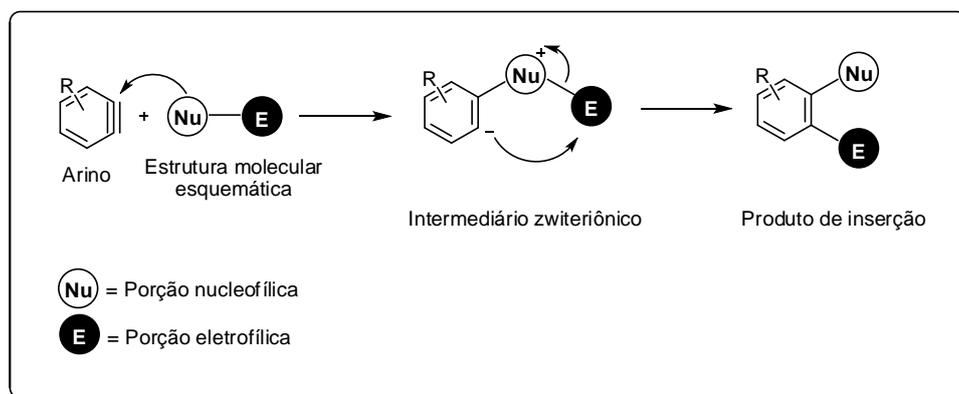
Esquema 5: Formação de benzino (**5**) a partir de 2-(trimetilsilil)-fenil triflato (**4**) [24].

A transformação apresentada no **Esquema 5** pode ser compreendida através do mecanismo proposto no **Esquema 6**. De acordo com o **Esquema 6**, o íon fluoreto presente no meio reacional ataca o silício da molécula do sililaril triflato (**4**) e ocorre liberação dos compostos $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ e $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cs}$ formando assim o benzino (**5**).



Esquema 6: Mecanismo proposto para formação do benzino (5) a partir de 2-(trimetilsilil)-fenil triflato (4) [24].

Larock e colaboradores [25,26] estudaram extensivamente o uso de 2-(trimetilsilil)-fenil triflato em reações de O-arilação de fenóis para a formação de arinos sob condições reacionais brandas [19,24]. A reação delineada no **Esquema 7** pode ser considerada como uma inserção de arinos em ligação sigma heteroátomo-hidrogênio [19].

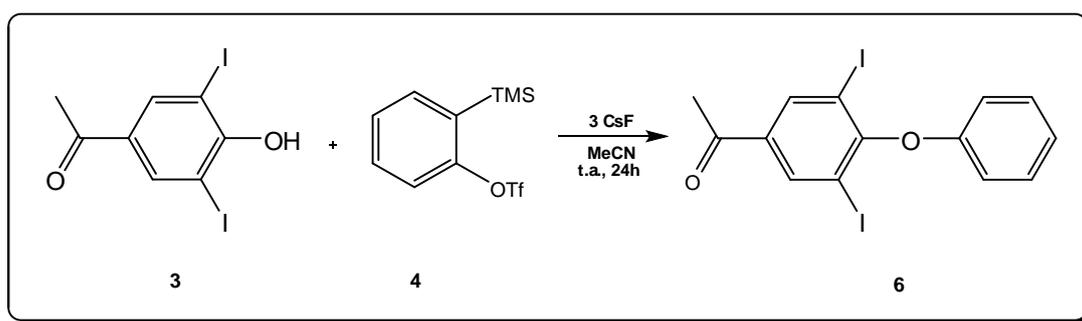


Esquema 7: Mecanismo proposto para a inserção de arinos a ligações sigma [24].

Como citado, o benzino apresenta caráter altamente eletrofílico, sendo assim o benzino é um intermediário reativo formado pela remoção de dois hidrogênio do anel aromático, que pode ser considerado um alcino, cuja ligação tripla está presente em um anel aromático. Uma das ligações π da ligação tripla é formada pela sobreposição de dois orbitais sp^2 perpendiculares ao plano do anel. Sendo assim a ligação π se torna muito fraca, motivo pelo qual o benzino é um intermediário muito instável [19], e até mesmo nucleófilos de baixa nucleofilidade podem atacar facilmente o benzino gerando espécies

zwiteriônicas, que são as principais espécies intermediárias na reação de inserção em ligação sigma [24].

A reação delineada no **Esquema 8** ocorre sob condições reacionais brandas sendo compatível com uma variedade de grupos funcionais [26,27]. Quando a 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**) é deixado reagir com o arino precursor (**4**) na presença de CsF, a temperatura ambiente por 24h o 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (**6**) é formado.



Esquema 8: Síntese do 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (**6**) por reação entre 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**4**) e 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**) na presença de CsF.

2.4. ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

A espectroscopia molecular está relacionada com a interação da radiação eletromagnética com a matéria, e a partir desta, pode-se investigar a variação de energia interna quando uma molécula absorve, emite ou espalha a radiação eletromagnética em quantidades discretas ou quantizadas. Esta variação de energia pode estar relacionada com a excitação de elétrons [28].

A matéria, ou seja, as moléculas absorvem a radiação eletromagnética fazendo transições entre seus níveis de energia, onde o resultado da absorção de energia é um aumento do nível energético da substância, onde a molécula passa de um estado de energia mais baixa (inicial ou estado fundamental) para um estado de energia maior (excitado), que dependerá do tipo de radiação absorvida. A absorção correspondente ao ultravioleta e visível são responsáveis pelas transições eletrônicas na molécula e ocorre por absorção de fótons [29].

Uma transição entre níveis eletrônicos representa a energia requerida para promover a excitação de um elétron de um orbital molecular do estado fundamental para um orbital molecular de mais alta energia. Em geral, a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO) [12].

As energias dos vários tipos de orbitais moleculares diferem significativamente, e os tipos de transições vão depender das energias quantizadas que são absorvidas [30]. Em moléculas orgânicas, os orbitais ocupados de menor energia são os orbitais σ (sigma), que corresponde às ligações simples (grupos saturados). Os orbitais π (pi) correspondem às ligações duplas e triplas (exige a presença de grupos insaturados), ficam em níveis de energia um pouco mais altos [12], e ainda os orbitais não-ligantes (n) provenientes dos pares de elétrons livres dos heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre [28], ficam em energia ainda mais altas. Os orbitais desocupados, ou antiligantes (π^* e σ^*) são aqueles de maior energia [12].

A formação de uma ligação química leva a formação de dois orbitais moleculares, um ligante e um antiligante. As transições eletrônicas envolvidas nas regiões do ultravioleta e do visível podem ser das seguintes formas: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ [28]. A **Figura 6a** representa uma típica progressão de níveis de energia eletrônicos. A **Figura 6b** ilustra as possíveis transições entre os orbitais e representa o ordenamento dos orbitais em termos de energias relativas [12].

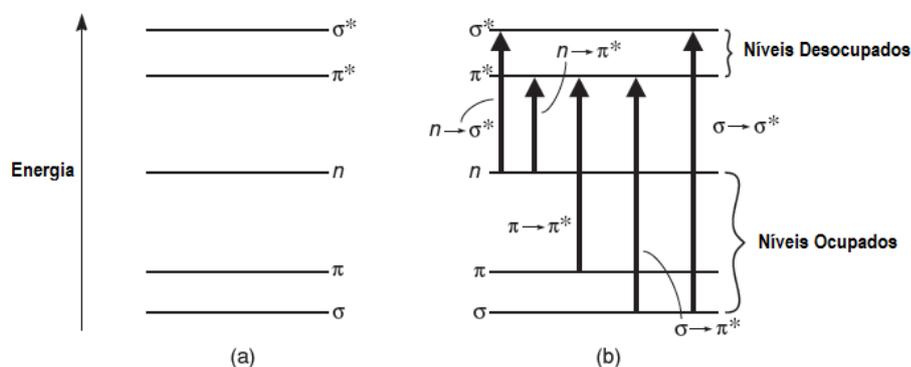


Figura 6: Níveis de energia eletrônica e transições [12].

As energias de excitação associadas a elétrons que formam as ligações σ fazem parte das ligações simples [31], em compostos orgânicos é mostrada pela transição com diferenças de energia significativa entre os orbitais σ ligantes e antiligantes σ^* e demandam de muita energia, assim, essas transições [30] são suficientemente altas para que a absorção ocorra na chamada região ultravioleta de vácuo ($\lambda < 185\text{nm}$) [31].

As transições $n \rightarrow \sigma^*$ são características de compostos saturados contendo átomos com pares de elétrons não-ligantes, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios que envolve transições de elétrons n ao orbital σ^* na região do ultravioleta-próximo com moderadas intensidades de absorção. Estas transições necessitam de menos energia do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e podem ser induzidas por radiação na região de 150 a 250nm com maior parte dos picos evidenciados abaixo de 200nm. Um exemplo disso é confirmado em grupos funcionais como alcoóis que absorvem em torno de 180nm, e próximo de 190nm para derivados de éteres ou halogênios, e para aminas em torno de 220nm [30,31].

Na maioria dos casos, a aplicação da espectroscopia de absorção para compostos orgânicos baseia-se nas transições que envolvem elétrons dos orbitais n ou π para estados excitados π^* , pois as energias necessárias para esses processos levam as bandas de absorção para região ultravioleta-visível (200 a 700nm) [31]. Usualmente as transições $n \rightarrow \pi^*$ são observadas em compostos orgânicos que possuem heteroátomos como parte de um sistema insaturado. Comumente observada em compostos carbonílicos em torno de 270 a 295nm [12,30,31].

Assim como as transições $n \rightarrow \pi^*$ necessitam da presença de grupos funcionais que façam parte de um sistema insaturado, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ também necessitam. As transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvem menor quantidade de energia e podem ser observadas numa região do espectro que vai do ultravioleta ao infravermelho próximo [12,28].

2.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis

Dentre os processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, podemos destacar a absorção molecular. Cada espécie molecular é

capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética, esse processo transfere energia para a molécula, onde parte da energia radiante incidindo em um material é transferida para excitar moléculas de estados de menor energia para estados de energia mais alta. E o resultado dessa absorção pode ser observada através de um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente após passar através do material. Dessa forma, a absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a lei da absorção que será descrita posteriormente [31,32].

Johann Lambert e Wilhelm Beer alvitram, separadamente, que em um dado comprimento de onda, a absorbância (A) de uma amostra depende tanto da concentração (c) quanto do comprimento do caminho óptico (b) percorrido pela luz na amostra. A relação entre absorbância, concentração e caminho óptico é conhecida como a lei de Lambert-Beer [33]. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que tenha tendência em absorver determinada quantidade desta luz, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração das espécies absorventes, mais forte será a atenuação [32].

A espectroscopia de absorção molecular é baseada na medida de transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes [31]. Devido a interações entre os fótons e as partículas absorventes a potência radiante do feixe decresce de P_0 (potência incidente) a P (potência transmitida) como mostra a **Figura 7**. A transmitância T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução [32], como mostrado na **Equação 1**.

$$T = P/P_0 \qquad \text{Eq. 1}$$

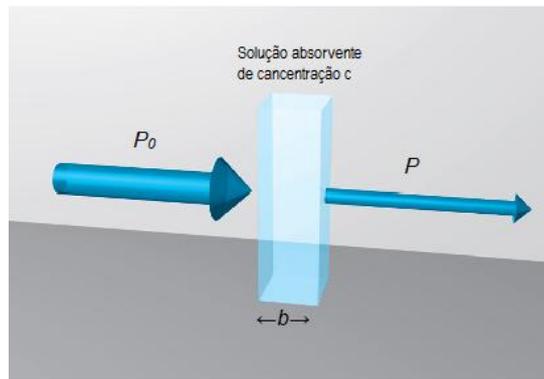


Figura 7: Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução. O caminho óptico da solução absorvente é igual a b , e sua concentração, igual a c . Figura adaptada a partir da referência [32].

A absorvância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como mostrado na **Equação 2**. Sendo assim quando a absorvância de uma solução aumenta, a transmitância diminui [32].

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Eq. 2}$$

Conforme a lei de Lambert-Beer, a absorvância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b , como expresso pela **Equação 3** [28].

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad \text{Eq. 3}$$

De acordo com a **Equação 3**, a é uma constante de proporcionalidade denominada absortividade. Como a absorvância é uma grandeza adimensional, sem unidade de medida, a absortividade deve ter unidades que cancelam as unidades de b e c . E ao expressarmos a concentração na **Equação 3** em mols por litro e b em centímetros, a constante de proporcionalidade é chamada absortividade molar, ϵ , e sua unidade é expressa $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [28,32], assim a absorvância é igual a absortividade molar, conforme a **Equação 4**.

$$A = \epsilon bc \quad \text{Eq. 4}$$

2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia óptica na região do infravermelho consiste em uma técnica espectroscópica muito empregada na caracterização de diferentes materiais, sendo eles sólidos, líquidos e pós [34].

A radiação infravermelha (IV) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas [35]. Geralmente a região correspondente à radiação do infravermelho vibracional do espectro eletromagnético em termos de unidade é chamada de número de onda (ν). Números de onda são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}) [12]. A porção de interesse para a caracterização de compostos orgânicos está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (infravermelho médio). Ainda podemos destacar as regiões de $12500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ (infravermelho próximo) e $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ (infravermelho longínquo) [35].

O espectro de infravermelho de uma dada substância é característico da molécula como um todo, e certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula [35]. É justamente a presença de bandas de absorção que permite a identificação de estruturas moleculares específicas de cada composto verificando assim a sua identidade [28]. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das moléculas possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula. As transições vibracionais ocorrem porque a molécula apresenta um número muito grande de níveis energéticos quantizados (ou estados vibracionais) associados com as ligações que mantêm a molécula unida [32].

A radiação na região do infravermelho médio não possui energia considerável para provocar transições eletrônicas nas moléculas, mas ela é capaz de fazer com que os átomos ou moléculas vibrem ao redor das ligações saturadas ou insaturadas [28]. A energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Porém, nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho próximo, mesmo que a frequência da radiação incidente seja

exatamente igual á do movimento vibracional. Sendo assim, é necessário que haja um momento de dipolo elétrico nas ligações químicas que mude na mesma frequência da radiação incidente, e que sejam capazes de absorver radiação no infravermelho [12]. Pois as vibrações moleculares procedem da alteração do momento de dipolo e, por conseguinte, da variação do arranjo eletrônico ao redor das ligações, que pode ocasionar transições entre os níveis vibracionais tornando possível sua detecção [28]. Moléculas simétricas como H_2 e Cl_2 [12], não absorvem energia na região do infravermelho próximo, pois não apresentam momento de dipolo elétrico.

A **Figura 8** mostra os modos vibracionais típicos no infravermelho. Entre os tipos mais simples, ou modos, de movimentos vibracionais ativos no infravermelho em uma molécula, estão os de dobramento e estiramento. Os movimentos vibracionais de dobramento são correspondentes aos modos de deformação angular no plano e fora do plano. E os movimentos vibracionais de estiramento são correspondentes aos modos de deformação axial. As deformações ainda podem ser simétricas e assimétricas [12,35]. A deformação axial ocorre na direção do eixo da molécula, à distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem [28].

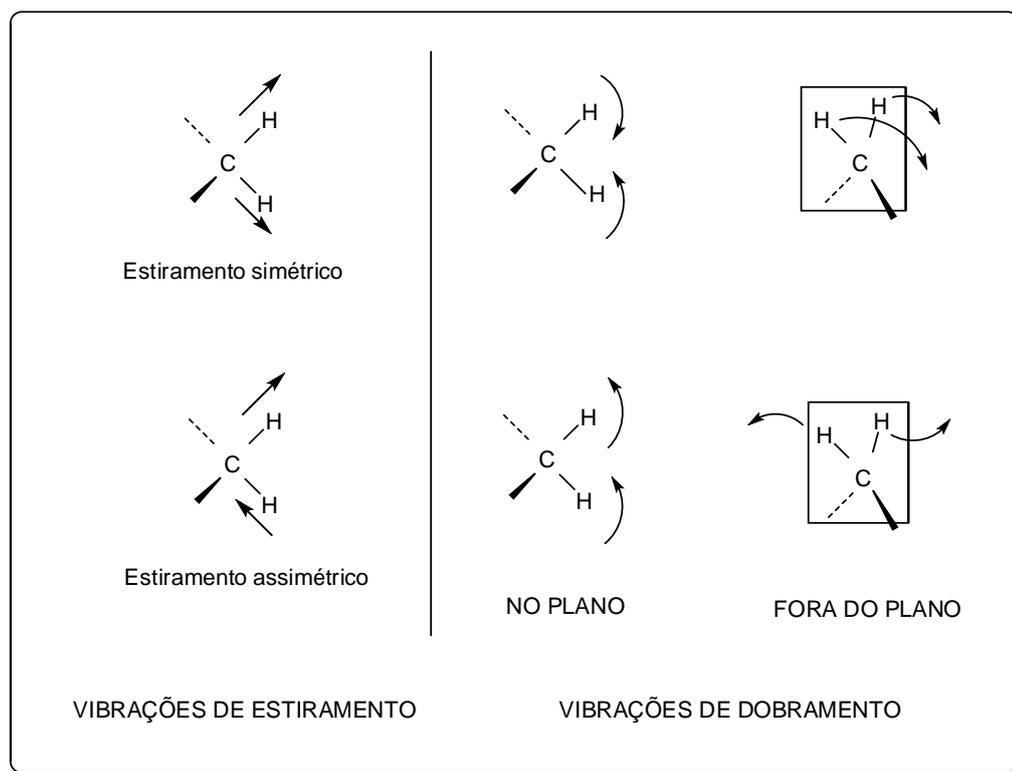


Figura 8: Modos vibracionais típicos no infravermelho. Figura adaptada a partir da referência [12].

2.7. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

O fenômeno de luminescência é a emissão de luz de uma determinada substância através de transições eletrônicas, que ocorre por meio de estados eletronicamente excitados [36]. Dependendo da natureza do estado excitado, a luminescência pode ser dividida em fluorescência e fosforescência. Se o estado excitado envolvido é singlete, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência. Por outro lado, na fosforescência, a orientação do spin do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida, neste caso o estado excitado é denominado de tripleto [28].

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são resumidos através do diagrama de Jablonski, delineado na **Figura 9**. A fluorescência é o fenômeno óptico que ocorre quando uma molécula absorve determinada radiação, a mesma então é excitada eletronicamente de seu estado de menos energia singlete fundamental (S_0) ao estado de transição de

maior energia (estado excitado), podendo ser S_1 ou outro estado de maior energia (S_2, \dots, S_n). A molécula estando no estado excitado, então relaxa, voltando ao estado fundamental por transições eletrônicas entre os estados singletos, liberando excesso de energia como fótons [37]. A velocidade de emissão por fluorescência em geral é tipicamente da ordem de 10^{-5} a 10^{-10} s, enquanto que o tempo de vida médio de um estado excitado singlete é aproximadamente 10^{-8} s [32].

A fosforescência ocorre em um processo de desativação entre estados de diferentes multiplicidades. Neste caso, a emissão dos fótons ocorre por um estado excitado tripleto, onde a transição de seu estado singlete excitado para o fundamental é proibida, passando antes por um estado tripleto para depois retornar ao estado fundamental singlete. Este fenômeno é chamado de cruzamento intersistema [31,37,38]. Conseqüentemente a velocidade de emissão por fosforescência é mais lenta que a fluorescência, na ordem de 10^{-4} a 10 s, com tempo de vida médio do estado excitado tripleto de 10^{-4} s até vários segundos [32].

A fluorescência não compete apenas com a fosforescência nos processos de desativação do estado excitado. Existem outros processos que colaboram para a diminuição da intensidade de fluorescência. Cruzamento intersistema, conversão interna e relaxação vibracional são exemplos desses processos. Entretanto, a molécula excitada interage com o meio à sua volta e dessa interação surgem uma série de outros processos os quais transferem e absorvem parte da energia que poderia ser empregada para a emissão de fluorescência [39]. Esses processos são denominados de processos não radiativos.

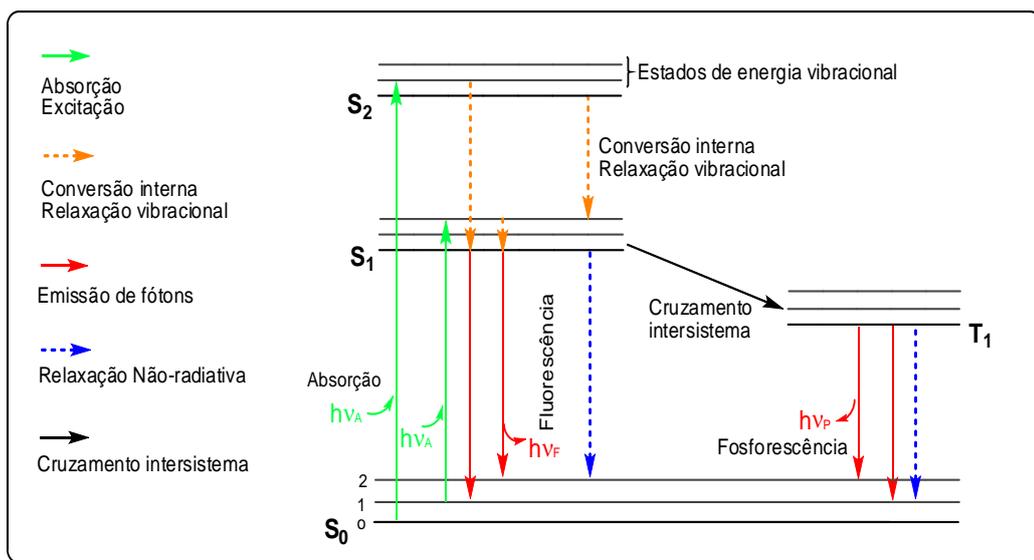


Figura 9: Diagrama de Jablonski. Figura adaptada a partir da referência [32].

A desativação não radiativa está relacionada com a conversão de um estado quântico molecular em outro estado sem que aconteça emissão de radiação. A conversão interna é definida como uma transição entre estados de energia de mesma multiplicidade de spin, por exemplo, transição do segundo estado singleto (S_2) para o primeiro estado singleto (S_1), na qual a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior [40], e ocorre na escala de tempo de 10^{-12} s [28]. O cruzamento intersistemas é uma transição proveniente de dois estados de energia que possuem diferentes multiplicidades de spin [40]. Na relaxação vibracional a molécula excitada perde rapidamente seu excesso de energia vibracional devido às colisões com outras moléculas [39].

A análise do diagrama de Jablonski (**Figura 9**) revela que a energia de emissão é geralmente menor do que a de absorção. Portanto, a fluorescência ocorre normalmente em energias mais baixas ou comprimentos de onda mais longos. Este efeito foi observado por Sir George Gabriel Stokes em 1852 [41].

Esse efeito é responsável, por exemplo, pelo deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$), que é o resultado da acomodação da molécula excitada em virtude da sua solvatação. Stokes observou que o espectro de fluorescência de uma espécie ocorria, usualmente, deslocado com relação ao espectro de absorção. Assim, a espécie fluorescente apresentava energia menor que o fornecido pelo fóton no

momento da excitação. Com base em suas observações, Stokes instituiu um parâmetro que permite relacionar a solvatação dos estados fundamental e excitado a partir da diferença dos números de onda dos máximos da primeira banda de absorção e emissão de fluorescência, ou seja, $\Delta\nu = \nu_a - \nu_f$, denominado de deslocamento de Stokes [38,42], como representa a **Figura 10**.

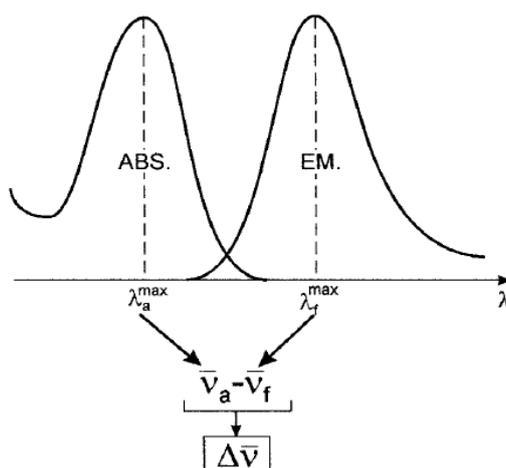


Figura 10: Deslocamento de Stokes [42].

Este parâmetro pode fornecer informações importantes sobre os estados excitados. Do ponto de vista prático, a detecção de uma espécie fluorescente é mais fácil, quando o deslocamento de Stokes é maior [43].

Para que uma molécula apresente fluorescência, a mesma precisa ter estrutura apropriada e estar em um meio que favoreça a desativação radiativa de um estado singlete excitado (S_1) para singlete fundamental (S_0), sendo esses dois fatores críticos na magnitude de eficiência quântica de fluorescência (ϕ_f) de uma substância [38]. O rendimento quântico de fluorescência de uma substância é a razão do número de fótons emitidos por fluorescência (n_{em}) e o número de fótons absorvidos (n_{abs}) pela amostra [40].

A estrutura molecular tem forte influência sobre a fluorescência [33], embora seja difícil prever se uma molécula exibirá ou não fluorescência, pode-se de um modo geral observar algumas propriedades. Uma condição fundamental para que uma molécula apresente fluorescência é ter uma estrutura suficientemente rígida e rica em elétrons π , como por exemplo, moléculas aromáticas contendo ou não heteroátomos em sua estrutura são

potencialmente fluorescentes. A rigidez na estrutura é fundamental, pois minimiza a perda de energia por processos não radiativos de energia absorvida e aumenta a probabilidade de transições radiativas [43].

A capacidade que algumas moléculas têm de apresentarem fluorescência nos possibilita obter informações sobre certas características dessas moléculas. A análise de moléculas através de técnicas de fluorescência é bastante atraente por sua alta sensibilidade. Outra vantagem da técnica reside na linearidade entre a concentração do fluoróforo (que são grupos de moléculas que emite radiação fluorescente) e a intensidade da emissão de fluorescência dentro de uma determinada faixa de concentração [40], esses aspectos facilitam os procedimentos laboratoriais de rotina.

2.8. ESPECTROSCOPIA RAMAN

O físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, descobriu em 1928 que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquela do feixe incidente, e que o deslocamento em comprimento de onda dependem das estruturas químicas das moléculas responsáveis pelo espalhamento [31].

A espectroscopia Raman se trata de uma técnica fotônica de alta resolução empregada no estudo da estrutura de sistemas moleculares em compostos orgânicos ou inorgânicos. Em nível molecular a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, e este por sua vez pode ser elástico e inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico é chamado de espalhamento Raman [34].

A espectroscopia Raman baseia-se na incidência de luz com frequência ν_0 (nível vibracional fundamental) em uma amostra cujas propriedades moleculares se deseja analisar, observando a parcela de luz espalhada inelasticamente (frequência diferente da incidente), o qual pode ser proveniente de um espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes [34].

A partir da **Figura 11**, podemos compreender como ocorre o espalhamento Rayleigh e Raman Stokes e anti-Stokes, quando uma amostra é

irradiada por um feixe monocromática de energia $h\nu_{\text{ex}}$, onde h é a constante de Planck e ν_{ex} é a frequência de excitação. Uma molécula no nível vibracional fundamental ($v=0$) pode absorver um fóton de energia $h\nu_{\text{ex}}$ e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_v)$, como mostrada na **Figura 11b**. Neste caso a radiação espalhada é de frequência menor que a radiação de excitação, ela é chamada de espalhamento Stokes. Já a radiação espalhada de frequência maior que a de excitação é chamada de espalhamento anti-Stokes $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_v)$ (**Figura 11c**). No espalhamento elástico a energia de emissão do fóton é da mesma energia de excitação ($h\nu_{\text{ex}}$), e é chamado de espalhamento Rayleigh (**Figura 11a**) [32].

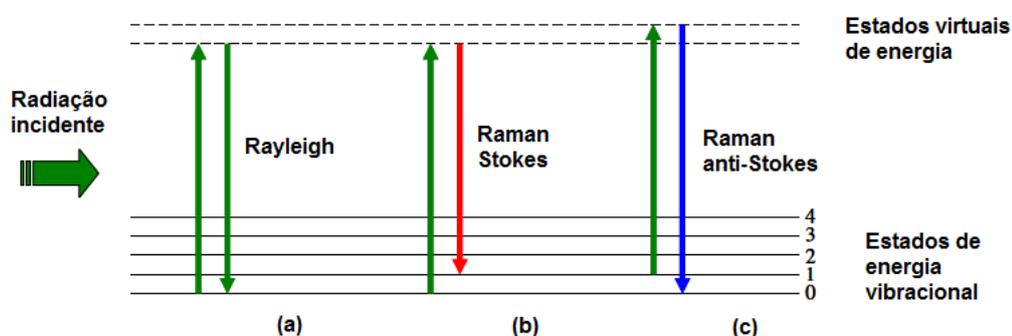


Figura 11: Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh (a) e Raman Stokes (b) e Raman anti-Stokes (c) [34].

A **Figura 12** mostra parte do espectro Raman do tetracloreto de carbono que se refere a um gráfico de intensidade de radiação espalhada em função do número de onda em cm^{-1} , formado por uma banda principal, o espalhamento Rayleigh, e outras bandas secundárias, que são encontradas em ambos os lados da linha Rayleigh, correspondentes aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes [32,34].

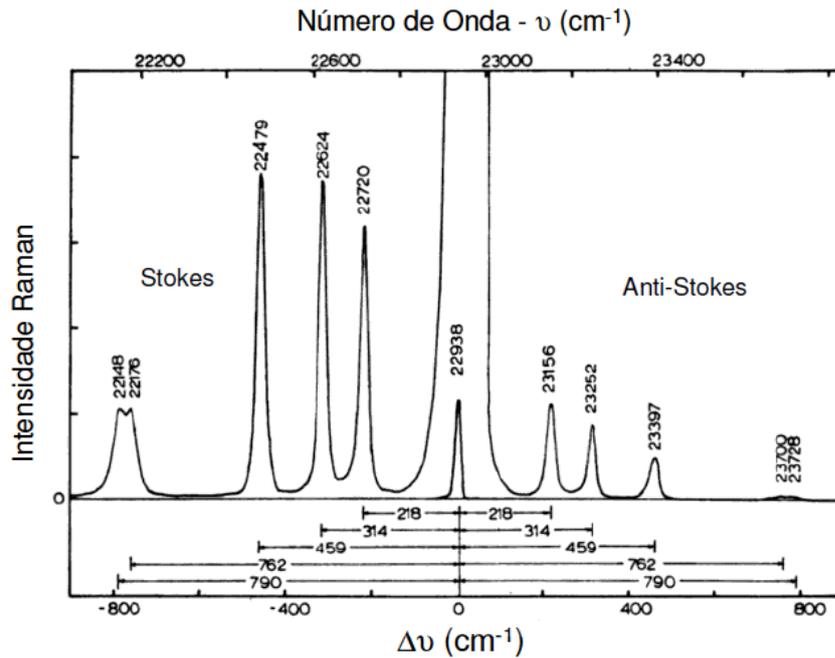


Figura 12: Espectro de espalhamento Raman (linhas Stokes e anti-Stokes) para uma amostra de CCl_4 excitado por radiação laser em 435.9nm em função da diferença entre o número de onda incidente e o espalhado [34].

As linhas Stokes são encontradas em número de onda que são menores do que as linhas Rayleigh e as linhas anti-Stokes ocorrem em maiores número de onda da fonte excitação. Como as linhas anti-Stokes são menos intensa que as Stokes, geralmente apenas as linhas Stokes no espectro Raman é usada para interpretação de dados [31].

O espalhamento Raman ocorre quando o campo magnético oscilante de uma radiação eletromagnética provoca em uma molécula um momento de dipolo induzido, μ_{ind} , devido à atração do núcleo pelo polo negativo do campo elétrico e dos elétrons pelo polo positivo. Este momento de dipolo induzido é proporcional à intensidade do campo e a constante de proporcionalidade, α , chamada de polarizabilidade da molécula [28, 34, 44], definido por:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot E \quad \text{Eq. 5}$$

Pode-se considerar a polarizabilidade como uma média da facilidade de deformação da nuvem eletrônica em uma molécula na presença de um campo elétrico. Na presença da radiação, a polarizabilidade terá o seu valor modulado

pela frequência de radiação, e pelas frequências das vibrações moleculares [44, 45].

Se considerarmos moléculas mais complexas como as orgânicas, podemos esperar grandes intensidades Raman de modos vibracionais associados a grupamentos moleculares insaturados, como é o caso das ligações C=C, C≡C, C≡N, e etc. Logo, a presença de elétrons π numa ligação química tende a aumentar consideravelmente a polarizabilidade da ligação. Mas devemos ressaltar que, a polarizabilidade eletrônica e a polaridade de ligação são conceitos distintos. Geralmente o aumento da polaridade de ligação induz a diminuição da polarizabilidade como se pode perceber ao analisar as intensidades Raman associadas à frequência de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{O})$. A polarização da ligação ($\delta^+\text{C}=\text{O}^\delta-$) diminui significativamente sua polarizabilidade fazendo com que esse modo de vibração apareça como uma banda fraca no espectro Raman e como uma banda forte no espectro de infravermelho [44]. Isso ocorre porque na espectroscopia de infravermelho a transição vibracional é ativa quando ocorre uma variação no momento de dipolo da molécula durante a vibração, enquanto que na espectroscopia Raman a transição vibracional só é ativa se a polarizabilidade da molécula mudar durante a vibração [34].

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS DO TRABALHO

3.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades ópticas de derivados de acetofenona iodados.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar a 4-hidroxi-3-iodoacetofenona e 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona por reação seletiva de iodação que incluem iodo molecular como fonte de iodo, peróxido de hidrogênio como oxidante ambientalmente seguro e água como solvente inócuo.

Obter 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno, submetendo a 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona à reação de O-arilação estericamente impedida com benzino gerado a partir de 2-(trimetilsilil)aril triflato na presença de CsF.

Identificar e caracterizar as substâncias sintetizadas por meio de suas propriedades físicas (ponto de fusão), bem como pelos seus espectros na região do infravermelho médio (IV) e pelos seus espectros de massas (CG/EM).

Determinar as propriedades ópticas desses compostos através da espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis), Espectroscopia de fluorescência molecular, infravermelho médio por transformada de Fourier e espectroscopia Raman.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE IODAÇÃO DAS HIDROXIACETOFENONAS.

Em um balão de fundo redondo, adicionados a 4-hidroxiacetofenona (**1**) (2,7586 g, 20 mmol), iodo (7,68 g, 30 mmol), água destilada (100mL) e peróxido de hidrogênio 30% (m/v) (6,4mL, 60 mmol). A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 24h. Posteriormente a mistura foi transferida para um funil de separação e lavada com uma solução saturada de tiosulfato de sódio (100mL). A fase orgânica foi extraída com acetato de etila e diclorometano (3x100mL), seca com MgSO₄ e filtrada por filtração simples. Após a filtração, o solvente foi removido por rotaevaporação. O resíduo foi purificado por cromatografia em coluna usando sílica gel 60, utilizando diclorometano como eluente, obtendo assim o produto desejado 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (**2**) e 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**).

4.2. PROCEDIMENTO GERAL PARA SÍNTESE DE HALOFENOXIBENZENO IODADO

Em um vial de 20 mL foram adicionados (0,1163 g, 0,3 mmol) de 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**), arino precursor apropriado 2-(trimetilsilil)fenil triflato (0,1342 g, 0,45 mmol), acetonitrila (5 mL), e fluoreto de cézio (CsF) (0,1368 g, 0,9 mmol). O frasco foi fechado com tampa de rosca e a mistura foi agitada durante 24h à temperatura ambiente. Após o término da reação, solução saturada de NaCl (10 mL) foi adicionada à mistura, em seguida extraída com acetato de etila (3x 20mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄. Após a filtração, o solvente foi rotaevaporado. O resíduo foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel 60, usando como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila, obtendo o produto desejado 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (**6**).

4.3. MÉTODOS GERAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

As substâncias sintetizadas foram identificadas pelos seus espectros de massas por injeção em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/EM), marca Varian, modelo GC-431/MS-210. O solvente utilizado para análise CG/EM foi acetato de etila (P.A). Para a fragmentação dos compostos no espectrômetro de massas, os mesmos foram bombardeados com feixe de elétrons de 70 eV.

Os valores de ponto de fusão não corrigidos foram determinados em capilares fechados utilizando um aparelho da marca Instrutherm, modelo DF-3600.

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos através de um espectrofotômetro por transformada de Fourier (FT-IR) modelo 4100, marca JASCO. Os espectros foram coletados na região de 4000 a 400 cm^{-1} usando pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas utilizando uma resolução de 2 cm^{-1} e os espectros obtidos a partir da média de 32 varreduras.

As medidas de absorção molecular na região do ultravioleta-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Cary 50 (Varian). As medidas foram realizadas de 200 a 800nm, usando cubeta de duas faces polidas de 1 cm de caminho óptico. Os derivados de acetofenona foram diluídos em diclorometano (CH_2Cl_2), e todas as amostras foram analisadas a concentração de ($8,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). A linha de base (branco) do aparelho de UV-Vis foi feita com CH_2Cl_2 .

As medidas de fluorescência dos derivados de acetofenona foram realizadas em um espectrofotômetro Cary Eclipse (Varian). O espectrofluorímetro possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente 2 μs e potência de pico equivalente a 75 KW; dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. A detecção da fluorescência é feita por um tubo fotomultiplicador (R928).

Para a análise dos espectros de emissão as amostras foram diluídas em diclorometano (CH_2Cl_2) a concentração de ($4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). As medidas de

fluorescência foram realizadas pelo modo convencional e sincronizado. Para a obtenção dos espectros de emissão, as amostras foram excitadas em 355nm coletando a emissão entre 375 a 600nm. Os espectros de excitação foram obtidos iniciando a excitação em 240nm e finalizando em 410nm, coletando a emissão em 430nm. Os espectros de fluorescência sincronizada foram obtidos numa faixa de excitação entre 220 a 600nm mantendo-se uma diferença de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) fixa de 20nm entre a luz de emissão e excitação. Para ambas as análises, as medidas foram coletadas com a fenda de excitação ajustada em 10nm e a de emissão em 5nm, filtros de excitação e emissão abertos e uma razão de scans de 800 nm/min.

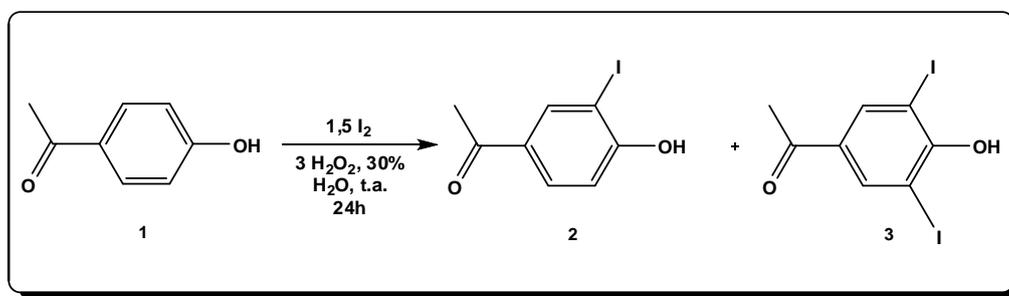
As análises dos espectros de Raman dos derivados de acetofenona foram realizadas para as amostras na forma de pó, sendo a potência incidente foi de aproximadamente 300 mW, com um laser de Argônio como fonte de excitação, cuja radiação foi sintonizada para uma emissão no comprimento de onda de 514,5nm. Foram utilizadas na obtenção dos espectros um monocromador iHR-320 da Jobin-Yvon, com uma abertura de fenda de 0,2mm em uma exposição de 20s, sendo realizadas 3 médias para cada espectro, e os espectros foram coletados na faixa de 100 a 4000 cm^{-1} .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PREPARAÇÃO DE HIDROXIACETOFENONAS IODADO

A 4-hidroxiacetofenona (**1**) 99,99 % da Sigma-Aldrich, foi iodada segundo a metodologia descrita por Gallo e colaboradores [7], que emprega 1,5 equivalentes de iodo, 3,0 equivalentes de peróxido de hidrogênio 30% e água como solvente a temperatura ambiente (**Esquema 9**).



Esquema 9: Síntese para iodação de hidroxacetofenonas 2 e 3.

Condições reacionais: 20 mmol do derivado e acetofenona (**1**), 30 mmol de I₂, 60 mmol de H₂O₂ 30% e 10 mL de H₂O foram mantidos sob agitação a temperatura ambiente por 24 h.

É notável a formação seletiva de 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (**2**) e 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (**3**) quando a 4-hidroxiacetofenona (**1**) reage com I₂ na presença de H₂O₂ 30% em água a temperatura ambiente. Presumivelmente, o mecanismo da reação de iodação do derivado de acetofenona empregando I₂ na presença de H₂O₂ 30% em água a temperatura ambiente ocorre pela interação entre o grupo acetil (-COCH₃) do anel aromático com a espécie eletrofílica responsável pela iodação. Desta forma se explica o direcionamento do ataque de tal espécie eletrofílica na posição meta em relação ao grupo eletroretirador.

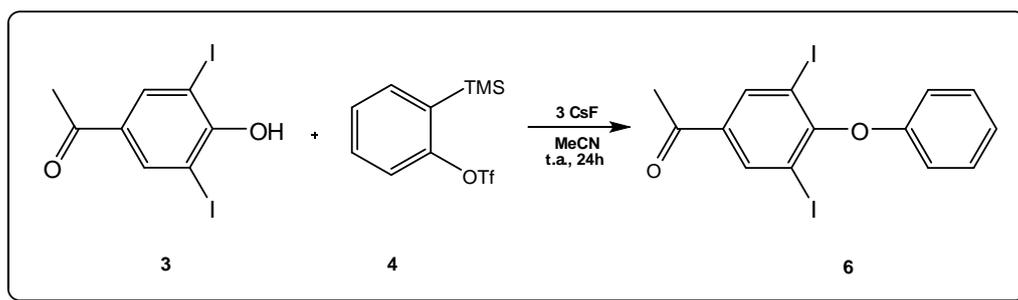
Após o processo de síntese, o grau de conversão foi determinado através da técnica de Espectroscopia de massa (CG-EM), permitindo a identificação dos compostos desejados pelos seus respectivos valores de ponto de fusão e massas.

Os resultados cromatográficas (cromatograma e espectro de massas) dos compostos, obtidos após a extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofnona, demonstraram que o processo de iodação foi bem sucedido (maiores detalhes são apresentados no anexo I). A 4-Hidroxi-3-iodoacetofenona (**2**) exibiu ponto de fusão em uma faixa de 157-160 °C, apresentando valores comparáveis ao da literatura [7], e os valores obtidos pela espectroscopia de massas de baixa resolução (EMBR) são: EMBR (m/z , intensidade relativa %) em: 261.8 (42.6), 247 (100.0), 248 (7.4), 127 (6.6), 92 (18.4).

A 4-Hidroxi-3,5-diiodoacetofenona apresentou ponto de fusão em torno de 173-175 °C, valor também compatível com os relatados na literatura [7] e EMBR (m/z , intensidade relativa %) em: 387.9 (69.4), 373.3 (100.0), 388.7 (36.0), 374.1 (10.0), 127.1 (10.9).

5.2. PREPARAÇÃO DE HALOFENOXIBENZENO IODADO

A fim de se obter o 5-acetil-1,3-diido-2-fenoxibenzeno (**6**) através das condições reacionais de *O*-arilação otimizada por Gebara e colaboradores [6], submetemos o composto (**3**) a reação com 1,5 equivalentes de 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**4**), na presença de 3,0 equivalentes de CsF, em acetonitrila a temperatura ambiente por 24 horas, conforme o **Esquema 10**.



Esquema 10: Síntese do 5-acetil-1,3-diido-2-fenoxibenzeno (**6**).

Condições reacionais: 0,3 mmol do derivado e acetofenona iodado (**3**), 0,45 mmol do arino precursor (**4**), 0,9 mmol de CsF e 5 mL de MeCN foram mantidos sob agitação a temperatura ambiente por 24 h.

Os espectros de massas obtidos por espectroscopia de massa (CG-EM) e os valores de ponto de fusão permitiram a identificação do composto desejado 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (**6**). O composto 5-Acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno mostrou valores de ponto de fusão entre 195-198 °C correspondentes ao da literatura [6], e os valores obtidos pela espectroscopia de massas de baixa resolução são: EMBR (m/z, intensidade relativa %) em: 464 (100.0), 464.9 (14,0), 450.3 (5.9), 139.2 (6.8), 43.0 (24.2). Maiores detalhes da análise cromatográfica são apresentados no anexo I.

5.3. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Como representado na **Figura 13A**, o espectro de absorbância da 4-HA apresenta bandas de absorção com máximos em aproximadamente 226nm e 265nm que estão relacionadas às transições eletrônicas entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ [9].

Os principais orbitais envolvidos nas transições eletrônicas em compostos aromáticos são as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. O benzeno apresenta três bandas de absorção, chamadas bandas primárias em 184nm e 202nm e banda secundária em 255nm [12]. A 4-HA apresenta substituintes com pares de elétrons não ligantes localizados na (OH), o que pode induzir a um deslocamento tanto da banda primária quanto secundária do anel aromático, e um aumento na intensidade de absorção da banda secundária. Por ressonância, esses elétrons podem provocar deslocamento das bandas de absorção para maiores comprimentos de onda [12]. Segundo Pavia [12], grupos como hidroxila, metoxi, assim como halogênios, são substituintes com elétrons não ligantes (elétrons *n*) que podem atuar como grupos doadores de elétrons para o anel aromático.

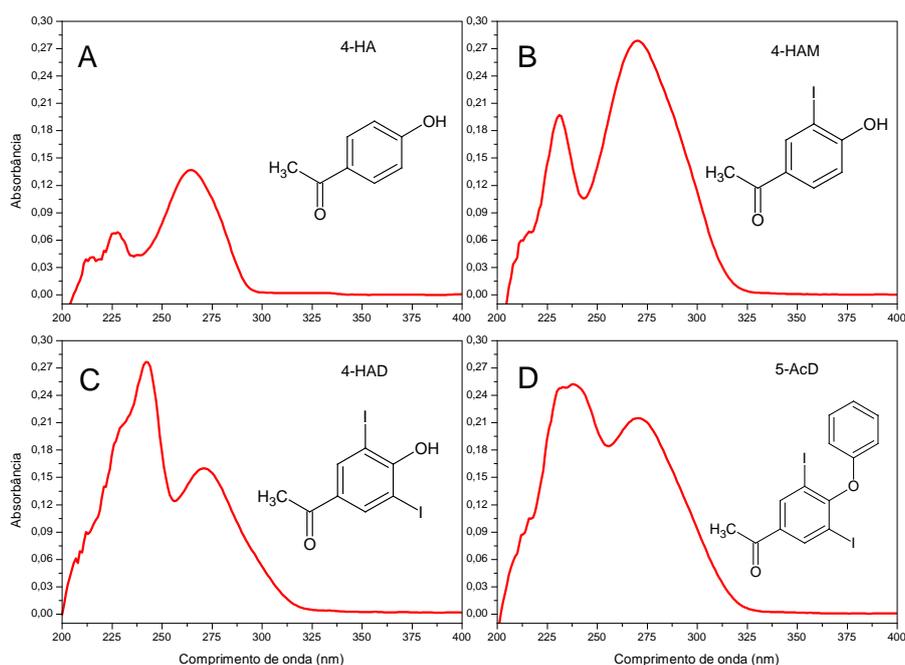


Figura 13: Espectro de absorvância dos derivados de acetofenonas: (A) 4-HA, (B) 4-HAM, (C) 4-HAD, (D) 5-AcD em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Neste caso a hidroxila é um grupo doador de elétrons ao contrário do grupo acetila ligado à posição (*para*) em relação à hidroxila na 4-HA, que é um grupo retirador de elétrons do anel aromático. O grupo acetila ($-\text{COCH}_3$) contém elétrons localizados nos orbitais π e (n). Tendo um grupo que retira elétrons do anel aromático, pode ocorrer interação dos elétrons do anel aromático com os elétrons do orbital π do substituinte, o que leva a produzir uma nova banda de transferência de elétrons (ou banda de transferência de carga) [44] e essa banda pode ser tão intensa que encobre a banda secundária do anel aromático [12]. À medida que se introduz o iodo a estrutura molecular, observa-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda para os compostos 4-HAM e 4-HAD quando comparado 4-HA, e o surgimento de uma nova banda em 242nm para o 4-HAD. A observação dessa banda em 242nm pode estar associada ao surgimento de uma banda de transferência de carga induzido pelo aumento da densidade de carga na molécula com a introdução do iodo.

A presença dos substituintes seja receptor ou doador de elétrons no anel aromático *para*-dissubstituído, como é o caso na 4-HA, proporciona deslocamento das bandas primárias para comprimento de onda maior e grupos doadores aumentam tanto o comprimento de onda de absorção quanto a intensidade da banda secundária. O **Esquema 11** representa a estrutura de ressonância da 4-HA quando o elétron (*n*) é excitado para dentro do anel aromático provocando assim a ressonância direta devido à presença de grupos doadores e receptores de elétrons estarem na posição (*para*), um dos principais fatores que levam a um deslocamento significativo nas bandas primárias [12] em 226 e 265nm.



Esquema 11: Estrutura de ressonância direta na 4-hidroxiacetofenona.

Esse efeito de deslocamento das bandas de absorção para as moléculas contendo o Iodo pode estar relacionada com o efeito de deslocalização dos elétrons, pois os efeitos dessa deslocalização são um abaixamento do nível de energia do orbital π^* e a promoção de um caráter menos antiligante para este orbital. Assim, os máximos de absorção são deslocados para comprimentos de onda maiores [30].

Os compostos derivados de acetofenonas 4-HAM e 4-HAD apresentam estruturas semelhantes ao composto 4-HA e espectros de absorvância distintos. Como mencionado acima, as principais transições eletrônicas em compostos aromáticos funcionalizados são $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, quando conjugados em posições diferentes pode ocorrer deslocamento de bandas para comprimentos de onda maior [12]. Diante dos espectros de absorvância desses compostos, pressupõe-se que, à medida que se aumenta o número de átomos de iodo conjugados na estrutura do derivado de acetofenona, o mesmo enriquece o anel aromático com densidade eletrônica que induz ao deslocamento de bandas e/ou aparecimento de bandas.

Segundo Wiethaus [30], quando ambos os grupos doador e acceptor de elétrons estão ligados a um sistema π , não é possível considerar a transição

em termos de excitação de um único elétron já que é uma composição de muitos diferentes tipos de excitação eletrônica. Para os compostos 4-HAM, 4-HAD e 5-AcD é difícil prever qual elemento pode ser considerado como doador para o sistema aceptor de elétron (anel aromático), pois há mais de um grupo doador de elétrons conjugados no sistema π do anel aromático, como por exemplo, hidroxila (OH), iodo (I) e o oxigênio conjugado ao anel aromático (-O-Ar). Neste caso não podemos dizer que a transferência de elétrons do doador para o aceptor ocorre por ressonância direta como é o caso da 4-HA.

Para uma melhor visualização dos efeitos sobre a capacidade de absorção molecular dos compostos induzidos pela presença do iodo na estrutura molecular da 4-HA, a seguir será realizado uma apresentação comparativa dos espectros de absorção dos compostos 4-HAM e 4-HAD com a 4-HA.

Em uma análise comparativa com a 4-HA, nota-se um aumento da intensidade de absorbância e o deslocamento da banda secundária de 265nm para 270nm e da banda primária de 226nm para 230nm para a 4-HAM, como representado na **Figura 14**.

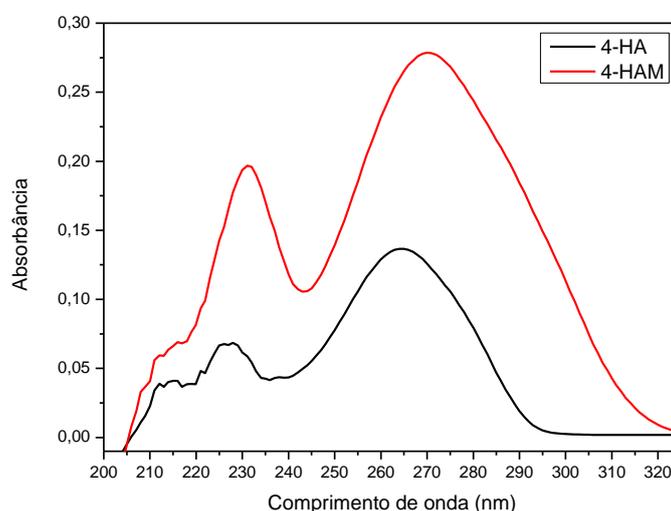


Figura 14: Espectro de absorbância dos derivados de acetofenonas: 4-HA, 4-HAM em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Já no caso da 4-HAD, além dos mesmos efeitos observados para a 4-HAM (aumento da intensidade de absorção e deslocamento das bandas), nota-

se o surgimento de uma nova banda em aproximadamente 242nm, como mostrado na **Figura 15**.

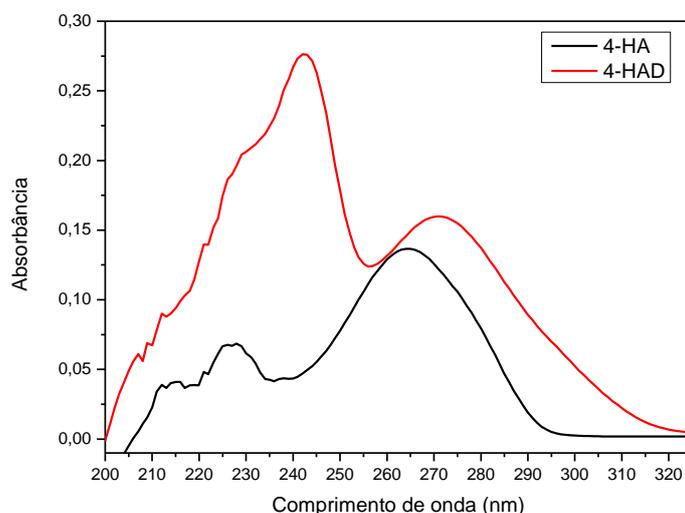


Figura 15: Espectro de absorvância dos derivados de acetofenonas: 4-HA, 4-HAD em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Para elucidar o estudo do espectro de absorvância do composto 5-AcD (D), é necessário considerarmos tanto o deslocamento provocado por grupos doadores e retiradores de elétrons no anel aromático, como também a influência do deslocamento gerado pela estrutura conter mais de um anel aromático. Neste caso, utilizaremos como composto modelo o espectro de absorvância da 4-HAD, no qual indica que a presença do anel aromático conjugado a estrutura modelo provoca um alargamento e aumento de intensidade na banda secundária, provavelmente pela sobreposição das bandas referentes aos anéis aromáticos (**Figura 16**). O composto 5-AcD apresenta dois anéis aromáticos em sua estrutura molecular, no qual as principais transições eletrônicas envolvidas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que induz a absorção molecular nas regiões de maior energia, ou seja, menor comprimento de onda.

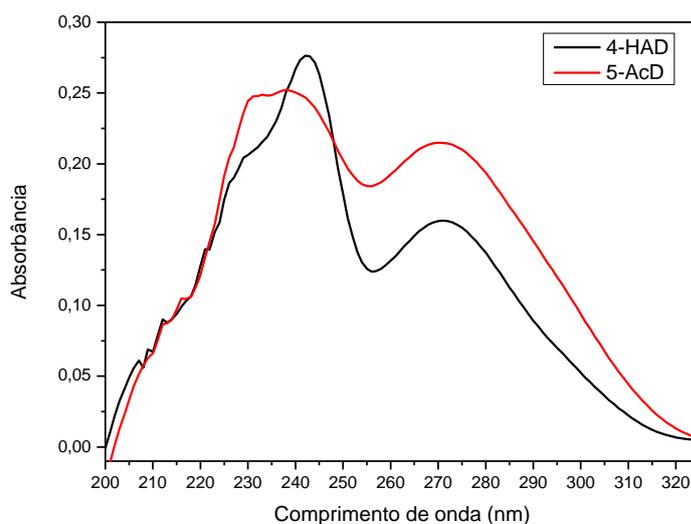


Figura 16: Espectro de absorvância dos derivados de acetofenonas: 4-HAD, 5-AcD em solução de CH_2Cl_2 ($8,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

5.4. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA

Com o objetivo de estudar as propriedades ópticas de derivados de acetofenona por espectroscopia de fluorescência, iniciou-se uma investigação para analisar o efeito causado nos espectros de fluorescência dos derivados de acetofenona a partir da conjugação do átomo de iodo a estrutura aromática.

A **Figura 17** apresenta o espectro de fluorescência dos derivados de acetofenona quando excitados em 280nm. Apesar de todos os compostos estudados no presente trabalho apresentarem um banda de absorção nesta região de excitação, foi observado a fluorescência apenas para o 5-AcD, apresentando duas bandas de emissão, uma na região do ultravioleta em 330nm e outra banda de menor intensidade na região do visível em 480nm.

Os resultados mostram que após as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, o retorno ao estado fundamental das moléculas 4-HA, 4-HAM e 4-HAD ocorrem preferencialmente via decaimentos não radiativos, indicando que apenas o composto que possui dois anéis aromáticos (5-AcD) foi capaz de retornar ao estado fundamental via processo radiativo (emissão de luz). Esse resultado sugere que a presença de mais um anel aromático conjugado na estrutura favoreceu o decaimento radiativo após as transições $\pi \rightarrow \pi^*$.

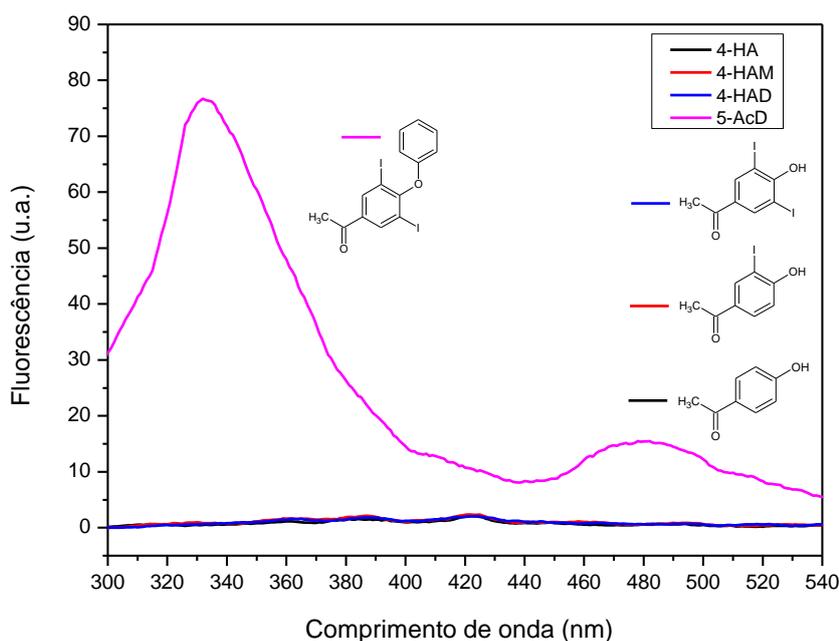


Figura 17: Espectro de fluorescência dos derivados de acetofenona em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) excitados em 280nm.

A fim de determinar as possíveis regiões fluorescentes dos compostos foi realizado uma análise de fluorescência 3D através da espectroscopia de fluorescência sincronizada. A **Figura 18** mostra o espectro de fluorescência sincronizada dos derivados de acetofenona. Esse tipo de análise permite variar o comprimento de onda de excitação e de emissão simultaneamente durante a aquisição do espectro, mantendo-se uma diferença de comprimento de onda fixa entre eles. Desta forma, a diferença de energia é constante entre a luz de excitação e emissão, onde a diferença entre o λ_{ex} e λ_{em} é representado por $\Delta\lambda$ [36]. Os espectros de fluorescência sincronizada dos compostos 4-HA, 4-HAM, 4-HAD e 5-AcD foram obtidos mantendo-se uma diferença de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) fixa de 20nm, e o comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) inicial foi igual a 220nm variando até 600nm.

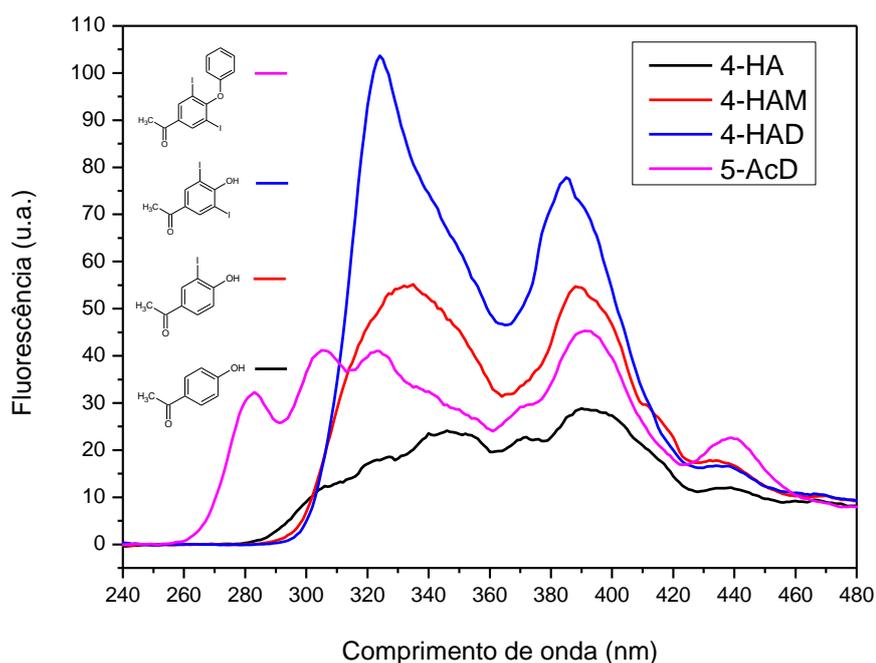


Figura 18: Espectro de fluorescência Sincronizada (com $\Delta\lambda$ 20nm) dos derivados de acetofenona em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Observando-se a **Figura 18**, verifica-se que as bandas de emissão de maior influência sobre os derivados de acetofenona acontecem quando a excitação ocorre abaixo de 480nm. Como pode ser visualizado o composto 5-AcD apresenta duas bandas de emissão na região do ultravioleta, uma em 280nm e outra em 305nm, as quais não são visualizadas na 4-HA, 4-HAM e 4-HAD. As informações obtidas no espectro de fluorescência sincronizada do composto 5-AcD corrobora com os resultados obtidos a partir dos espectros de fluorescência convencional quando excitado em 280nm, nos informando que apenas 5-AcD contém estados emissores que podem ser observados quando excitados com curtos comprimentos de onda de excitação (<305nm), ou seja, transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Já no caso dos compostos com apenas um anél, a emissão de luz via fluorescência só ocorre após excitações que permitam as transições $n \rightarrow \pi^*$, que no caso das acetofenonas ocorrem em aproximadamente 319nm [46].

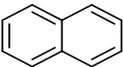
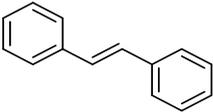
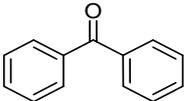
Os resultados revelam um aumento nas intensidades das bandas de emissão na região entre 300 e 480nm para os compostos 4-HAM, 4-HAD e 5-AcD quando comparada com a 4-HA. Esse resultado pode estar relacionado

com a presença do iodo conjugado na estrutura molecular, pois nota-se que 4-HA não apresenta uma banda de emissão tão intensa quanto o 4-HAM, 4-HAD e 5-AcD nessa região. Adicionalmente, nota-se também que a banda de emissão entre 300 e 480nm desloca-se para o azul do espectro das bandas de emissão dos compostos 4-HAM e 4-HAD quando comparado com o 4-HA. Essa observação também sugere que o aumento no número de átomo de iodo na molécula induziu essa variação, pois ambos os efeitos (aumento da intensidade e deslocamento da banda) foram dependentes do número de átomos de iodo, quanto maior o número de átomos de iodo maior o efeito observado.

Já o composto 5-AcD mesmo com dois átomos de iodo conjugados na posição *meta* na estrutura principal do derivado de acetofenona apresenta menor intensidade na banda de emissão em 320nm, quando comparado com o 4-HAD, e esse comportamento pode estar relacionado com a sua estrutura molecular que devido ao fato de apresentar dois anéis aromáticos o torna flexível, reduzindo assim a rigidez da estrutura e contribuindo para perdas de energia por processos não-radiativos.

Geralmente moléculas aromáticas condensadas são caracterizadas como estruturas rígidas e apresenta alto rendimento quântico de fluorescência. Mas a presença de uma extensão entre as estruturas aromática torna a molécula flexível, isso irá reduzir o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) [39]. Alguns desses compostos são representados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Relação entre a rigidez molecular e rendimento quântico de fluorescência [39].

Estrutura	Φ_F	Descrição
	0,2	Molécula rígida. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$
	0,05	Molécula flexível. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$
	< 0,0001	Molécula flexível. Transição $n \rightarrow \pi^*$ Pequeno GAP no estado de Transição

O rendimento quântico de fluorescência Φ_F é a razão entre o número de moléculas que apresentam fluorescência n_F pelo número de moléculas que foram eletronicamente excitadas N_{ex} , uma vez que o número de moléculas excitadas é equivalente ao número de fótons absorvidos [38], podemos representar Φ_F da seguinte forma:

$$\Phi_F = \frac{n_F}{N_{ex}} \quad \text{Eq. 6}$$

Segundo Wiethaus [29], uma molécula apresenta fluorescência significativa quando seu valor de rendimento quântico estiver entre 0,1 e 1,0. O valor de rendimento quântico nos dá informação sobre a eficiência do processo fotofísico que a molécula pode apresentar.

A **Figura 19** mostra o espectro de fluorescência entre 390 e 550nm dos derivados 4-HA, 4-HAM e 4-HAD quando excitados em 355nm. Os resultados nos permitem observar um aumento na intensidade de fluorescência em decorrência da conjugação do átomo de iodo na estrutura do 4-HAM e 4-HAD. Assim como nas medidas de absorção, os resultados indicam que o átomo de iodo é o principal responsável pelo aumento da fluorescência.

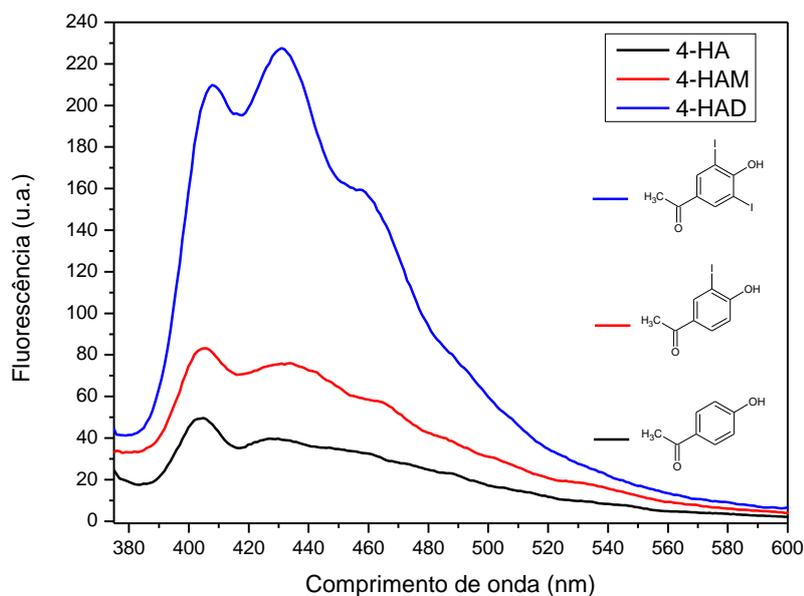


Figura 19: Espectro de fluorescência dos derivados de acetofenona em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) excitado em 355 nm.

Apesar de várias referências relatarem que a presença de um átomo pesado, como é o caso do iodo, poder induzir uma supressão da fluorescência por aumentar a probabilidade de ocorrer cruzamento intersistemas durante o processo de desativação do estado excitado via singleto para tripleto [31], Valeur destaca que o efeito do átomo pesado pode ser pequeno para alguns hidrocarbonetos aromáticos, caso o rendimento quântico de fluorescência seja o suficientemente grande para dominar os outros processos de decaimento radiativo [42]. Em nossos estudos, os resultados obtidos a partir dos espectros de fluorescência dos compostos 4-HAM e 4-HAD mostraram que o átomo pesado (iodo) conjugado na estrutura dos derivados de acetofenona não induziu o efeito de supressão da fluorescência, mas sim um aumento da emissão. Esse efeito do aumento da intensidade de fluorescência pode estar associado a dois efeitos: (1) aumento da intensidade de absorção e (2) aumento da rigidez molecular devido à presença dos átomos de iodo na estrutura molecular.

Para analisarmos se o aumento da intensidade de fluorescência decorreu apenas devido ao aumento na capacidade dos compostos em absorverem mais luz na região de excitação das moléculas, a **Tabela 2** mostra as razões entre o aumento da absorção e aumento de fluorescência induzido pelo átomo de iodo. Para evitar qualquer imprecisão da determinação do aumento da capacidade da molécula fluorescer devido à existência de um deslocamento nos máximos de emissão, a análise dos espectros de fluorescência foram realizados através da determinação das áreas abaixo das curvas dos espectros de fluorescência. Já no caso das análises de absorção, soluções mais concentradas dos compostos foram preparadas (mesma concentração em que foram determinados os espectros de fluorescência) para nos permitir determinar os valores das absorbâncias em 355nm.

Tabela 2: Análise comparativa das razões de absorção e fluorescência.

	Razão das Absorções	Razão das Fluorescências
(4-HAM) / (4-HA)	1,78	1,83
(4-HAD) / (4-HA)	2,86	4,30

Os resultados apresentados na **Tabela 2** mostram que quando adicionado um iodo (4-HAM) na 4-HA, o aumento observado na emissão foi na mesma proporção que o aumento determinado na absorção. Entretanto, quando conjugou-se dois iodos (4-HAD) na estrutura da 4-HA, o aumento observado na absorção não justifica todo o aumento observado na emissão do composto, pois enquanto a molécula com dois iodo apresentou uma absorção 2,86 vezes maior que o composto sem iodo, a fluorescência foi aumentada em 4,30 vezes. Esse resultado indica que a eficiência quântica de fluorescência do 4-HAD foi aumentada quando comparada com a 4-HA, e isso, possivelmente se deve ao fato de dois átomos de iodo ter induzido um aumento significativo na rigidez da molécula 4-HAD.

A priori, os resultados indicam que o aumento da fluorescência no composto 4-HAM foi devido apenas ao aumento da absorção (promoção de um maior número de moléculas ao estado excitado), enquanto o aumento observado para o 4-HAD está relacionado tanto com o aumento da absorção quanto com um aumento na rigidez da molécula. Recentemente, Jager [43] observou um aumento na intensidade de fluorescência de compostos heterociclos 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, o qual ele atribuiu a ligação de hidrogênio intramolecular que proporcionava uma rigidez considerável para as moléculas. A rigidez em uma molécula geralmente propicia uma perda menor de energia por processos não-radiativos, pois estruturas rígidas têm altas restrições de liberdade vibracional dificultando assim os processos de perda de energia por conversão interna [11,30,33,39].

O rendimento quântico de fluorescência também pode ser calculado pela seguinte relação [42]

$$\int_0^{\infty} F_{\lambda}(\lambda_F) d\lambda_F = \Phi_F \quad \text{Eq. 7}$$

Segundo Valeur [42], podemos considerar a quantidades de fótons emitidos seja qual for a sua energia, e relacionar que o rendimento quântico de fluorescência é estimado por medidas em estado estacionário para as intensidades de radiação absorvida e emitidas denotada como $F_{\lambda}(\lambda_F)$, assim obteremos o rendimento quântico de fluorescência pela (**Equação 7**).

Como Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, e pode ser obtido através da integral de $F_\lambda(\lambda_F)$, que está diretamente relacionado com a intensidade de absorção no comprimento de onda de excitação e com o espectro de emissão do composto, onde $F_\lambda(\lambda_F) = I_F(\lambda_E, \lambda_F) / kI_A(\lambda_E)$. I_A e I_F são as intensidade de absorção e fluorescência, respectivamente. k é uma constante de proporcionalidade que depende de vários parâmetros experimentais, em especial da configuração óptica do instrumento de observação (ângulo sólido da coleta da fluorescência, larguras das fendas, etc.). Dessa forma podemos representar Φ_F da seguinte forma:

$$\Phi_F = 1/kI_A(\lambda_E) \int_0^\infty I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F \quad \text{Eq. 8}$$

Onde $\int_0^\infty I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F$ pode ser determinado através do cálculo da área abaixo da curva de fluorescência. Portanto, sabendo que k possui o mesmo valor para todos os compostos analisados, é possível estimar a eficiência quântica de fluorescência dos compostos 4-HAM e 4-HAD em relação ao composto 4-HA. Desta forma, podemos avaliar o quanto à eficiência quântica dos compostos é alterada pela presença do átomo de Iodo. As estimativas foram realizadas através da análise dos espectros de emissão na região entre 383 e 580nm, como apresentado na **Equação 9**.

$$A_F = \int_{383}^{580} I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F \quad \text{Eq. 9}$$

Onde A_F representa a área abaixo da curva do espectro de fluorescência. De forma que as análises comparativas da Φ_F para dois compostos são dados pelas razões das intensidades de absorções e área de fluorescência, conforme mostra a relação abaixo:

$$\frac{\Phi_{F1}}{\Phi_{F2}} = \frac{A_{F1} \cdot I_{A2}}{A_{F2} \cdot I_{A1}} \quad \text{Eq. 10}$$

Para a análise dos valores de rendimento quântico, a partir das análises dos espectros de fluorescência da 4-HA, 4-HAM e 4-HAD quando excitado em 355nm, a **Tabela 3** mostra que o rendimento quântico de fluorescência da 4-HAM não aumentou após a conjugação de um átomo de iodo na estrutura aromática em relação à eficiência quântica da 4-HA. Por outro lado, foi determinado um aumento de 1,50 vezes na eficiência quântica da 4-HAD em relação a 4-HA.

Tabela 3: Valores de rendimento quântico dos derivados de acetofenona obtidos através do cálculo da área abaixo da curva.

Razão da Φ_F	Valor da Razão
$\Phi_F(4\text{-HAM}) / \Phi_F(4\text{-HA})$	1,00
$\Phi_F(4\text{-HAD}) / \Phi_F(4\text{-HA})$	1,50

Outro aspecto importante que se pode analisar para compreender o efeito que o átomo de iodo induz na estrutura dos níveis de energia e/ou alterações nos processos de absorção e emissão dos compostos é relacionar o deslocamento de Stokes ($\Delta\nu$) a partir dos seus respectivos espectros de excitação e emissão. O deslocamento de Stokes é a diferença entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da banda emissão do espectro de fluorescência, ou seja, $\Delta\nu = \nu_a - \nu_f$ (expressos em números de onda), no qual também podemos expressar como $\Delta\lambda = \lambda_a - \lambda_f$ (em nm). O valor de deslocamento de Stokes pode fornecer informação sobre os estados excitados da molécula. E indicar o quanto pode ser maior sua eficiência no estado excitado em relação ao estado fundamental [42].

Uma razão comum para observar alterações no deslocamento Stokes está relacionada com o processo de relaxação para os baixos níveis vibracionais do estado singleto. Esse processo de relaxação pode ser alterado pela acomodação do solvente diante da espécie excitada, por possíveis reações químicas após o estado excitado, por transferência de energia, entre outros [47]. Do ponto de vista prático, a detecção de uma espécie fluorescente é mais clara quando o deslocamento de Stokes é maior [42]. A maioria das moléculas fluorescentes apresenta deslocamento de Stokes entre 30 e 70nm. No entanto, quando as moléculas podem sofrer mudanças estruturais durante o

estado excitado como transferência protônica intramolecular, esse processo induz a estrutura a assumir uma menor energia antes de emitir luz, sendo assim o deslocamento de Stokes poderá se tornar maior em uma faixa de 100 a 250nm [43].

Os deslocamentos de Stokes dos compostos 4-HA, 4-HAM e 4-HAD variam entre 29 a 38nm. Os resultados mostraram que não houve uma alteração do deslocamento Stokes quando introduzido apenas um iodo na estrutura do anel (4-HAM), como pode ser observado na **Figura 20** e em mais detalhes na **Tabela 4**. Entretanto, a introdução de dois átomos de iodo na estrutura molecular (4-HAD) induziu um aumento do deslocamento Stokes de aproximadamente 10nm quando comparado com o 4-HA. Embora os derivados de acetofenona apresentem valores relativamente baixos de $\Delta\lambda$, os compostos 4-HAM e 4-HAD ainda se enquadram dentro dos valores significativos de $\Delta\lambda$ citado por Jager [43]. Como todos os compostos foram diluídos no mesmo solvente e na mesma concentração, é importante ressaltar que a principal influência em induzir uma alteração no valor de $\Delta\lambda$ comparado com o valor da 4-HA é a presença dos átomos de iodo.

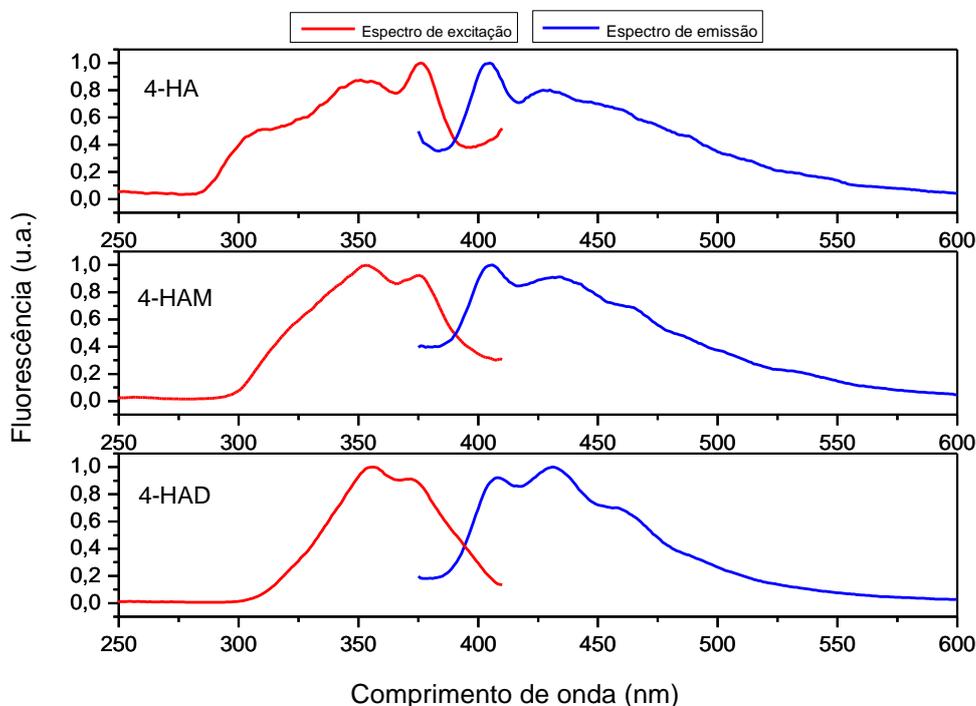


Figura 20: Espectro de fluorescência de excitação (355nm) e emissão (430nm) dos compostos 4-HA, 4-HAM e 4-HAD em solução de CH_2Cl_2 ($4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 4: Valor de deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{nm}$) para os compostos 4-HA, 4-HAM, 4-HAD.

Composto	$\Delta\lambda(nm)$
(4-HA)	29
(4-HAM)	29
(4-HAD)	38

5.5. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

A análise dos espectros de infravermelho dos derivados de acetofenona (4-HA, 4-HAM, 4-HAD e 5-AcD) foi realizada com base nas frequências características dos grupos carbonila, metila, hidroxila e modos vibracionais do anel aromático.

O grupo Metila (CH_3) geralmente apresenta duas bandas regularmente observáveis em aproximadamente 2925 e 2865 cm^{-1} [48]. Essas bandas podem ser difíceis de serem visualizadas nos espectros de infravermelho dos compostos 4-HA, 4-HAM e 4-HAD, devido à presença do grupo hidroxila, pois a hidroxila apresenta uma banda larga e acentuada na região de 3550 a 3200 cm^{-1} devido à formação da ligação de hidrogênio, que pode sobrepor às bandas correspondentes a (CH_3), dificultando assim sua identificação. Muitas vezes as frequências de estiramento da hidroxila são deslocadas para frequências menores, fatores esses que estão relacionados com os grupos constituintes na molécula. Entretanto, essas bandas referentes ao (CH_3), entre 2925 e 2865 cm^{-1} , que não podem ser vistas no infravermelho, são ativas no Raman.

O grupo (CH_3) também apresenta frequências de dobra simétrica e assimétrica ativas no infravermelho nas regiões próximas de 1465 a 1440 cm^{-1} esperadas para as vibrações de dobra assimétrica, e em 1390 a 1370 cm^{-1} para as vibrações de dobra simétrica. Outro aspecto que interfere nas frequências de vibrações do grupo (CH_3) é presença do grupo carbonila adjacente ao grupo (CH_3) [10]. Devido à proximidade da carbonila ao grupo (CH_3), a banda de dobra simétrica no plano do grupo (CH_3) desloca-se para frequências mais baixas [35], e as vibrações de dobra do grupo (CH_3) na 4-HA aparecem como vibrações mistas, e esses modos geralmente surgem numa

faixa de 1070 a 1010 cm^{-1} . A frequência de dobra atribuída ao modo assimétrico do grupo (CH_3) na 4-HA foi observada na região de 1438 cm^{-1} e o modo simétrico em 1360 cm^{-1} [10].

A partir dos espectros obtidos em nosso experimento, para o composto 4-HA pôde-se observar que as frequências correspondentes aos modos vibracionais de dobra assimétrica e simétrica do grupo (CH_3) em aproximadamente 1439 cm^{-1} para o modo assimétrico e 1364 cm^{-1} para o modo simétrico, como apresentado na **Figura 21A**. Todavia, as frequências mistas de vibrações não foram bem evidenciadas no espectro de infravermelho da 4-HA, pois as frequências de vibrações são de intensidade muito baixa nessa região.

O composto 4-HAM é um derivado de acetofenona no qual apresenta estrutura molecular semelhante a da 4-HA. A diferença é que este composto apresenta um átomo de iodo conjugado no anel aromático na posição *meta* em relação ao grupo acetil ($-\text{COCH}_3$). Desta forma espera-se que 4-HM apresente um perfil de frequências vibracionais semelhantes ou próximo ao da 4-HA. Para o 4-HAM (**Figura 21B**) observou-se um deslocamento no modo vibracional assimétrico do grupo (CH_3) de 1439 cm^{-1} para 1406 cm^{-1} quando comparado com a 4-HA. Para a frequência vibracional simétrica observou-se um deslocamento de 1364 cm^{-1} para 1360 cm^{-1} .

O composto 4-HAD (**Figura 21C**) também é um derivado de acetofenona, e apresenta dois átomos de iodo ambos conjugados na posição *meta* em relação ao grupo acetil ($-\text{COCH}_3$) no anel aromático. A análise vibracional do grupo (CH_3) do composto 4-HAD torna-se difícil de ser realizada devido à presença de varias frequências vibracional nas regiões entre 1460 a 1300 cm^{-1} , que é a região propicia ao modo de dobra simétrica e assimétrica do grupo (CH_3). Pelo número de onda pode-se atribuir que frequência vibracional na faixa de 1391 cm^{-1} pode ser referente às vibrações de dobra do modo assimétrico do grupo (CH_3) na 4-HAD, e a frequência em torno de 1355 cm^{-1} pode ser relativa ao modo simétrico da (CH_3).

Para o 5-AcD (**Figura 21D**), apesar de ser um diaril éter, também é um derivado de acetofenona e apresenta modos vibracionais do grupo (CH_3) ativos no infravermelho. E diante dos conceitos abordados, pode-se atribuir a frequência vibracional referente ao modo assimétrico da (CH_3) em 1429 cm^{-1} e o modo simétrico em 1374 cm^{-1} .

A frequência de estiramento do grupo carbonila (C=O) é uma referência no espectro de infravermelho por apresentar banda de estiramento intensa na região entre 1900 a 1550 cm^{-1} . Cetonas aromáticas conjugadas podem ter suas frequências de estiramento reduzidas pelo efeito da conjugação [48]. O efeito da conjugação ou formação de ligação e hidrogênio são aspectos que podem induzir o aumento da intensidade das bandas no infravermelho.

Na 4-HA a conjugação da (C=O) vinculada com o anel aromático pode deslocar a frequência de estiramento da carbônica, resultando em valores mais baixos de frequência de estiramento da (C=O). A frequência de estiramento esperada pela (C=O) no infravermelho na 4-HA é entre 1652 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Existem dois fatores que contribuem para as baixas frequências de estiramento do grupo carbonila na 4-HA. Este efeito pode estar relacionado com a conjugação e formação de ligação de hidrogênio [10].

Por exemplo, a acetofenona apresenta frequência de estiramento referente ao grupo (C=O) em 1686 cm^{-1} , sendo que na acetona a frequência de estiramento da (C=O) é em torno de 1715 cm^{-1} [35]. Portanto, nota-se que na acetofenona a conjugação da carbonila com o grupo fenila favorece a vibração em baixa frequência de estiramento.

Nossos resultados sugerem que a frequência de estiramento evidenciada na faixa de 1645 cm^{-1} pode ser referente ao modo de estiramento da (C=O) na 4-HA (**Figura 21A**). Com base nas informações referidas, é possível atribuir que a redução da frequência de estiramento da (C=O) na 4-HA está relacionada com o efeito da conjugação prosseguido do efeito causado pela ligação de hidrogênio intermolecular, pois a conjugação influencia a ligação de hidrogênio intermolecular que reduz o estiramento das ligações e a frequência de vibração [10].

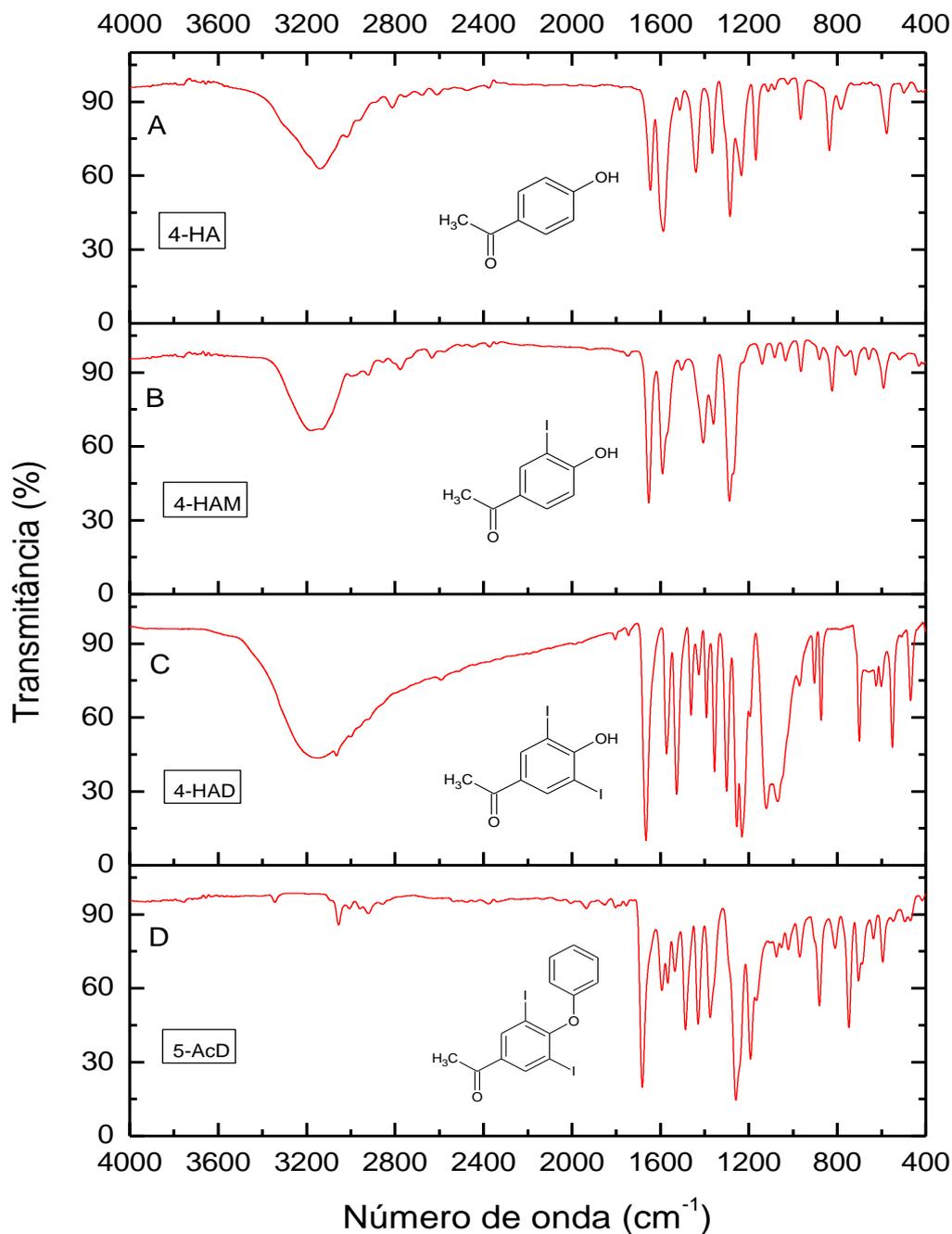


Figura 21: Espectro de infravermelho dos derivados de acetofenona (em pastilha de KBr).

A **Tabela 5** apresenta os principais modos vibracionais ativos no infravermelho obtidos na presente investigação. Os resultados indicam que à medida que aumenta a conjugação no anel aromático, aumenta a frequência de estiramento do grupo (C=O).

Este deslocamento pode ser explicado pelo efeito indutivo induzido pelo átomo de iodo, geralmente provocado pela presença de halogênio ou

heteroátomo [12,35]. Portanto, nossos resultados sugerem que esse deslocamento ocorre porque o iodo é mais eletronegativo que o oxigênio, e sendo assim, o iodo induz ao efeito de retirada de elétrons que remove os elétrons do carbono da ligação (C=O). Essa remoção fortalece a ligação π por encurtar a ligação entre o carbono e oxigênio, que aumenta a constante força e proporciona um aumento na frequência de estiramento da ligação [12].

Na 4-HA a frequência de estiramento da (C=O) é deslocada para frequências menores por ressonância, pois o efeito de ressonância aumenta o comprimento da ligação dupla na carbonila e reduz a frequência de absorção. Já o efeito indutivo reduz o comprimento da ligação dupla, no caso, da carbonila e aumenta a constante de força e a frequência [35]. Já o aumento da frequência de vibração observado para o composto 5-AcD em relação ao 4-HAD, acredita-se que esse efeito pode ser explicado pela presença do átomo de oxigênio ligado entre os anéis aromáticos, como o oxigênio está ligado entre dois carbonos ele é classificado como um heteroátomo que provavelmente aumenta mais ainda o efeito de retirada de elétrons do átomo de carbono da (C=O).

Tabela 5: Número de onda vibracional (cm^{-1}) das principais bandas de estiramento medidas por espectroscopia de infravermelho dos derivados de acetofenona.

Composto	ν IV (cm^{-1}) C=O	ν IV (cm^{-1}) Anel aromático	ν IV (cm^{-1}) C-H/no plano	ν IV (cm^{-1}) C-H/fora do plano	ν IV (cm^{-1}) CH ₃ assim/ sim	ν IV (cm^{-1}) O-H
(4-HA)	1645	1588	1285	836/ 580	1439/ 1364	3137
(4-HAM)	1653	1590	1288	824/ 590	1406/ 1360	3162
(4-HAD)	1665	1572	1255	870/ 551	1391/ 1355	3150
(5-AcD)	1682	1590	-	884/ 589	1429/ 1374	-

O benzeno apresenta vibrações do anel aromático em 1600 a 1585 cm^{-1} e em 1500 a 1400 cm^{-1} [35]. Na análise do espectro de infravermelho da 4-HA, Sajan e colaboradores atribuíram que a banda correspondente ao anel fenilo manifesta-se como uma banda muito intensa no espectro de infravermelho em 1595 cm^{-1} e uma banda mais fraca em 1567 cm^{-1} [10].

A presença de grupos doadores de elétrons no benzeno *para*-dissubstituído induz a frequências de deformação com maior intensidade nas

regiões acima de 1500 cm^{-1} e uma banda fraca em torno de 1400 cm^{-1} . Para essas vibrações espera-se a interação do modo vibracional de dobra no plano das ligações (HC=C) do anel aromático com o hidrogênio e seu carbono movendo-se em direções opostas.

As bandas de dobra no plano das ligações (HC=C) do anel aromático aparecem no espectro de infravermelho nas regiões em torno de 1300 a 1000 cm^{-1} [35]. Na 4-HA a banda em 1281 cm^{-1} foi atribuída à dobra no plano das ligações (HC=C) do anel aromático. No benzeno *para*-dissubstituído existem três frequências de vibração fora do plano das ligações (HC=C) do anel aromático. Esses modos vibracionais podem ser observados no espectro de infravermelho da 4-HA em regiões próximas de 848 , 819 e 695 cm^{-1} [10]. Essas bandas determinam a posição dos substituintes no anel aromático e são independentes da sua natureza.

Em nossas análises pode-se atribuir que a banda em 1588 cm^{-1} é referente a vibrações de dobra do anel aromático na 4-HA (**Figura 22A**). E a banda em 1285 cm^{-1} modo referente à frequência vibracional de dobra no plano das ligações (HC=C) do anel aromático, e as bandas em 836 e 580 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo vibracional de dobra fora do plano das ligações (HC=C) do anel aromático.

A presença de um halogênio ligado diretamente ao anel aromático, as vibrações da ligação carbono halogênio tende a interagir com os modos vibracionais do anel aromático. E essas frequências vibracionais de carbono e halogênio são evidenciadas na faixa de 1270 a 1028 cm^{-1} , o qual depende do tipo de halogênio ligado ao anel aromático. Por exemplo, a frequência vibracional correspondente à ligação carbono e flúor (C-F) no anel aromático é vista numa faixa de 1270 a 1100 cm^{-1} e as frequências tendem a diminuir à medida que aumenta a massa molecular do halogênio [48]. A frequência vibracional referente à ligação carbono e iodo (C-I) é esperada entre 600 a 200 cm^{-1} [46]. Nossos resultados revelaram que apenas o composto 4-HAD apresentou um aumento significativo das frequências de vibração nestas regiões, mostrando que a ligação de apenas um iodo no anel não foi o suficiente para evidenciar as frequências vibracionais da ligação carbono-iodo, ou seja, carbono-halogênio.

Quando se compara a frequência vibracional de dobra do anel aromático em 1285 cm^{-1} na 4-HA (**Figura 22A**) em relação ao composto 4-HAM (**Figura 22B**) que apresenta um átomo de iodo conjugado na estrutura na posição *meta* ao grupo acetil, tem-se um aumento na frequência vibracional para 1590 cm^{-1} . Mas a presença de dois átomos de iodo conjugado na estrutura do anel aromático como na posição *meta* em relação ao grupo acetil, como é o caso para da 4-HAD (**Figura 21C**), induz a frequência de estiramento do anel aromático para frequências mais baixas em 1572 cm^{-1} , em frequências mais baixas que a frequência de estiramento do anel aromático da 4-HA. Já o composto 5-AcD (**Figura 21D**) apresenta frequências vibracionais do anel aromático próxima de 1590 cm^{-1} .

As vibrações de estiramento da hidroxila (-OH) são geralmente observadas na região de $3450 - 3600\text{ cm}^{-1}$. O efeito da formação da ligação de hidrogênio aumenta a intensidade e diminui o número de onda de estiramento. A forte ligação de hidrogênio intermolecular com grupo carbonila apresenta uma banda acentuada próxima de 3223 cm^{-1} e bandas de intensidade média em 3395 cm^{-1} e 3331 cm^{-1} [10], que são consequência de overtone devido às vibrações C=O em 1611 cm^{-1} .

O estiramento em 3644 cm^{-1} é devido a hidroxila livre, e o deslocamento para número de onda mais baixos confirma a presença de ligação de hidrogênio intermolecular [35]. Em análise dos espectros de infravermelho dos compostos 4-HA, 4-HAM e 4-HAD pode-se atribuir que a banda larga e acentuada na região em torno de 3200 cm^{-1} é referente ao modo de estiramento da hidroxila (OH) unidas por ligação de hidrogênio intermolecular.

Conforme Lin-Vien e colaboradores, éteres aromáticos comumente apresentam frequência de estiramento com banda de intensidade muito forte no infravermelho entre uma faixa de 1310 cm^{-1} a 1210 cm^{-1} , corresponde à deformação axial da ligação entre o anel aromático e o oxigênio (aril-O) [48]. Éteres arílicos gera uma banda forte de deformação axial assimétrica da ligação carbono e oxigênio (C-O) podendo ser evidenciada próxima de 1250 cm^{-1} . Desta forma pode-se atribuir que a banda em 1258 cm^{-1} é referente a deformação axial assimétrica da ligação (C-O-C) e a banda em torno de 1192 cm^{-1} pode ser referente a deformação axial simétrica da ligação (C-O-C) [35] no 5-AcD.

No 5-AcD a ausência da (OH) favorece a identificação do estiramento (C-H) do anel aromático. As bandas de deformação axial (HC=C) do benzeno substituído no infravermelho apresentam bandas na região entre 3100 a 3000 cm^{-1} . Comumente essa região é favorável à deformação axial (HC=C). Geralmente as bandas de estiramento (HC=) nessa região são fracas. Sendo assim, se pode atribuir às frequências vibracionais na região de 3056 e 3006 cm^{-1} , que são as frequências de deformação axial da ligação (HC=C) do anel aromático.

5.6. ANÁLISE DOS ESPECTROS DE RAMAN

A análise vibracional dos espectros Raman dos derivados de acetofenona, foi realizada com base nas vibrações características dos grupos metila, carbonila, hidroxila e modos vibracionais do anel aromático [9,10,44,48]. Dessa forma, objetivou-se investigar o comportamento da 4-HA e as mudanças causadas nos espectros de Raman dos derivados de acetofenona iodados por nós sintetizados.

Os compostos contendo o grupo carbonila (C=O) podem apresentar bandas Raman na região de 1900-1550 cm^{-1} [48]. Geralmente cetonas aromáticas conjugadas têm as frequências da (C=O) reduzidas por conjugação. As bandas vibracionais da (C=O) em cetonas são a melhor característica em seus espectros vibracionais e por isso tem sido amplamente estudadas. A intensidade destas bandas pode aumentar devido à conjugação ou formação de pontes de hidrogênio. O aumento da conjugação induz a intensificação das linhas no espectro Raman. Na literatura é relatado que a conjugação da (C=O) vinculada ao anel aromático da 4-HA é um dos principais responsáveis pelo efeito de modificar sua identidade vibracional, o qual leva a menores frequências de estiramento.

Vijayan e colaboradores empregaram a espectroscopia Raman para estudar a propriedade óptica da 4-HA na forma de cristal crescidos e pó. Na análise espectral da 4-HA na forma de cristal, o estiramento da (C=O) foi observado em 1650 cm^{-1} , e em 1595 cm^{-1} para amostra em pó [9]. Nosso resultado mostra que a banda atribuída ao grupo (C=O) da 4-HA foi observada em torno de 1669 cm^{-1} , como mostra a **Figura 22A**. Essa banda é atribuída à

formação de ligação de hidrogênio intermolecular com outras moléculas. A presença do grupo (OH) doador de elétrons conjugado na posição *para* induz a frequências menores de estiramento do grupo (C=O), pois a carbonila perde o caráter da ligação dupla e conseqüentemente a força de ligação, o que favorece a frequências menores de estiramento [10].

As vibrações de estiramento do carbono são muito proeminentes no espectro vibracional do benzeno e seus derivados, o qual pode ser alterado pela natureza do substituinte em torno do anel aromático. O anel aromático se manifesta como uma banda muito forte no espectro Raman em 1601 cm^{-1} , uma banda de intensidade média em 1560 cm^{-1} e outra de baixa intensidade em 1506 cm^{-1} . Devido à presença do grupo doador de elétrons, como por exemplo (OH) no benzeno *para*-substituído, pode-se esperar uma banda com maior intensidade nas regiões a acima de 1500 cm^{-1} , e outra de menor intensidade cerca de 1400 cm^{-1} . Para essas frequências, espera-se que as vibrações interajam pouco com o estiramento no plano das ligações (C-H) do anel aromático o hidrogênio e seu carbono movendo-se em direções opostas. Espera-se que essas bandas sejam ativas no espectro do benzeno *para*-substituído, mas algumas bandas são de intensidade muito baixa, e não são bem evidentes no espectro de Raman [10].

As vibrações de dobra (C-H) do anel aromático no plano foram evidenciadas como uma banda de intensidade média no espectro Raman da 4-HA em 1080 e 1284 cm^{-1} . Essas bandas são esperadas em torno 1300 e 1000 cm^{-1} . Já a banda de dobramento fora do plano pode ser observada no espectro de Raman 850 cm^{-1} [10]. As bandas vibracionais do anel aromático na 4-HA também foram observadas na faixa de 1440 , 1520 e 1565 cm^{-1} [9].

Como pode ser observado na **Figura 22A**, podemos atribuir que a banda de forte intensidade em torno de 1586 cm^{-1} é relativa à frequência de vibração do anel aromático, e as bandas de baixa intensidade em torno de 1524 , 1450 cm^{-1} podem ser as bandas do benzeno substituído. Nossos resultados indicam que as bandas em torno de 1290 e 1090 cm^{-1} podem ser referentes ao dobramento (C-H) do anel aromático no plano, e a banda em 866 cm^{-1} pode ser atribuída ao dobramento (C-H) do anel aromático fora do plano.

No espectro de Raman, os modos de estiramento esperado pela metila (CH_3) quando é um substituinte no anel aromático é na região próxima de 2980

cm^{-1} para o estiramento assimétrico acoplado com os modos vibracionais de dobramento (C-H) do anel aromático, e o estiramento simétrico são esperados cerca de 2870 cm^{-1} . O espectro Raman da 4-HA apresenta uma banda de estiramento de média intensidade em 3071 cm^{-1} , o qual se atribui ao estiramento assimétrico do grupo metila. O modo simétrico de estiramento é observado como uma banda de intensidade média no espectro Raman em 2925 cm^{-1} [10].

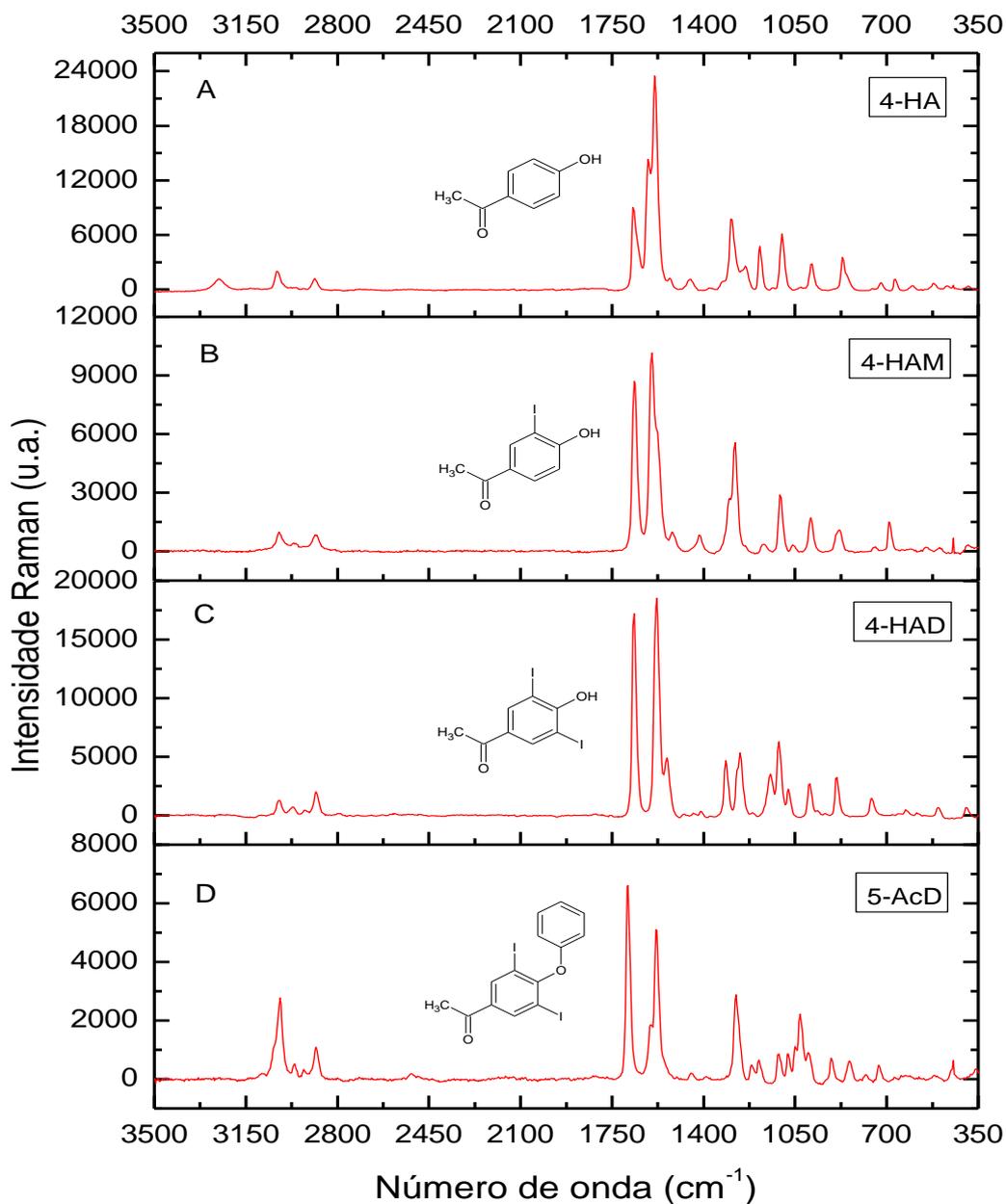


Figura 22: Espectro Raman dos derivados de acetofenona (sólido).

De acordo com nossos resultados (**Figura 22A**), podemos atribuir que a banda em torno de 2887 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico do grupo (CH_3) presente na 4-HA, já o estiramento simétrico não foi observado, pois essa banda de estiramento pode ser de intensidade muito fraca.

A faixa próxima de 1444 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação assimétrica da (CH_3) e a banda em 1026 cm^{-1} ao modo simétrico, mas essas bandas são de intensidade muito baixa. Desta forma pode-se atribuir que a banda em torno de 1385 cm^{-1} pode ser referente à banda de deformação assimétrico do grupo (CH_3) e a banda em torno de 1025 cm^{-1} pode estar relacionada às frequências vibracionais de deformação simétrica.

Uma vez que o estiramento do grupo (OH) apresenta fraca dispersão no espectro de Raman [48], sua análise é dificultada diante dos espectros de Raman apresentados neste trabalho, pois é difícil fazer uma discussão minuciosa do seu comportamento. Segundo Sajan e colaboradores as bandas esperadas pelo estiramento da (OH) em seus estudos, compreende uma faixa no espectro Raman de 3331 e 3222 cm^{-1} [10], as quais são designadas como bandas de intensidade muito baixa. Desta forma, pode-se atribuir que as bandas de baixa intensidade no espectro de Raman da 4-HA observadas na faixa de 3253 e 3032 cm^{-1} podem ser devido ao estiramento do grupo (OH).

As bandas de vibrações dos espectros Raman dos compostos 4-HAM e 4-HAD, serão analisadas e comparadas com o comportamento da 4-HA. Objetiva-se na análise que será apresentada avaliar o efeito induzido pelo átomo de iodo quando conjugado na estrutura principal dos derivados de acetofenona. Como pode ser observado na **Figura 22**, a presença do átomo de iodo conjugado na estrutura aromática do derivado de acetofenona, causa alterações evidentes nos espectros de Raman dos compostos 4-HAM e 4-HAD. Todavia, como esses compostos apresentam estruturas moleculares semelhantes ao da 4-HA, as mudanças observadas nos espectros de Raman podem ser atribuídas a algum tipo de efeito induzido pelo átomo de iodo. Analisando o espectro Raman da 4-HA, 4-HAM e 4-HAD, apresentados nas **Figuras 22A, 22B e 22C**, respectivamente, observam-se pequenos deslocamentos nos principais modos de vibracionais, como destacados na **Tabela 6**. Além disso, podemos observar mudanças significativas nas intensidades relativas das bandas, como mostrado na **Figura 22**.

Tabela 6: Número de onda vibracional (cm^{-1}) das principais bandas de estiramento medidas por espectroscopia Raman dos derivados de acetofenona.

Composto	ν Raman (cm^{-1}) C=O	ν Raman (cm^{-1}) Anel aromático	ν Raman (cm^{-1}) C-H/no plano	ν Raman (cm^{-1}) C-H/fora do plano	ν Raman (cm^{-1}) CH_3 assimétrico	ν Raman(cm^{-1}) O-H
(4-HA)	1669	1586	1290/ 1090	866	2887	3253/ 3032
(4-HAM)	1662	1597	1280/ 1107	877	2881	3022/ 2969
(4-HAD)	1665	1578	1260/ 1111	890	2881	3022/ 2969
(5-AcD)	1688	1582	-	-	2881	-

O modo vibracional correspondente ao anel aromático na 4-HA que é a banda mais intensa no espectro sofreu um deslocamento de 1586 cm^{-1} para 1597 cm^{-1} na 4-HAM e 1578 cm^{-1} para a 4-HAD. Numa análise relativa das intensidades das bandas de vibrações de cada composto, nota-se que banda referente aos modos vibracionais do anel aromático é mais intensa para a 4-HA. Outro aspecto a ressaltar, é que na 4-HAM observa-se uma diminuição significativa na intensidade da banda a partir da conjugação de um átomo de iodo na estrutura. Já na 4-HAD, com presença de dois átomos de iodo conjugado na estrutura, a banda referente ao anel aromático é mais intensa que na 4-HAM.

A frequência de estiramento da (C=O) na 4-HA é na faixa de 1669 cm^{-1} , na 4-HAM é deslocada para frequências menores em 1662 cm^{-1} e na 4-HAD é observada em 1665 cm^{-1} . Na 4-HA e na 4-HAM as intensidades das bandas são praticamente as mesmas, mas na 4-HAD essa banda apresenta-se mais intensa que na 4-HA.

A banda atribuída à deformação assimétrica do grupo (CH_3) na 4-HA é em torno de 2887 cm^{-1} . Nos compostos 4HAM e 4HAD observou-se um deslocamento para frequência menor em 2881 cm^{-1} , exibindo o mesmo perfil de baixa intensidade como na 4-HA.

A 4-HA apresenta duas bandas de estiramento referente à (OH) no espectro Raman, uma em 3253 cm^{-1} e outra em frequência menor próxima de 3032 cm^{-1} , na 4-HAM e 4HAD as duas bandas são observadas nas mesmas regiões, em 3022 cm^{-1} e a segunda banda em frequências menores em 2969 cm^{-1} . Mas a banda em 2969 na 4-HAM apresenta menor sinal de intensidade do que a 4-HAD.

As bandas, a qual se atribuiu as vibrações de dobra no plano das ligações (C-H) do anel aromático na 4-HA estão em torno de 1290 e 1090 cm^{-1} , no espectro da 4-HAM essas bandas são evidenciadas em 1280 e 1107 cm^{-1} , na 4-HAD essas bandas aparecem em torno de 1260 e 1111 cm^{-1} .

E a banda atribuída vibrações de dobra fora do plano das ligações (HC=C) do anel aromático na 4-HA esta na faixa de 866 cm^{-1} , no espectro da 4-HAM essa banda é observada na em torno de 877 cm^{-1} e na 4-HAD em 890 cm^{-1} . Pode-se notar que medida que aumenta a conjugação no anel aromático a banda na região de 866 cm^{-1} é deslocada para maiores frequências.

O 5-AcD (**Figura 22 D**) também é um derivados de acetofenona, porém apresenta um anel aromático a mais conjugado na estrutura principal do derivado de acetofenona. Sendo assim, 5-AcD apresentará bandas no espectro Raman diferente dos demais compostos analisados nesse contexto, pois além das bandas referentes aos estiramentos dos grupos (CH_3), (OH), (C=O) e os respectivos estiramentos do anel aromático, temos que levar em consideração as bandas de estiramento referente a ligação entre oxigênio e o anel aromático.

Como nos demais derivados de acetofenona, pode-se atribuir o estiramento em 1688 cm^{-1} ao modo vibracional da (C=O) no 5-AcD. A frequência de estiramento atribuída ao anel aromático na 4-HA é observada como uma banda intensa em 1586 cm^{-1} , no 5-AcD a banda a qual pode ser atribuída as vibrações de dobra do do anel aromático é observada em 1582 cm^{-1} com redução significativa de intensidade. A frequência de deformação assimétrica atribuída ao grupo (CH_3) se manteve constante em 2881 cm^{-1} para os três derivados de acetofenona iodados.

Segundo Lin-Vien e colaboradores, os éteres aromáticos geralmente apresentam frequência de estiramento com banda de intensidade muito forte no infravermelho entre uma faixa de 1310 cm^{-1} a 1210 cm^{-1} , no espectro Raman essas bandas são de baixa intensidade e corresponde ao estiramento da ligação entre o anel aromático e o oxigênio (aril-O) [48]. E as bandas na região de 1050 a 1010 cm^{-1} são bandas de estiramento carbono-oxigênio (C-O). A banda correspondente ao estiramento (aril-O) não está diretamente relacionada só aos modos vibracionais desse grupo, mas sim a uma mistura de vibrações correspondente ao anel aromático e modos vibracionais entre carbono-oxigênio-carbono (C-O-C). Os autores ainda resalta que as bandas

(aril-O) podem ser afetadas pela interação com outros substituintes no anel aromático, podendo dificultar sua interpretação [48]. Desta forma, nossos resultados indicam que a banda referente aos modos vibracionais (aril-O) do 5-AcD foi observada em uma faixa de 1276 cm^{-1} , e a banda em 1030 cm^{-1} ao estiramento (C-O).

Usualmente os modos vibracionais no Raman de dobra referente as ligações (HC-H) do benzeno substituído, apresentam bandas na região entre 3100 a 3000 cm^{-1} . Geralmente essa região é favorável às vibrações de deformação axial (C-H), onde os átomos de carbono e hidrogênio movem-se radialmente em direções opostas [48]. Sendo assim, pode-se atribuir que a banda em 3019 cm^{-1} é referente à de deformação axial da ligação (C-H) do anel aromático no 5-AcD.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Os resultados dos espectros de fluorescência dos compostos 4-HA, 4-HAM e 4-HAD revelaram que à medida que aumenta o número de átomo de iodo conjugado na estrutura dos derivados de acetofenona, observa-se o aumento na intensidade de fluorescência induzida pelo átomo de iodo. E este fenômeno está relacionado com o aumento da capacidade dos compostos absorverem luz na região do ultravioleta, bem como um possível aumento da rigidez estrutural no caso da 4-HAD propiciado pelo enriquecimento de densidade eletrônica no anel aromático. A análise dos espectros de absorção molecular dos derivados de acetofenona também mostrou que a posição relativa dos substituintes no anel aromático determina, além de um aumento na intensidade, um deslocamento para o vermelho das bandas de absorção. A análise vibracional no espectro de infravermelho mostrou que o deslocamento do grupo carbonila (C=O) nos derivados de acetofenona para frequências maiores, está relacionado com o efeito indutivo proporcionado pelos átomos de iodo e pelo átomo de oxigênio. E nossos resultados revelam que apenas o composto 4-HAD apresentou bandas intensas de estiramento na região entre 1270 a 1028 cm^{-1} esperadas para ligação (C-halogêneo) em compostos aromáticos. Os espectros Raman dos derivados de acetofenona revelaram que a intensificação das linhas Raman nos modos vibracionais correspondentes ao anel aromático e carbonila, está relacionada com o substituinte. De maneira geral, pode-se concluir que as propriedades ópticas dos compostos estudados alteram significativamente à medida que se conjuga o iodo na estrutura molecular. De forma que, após essa extensa caracterização óptica, essas propriedades podem ser associadas às características físico-químicas dos compostos para o desenvolvimento de novas aplicações e/ou materiais.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Carniti P, Colonna S, Gervasini A. Direct Green Iodination of Phenol over Solid Acids Catal. Lett. Vol 137, 5562, (2010).

[2]. Matsumoto S, Takase K, Ogura K. Novel Formation of Iodobenzene Derivatives from 1-(Methylthio)-3-tosylhexa-1,3-dien-5-ynes via Iodine-Induced Intramolecular Cyclization. J. Org. Chem. Vol 31, 1726, (2007).

[3]. Vibhute A, Mokle S, Karamunge K, Gurav V, Vibhute Y. A simple and efficient method for solvent free iodination of hydroxylated aromatic aldehydes and ketones using iodine and iodic acid by grinding method. Chin. Chem. Lett. Vol 21, 914, (2010).

[4]. Jasminka Pavlinac, Laal K, Zupan M, Stavber S. Iodination of Organic Compounds with Elemental Iodine in the Presence of Hydrogen Peroxide in Ionic Liquid Media. Chim. Vol 61, 946, (2008).

[5]. Goswami P, Ali S, Khan M, Khan A T. Selective and effective oxone-catalysed α -iodination of ketones and 1,3-dicarbonyl compounds in the solid state. ARKIVOC, Vol xv, 82, (2007).

[6]. Gebara KS, Casagrande GA, Raminelli C. An efficient O-arylation of sterically hindered halophenols promoted by silylaryl triflates under mild reaction conditions. Tetra. Lett, Vol 52, 2849, (2009).

[7]. Gallo RDC, Gebara KS, Muzzi RM, Raminelli C. Efficient and Selective Iodination of Phenols Promoted by Iodine and hydrogen peroxide in water. Chem. Soc. Vol 21, 770, (2012).

- [8]. Bernardes CES, Piedade MFM, Piedade MEM. Polymorphism in 4'-Hydroxyacetophenone: Structure and Energetics. Cryst. Growth. Vol 8, 2419, (2008).
- [9]. Vijayan N, Babu RR, Gunasekaran M, Gopolakrishnan R, Kumaresan R, Ramasamy P, Lan CW. Studies on the growth and characterization of *p*-hydroxyacetophenone single crystals. Cryst. Growth, Vol 249, 309, (2003).
- [10]. Sajan D, Joe IH, Jayakumar VS. NIR-FT Raman, FT-IR and surface enhanced Raman scattering spectra of organic nonlinear optic material: *p*-hydroxy acetophenone. Ram Spec. Vol 37, 508, (2006).
- [11]. Rodrigues J. F. Estudo fotoquímico por fotólise por pulso de laser em nanosegundos de tioxantona. Dissertação de mestrado. Departamento de Química UFRRJ, (2005).
- [12]. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. Introduction to Spectroscopy. Third edition, Brooks/Cole – Thomson Learning Inc, USA, (2001).
- [13]. Kearns DR, Case WA. Investigation of Singlet -Triplet Transitions by the Phosphorescence Excitation Method III. 1Indanone and Other Aromatic Ketones and Aldehydes. Chem. Soc. Vol 88, 5087, (1966).
- [14]. Zuo P, Ma C, Kwok W M, Chan W S, Phillips D L. Time-Resolved Resonance Raman and Density Functional Theory Study of the Deprotonation Reaction of the Triplet State of *p*-Hydroxyacetophenone in Water Solution. Org. Chem. Vol 70, 8661, (2005).
- [15]. Catalán J, Torlblo F, Acuña A. U. Intramolecular Hydrogen Bonding and Fluorescence of Salicylaldehyde, Salicylamide, and *o*-Hydroxyacetophenone In Gas and Condensed Phases. Phy. Chem, Vol. 86, 303, (1982).

- [16]. Nishiya T, Yamauchi S, Hirota N, Baba M, H-nazaki I. Fluorescence Studies of the Intramolecularly Hydrogen-Bonded Molecules *o*-Hydroxyacetophenone and Salicylamide and Related Molecules. *Phys. Chem.* Vol 90, 5730, (1986).
- [17]. Ferreira JPA. Estudos de halogenação de 5-estiril-3-(2-hidroxifenil)-1*H*-pirazóis. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveio, (2008).
- [18]. Ferreira IM. Síntese de compostos aromáticos e heteroaromáticos iodados fazendo uso de iodo e peróxido de hidrogênio em água promovida por ultrassom. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados, (2012).
- [19]. Gebara KS. 2-(trimetilsilil) aril triflatos como precursores de arinos gerados sob condições reacionais brandas na síntese de derivados de hormônios da glândula da tireoide. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados, (2011).
- [20]. Vibhute A, Mokle S, Karamunge K, Gurav V, Vibhute Y. A simple and efficient method for solvent free iodination of hydroxylated aromatic aldehydes and ketones using iodine and iodic acid by grinding method. *Chin. Chem. Lett.* Vol 21, 914 (2010).
- [21]. Pavlinac J, Zupan M, Stavber S. Iodination of Organic Compounds Using the Reagent System I_2 -30% aq. H_2O_2 under Organic Solvent-free Reaction Conditions. *Acta. Chim.* Vol 55, 841, (2008).
- [22]. Solomons TWG, Fryhle CB. *Química Orgânica*. Vol.1, 9ª Edição – Rio de Janeiro: LTC, (2011).
- [23]. Clayden J, Greeves N, Warren S, Wothers P. *Organic Chemistry*. First published - New York: Oxford University Press, (2001).

- [24]. Rafael D. C. Gallo, Hellenicy V. Rezende, Rozanna M. Muzzi e Cristiano Raminelli. O Ressurgimento da química de benzino com sililaril triflatos no contexto das reações de inserção em ligações sigma. *Quim. Nova*, Vol. 32, 2437, (2009).
- [25]. Liu, Z.; Larock, RC. Palladium-Catalyzed Synthesis of 9-Fluorenylidenes through Aryne Annulation. *Org. Lett.* Vol.5, 4673 (2003).
- [26]. Liu, Z.; Larock, RC. Facile *N*-Arylation of Amines and Sulfonamides and *O*-Arylation of Phenols and Arenecarboxylic Acids. *J. Org. Chem.*, Vol.71, 3198 (2006).
- [27]. Liu, Z.; Larock, R. C. Intermolecular C-O Addition of Carboxylic Acids to Arynes. *Org. Lett.*, Vol.6, 99 (2004).
- [28]. Magalhães KF. Investigação dos fluoróforos presentes no biodiesel produzido a partir de diferentes óleos vegetais. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados, (2012).
- [29]. Ximenes V. F. Estudo de Novos Sistemas Quimiluminescentes Aplicado na Determinação de Atividade Enzimática. Tese de Doutorado. Instituto de Química USP. São Paulo, (2000).
- [30]. Wiethaus G. Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química UFRS. Porto Alegre, (2010).
- [31]. Holler FJ, Skoog DA, Crouch SR. Princípios de Análise Instrumental. 6ª edição, Editora Bookman, (2009).
- [32]. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, (2002).

[33]. Gracetto. A. C. Propriedades da sonda 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno (DPH) em meios água/etanol e sistemas micelares de pluronico F127. Tese de Doutorado. Departamento de Química UEM. Maringá, (2010).

[34]. Figueiredo MS. Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas. Departamento de física UFMS. Dissertação de Mestrado, (2009).

[35]. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ (2007) Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Sétima edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, (2006).

[36]. Pantoja P. A. Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química USP. São Paulo, (2010).

[37]. Botteselle GDV. Síntese de 2-aril e 2,5-diarilfuranos funcionalizados: potencias sondas fluorescentes. Faculdade de ciências farmacêutica - USP. São Paulo, (2009).

[38]. Ribeiro J. Fotofísica e determinação de parâmetros fotodinâmicos da ftalocianina de zinco em meios homogêneo e microheterogêneo. Dissertação de mestrado. Instituto de Química UFU. Uberlândia, (2003).

[39]. Glogauer A. Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno. Dissertação de mestrado. Setor de Ciências Exatas UFP. Curitiba, (2004).

[40]. Kuplich MD. Síntese de novos heterocíclicos benzazólicos fluorescentes e sua incorporação em matrizes de celulose. Dissertação de mestrado. Instituto de Química UFRG. (2007).

- [41]. Lakowicz JR. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third edition, Springer, New York, (2006).
- [42]. Valeur B. Molecular Fluorescence: Principles and applications. Wiley-VCH – New York, (2001).
- [43]. Jager A. Caracterização Físico-Química da Parede Polimérica de Nanocápsulas através de Sondas Fluorescentes. Instituto de Química. Porto Alegre, (2005).
- [44]. Ando R. A. Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas conjugados. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química USP. São Paulo, (2005).
- [45]. Silva TG. Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná UFPR, (2008).
- [46]. Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5ª Edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, (1994).
- [47]. Ribeiro J. Fotofísica e determinação de parâmetros fotodinâmicos da ftalocianina de zinco em meios homogêneo e microheterogêneo. Dissertação de mestrado. Instituto de Química UFU. Uberlândia, (2003).
- [48]. Lin-Vien D, Colthup N. B, Fateley W. G, Grasselli JG. Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, (1991).

ANEXO I

CROMATOGRAMAS E ESPECTROS DE MASSAS DE BAIXA RESOLUÇÃO DOS DERIVADOS DE ACETOFENONA IODADOS

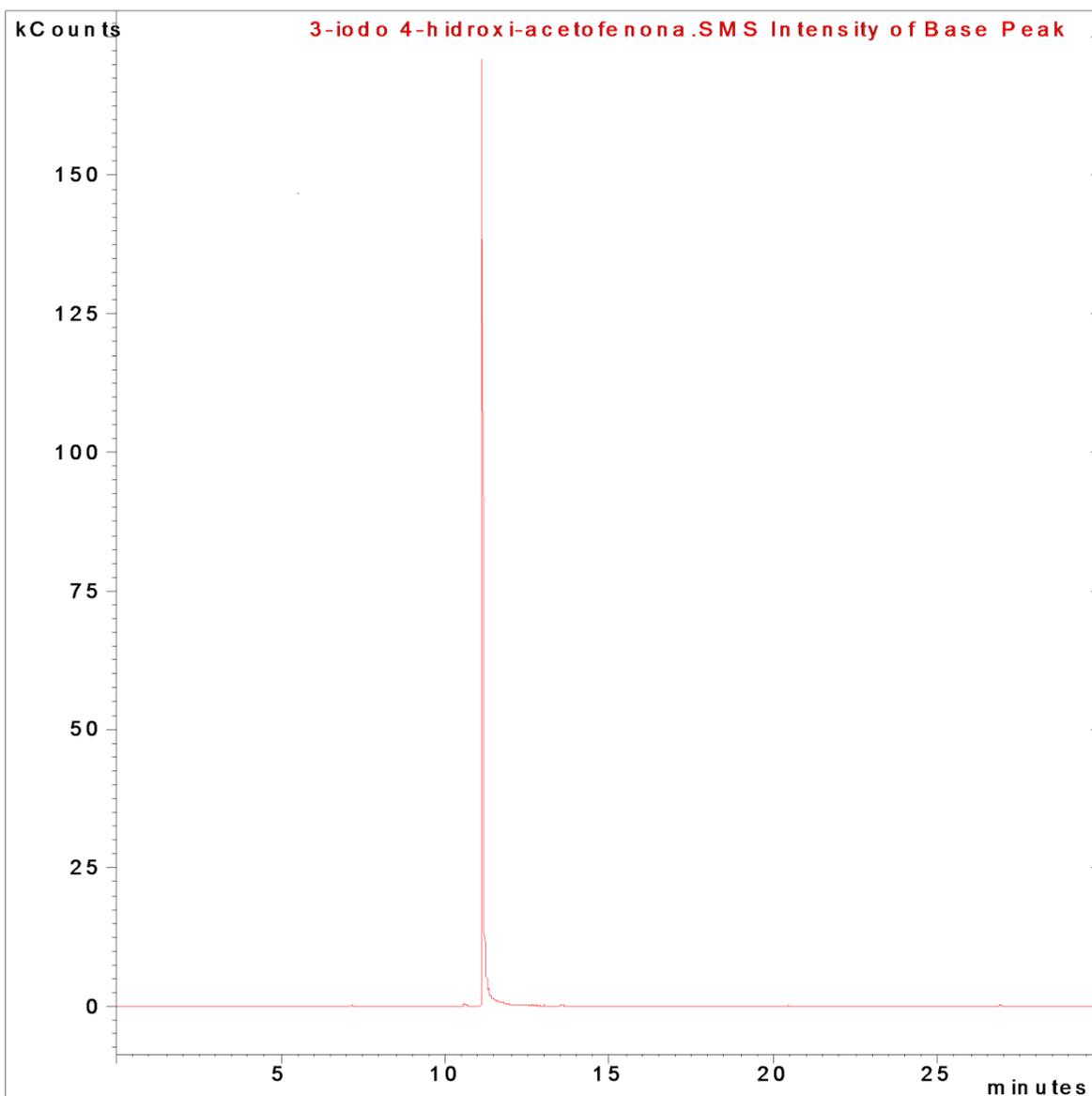


Figura 23: Cromatograma do composto 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (2), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I_2 (1,5 equivalentes) e de H_2O_2 30% (3 equivalentes).

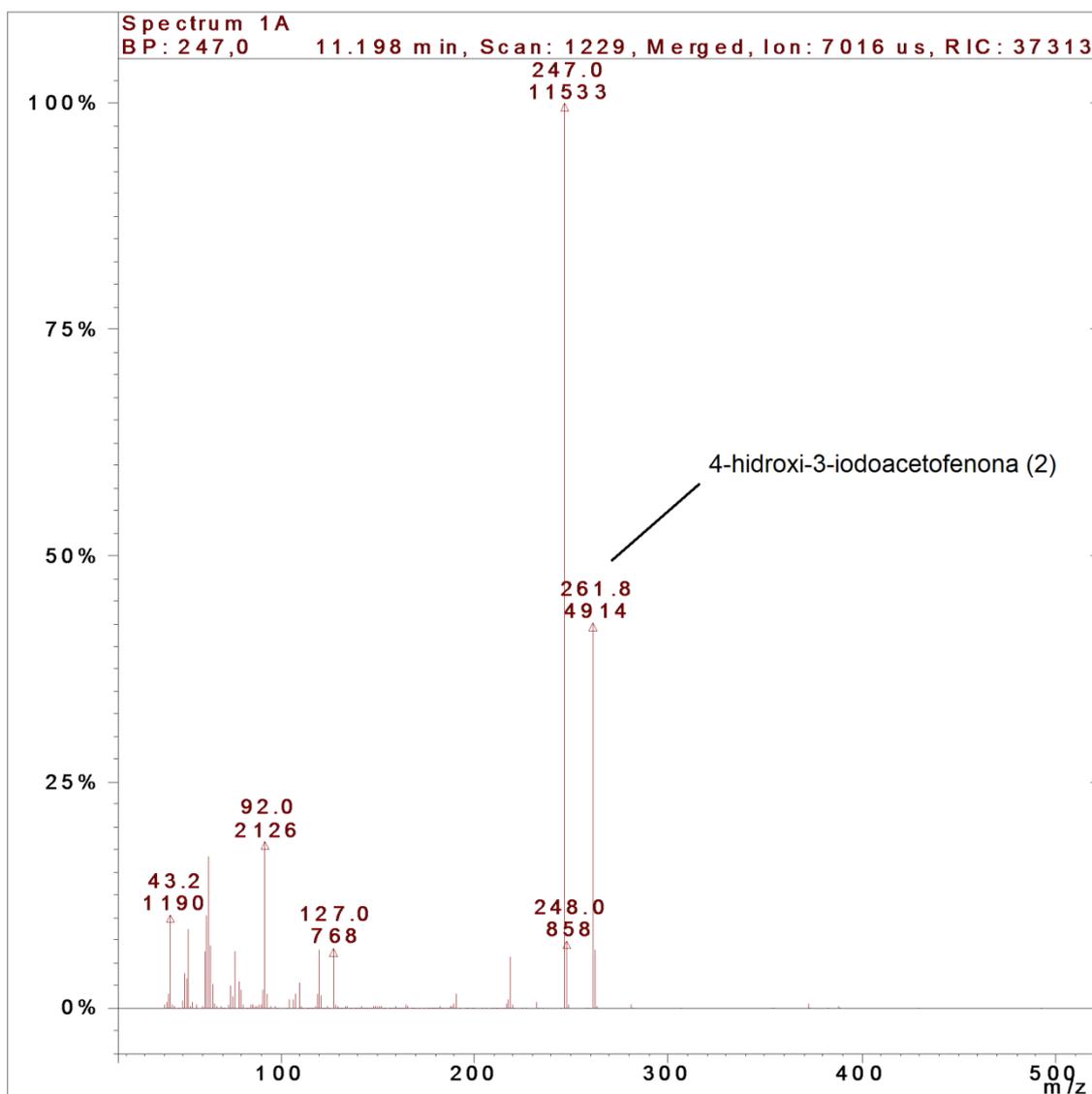
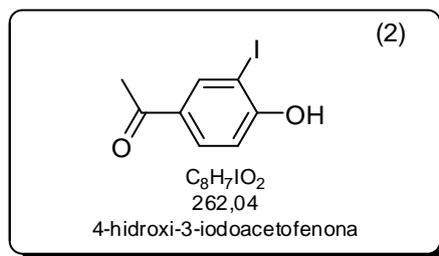


Figura 24: Espectro de massas do composto 4-hidroxi-3-iodoacetofenona (2), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I_2 (1,5 equivalentes) e de H_2O_2 30% (3 equivalentes).

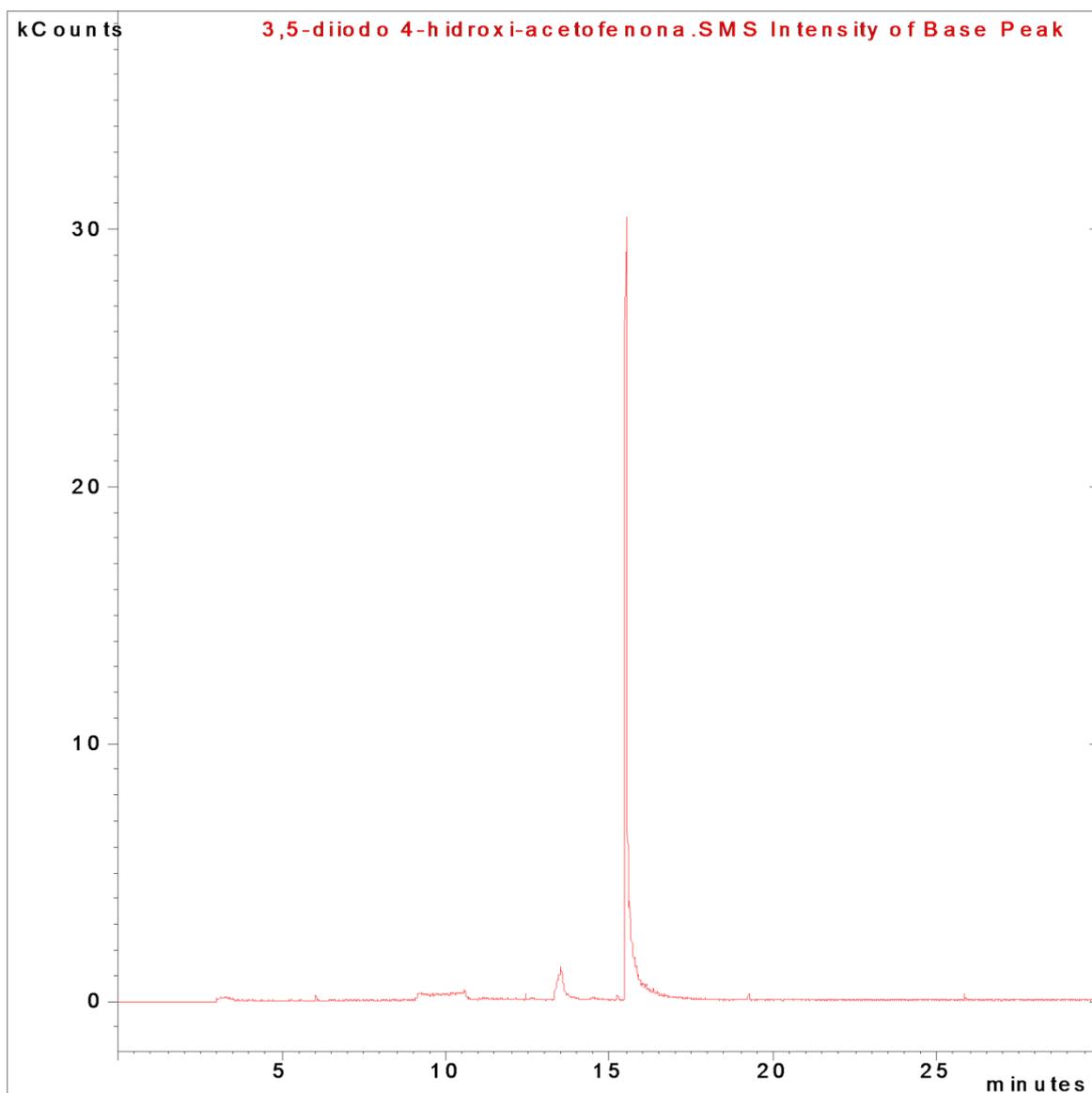


Figura 25: Cromatograma do composto 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (3), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I_2 (1,5 equivalentes) e de H_2O_2 30% (3 equivalentes).

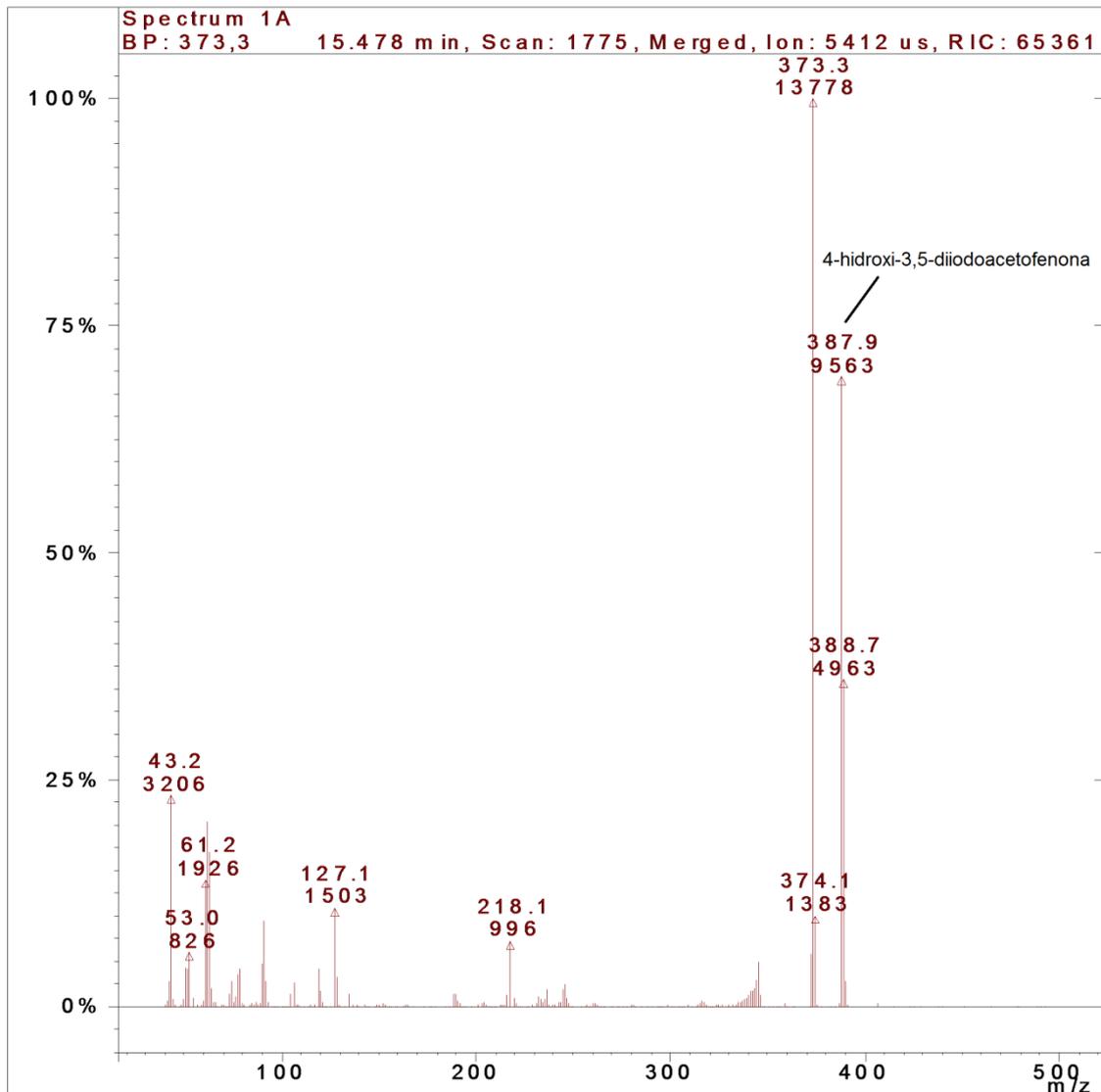
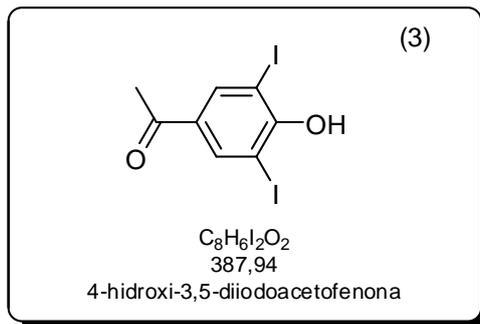


Figura 26: Espectro de massas do composto 4-hidroxi-3,5-diiodoacetofenona (3), obtido após extração da reação de iodação da 4-hidroxiacetofenona (1) fazendo uso de I_2 (1,5 equivalentes) e de H_2O_2 30% (3 equivalentes).

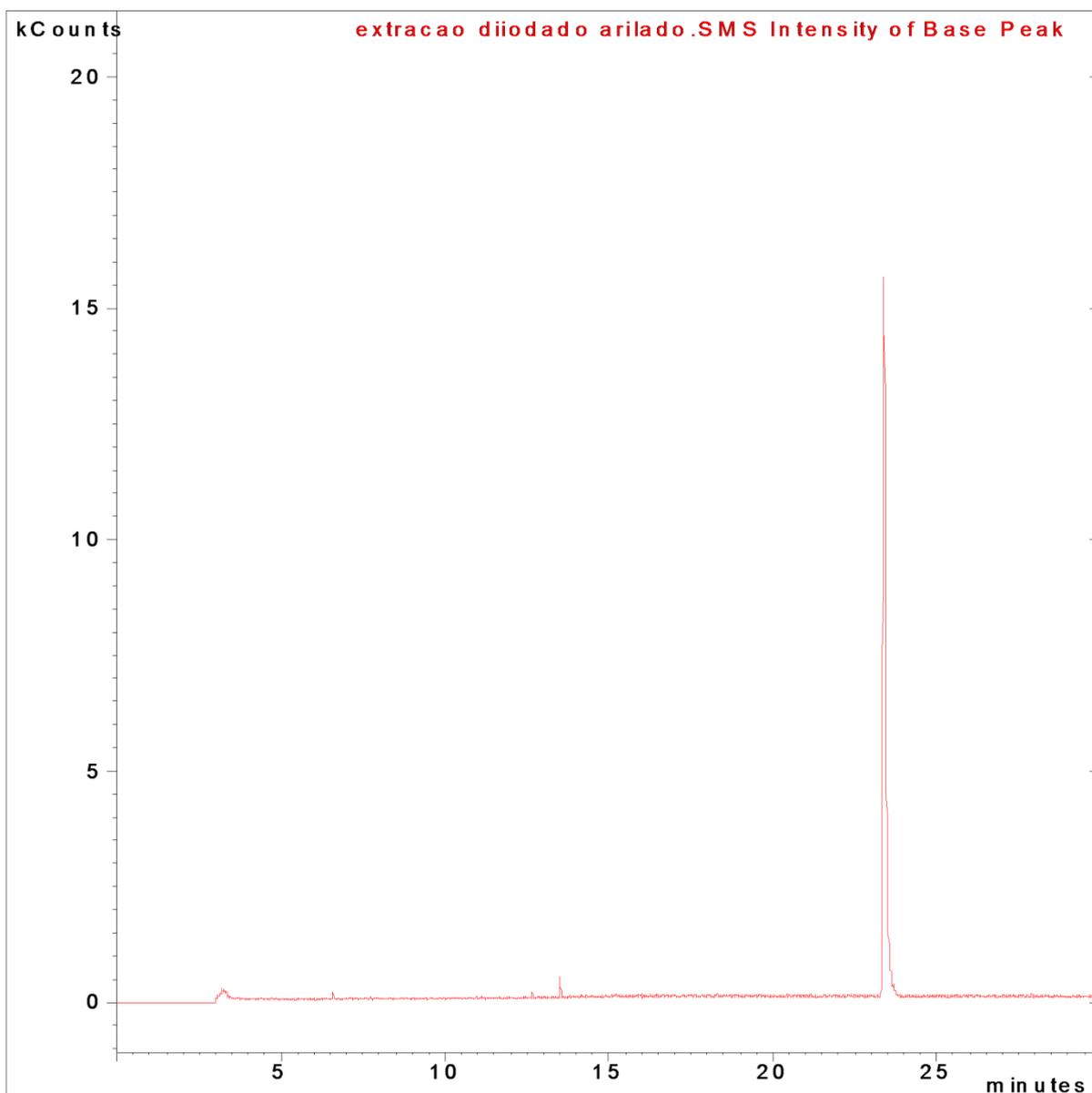


Figura 27: Cromatograma do composto 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (6), obtido após extração da reação de *O*-arilação.

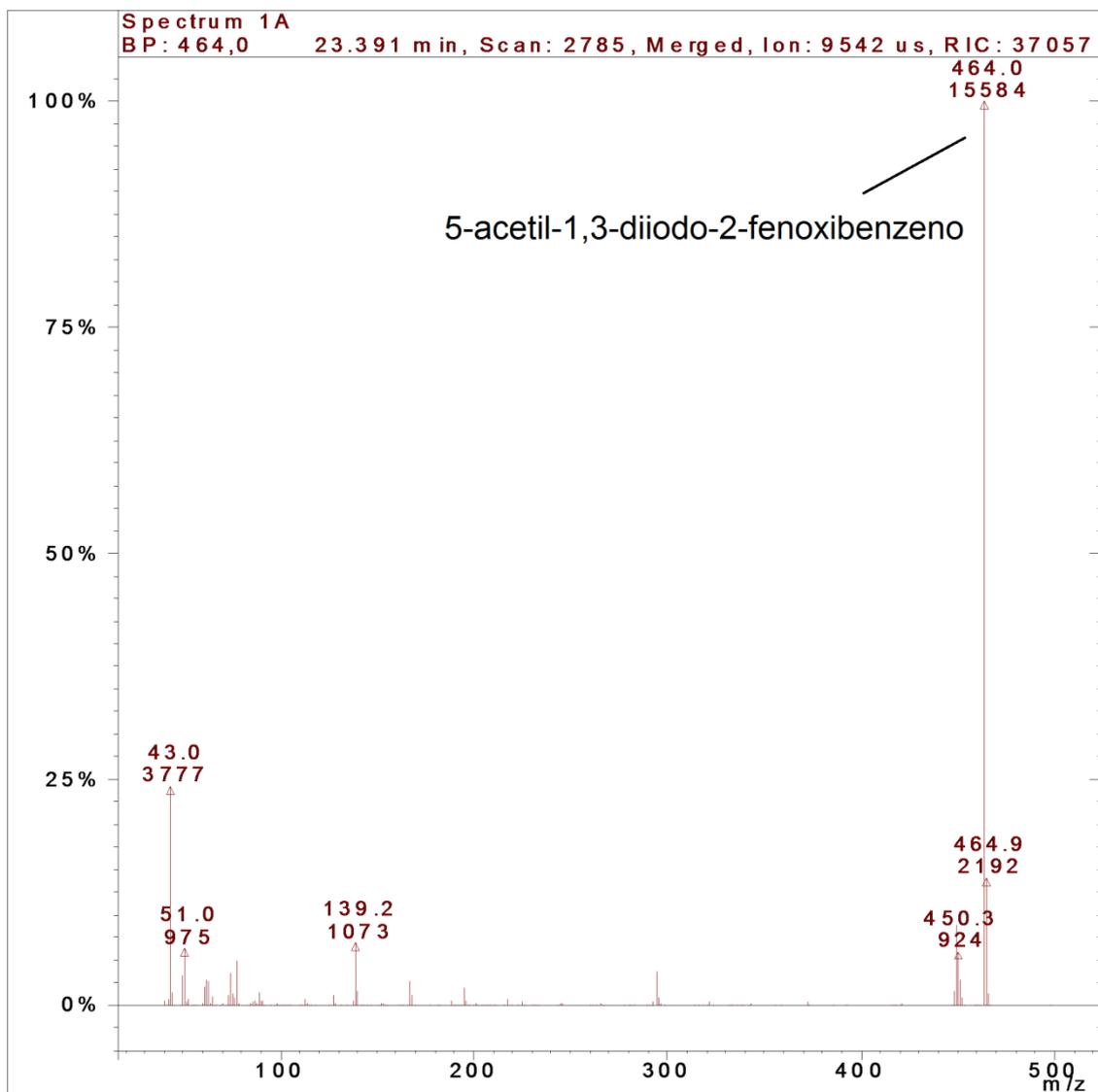
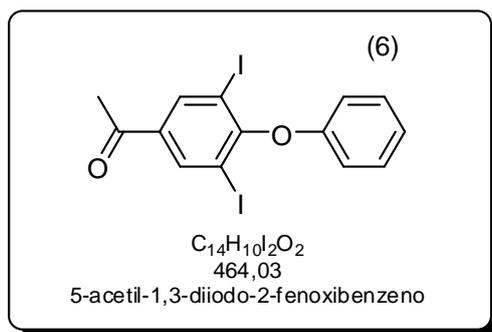


Figura 28: Espectro de massas do composto 5-acetil-1,3-diiodo-2-fenoxibenzeno (6), obtido após extração da reação de *O*-arilação.