



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

FELIPE RAVI SANTOS GONÇALVES

ANÁLISE ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DA 2-HIDRÓXI-CHALCONA SOB
CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO

FORTALEZA

2025

FELIPE RAVI SANTOS GONÇALVES

ANÁLISE ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DA 2-HIDRÓXI-CHALCONA SOB
CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física.
Área de Concentração: Física

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G625a Gonçalves, Felipe Ravi Santos.

Análise estrutural e vibracional da 2'-hidróxi-chalcona sob condições extremas de pressão / Felipe Ravi Santos Gonçalves. – 2025.
77 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

1. Chalcona. 2. Espectroscopia Raman. 3. Alta pressão. 4. Estrutura cristalina. 5. Interações intermoleculares. I. Título.

CDD 577

FELIPE RAVI SANTOS GONÇALVES

ANÁLISE ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DA 2-HIDRÓXI-CHALCONA SOB
CONDIÇÕES EXTREMAS DE PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física.
Área de Concentração: Física

Aprovada em: 29 de julho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante
Freire (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues de França Bento
Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha mãe e à minha família, por todo amor, carinho e incentivo incondicional, pilares fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, meu orientador, pela orientação firme e generosa ao longo desta dissertação, sempre com paciência e sabedoria.

Ao Wagner Costa, por sua assistência incansável, conselhos sempre pertinentes e apoio constante durante toda a trajetória do mestrado em Física.

Ao Prof. Dr. Alexandre Magno, pelas valiosas sugestões, pela disponibilidade e pelo incentivo contínuo ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de Altas Pressões da Universidade Federal do Ceará, por todos os ensinamentos compartilhados e pelas discussões que contribuíram para minha formação científica.

Ao CENAPAD-SP, pela infraestrutura computacional disponibilizada, essencial para a realização dos cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pela excelência no ensino, pelo compromisso com a pesquisa e por contribuírem para minha formação acadêmica e profissional.

Ao Rian Fernandes, pelas discussões produtivas sobre Física, pela parceria técnica e por todo o suporte computacional ao longo da pesquisa.

Aos colegas e amigos da Sala 15, por toda a irmandade, trocas de conhecimento e apoio mútuo durante esses anos intensos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta jornada, meu mais sincero agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

"Se nosso esboço da realidade falha, não descartamos formas em espiral ou desdobramentos mais sutis. Por isso, proponho um olhar mais atento à fronteira da incerteza — talvez ali se revele um ponto crítico ainda oculto."

(F.D.C. Willard)

RESUMO

A 2'-hidróxi-chalcona (1-(2-hidroxifenil)-3-fenilprop-2-en-1-ona) é um composto orgânico com potencial farmacológico, especialmente por sua atividade anti-inflamatória relacionada à presença do grupo hidroxila, que atua inibindo a superprodução de óxido nítrico (NO) em processos infecciosos. Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização estrutural de um cristal de 2'-hidróxi-chalcona, seguido de um estudo vibracional sob diferentes faixas de pressão utilizando espectroscopia Raman. A análise dos modos vibracionais permitiu identificar variações significativas associadas a torções e deformações próximas à ligação α, β -insaturada, bem como mudanças na região dos anéis aromáticos e do grupo carbonila. A evolução espectral revelou o surgimento e desaparecimento de modos, fusões e desdobramentos, sugerindo uma possível transição de fase de segunda ordem iniciada por volta de 0,8 GPa, com pontos de descontinuidade entre 2 e 6 GPa. Complementarmente, foram realizadas análises baseadas em teoria de grupos, cálculos DFT e decomposição da distribuição de energia potencial (PED), permitindo a atribuição precisa dos modos Raman. As superfícies de Hirshfeld e os fingerprint plots confirmaram interações intermoleculares do tipo C-H...O e empacotamento plano induzido por empilhamento $\pi - \pi$. Esses resultados contribuem para o entendimento do comportamento estrutural e vibracional de chalconas em condições extremas, com implicações relevantes para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações farmacológicas.

Palavras-chave: chalcona; espectroscopia Raman; alta pressão; estrutura cristalina; interações intermoleculares.

ABSTRACT

2'-Hydroxychalcone (1-(2-hydroxyphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-one) is an organic compound with promising pharmacological potential, particularly due to its anti-inflammatory activity attributed to the hydroxyl group, which inhibits the overproduction of nitric oxide (NO) during infections. In this work, a single crystal of 2'-hydroxychalcone was synthesized and structurally characterized. A vibrational study under varying pressure conditions was then carried out using Raman spectroscopy. The analysis of vibrational modes revealed significant changes associated with torsions and deformations near the α,β -unsaturated bond, as well as shifts in the aromatic rings and carbonyl region. Spectral evolution showed the appearance, disappearance, merging, and splitting of vibrational modes, indicating a possible second-order phase transition starting around 0.8 GPa, with discontinuities observed between 2 and 6 GPa. Additional analysis using group theory, density functional theory (DFT), and potential energy distribution (PED) allowed accurate mode assignment. Hirshfeld surface analysis and fingerprint plots confirmed intermolecular interactions such as C-H $\cdots$ O contacts and $\pi - \pi$ stacking, which drive the planar packing of the crystal. These findings contribute to the understanding of the structural and vibrational behavior of chalcones under extreme conditions, with potential applications in material science and pharmacology.

Keywords: chalcone; Raman spectroscopy; high pressures; crystal structure; intermolecular interactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura das chalconas	18
Figura 2 – Esquema da condensação de Claisen-Schmidt	18
Figura 3 – Estrutura de uma chalcona híbrida com tiazol	19
Figura 4 – Estrutura da flavona	19
Figura 5 – Estruturas de chalconas bioativas	21
Figura 6 – Espectro de absorção de uma chalcona híbrida	21
Figura 7 – Esquema experimental do espalhamento de luz	23
Figura 8 – Bandas Rayleigh e Raman	24
Figura 9 – Modelo de molécula diatômica	25
Figura 10 – Movimentos da molécula diatômica	26
Figura 11 – Modos de vibração de alongamento	27
Figura 12 – Modos de vibração de deformação	27
Figura 13 – Dipolos induzidos por uma onda eletromagnética	28
Figura 14 – Processos de espalhamento Raman	33
Figura 15 – Aspecto visual da síntese da chalcona	35
Figura 16 – Mecanismo da reação de condensação	36
Figura 17 – Ilustração da purificação da chalcona	36
Figura 18 – Fotografia de cristais de chalcona	37
Figura 19 – Fotografia de um difratômetro Bruker D8 Venture	38
Figura 20 – Fotografia de um Espectrômetro T64000 Horiba Jobin Yvon	38
Figura 21 – Célula de bigorna de diamante	39
Figura 22 – Estrutura molecular da 2'-hidróxi-chalcona	42
Figura 23 – Comparativo entre estrutura molecular experimental e calculada da 2'-hidróxi-chalcona	43
Figura 24 – Célula unitária da amostra de 2'-hidróxi-chalcona	45
Figura 25 – Projeções da célula unitária expandida nos eixos b e c	45
Figura 26 – Superfície de Hirshfeld para 3 moléculas alinhadas	46
Figura 27 – <i>Fingerprints</i> da superfície de Hirshfeld de uma molécula de 2'-hidróxi-chalcona	47
Figura 28 – Recorte de moléculas de 2'-hidróxi-chalcona com mapeamento <i>shape index</i>	47
Figura 29 – Recorte de moléculas de 2'-hidróxi-chalcona com mapeamento <i>curvedness</i>	48

Figura 30 – Espectros vibracionais da 2'-hidróxi-chalcona em temperatura ambiente na região de 0 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}	49
Figura 31 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 80 - 410 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 80 - 410 cm^{-1}	52
Figura 32 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 400 - 930 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 400 - 930 cm^{-1}	53
Figura 33 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 930 - 1270 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 930 - 1270 cm^{-1}	54
Figura 34 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 1400 - 1800 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 1400 - 1800 cm^{-1}	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Discrepâncias entre os ângulos das ligações experimentais e calculadas (em graus).	43
Tabela 2 – Discrepâncias entre os ângulos diedros experimentais e calculadas (em graus).	44
Tabela 3 – Números de onda calculados e escalonados, números de onda Raman experimentais em unidades por centímetro (cm^{-1}) e classificação dos modos normais de vibração da 2'-hidróxi-chalcona com PED	50
Tabela 4 – Coeficientes de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ dos principais modos para diferentes faixas de pressão (em GPa)	56
Tabela 5 – Comprimentos de ligação experimentais e teóricos (DFT)	63
Tabela 6 – Ângulos das ligações experimentais e calculados (em graus).	64
Tabela 7 – Ângulos diedros experimentais e calculados (em graus)	66
Tabela 8 – Tabela completa de números de onda calculados e escalonados, números de onda Raman experimentais em unidades por centímetro (cm^{-1}) e classificação dos modos normais de vibração da 2'-hidróxi-chalcona com PED	69
Tabela 9 – Coeficientes de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ para diferentes faixas de pressão (em GPa)	75

LISTA DE SÍMBOLOS

$\hbar$	Constante de Plank reduzida
π	Número irracional; Orbital eletrônico
ω	Frequência de onda
$\tilde{\nu}$	Número de onda
c_0	Velocidade da luz no vácuo
k	constante
ν	Frequência de vibração; stretching
$\mathbf{E}$	Vetor campo elétrico
$\mathbf{p}$	Momento de dipolo elétrico
$\alpha_{\rho\sigma}$	Tensor polarizabilidade
ψ	Função de onda
Γ	Largura de linha de um estado virtual; Representação irredutível
τ	Torsão
ϕ	Deformação fora do plano
δ	Deformação
GPa	Giga Pascal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	CHALCONAS	17
2.1	Resumo histórico	17
2.2	Estrutura	18
2.2.1	<i>Estrutura simples</i>	18
2.2.2	<i>Estrutura híbrida</i>	19
2.3	Propriedades	20
2.3.1	<i>Propriedades biológicas</i>	20
2.3.2	<i>Propriedades ópticas</i>	21
3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	23
3.1	Descrição	23
3.2	Interação entre a luz e a matéria no espalhamento Raman	24
3.2.1	<i>Vibrações moleculares</i>	24
3.2.2	<i>Teoria clássica do espalhamento Raman</i>	27
3.2.3	<i>Teoria semi-quântica do espalhamento Raman</i>	29
3.3	Aplicações ao sistema da 2'-hidróxi-chalcona	34
4	METODOLOGIA E EXPERIMENTAÇÃO	35
4.1	Síntese e purificação	35
4.2	Instrumentação	37
4.2.1	<i>Difratômetro</i>	37
4.2.2	<i>Espectrômetro</i>	38
4.2.3	<i>Célula de pressão</i>	39
4.3	Cálculos Computacionais	40
4.4	Tratamento de dados	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Análise estrutural	42
5.1.1	<i>Estrutura Molecular</i>	42
5.1.2	<i>Estrutura cristalográfica</i>	45
5.1.3	<i>Superfícies de Hirshfeld</i>	46
5.2	Análise vibracional	49

5.2.1	<i>Região espectral entre 80 cm⁻¹ e 410 cm⁻¹</i>	51
5.2.2	<i>Região espectral entre 410 cm⁻¹ e 930 cm⁻¹</i>	52
5.2.3	<i>Região espectral entre 930 cm⁻¹ e 1270 cm⁻¹</i>	53
5.2.4	<i>Região espectral entre 1400 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹</i>	54
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – TABELAS COMPLETAS DA ESTRUTURA MOLE- CULAR	63
	APÊNDICE B – TABELAS COMPLETAS DA ANÁLISE VIBRACIONAL	69

1 INTRODUÇÃO

Durante a pandemia de COVID-19, ocorrida em 2020, diversos medicamentos foram empregados como medidas preventivas contra o vírus SARS-CoV-2, muitas vezes sem o respaldo de evidências clínicas robustas. Entre os mais difundidos estavam a hidroxicloroquina (um antimalárico), a ivermectina (um antiparasitário) e os anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), como o ibuprofeno. Embora amplamente utilizados na prática médica, os anti-inflamatórios não esteroidais (AINE)s podem provocar efeitos adversos consideráveis, incluindo irritação gástrica, ulceração do trato digestivo e, em casos mais graves, reações cutâneas como a necrólise epidérmica tóxica, uma condição rara, porém fatal, que apresenta taxa de mortalidade entre 30% e 50% (Yoshii *et al.*, 2020).

Esses riscos vêm motivando a busca por compostos alternativos que mantenham a eficácia anti-inflamatória, mas com menor toxicidade. Nesse cenário, destacam-se as chalconas, uma classe de compostos orgânicos derivados de plantas pertencentes ao grupo dos flavonoides. A estrutura química fundamental das chalconas é a 1,3-difenil-2-propen-1-ona, composta por dois anéis aromáticos conectados por uma cadeia α, β -insaturada contendo um grupo carbonila. Essa configuração confere versatilidade estrutural e funcional, permitindo modificações nos anéis por diferentes substituintes, como grupos hidroxila, halogênios ou metoxilas, que influenciam diretamente suas propriedades biológicas (Zhuang, 2017; Ferreira *et al.*, 2018).

Estudos indicam que chalconas contendo grupos hidroxila possuem atividades anti-inflamatórias significativas, muitas vezes associadas à inibição da produção de óxido nítrico (NO), que está envolvido em processos inflamatórios e infecciosos (Alcaraz *et al.*, 2003; Abuarqoub *et al.*, 2006). A 2'-hidróxi-chalcona, em particular, apresenta uma configuração favorável para interação com alvos biológicos devido à presença do grupo hidroxila no anel aromático próximo à carbonila, permitindo tanto efeitos eletrônicos como a formação de possíveis pontes de hidrogênio ou outras interações intramoleculares.

No entanto, o uso farmacêutico de compostos cristalinos exige uma compreensão profunda de sua estabilidade estrutural em diferentes condições físico-químicas. Durante etapas como síntese, purificação, transporte e armazenamento, variações de temperatura e pressão podem induzir reorganizações na estrutura cristalina, modificando propriedades vibracionais, eletrônicas ou mecânicas do material. Essas transformações, sejam mudanças conformacionais ou transições de fase, podem comprometer a eficácia terapêutica ou provocar alterações indesejadas na biodisponibilidade do composto (Silveira *et al.*, 2019).

Diante dessa necessidade, técnicas analíticas avançadas têm sido empregadas para investigar o comportamento estrutural e vibracional de fármacos em condições extremas. Entre elas, destacam-se a espectroscopia Raman, que fornece informações sobre os modos vibracionais moleculares, e a difração de raios X (DRX), utilizada para determinar a organização atômica do cristal. Aliadas a métodos computacionais como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), essas abordagens permitem uma análise abrangente do sistema estudado.

Neste trabalho, investigamos o comportamento estrutural da 2'-hidróxi-chalcona sob condições de alta pressão, com foco na identificação de possíveis transições estruturais, alterações nos modos vibracionais e interações intermoleculares. Por meio da espectroscopia Raman em ambiente de célula de bigorna de diamante (DAC), aliada a cálculos teóricos (DFT) e análise cristalográfica, buscamos compreender como essas alterações afetam o empacotamento molecular e a estabilidade da rede cristalina.

Além da caracterização vibracional completa do composto, foi possível observar a emergência de novos modos sob pressão, bem como o desaparecimento de outros, o que sugere mudanças conformacionais e, possivelmente, uma transição de fase de segunda ordem em torno de 2 a 4 GPa. Também realizamos análise da superfície de Hirshfeld e dos *fingerprint plots* para melhor compreensão das interações intermoleculares envolvidas no empacotamento cristalino. A interpretação desses dados pode oferecer subsídios valiosos não apenas para a formulação de novos fármacos, mas também para a compreensão fundamental do comportamento de moléculas orgânicas sob condições extremas.

No Capítulo 2 são apresentados os aspectos estruturais e as propriedades fundamentais das chalconas, com destaque para sua versatilidade molecular e para a relevância biológica e óptica desses compostos. A seção também diferencia estruturas simples, híbridas e subclasses, discutindo os principais fatores que influenciam as propriedades farmacológicas de seus derivados.

O Capítulo 3 reúne a fundamentação teórica sobre a técnica de espectroscopia Raman, abordando os fenômenos de espalhamento de luz, os modos vibracionais moleculares e os critérios de atividade Raman. São exploradas tanto a abordagem clássica quanto a semi-quântica do efeito Raman, fornecendo a base física necessária para a interpretação dos resultados experimentais.

No Capítulo 4 são descritos em detalhe os procedimentos de síntese, purificação e caracterização do cristal de 2'-hidróxi-chalcona, além da instrumentação utilizada nos ex-

perimentos de alta pressão. Também são discutidos o funcionamento da célula de bigorna de diamante, a seleção do meio transmissor de pressão e os métodos de calibração e aquisição dos espectros Raman sob diferentes condições de pressão.

O Capítulo 5 apresenta e analisa os resultados experimentais e teóricos obtidos. Inicialmente, descreve-se a estrutura molecular e cristalográfica, avançando para a análise das superfícies de Hirshfeld e das interações intermoleculares que determinam o empacotamento cristalino. Em seguida, examina-se a evolução dos modos vibracionais com o aumento da pressão, identificando possíveis transições estruturais e conformacionais, com suporte de cálculos DFT e decomposição da energia potencial.

Por fim, o Capítulo 6 sintetiza as principais contribuições do trabalho, evidenciando a relevância dos resultados para a compreensão do comportamento físico de chalconas sob alta pressão e apontando perspectivas para futuras aplicações e investigações experimentais complementares.

2 CHALCONAS

2.1 Resumo histórico

As chalconas foram descritas pela primeira vez no final do século XIX, figurando entre os primeiros compostos orgânicos obtidos por síntese direta. O termo chalcona, introduzido em 1899 (Kostanecki e Tambor, 1899), deriva do grego "*chalkos*", que significa “bronze” ou “metal de coloração avermelhada ou amarelada”, refletindo às tonalidades típicas dessas moléculas. Na época, o interesse estava voltado principalmente para compreender como a estrutura química, especialmente as substituições nos anéis aromáticos, influenciava a coloração, um tema central nos estudos iniciais de flavonoides e outros pigmentos naturais (Harborne, 1989).

O interesse farmacológico pelas chalconas só começou a se consolidar a partir da década de 1940, quando estudos pioneiros identificaram seu potencial como intermediários sintéticos na obtenção de novos fármacos, além de revelarem suas primeiras atividades biológicas relevantes (Goldstein *et al.*, 1943; Rohrmann *et al.*, 1944; Rossi e Packman, 1958). Esses trabalhos iniciais abriram caminho para a exploração sistemática das chalconas na química medicinal, estabelecendo as bases para as inúmeras investigações farmacológicas que se intensificariam nas décadas seguintes.

Com os avanços da espectroscopia, as primeiras investigações sobre cromóforos orgânicos tornaram-se possíveis, estabelecendo as bases para o estudo de sistemas com estrutura conjugada. Nesse contexto, chalconas passaram a ser incluídas, embora de forma esporádica, entre as moléculas de interesse não apenas no contexto biológico. Somente a partir do início dos anos 2000 é que seu potencial optoeletrônico passou a ser explorado de maneira sistemática (Rurack *et al.*, 2000; Song *et al.*, 2003; Irshadeen *et al.*, 2021), consolidando-as como materiais fluorescentes e emissores versáteis, graças à facilidade de modulação eletrônica por substituintes aromáticos.

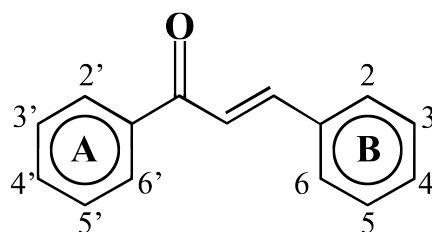
Mais recentemente, um novo eixo de pesquisa vem se consolidando ao investigar o comportamento de chalconas sob diferentes condições, como aumento de pressão ou variação de temperatura (Cholewiak *et al.*, 2018; Mao *et al.*, 2022; Oliveira *et al.*, 2025). Esses estudos permitem compreender como fatores externos influenciam o empacotamento cristalino, as interações intermoleculares e as propriedades ópticas e vibracionais desses compostos, abrindo perspectivas para aplicações avançadas em fotônica, sensores e ciência de materiais.

2.2 Estrutura

2.2.1 Estrutura simples

A estrutura básica das chalconas é a 1,3-diaril-2-propen-1-ona (Figura 1), composta por dois anéis aromáticos, A e B, ligados às extremidades de uma cadeia carbonílica de 3 carbonos com uma insaturação do tipo α, β (Zhuang, 2017). Essa estrutura forma um sistema conjugado extenso, caracterizado pela alternância entre ligações simples e duplas, que absorve luz em comprimentos de onda visíveis na região do azul, conferindo a conhecida coloração amarelada desses compostos (Sharma *et al.*, 2008).

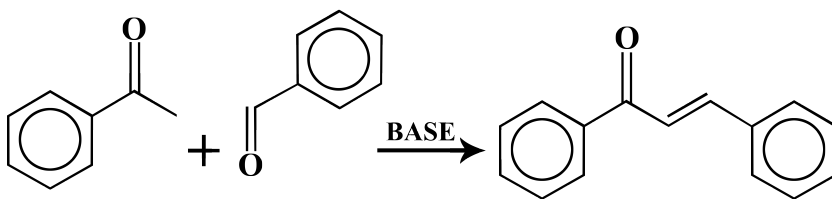
Figura 1 – Estrutura das chalconas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Chalconas simples (ou clássicas), que não possuem átomos inseridos nos anéis aromáticos, podem ser sintetizadas por diversas técnicas, porém são mais facilmente sintetizadas através da reação de condensação aldólica de Claisen-Schmidt (Figura 2) (Yadav e Wagh, 2020; Dhakshinamoorthy *et al.*, 2010; Souza, 2019), que consiste em reagir acetofenona com um aldeído aromático na presença de uma base forte e um solvente.

Figura 2 – Esquema da condensação de Claisen-Schmidt

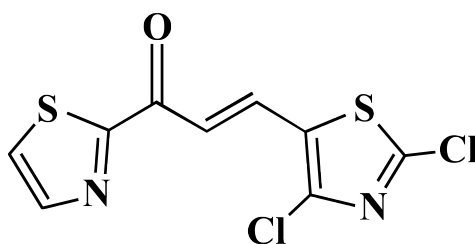


Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.2 Estrutura híbrida

Podemos classificar como chalconas híbridas aquelas em que um dos radicais arila é substituído por um anel heterocíclico, como exemplificado na Figura 3. A presença desses grupos heterocíclicos pode potencializar as propriedades físicas e biológicas das chalconas, tornando-as ainda mais versáteis em diversas aplicações.

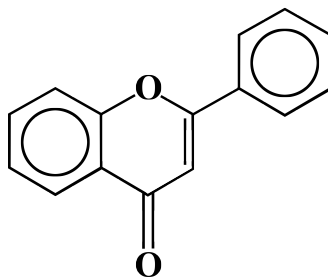
Figura 3 – Estrutura de uma chalcona híbrida com tiazol



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por outro lado, quando o heteroátomo faz parte de um ciclo integrado à cadeia principal (Figura 4), o composto passa a ser classificado como uma flavona, uma categoria mais ampla que engloba as chalconas.

Figura 4 – Estrutura da flavona



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além das chalconas simples, existem categorias mais complexas e amplas dentro dessa classe de compostos, como as dichalconas. Nessa subclassificação, a estrutura molecular contém dois sistemas do tipo chalcona conectados entre si, formando compostos com mais de um núcleo aromático funcional. Essas estruturas podem apresentar maior conjugação eletrônica e geometrias mais extensas. Para fins de classificação, as dichalconas e outras subclassificações podem ser agrupadas na categoria de chalconas híbridas.

2.3 Propriedades

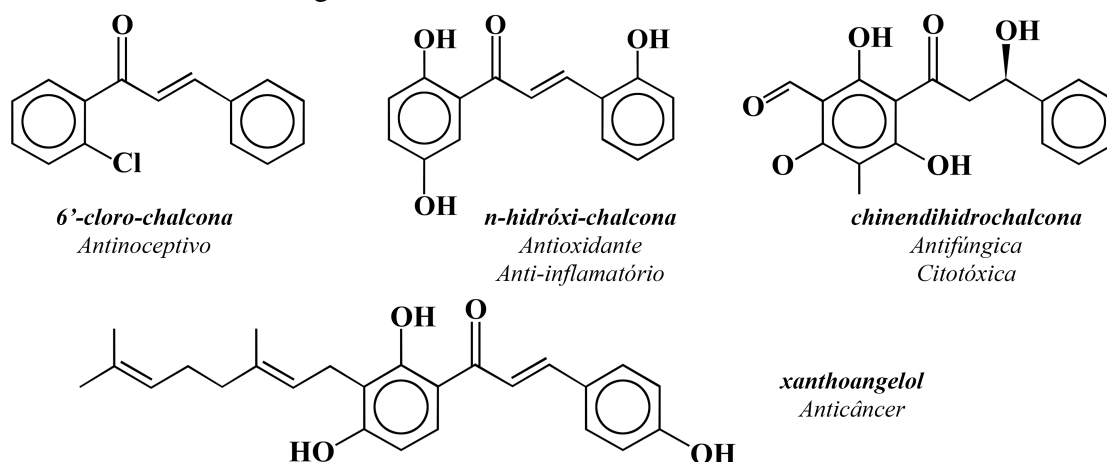
2.3.1 *Propriedades biológicas*

As chalconas são substâncias de grande interesse na farmacologia, devido à ampla possibilidade de modificação estrutural. A introdução de diferentes radicais nos anéis aromáticos permite conferir propriedades medicinais variadas aos compostos. Apesar do potencial, a aplicação direta de chalconas na indústria farmacêutica é limitada, elas são frequentemente utilizadas como bioprecursoras de flavonoides, como ocorre no caso da hesperidina, empregada no tratamento da insuficiência venosa crônica, hemorroidas e úlceras venosas. Além disso, na indústria cosmética, a licochalcona A é explorada em formulações tópicas para conferir atividade antioxidante e anti-inflamatória aos produtos.

Essa versatilidade farmacológica está diretamente relacionada às modificações estruturais que podem ser introduzidas nos anéis aromáticos da molécula. Por exemplo, a presença de grupos hidroxila nos anéis benzênicos da 2-hidróxi-chalcona permite a formação de grupos fenoxi por meio de transferência de hidrogênio, conferindo elevada capacidade antioxidante ao neutralizar radicais livres (Ferreira *et al.*, 2018). De maneira semelhante, a introdução de grupos metoxi está associada a propriedades anti-inflamatórias, enquanto a adição de haletos no anel A, como a inserção de um átomo de cloro na posição 6', demonstrou conferir efeito antinociceptivo comparável ao da morfina (Santos *et al.*, 2021).

Outras modificações estruturais ampliam ainda mais o espectro de atividade biológica das chalconas, como ilustrado na Figura 5. Cada modificação nos anéis aromáticos ou na cadeia α, β -insaturada confere propriedades específicas aos derivados, evidenciando a versatilidade desses compostos. Derivados mais complexos, como a chinendihidrochalcona (Zhuang, 2017), exibem atividade antifúngica e citotóxica (Lima, 2024), e compostos como o xanthoangelol têm potencial anticâncer (Souza *et al.*, 2022). Além desses exemplos, outros derivados foram reportados com propriedades antiparasitárias (Ribeiro, 2023), reforçando a capacidade das chalconas de servir como precursores para o desenvolvimento de novos fármacos e agentes terapêuticos com múltiplos alvos biológicos.

Figura 5 – Estruturas de chalconas bioativas

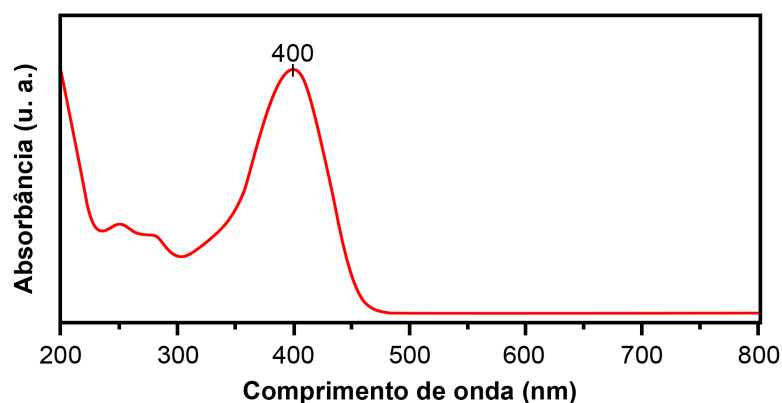


Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.2 Propriedades ópticas

As chalconas apresentam um extenso sistema de conjugação eletrônica que se estende pelos anéis aromáticos e pela ligação α,β -insaturada (Hoeben *et al.*, 2005). Essa conjugação, caracterizada pela alternância de ligações simples e duplas, reduz o intervalo de energia entre os orbitais moleculares de maior energia ocupados (HOMO) e de menor energia desocupados (LUMO). Como consequência, são favorecidas as transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, deslocando a absorção para comprimentos de onda maiores, da região do ultravioleta para o azul, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Espectro de absorção de uma chalcona híbrida



Fonte: Adaptado de Anizaim *et al.* (2019).

Essas transições são típicas de compostos com potencial fotoluminescente, nos quais a excitação eletrônica é seguida pela emissão de radiação em comprimentos de onda maiores,

fenômeno característico da fluorescência, resultante do relaxamento do estado excitado para o estado fundamental (Lakowicz, 2006). Nesse processo, parte da energia absorvida é dissipada não-radiativamente, o que provoca o deslocamento de Stokes, diferença entre os máximos de absorção e emissão, frequentemente utilizado como parâmetro para avaliar a eficiência de materiais emissores (Pei *et al.*, 2000; Wu *et al.*, 2008; Kabra *et al.*, 2010).

Essa propriedade óptica desperta interesse tanto em aplicações biomédicas, como sondas fluorescentes para bioimagem e marcadores de processos celulares (Loyall *et al.*, 2000; Mehrtens *et al.*, 2005), quanto em materiais optoeletrônicos, incluindo sensores químicos, dispositivos emissores de luz (LEDs orgânicos) e sistemas fotovoltaicos, onde a capacidade de absorver e reemitir luz em faixas específicas é fundamental para otimizar desempenho e seletividade (Rurack *et al.*, 2000; Niu *et al.*, 2006).

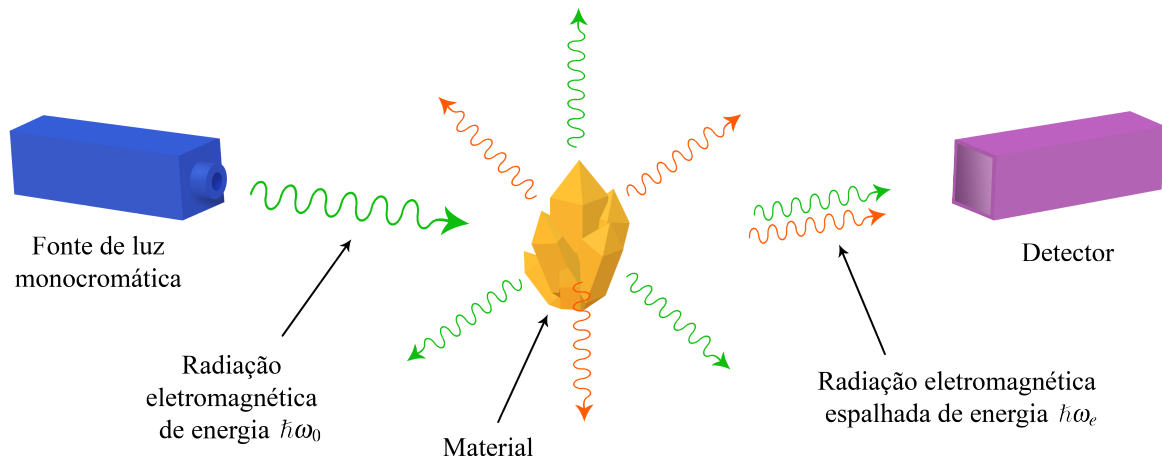
3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

3.1 Descrição

Ao irradiar um material com luz de diferentes frequências e comprimentos de onda, é possível perceber diversos fenômenos espectroscópicos que fornecem importantes informações sobre a estrutura, composição e dinâmica das substâncias (Colthup??, 2012, ??) (Colthup, 2012; McCreery, 2005). Um dos mais notáveis desses fenômenos é o espalhamento inelástico da luz, no qual a frequência da luz pode aumentar ou diminuir após interagir com o material. Esse efeito foi utilizado por C. V. Raman em 1928 para explicar a coloração azulada de geleiras e mares o que lhe concedeu o prêmio Nobel de física e marcou o início de um novo campo de pesquisa.

O efeito Raman pode ser compreendido considerando uma radiação eletromagnética monocromática como n fótons de mesma energia $\hbar\omega_0$, onde ω_0 representa a frequência dos fótons incidentes e $\hbar$ é a constante de Planck reduzida. Com base nisso, é possível construir um modelo de espalhamento, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema experimental do espalhamento de luz



Fonte: Elaborado pelo autor.

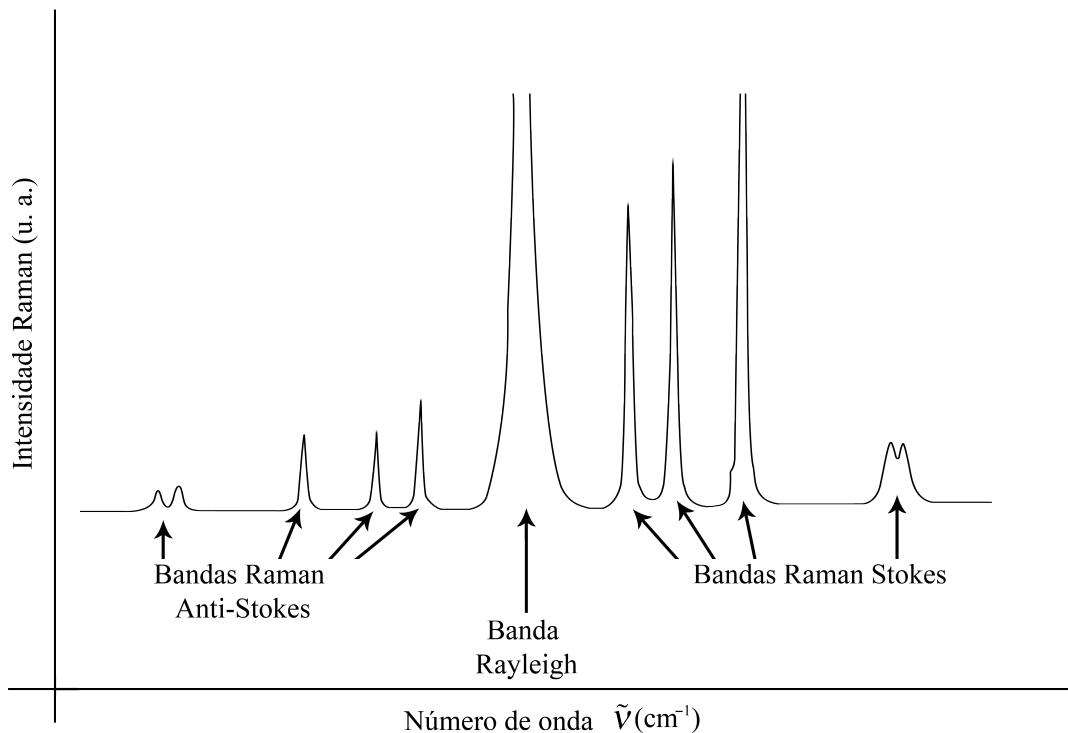
A radiação eletromagnética interage com o material e é espalhada em todas as direções. A maior parte dos n fótons continua com frequência espalhada (ω_e) igual à frequência da luz incidente (ω_0), esse processo é conhecido como espalhamento Rayleigh. Contudo, uma pequena parte dos n fótons tem frequência menor que a incidente ($\omega_e < \omega_0$), fenômeno conhecido como espalhamento Raman Stokes. Uma fração ainda menor dos fótons tem frequência maior do que a incidente ($\omega_e > \omega_0$), caracterizando o espalhamento Raman Anti-Stokes.

O detector capta a diferença entre as frequências e as plota em um gráfico de intensidade por número de onda ($\tilde{\nu}$) como exemplificado na Figura 8 onde a relação com a frequência é dada por

$$\omega = 2\pi c_0 \tilde{\nu}, \quad (3.1)$$

em que c_0 é a velocidade da luz no vácuo.

Figura 8 – Bandas Rayleigh e Raman



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Interação entre a luz e a matéria no espalhamento Raman

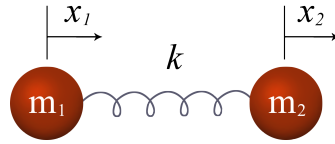
3.2.1 Vibrações moleculares

Para entender como a luz interage com a matéria é essencial compreender a dinâmica molecular. É possível classificar os movimentos moleculares em três tipos: translações, vibrações e rotações.

As translações correspondem a um deslocamento uniforme da rede eletrônica como um todo e, conseqüentemente, não alteram a geometria interna da molécula, ou seja, translações não influenciam no espalhamento Raman (Wilson *et al.*, 1980). Contudo, vibrações e rotações alteram a dinâmica da radiação incidente e merecem uma análise mais detalhada.

Desconsiderando os movimentos rotacionais por enquanto, podemos analisar as vibrações pelo sistema mais simples possível: uma molécula diatômica (Figura 9).

Figura 9 – Modelo de molécula diatômica



Fonte: Elaborado pelo autor.

As equações do movimento para os átomos 1 e 2 são:

$$m_1 \ddot{x}_1 + k(x_1 - x_2) = 0 \quad (3.2)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 + k(x_2 - x_1) = 0.$$

Estas equações podem ser escritas na forma matricial como

$$\begin{bmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k & -k \\ -k & k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

cujas soluções tradicionais são

$$x_1(t) = \hat{x}_1 \sin(2\pi \nu t) \quad (3.4)$$

$$x_2(t) = \hat{x}_2 \sin(2\pi \nu t).$$

Substituindo em 3.3 têm-se

$$\begin{bmatrix} k - m_1(2\pi \nu)^2 & -k \\ -k & k - m_2(2\pi \nu)^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Como essa equação envolve variáveis linearmente independentes, a única possibilidade de existir uma solução não trivial é se

$$\begin{vmatrix} k - m_1(2\pi \nu)^2 & -k \\ -k & k - m_2(2\pi \nu)^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.6)$$

Logo

$$-k(m_1 + m_2)(2\pi \nu)^2 + m_1 m_2 (2\pi \nu)^4 = 0 \quad (3.7)$$

em que temos duas soluções:

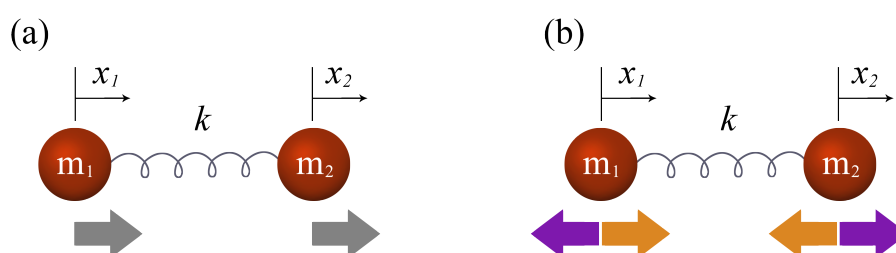
$$v_1 = 0, \quad (3.8)$$

que retoma o movimento de translação, $\hat{x}_1 = \hat{x}_2$ (Figura 10 (a)) e

$$v_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}, \quad (3.9)$$

que fornece a frequência do modo vibracional, $\hat{x}_1 = -\hat{x}_2$ (Figura 11 (b)).

Figura 10 – Movimentos da molécula diatômica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além do caso diatômico, moléculas maiores possuem mais modos vibracionais. Em geral, o número de modos está diretamente associado aos graus de liberdade de uma molécula. Para uma molécula composta por N átomos, existem $3N$ graus de liberdade, dos quais $3N - 6$ correspondem a modos vibracionais em moléculas não lineares e $3N - 5$ para moléculas lineares. No exemplo da molécula diatômica, há apenas um modo de vibração, cuja frequência pode ser calculada de forma relativamente simples. Entretanto, para moléculas maiores, a determinação dos modos vibracionais requer teoria de grupos.

Os modos vibracionais podem ser classificados em dois tipos: alongamentos da ligação química (*stretching*) e deformações entre os ângulos das ligações (*bending*). Esses movimentos (Figura 11 e Figura 12) possuem simetrias específicas que influenciam diretamente em técnicas espectroscópicas como espectroscopia Raman e Infravermelho.

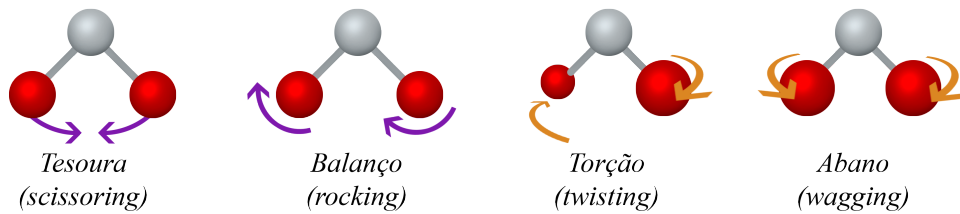
Para que um modo de vibração seja ativo no infravermelho, a radiação incidente deve modificar o momento de dipolo elétrico da molécula. No entanto, se a vibração não induz uma variação no dipolo, mas altera a polarizabilidade eletrônica da molécula, o modo será Raman ativo. Dessa forma, análise dos modos vibracionais fornece detalhes sobre a estrutura molecular, permitindo a caracterização de materiais através da espectroscopia vibracional (Sala, 1975).

Figura 11 – Modos de vibração de alongamento

Alongamento (*Stretching*)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Modos de vibração de deformação

Deformação (*Bending*)

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Teoria clássica do espalhamento Raman

Na teoria clássica do espalhamento Raman consideramos a radiação incidente como uma onda eletromagnética plana de frequência ω_0 cuja componente do campo elétrico varia com o tempo periodicamente de acordo com a equação

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (3.10)$$

A radiação eletromagnética induz um dipolo elétrico nas moléculas do material (Figura 13) dado pela equação

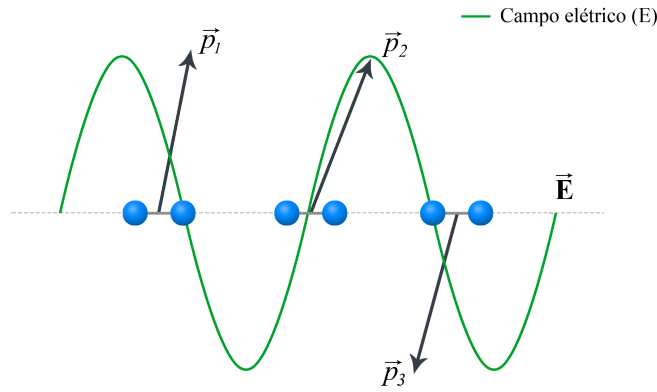
$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (3.11)$$

Onde α é o tensor polarizabilidade, responsável pela direção do vetor. Este tensor pode ser expandido em termos dos modos normais Q na forma

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right) Q_k Q_l + \dots \quad (3.12)$$

Desprezando os termos de ordem superior tem-se:

Figura 13 – Dipolos induzidos por uma onda eletromagnética



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \left(\frac{d\alpha_{\rho\sigma}}{dQ} \right)_0 Q + \dots \quad (3.13)$$

ou na forma reduzida, para pequenas vibrações,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k. \quad (3.14)$$

Onde:

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{d\alpha_{\rho\sigma}}{dQ_k} \right)_k \quad e \quad Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t) \quad (3.15)$$

Substituindo estas relações na equação 3.11

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \alpha'_k \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) Q_{k0} \cos(\omega_k t) \quad (3.16)$$

Utilizando a relação trigonométrica

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A+B) + \cos(A-B)] \quad (3.17)$$

tem-se

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \{ \cos[(\omega_0 + \omega_k)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_k)t] \} \quad (3.18)$$

Dáí se obtêm o dipolo induzido pelo espalhamento Rayleigh:

$$\mathbf{p}(\omega_0) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (3.19)$$

Pelo espalhamento Raman Stokes:

$$\mathbf{p}(\omega_0 - \omega_k) = \frac{1}{2} \alpha'_0 \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos[(\omega_0 - \omega_k)t]. \quad (3.20)$$

Pelo espalhamento Raman Anti-Stokes:

$$\mathbf{p}(\omega_0 + \omega_k) = \frac{1}{2} \alpha'_0 \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos[(\omega_0 + \omega_k)t]. \quad (3.21)$$

Isso mostra diretamente que a derivada do tensor polarizabilidade não pode ser zero ($\alpha'_0 \neq 0$), ou seja, a polarizabilidade deve variar para que os modos vibracionais sejam visíveis no espalhamento Raman.

A teoria clássica explica como a radiação incidente muda sua frequência ao interagir com uma amostra, porém não consegue descrever os modos rotacionais nem a intensidade do efeito Raman. Para resolver essas limitações e fornecer uma descrição mais completa, é necessário recorrer à teoria quântica (Long, 2002).

3.2.3 Teoria semi-quântica do espalhamento Raman

Para formular uma descrição quântica inicial do espalhamento Raman, é necessário adotar algumas premissas. A primeira delas é tratar a radiação eletromagnética como um campo clássico, que atuará como fonte de perturbação externa sobre os estados quânticos da molécula, em particular sobre as funções de onda eletrônicas. Com base nessa abordagem, podemos escrever o hamiltoniano:

$$H' = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (3.22)$$

em que $\mathbf{p}$ é o momento de dipolo elétrico induzido e $\mathbf{E}(t)$ é o campo elétrico oscilante descrito pela equação:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (3.23)$$

A segunda premissa é tratar a interação de acordo com a teoria da perturbação, ou seja, o Hamiltoniano total do sistema é dado pela soma do Hamiltoniano não perturbado com o termo de perturbação

$$H = H_0 + H'. \quad (3.24)$$

Substituindo na equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H')\psi, \quad (3.25)$$

teremos soluções que são combinações lineares das funções de onda perturbada e não perturbada,

$$\psi = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)}. \quad (3.26)$$

Substituindo na equação (3.25) e separando os termos relacionados, têm-se,

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k^{(0)}}{\partial t} = H_0 \psi_k^{(0)}, \quad (3.27)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k^{(1)}}{\partial t} = H_0 \psi_k^{(1)} + H' \psi_k^{(0)}. \quad (3.28)$$

onde

$$\psi_k^{(0)} = \psi_k^0 e^{-i\omega_k t}. \quad (3.29)$$

$$\psi_k^{(1)} = \psi_k^+ e^{-i(\omega_k + \omega)t} + \psi_k^- e^{-i(\omega_k - \omega)t}. \quad (3.30)$$

ψ_k^+ e ψ_k^- representam as funções de onda perturbadas independentes do tempo. Aqui foi omitido o termo $H' \psi_k^{(1)}$ por estar associado a contribuições de segunda ordem na teoria de perturbação, as quais não são consideradas nesta aproximação. Substituindo (3.30) e (3.22) em (3.28), têm-se

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\psi_k^+ e^{-i(\omega_k + \omega)t} + \psi_k^- e^{-i(\omega_k - \omega)t}] &= H_0 [\psi_k^+ e^{-i(\omega_k + \omega)t} + \psi_k^- e^{-i(\omega_k - \omega)t}] \\ &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 \psi_k^0 [e^{-i(\omega_k + \omega)t} + e^{-i(\omega_k - \omega)t}]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Desenvolvendo podemos separar esta equação em duas.

$$H_0 \psi_k^+ - \hbar(\omega_k + \omega) \psi_k^+ = \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 \psi_k^0 \quad (3.32)$$

$$H_0 \psi_k^- - \hbar(\omega_k - \omega) \psi_k^- = \frac{1}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_0 \psi_k^0. \quad (3.33)$$

Expandindo as funções de onda em termos de funções não perturbadas,

$$H_0 \sum_r a_r^+ |\psi_r\rangle - \hbar(\omega_k + \omega) \sum_r a_r^+ |\psi_r\rangle = \frac{1}{2} \sum_r |\psi_r\rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_k \rangle \mathbf{E}_0 \quad (3.34)$$

$$H_0 \sum_r a_r^- |\psi_r\rangle - \hbar(\omega_k - \omega) \sum_r a_r^- |\psi_r\rangle = \frac{1}{2} \sum_r |\psi_r\rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_k \rangle \mathbf{E}_0. \quad (3.35)$$

O que nos leva a

$$a_r^+ = \frac{\langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_k \rangle \mathbf{E}_0}{2\hbar(\omega_{rk} - \omega)} \quad (3.36)$$

$$a_r^- = \frac{\langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_k \rangle \mathbf{E}_0}{2\hbar(\omega_{rk} + \omega)}. \quad (3.37)$$

Onde $\omega_{rk} = \omega_r - \omega_k$.

Expandindo a equação (3.30) e inserindo os coeficientes acima teremos função de onda para um estado perturbado pela interação entre a radiação e a matéria.

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \frac{1}{2\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_k \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{rk} - \omega)} e^{-i(\omega_k + \omega)t} + \frac{\langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_k \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{rk} + \omega)} e^{-i(\omega_k - \omega)t} \right] |\psi_r\rangle \quad (3.38)$$

O momento de dipolo induzido é dado por

$$\mathbf{p}_{fi} = (\mathbf{p}^{(1)})_{fi} + (\mathbf{p}^{(2)})_{fi} + (\mathbf{p}^{(3)})_{fi} + \dots \quad (3.39)$$

onde $(\mathbf{p}^{(1)})_{fi}$ representa o espalhamento Raman, $(\mathbf{p}^{(2)})_{fi}$ representa o espalhamento hiper-Raman e $(\mathbf{p}^{(3)})_{fi}$ o segundo espalhamento hiper-Raman. O termo de primeira ordem pode ser expresso por

$$(\bar{\mathbf{p}}^{(1)})_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \mathbf{p} | \psi_i^{(1)} \rangle. \quad (3.40)$$

A expressão (3.40) representa o momento de dipolo induzido pelo espalhamento Raman, no entanto, por ser um observável, ela não pode ser complexa. Devemos somar com seu conjugado complexo para obter um valor real.

$$(\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = (\bar{\mathbf{p}}^{(1)})_{fi} + (\bar{\mathbf{p}}^{(1)})_{fi}^*. \quad (3.41)$$

Desenvolvendo (3.41) com base em (3.40) utilizando funções do tipo (3.38) teremos:

$$\begin{aligned} (\mathbf{p}^{(1)})_{fi} &= \frac{1}{2\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{rf} - \omega - i\Gamma)} e^{i(\omega_f + \omega)t} + \frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{rf} + \omega + i\Gamma)} e^{i(\omega_f - \omega)t} \right] \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle e^{-i\omega_i t} \\ &+ \frac{1}{2\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega - i\Gamma)} e^{-i(\omega_i + \omega)t} + \frac{\langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{ri} + \omega + i\Gamma)} e^{-i(\omega_i - \omega)t} \right] \langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle e^{i\omega_f t} \\ &+ \text{Complexo conjugado} \end{aligned} \quad (3.42)$$

Adicionalmente, foi incluído um termo de correção $i\Gamma$ para representar a largura de linha finita dos estados intermediários, refletindo a incerteza energia-tempo conforme o princípio de Heisenberg. Simplificando,

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = & \frac{1}{2\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{rf} - \omega - i\Gamma)} e^{i(\omega + \omega_{fi})t} \right. \\
 & + \left. \frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{rf} + \omega + i\Gamma)} e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} \right] \\
 & + \frac{1}{2\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{ri} - \omega - i\Gamma)} e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} \right. \\
 & + \left. \frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle \mathbf{E}_0}{(\omega_{ri} + \omega + i\Gamma)} e^{i(\omega + \omega_{fi})t} \right] \\
 & + \text{Complexo conjugado}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

Esta equação representa o momento de dipolo de transição induzido de primeira ordem. A soma sobre r abrange os estados virtuais durante o processo de espalhamento. Os símbolos ω_{ri} e ω_{rf} correspondem às variações nas frequências dos fótons envolvidos na interação. Contudo, apenas os termos de exponencial $-i(\omega - \omega_{fi})$ estão relacionados ao espalhamento Raman e Rayleigh (Long, 2002). Ou seja, podemos limitar a análise a

$$(\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = \frac{\mathbf{E}_0 e^{-i(\omega - \omega_{fi})}}{2\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle}{(\omega_{rf} + \omega + i\Gamma)} + \frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle}{(\omega_{ri} - \omega - i\Gamma)} \right] + c.c. \tag{3.44}$$

No caso em que $\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i = 0$, ou seja, quando os estado final e inicial são os mesmos, teremos o espalhamento Rayleigh, cuja a frequência do fóton espalhado é igual a do fóton incidente. Para o caso em que a frequência de vibração da molécula é menor do que a inicial ($\omega_{fi} < 0$), o fóton ganha energia, caracterizando um espalhamento Raman Anti-Stokes. Para o caso em que a molécula ganha energia vibracional enquanto o fóton perde ($\omega_{fi} > 0$), teremos o espalhamento Raman Stokes.

Após obter o momento de dipolo induzido, podemos extrair o tensor polarizabilidade ao comparar (3.11) com (3.44).

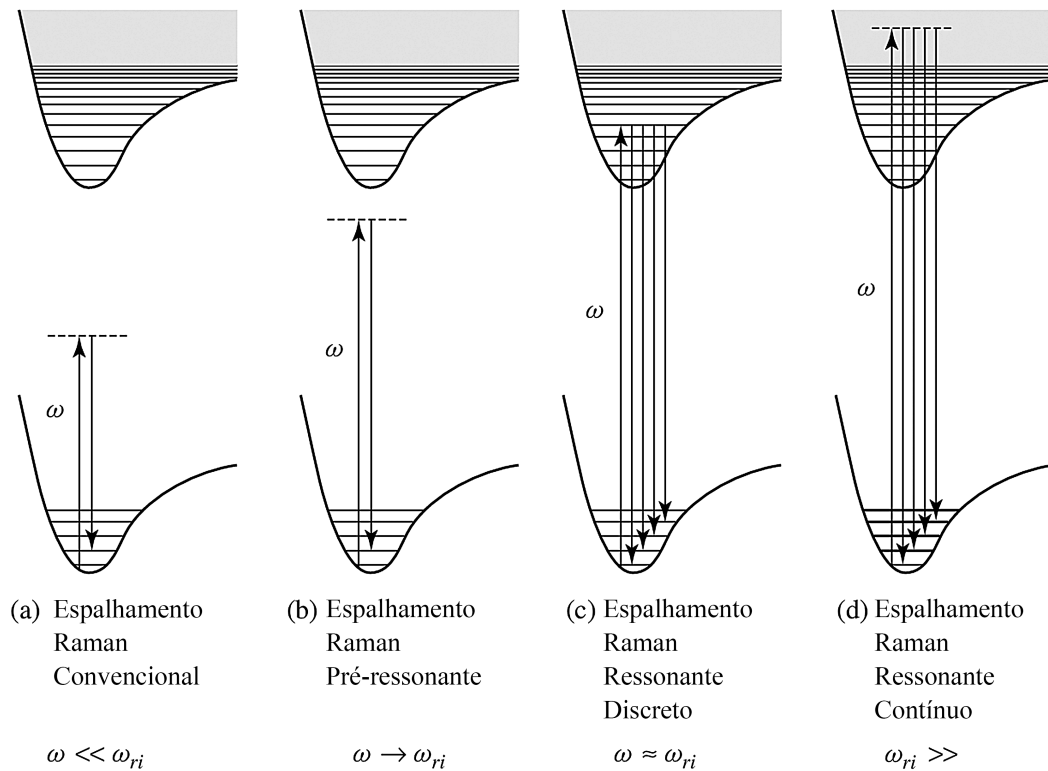
$$\alpha_{fi} = \sum_r \left[\frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle}{\hbar(\omega_{rf} + \omega + i\Gamma)} + \frac{\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mathbf{p} | \psi_i \rangle}{\hbar(\omega_{ri} - \omega - i\Gamma)} \right]. \tag{3.45}$$

Os termos do numerador da equação acima representam o acoplamento entre os estados quânticos mediado pelo operador momento de dipolo elétrico, caracterizando a interação fóton-dipolo. Esse acoplamento evidencia a importância das regras de seleção, pois, se qualquer componente relevante do tensor de polarizabilidade for nula por simetria, o modo vibracional correspondente não será Raman ativo.

A análise do segundo denominador [$\hbar(\omega_{ri} - \omega - i\Gamma)$] na expressão da polarizabilidade evidencia porque a intensidade do espalhamento Raman aumenta quando a frequência da radiação incidente se aproxima de uma transição eletrônica real, ou seja, quando ($\omega \approx \omega_{ri}$). Esse regime é conhecido como Raman ressonante, em que a contribuição do estado intermediário é amplificada devido à proximidade com uma ressonância real.

O espalhamento Raman pode ser classificado em quatro categorias (Figura 14), dependendo da proximidade entre a frequência da luz incidente (ω) e as transições eletrônicas reais da molécula (ω_{ri}):

Figura 14 – Processos de espalhamento Raman



Fonte: Adaptado de (Long, 2002)

Convencional ($\omega \ll \omega_{ri}$): ocorre via estados virtuais, com intensidade geralmente baixa. Usado em análises vibracionais de rotina. Pré-ressonante ($\omega \rightarrow \omega_{ri}$): intensifica seletivamente modos vibracionais próximos de uma transição eletrônica, sem atingi-la. Ressonante discreto ($\omega \approx \omega_{ri}$): envolve transições eletrônicas reais, amplificando fortemente os sinais Raman. Ressonante no contínuo (ω no contínuo dissociativo): pode levar à fotodissociação, sendo útil em estudos de dinâmica molecular.

Cada regime fornece informações complementares sobre a estrutura eletrônica e vibracional da amostra.

3.3 Aplicações ao sistema da 2'-hidróxi-chalcona

Os conceitos discutidos nas seções anteriores podem ser exemplificados pelo estudo da 2'-hidróxi-chalcona, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 22 (Capítulo 5). Essa molécula orgânica, composta por 29 átomos, apresenta um total de 81 modos vibracionais não degenerados ativos. Entre eles, destacam-se vibrações associadas à cadeia α, β -insaturada, aos anéis aromáticos e a grupos funcionais relevantes, como a hidroxila (-OH) e a carbonila (C=O).

No espalhamento Raman, a intensidade de cada modo vibracional está diretamente relacionada à variação do tensor de polarizabilidade em função do deslocamento vibracional (Eqs. 3.13 e 3.14). No caso da 2'-hidróxi-chalcona, modos de alongamento (*stretching*) nas ligações C=O e C=C da cadeia α, β -insaturada, como o atribuído à vibração combinada $\nu(\text{O3-C10})$ e $\nu(\text{C11-C12})$ (modo 49, $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$), exibem grandes variações de polarizabilidade, resultando em picos intensos e bem definidos no espectro Raman.

Em contraste, modos associados a torções internas, como $\tau(\text{C10C11C12C13})$ e $\tau(\text{C11C12C13C14})$, apresentam menor variação de polarizabilidade e, portanto, intensidades Raman mais baixas, usualmente localizadas na região de baixa frequência ($\sim 100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$). Sob aumento de pressão, a compressão da rede cristalina e as alterações conformacionais da molécula, especialmente em regiões mais flexíveis, como a cadeia α, β -insaturada e os anéis aromáticos, provocam mudanças nos elementos do tensor de polarizabilidade (α). Essas alterações afetam simultaneamente o deslocamento em número de onda e a intensidade dos modos observados.

De modo geral, a pressão tende a aumentar a rigidez das ligações, levando ao deslocamento dos modos para frequências mais altas, comportamento observado nos modos de *stretching* da 2'-hidróxi-chalcona que apresentam coeficientes positivos no ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$. A mudança no ambiente molecular também modifica a polarizabilidade diferencial de cada modo, o que pode resultar tanto no aumento quanto na diminuição de suas intensidades Raman.

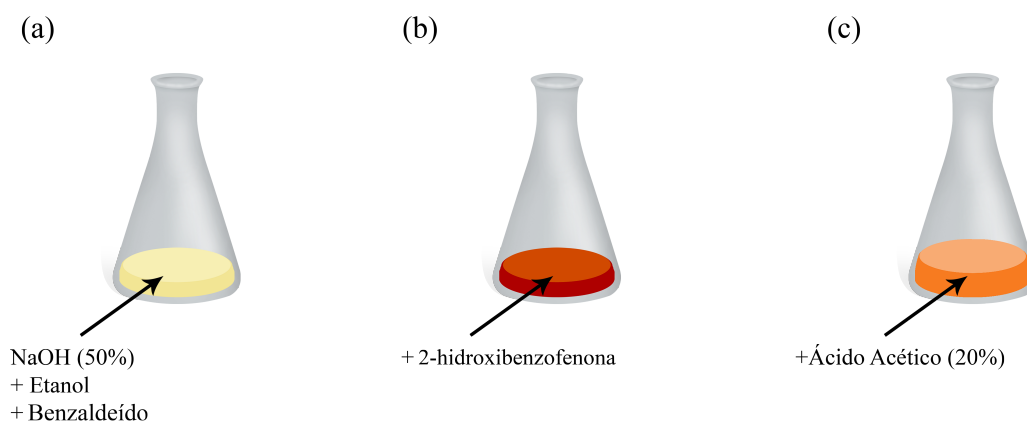
No espectro experimental, observa-se ainda o aparecimento de novos modos e o desaparecimento de outros, evidenciando mudanças conformacionais que impactam o tensor de polarizabilidade molecular. Esses efeitos sugerem a ocorrência de transições de fase ou reorganizações estruturais na rede cristalina, tema discutido em maior detalhe no Capítulo 5.

4 METODOLOGIA E EXPERIMENTAÇÃO

4.1 Síntese e purificação

A síntese de compostos orgânicos aumentou drasticamente nas últimas décadas tornando-se um pilar para o desenvolvimento de medicamentos, produção de novos materiais e avanços químicos (Sangi, 2016). Nesse contexto, em vez de isolar a 2'-hidróxi-chalcona de fontes naturais como frutas e plantas, é possível obtê-la de maneira mais eficiente através da condensação aldólica de Claisen-Schmidt ilustrada na Figura 15 (Rammohan *et al.*, 2020).

Figura 15 – Aspecto visual da síntese da chalcona



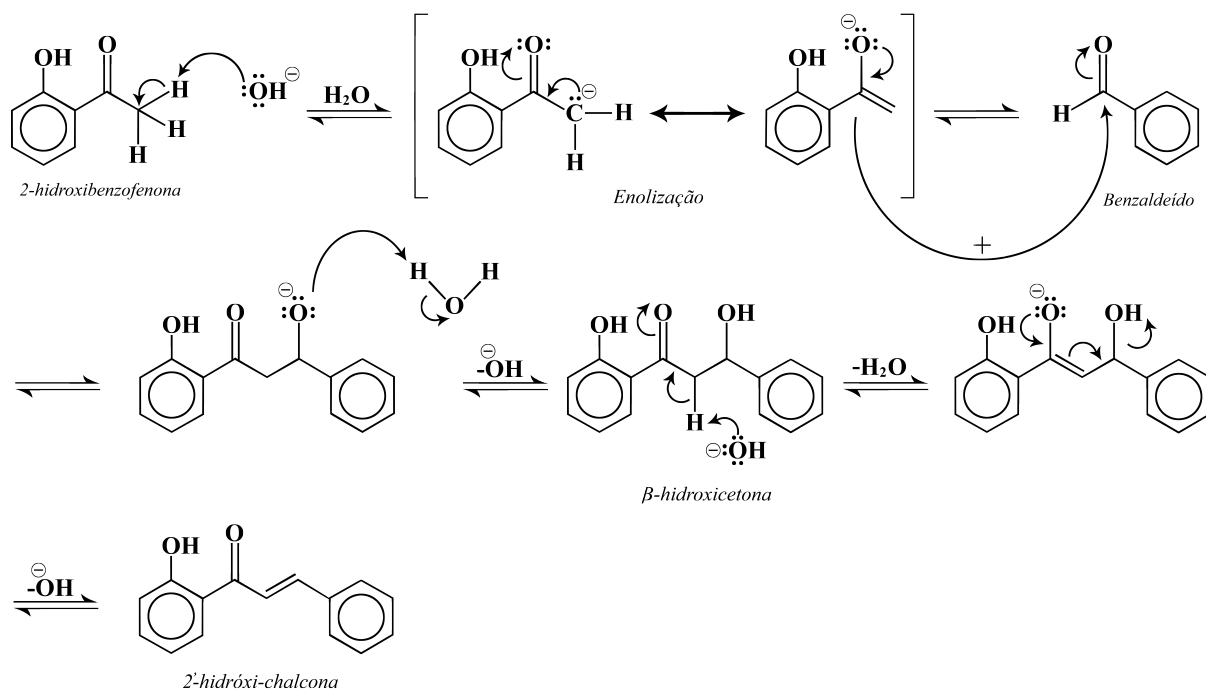
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 15 (a), 5,0 ml de NaOH (50%), 10,0 ml de etanol e 2,6 ml de benzaldeído (~ 50 mmol) foram adicionados lentamente em um erlenmeyer de 100 ml, sob agitação constante a temperatura ambiente, resultando em uma mistura de coloração amarelo-pálido.

Em seguida, conforme a Figura 15 (b), 3,0 ml de 2-hidroxibenzofenona (orto-hidroxiacetofenona) (~ 50 mmol) foram adicionados à mistura, também em agitação magnética constante. O processo resultou em um líquido viscoso de coloração vermelho-escarlate. A mistura foi mantida em agitação por 3 horas levemente aquecida e em seguida deixada em descanso por mais 24 horas em temperatura ambiente. Nesta etapa, a hidroxila ionizada ataca um hidrogênio α da carbonila formando um enolato nucleofílico. Como um aldeído aromático não possui hidrogênios α e, portanto, não pode sofrer enolização como a acetofenona (Farias, 2017), têm-se uma síntese por desidratação, formando um aldol (β -hidroxicetona) como intermediário e em seguida, após um rearranjo eletrônico, um produto α, β insaturado como ilustrado na Figura

16.

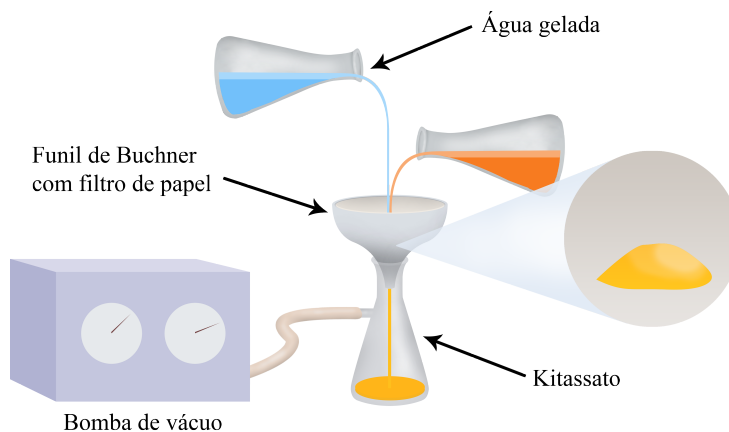
Figura 16 – Mecanismo da reação de condensação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 15 (c), foi adicionado 25,0 ml de ácido acético tornando a solução levemente ácida e formando um líquido caramelo amarelado que foi deixado mais 24 horas em refrigeração até formar um precipitado. Em seguida a mistura foi lavada e filtrada com água gelada formando um pó amarelo como ilustrado na Figura 17.

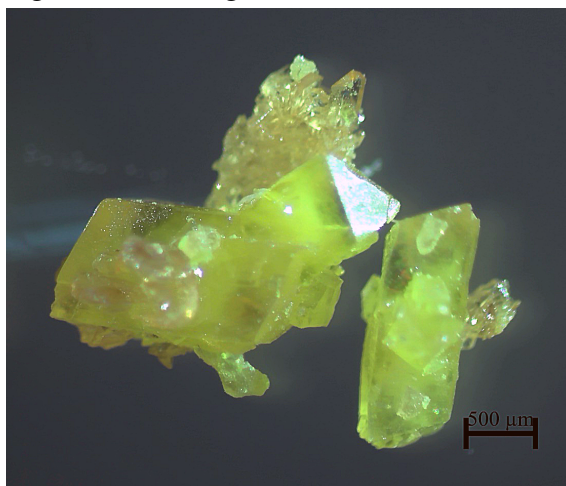
Figura 17 – Ilustração da purificação da chalcona



Fonte: Elaborado pelo autor.

O pó foi dissolvido em etanol a 76 °C e depois mantido sob refrigeração por 24 horas até se recrystalizar. Em seguida, foi submetido a mais uma etapa de lavagem e filtração. O produto final pesa 3,2 g e é formado por cristais amarelos como os da Figura 18.

Figura 18 – Fotografia de cristais de chalcona



Fonte: Laboratório de Altas Pressões da UFC.

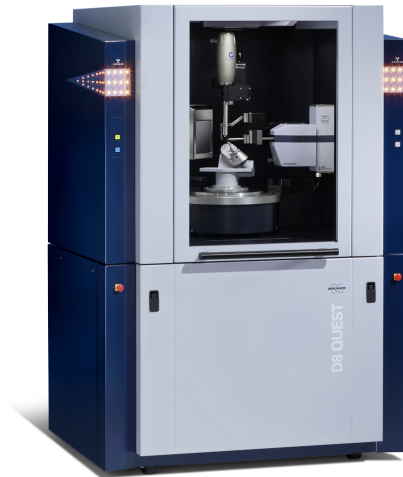
O rendimento teórico da reação foi de aproximadamente $\sim 55\%$ antes das etapas de purificação, indispensáveis para a remoção de reagentes não reagidos e subprodutos indesejáveis. Esses procedimentos resultaram em um produto com elevado grau de pureza, refletido na qualidade dos sinais obtidos nas análises espectroscópicas.

4.2 Instrumentação

4.2.1 Difratorômetro

Os experimentos de difração de raios X de monocristal foram realizados em um difratômetro Bruker D8 Venture (Figura 19), equipado com detector Photon II CPAD e fonte microfocal Incoatec I μ S 3.0 Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). A determinação da célula unitária e a coleta dos dados foram conduzidas com o software APEX6. A redução e o refinamento inicial da célula foram feitos com o SAINT+, e as correções de absorção aplicadas via SADABS. A solução estrutural foi obtida por meio do método de *intrinsic phasing* implementado no ShelXT, acessado pela interface Olex da suíte SHELX, permitindo a identificação da maior parte dos átomos. Os demais átomos foram localizados em mapas de Fourier sucessivos e refinados por mínimos quadrados completos sobre F^2 , utilizando o ShelXL com parâmetros de deslocamento anisotrópicos.

Figura 19 – Fotografia de um difratômetro Bruker D8 Venture



Fonte: Adaptado de bruker.com.

4.2.2 Espectrômetro

Para obter os espectros Raman em altas pressões, foi utilizado um espectrômetro T64000 da marca Horiba Jobin Yvon resfriado com nitrogênio líquido e equipado com um detector CCD (*Charge-Coupled Device*) que proporciona alta sensibilidade e resolução espectral, mesmo em sinais fracos. Como fonte de excitação, foi utilizado um laser no comprimento de onda 514,5 nm com 4 acumulações de 60 s cada, reduzindo o ruído estatístico.

Figura 20 – Fotografia de um Espectrômetro T64000 Horiba Jobin Yvon



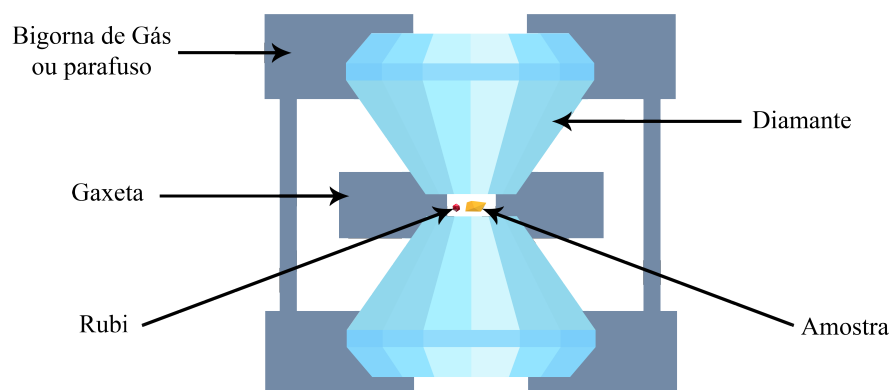
Fonte: Adaptado de Horiba.com.

4.2.3 Célula de pressão

Para submeter materiais a altas pressões, utiliza-se uma célula de bigorna de diamante (DAC - *Diamond Anvill Cell*), na qual duas pequenas gemas de diamante, polidas e com faces opostas, comprimem uma pequena amostra imersa em um fluido transmissor de pressão, contido por uma gaxeta metálica (Figura 21). Para monitorar a pressão, um cristal de rubi é inserido na célula, permitindo a medição por meio do deslocamento de fluorescência.

Diversas substâncias podem atuar como fluidos transmissores de pressão em células de bigorna de diamante. Líquidos como metanol, etanol e água, mantêm boa hidrostaticidade até cerca de 10 a 15 GPa, enquanto óleos minerais, como o Nujol, também são empregados em experimentos que toleram pressões moderadas. No entanto, para alcançar as melhores condições hidrostáticas em faixas de pressão mais elevadas, gases inertes como hélio, neônio e argônio são preferidos, mantendo desempenho satisfatório até mais ou menos 40 GPa.

Figura 21 – Célula de bigorna de diamante



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amostra de 2'-hidróxi-chalcona, não foi viável utilizar metanol, etanol ou água como fluidos transmissores de pressão, devido à sua solubilidade, ainda que baixa, nesses solventes. Optou-se, portanto, pelo uso de Nujol, que preserva a integridade da amostra, embora apresente menor limite de pressão hidrostática e perda gradual de hidrostaticidade em pressões mais elevadas. Isso resulta na formação de gradientes de pressão dentro da cela, que podem induzir o alargamento das bandas Raman e provocar deslocamentos artificiais em suas posições, não relacionados a modificações reais na estrutura cristalina.

4.3 Cálculos Computacionais

A previsão e atribuição de modos vibracionais *ab initio* é um desafio que rapidamente se torna inviável à medida que o tamanho da molécula aumenta. Para sistemas com mais de cinco átomos, a resolução direta da equação de Schrödinger já se torna impraticável mesmo em computadores de alto desempenho, pois o espaço configuracional cresce de forma exponencial com o número de átomos. E isso considerando apenas os movimentos vibracionais; ao incluir rotações e acoplamentos vibro-rotacionais, a complexidade aumenta ainda mais, tornando o problema intratável (Breidung e Thiel, 2011).

Para contornar essa limitação, recorreremos a aproximações. A mais utilizada é o modelo do oscilador harmônico combinado ao rotor rígido, no qual cada modo vibracional é tratado como independente e com uma frequência fixa. Essa simplificação transforma um problema de crescimento exponencial em um problema de escala linear, ao custo de perder parte da descrição realista do sistema. Contudo, correções podem ser introduzidas por meio da teoria da perturbação vibracional (por exemplo, VPT2), que permite incluir efeitos de anarmonicidade e acoplamentos de modos, melhorando a concordância com resultados experimentais (Yang *et al.*, 2021).

Essas aproximações são implementadas de maneira eficiente no contexto da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que substitui a função de onda eletrônica por um funcional da densidade eletrônica. A partir daí é possível calcular a matriz Hessiana (segundas derivadas da energia em relação às coordenadas nucleares) (Thacker, 1989), extrair constantes de força e simular espectros vibracionais (IR e Raman), bem como outras propriedades eletrônicas e estruturais. Naturalmente, a qualidade dos resultados depende fortemente do conjunto de funções de base adotado, que controla o grau de flexibilidade na descrição dos orbitais eletrônicos.

No caso específico da 2'-hidroxichalcona, utilizamos o funcional híbrido B3LYP em conjunto com o conjunto de base 6-311++G(d,p). Embora não tenha sido possível fornecer um espectro vibracional para o cristal, devido às limitações impostas pela descrição periódica e pelos efeitos do empacotamento molecular, obtivemos uma boa concordância entre o espectro teórico calculado para a molécula isolada e as medidas experimentais de espalhamento Raman. Esse resultado evidencia a robustez da abordagem DFT para a interpretação e atribuição de modos vibracionais em sistemas moleculares orgânicos.

4.4 Tratamento de dados

Durante a coleta dos espectros Raman foram adotadas medidas para minimizar o aquecimento local induzido pelo laser. Testes preliminares de degradação foram realizados em diferentes potências de excitação, verificando que não há alterações de intensidade relativa e perfil dos picos vibracionais. Porém, definiu-se a utilização de potências baixas, suficientes para garantir boa relação sinal-ruído sem induzir degradação térmica da amostra.

A estabilidade ao longo do tempo de aquisição foi monitorada pela comparação entre espectros consecutivos obtidos nas mesmas condições experimentais. Não foram observadas variações sistemáticas nos deslocamentos de frequência nem no alargamento de bandas, o que indica que a amostra permaneceu estável durante a irradiação e sob pressão. Dessa forma, pode-se descartar a ocorrência de degradação química ou física induzida pelas condições de medida.

O processamento dos espectros foi realizado com auxílio dos softwares Fityk 1.3.1, para ajuste de picos, e OriginPro 2018, para o cálculo das derivadas ($\frac{d\omega}{dp}$). A correção de linha de base foi conduzida por subtração polinomial de baixa ordem, e os picos foram ajustados com funções pseudo-Voigt, que combinam características lorentzianas e gaussianas. Em regiões de sobreposição de bandas aplicou-se deconvolução multipeak, mantendo coerência com as larguras de linha obtidas em regiões isoladas. As incertezas nos deslocamentos foram avaliadas a partir da reprodutibilidade entre medidas repetidas.

Para reduzir o impacto de variações de intensidade causadas por realinhamentos da célula, espessura desigual ou pequenas perdas de foco, a análise concentrou-se principalmente nos deslocamentos de frequência, que são parâmetros robustos mesmo sob tais variações. As intensidades relativas foram consideradas apenas qualitativamente, de modo que as conclusões obtidas se baseiam em grandezas reprodutíveis e confiáveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

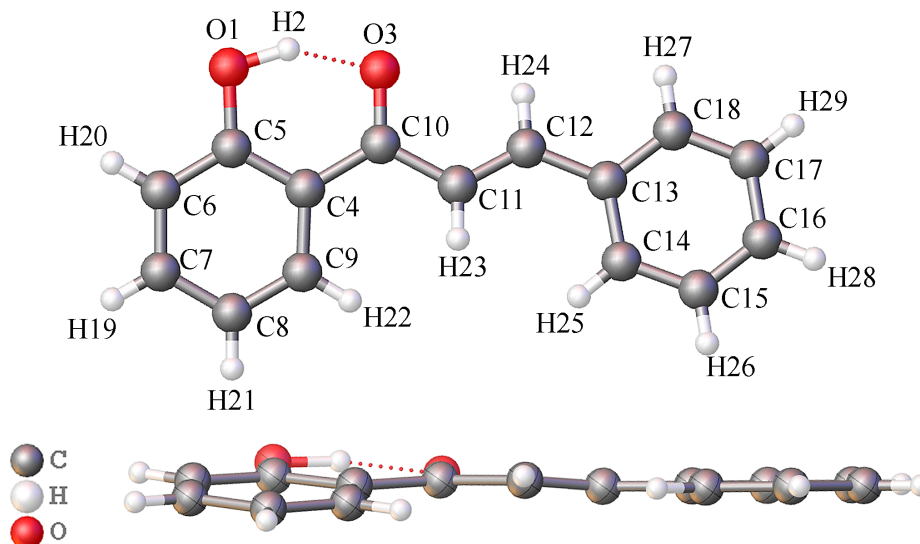
Neste capítulo, apresenta-se uma análise detalhada das propriedades estruturais e vibracionais da 2'-hidróxi-chalcona submetida a diferentes faixas de pressão, com foco na região espectral de 80 a 1800 cm^{-1} . O objetivo é identificar mudanças conformacionais, transições de fase e modificações na dinâmica vibracional induzidas pela compressão.

5.1 Análise estrutural

5.1.1 Estrutura Molecular

A estrutura molecular da 2'-hidróxi-chalcona, representada na Figura 22, foi determinada por meio de difração de raios X em monocristal. A análise estrutural revelou que a molécula apresenta uma conformação aproximadamente planar (Dolomanov *et al.*, 2009). Foram observadas interações intermoleculares do tipo O-H...O entre grupos hidroxila e carbonila.

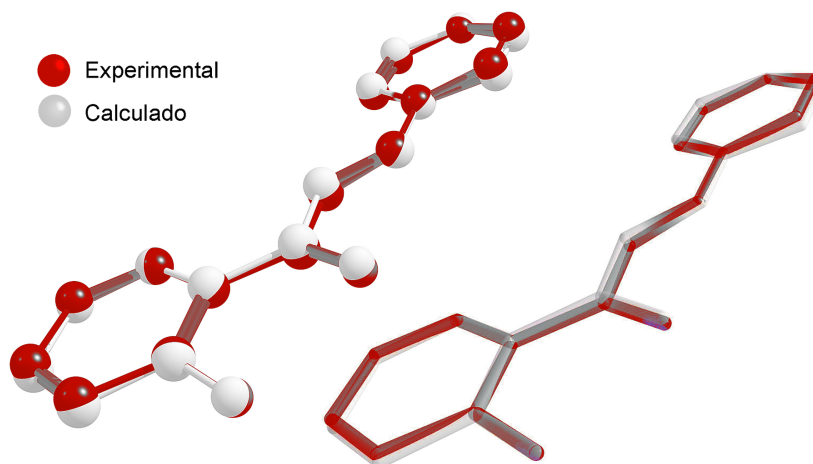
Figura 22 – Estrutura molecular da 2'-hidróxi-chalcona



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 23 mostra a comparação entre as estruturas de experimental e teórica obtidas, respectivamente, por DRX e DFT. As ligações C-C aromáticas e C=O estão dentro da faixa típica de erro, enquanto as ligações do tipo C-H apresentam uma discrepância mínima (vide apêndice 6) devido ao efeito de Energia de Ponto Zero (ZPE) (Zhang *et al.*, 2018).

Figura 23 – Comparativo entre estrutura molecular experimental e calculada da 2'-hidróxi-chalcona



Fonte: Elaborado pelo autor.

A comparação também mostra uma pequena diferença entre os ângulos de ligação obtidos experimentalmente e os valores calculados por DFT. Observam-se discrepâncias superiores a $1,5^\circ$ em alguns casos (Tabela 1), notadamente nos ângulos envolvendo a região de insaturação, como (C10–C11–C12) e (C12–C11–H23). Essas diferenças podem ser atribuídas a interações intermoleculares presentes no arranjo cristalino, mas ausentes no modelo isolado utilizado na simulação teórica. Além disso, destaca-se a diferença observada no ângulo (C7–C6–H20), possivelmente relacionada a alterações no caráter ressonante do anel aromático em virtude da presença do grupo hidroxila ou uma interação com o anel B de outra molécula.

Tabela 1 – Discrepâncias entre os ângulos das ligações experimentais e calculadas (em graus).

Ângulo	Exp. ($^\circ$)	Calc. ($^\circ$)	Δ ($^\circ$)	Erro (%)
C5–C4–C10	120.26	119.25	1.01	0.84
O1–C5–C4	120.96	122.07	1.11	0.92
O1–C5–C6	118.94	117.73	1.22	1.03
C5–C6–H20	119.57	118.41	1.16	0.97
C7–C6–H20	119.57	121.35	1.77	1.48
O3–C10–C11	118.95	119.99	1.05	0.88
C10–C11–C12	122.25	120.73	1.53	1.25
C12–C11–H23	118.87	120.66	1.79	1.51
C12–C13–C18	119.71	118.34	1.37	1.14

Os ângulos diedros obtidos experimentalmente e calculados via DFT revelam discrepâncias sistemáticas nas regiões estruturais específicas da molécula (Tabela 2). Particularmente, os diedros envolvendo as junções entre os sistemas aromáticos e a cadeia principal (C5–C4–C10–O3: $\Delta = -6.61^\circ$), (C5–C4–C10–C11: $\Delta = -6.45^\circ$), (C9–C4–C10–O3: $\Delta = -6.61^\circ$), (C9–C4–C10–C11: $\Delta = -7.86^\circ$) apresentam os maiores desvios. Essas diferenças são igualmente pronunciadas no anel aromático terminal, como evidenciado pelos diedros (C11–C12–C13–C14: $\Delta = 6.93^\circ$), (C11–C12–C13–C18: $\Delta = 6.18^\circ$), (H24–C12–C13–C14: $\Delta = 6.80^\circ$) e (H24–C12–C13–C18: $\Delta = 6.05^\circ$). A consistência das discrepâncias nesses diedros reforça a hipótese de que o ambiente cristalino induz distorções conformacionais específicas, não completamente reproduzidas pelo cálculo de molécula isolada. A comparação entre os dados experimentais e os cálculos teóricos para a molécula isolada evidencia a utilidade de modelagens desse tipo como ponto de partida para a análise estrutural.

Tabela 2 – Discrepâncias entre os ângulos diedros experimentais e calculadas (em graus).

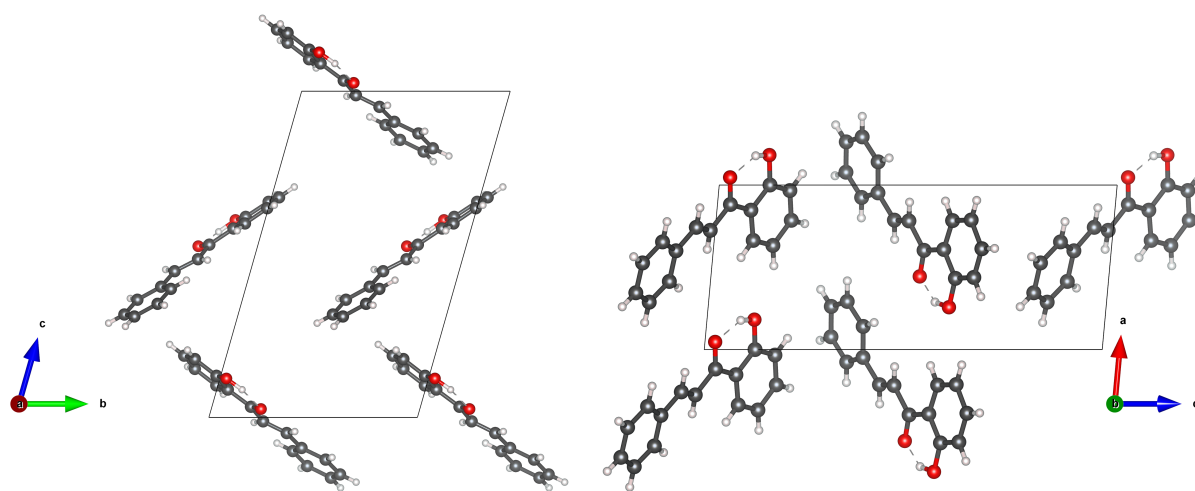
Ângulo	Exp. ($^\circ$)	Calc. ($^\circ$)	Δ ($^\circ$)	Erro (%)
C5–C4–C10–O3	-6.04	-0.84	-5.20	86.05
C5–C4–C10–C11	173.48	179.92	-6.45	3.72
C9–C4–C10–O3	172.36	178.98	-6.61	3.84
C9–C4–C10–C11	-8.11	-0.26	-7.86	96.85
C11–C12–C13–C14	6.06	-0.87	6.93	114.34
C11–C12–C13–C18	-174.67	179.15	6.18	3.54
H24–C12–C13–C14	-173.94	179.26	6.80	3.90
H24–C12–C13–C18	5.33	-0.71	6.05	113.40

O cálculo do erro percentual em ângulos diedros pode levar a interpretações pouco intuitivas em situações específicas. Isso ocorre principalmente quando o ângulo experimental e o calculado apresentam sinais opostos, ou seja, quando há uma inversão no sentido de rotação do diedro. Nesses casos, mesmo que a diferença absoluta entre os valores seja pequena em termos estruturais, o erro relativo cresce artificialmente, podendo ultrapassar 100%. Um exemplo claro é observado no ângulo (C11–C12–C13–C14), em que a inversão de sinal gera um erro percentual elevado, ainda que a discrepância geométrica real não seja tão significativa. Esse efeito deve ser considerado na análise, já que valores de erro muito altos podem não refletir fielmente a proximidade estrutural entre os dados experimentais e teóricos. Consulte o apêndice 6 para uma versão completa das tabelas estruturais

5.1.2 Estrutura cristalográfica

A estrutura cristalina (Figura 24) consiste em um sistema triclinico, pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$, com quatro moléculas por célula unitária ($Z = 4$). Os parâmetros da célula unitária são: $a = 6,8370 \text{ \AA}$; $b = 10,4929 \text{ \AA}$; $c = 17,1245 \text{ \AA}$; $\alpha = 73,971^\circ$; $\beta = 84,363^\circ$; $\gamma = 87,669^\circ$.

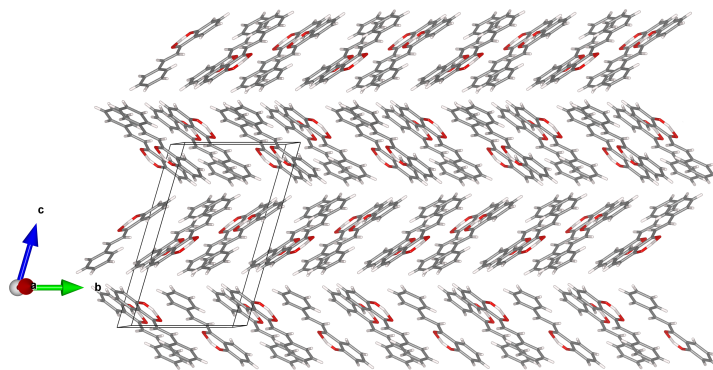
Figura 24 – Célula unitária da amostra de 2'-hidróxi-chalcona



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 25, observa-se um padrão de empilhamento regular ao longo dos eixos b e c. Esse arranjo é característico de compostos contendo grupos carbonila e hidroxila, que frequentemente favorecem a formação de centros de inversão na estrutura cristalina (Taylor *et al.*, 2016). Para compreender como as interações do tipo $C=O \cdots H-O$ influenciam a organização molecular e o empacotamento cristalino, pode-se recorrer à análise das superfícies de Hirshfeld.

Figura 25 – Projeções da célula unitária expandida nos eixos b e c

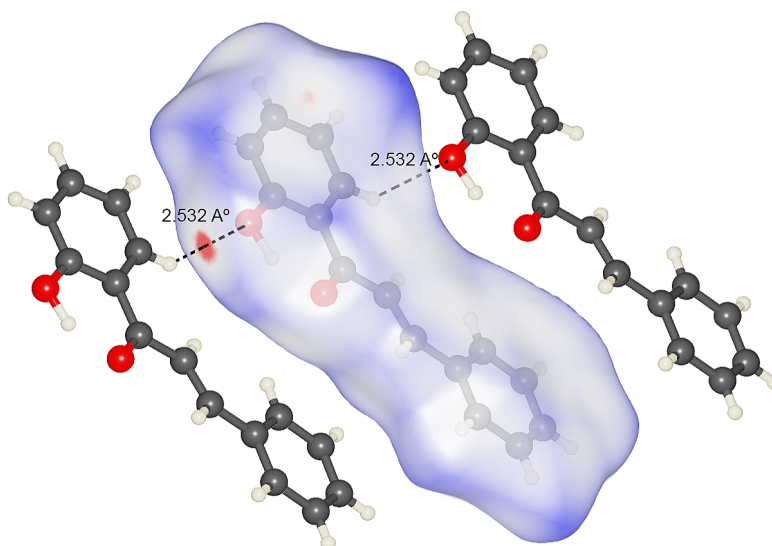


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 Superfícies de Hirshfeld

A Figura 26 apresenta a superfície de Hirshfeld da molécula, mapeada com o parâmetro d_{norm} . As regiões em vermelho ao longo da superfície indicam contatos intermoleculares mais curtos que a soma dos raios de Van der Waals (Spackman e Jayatilaka, 2009). Nota-se que a principal interação destacada ocorre entre o oxigênio (O1) da hidroxila e um hidrogênio (H22) do anel aromático da molécula vizinha, caracterizando uma interação ($\text{C-H}\cdots\text{O}$). Apesar de ser mais fraca que uma ligação de hidrogênio clássica ($\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$), essa interação pode exercer papel significativo na estabilização do empacotamento cristalino, especialmente quando repetida periodicamente ao longo do arranjo (Taylor *et al.*, 2016).

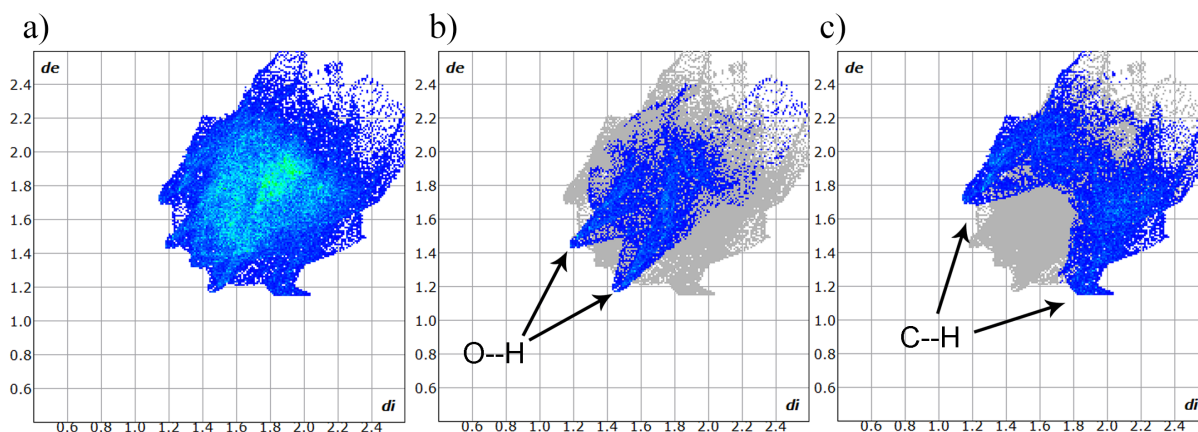
Figura 26 – Superfície de Hirshfeld para 3 moléculas alinhadas



Fonte: Elaborado pelo autor.

O *fingerprint plot* da Figura 27 (a) revela que a maioria das interações intermoleculares ocorre na faixa de distâncias d_i/d_e entre 1.6 e 2.0 Å, que podemos atribuir, a priori, a interações intermoleculares do tipo $\text{H}\cdots\text{H}$, típica de interações de Van der Waals. A ausência de picos agudos em regiões de menores distâncias ($d_i/d_e < 1.2$ Å) sugere que as ligações de hidrogênio presentes na estrutura são fracas ou estão distribuídas ao longo da superfície molecular, consistentes com contatos do tipo ($\text{C-H}\cdots\text{O}$) em vez de ($\text{O-H}\cdots\text{O}$). Estas ligações compõem a superfície lateral da molécula.

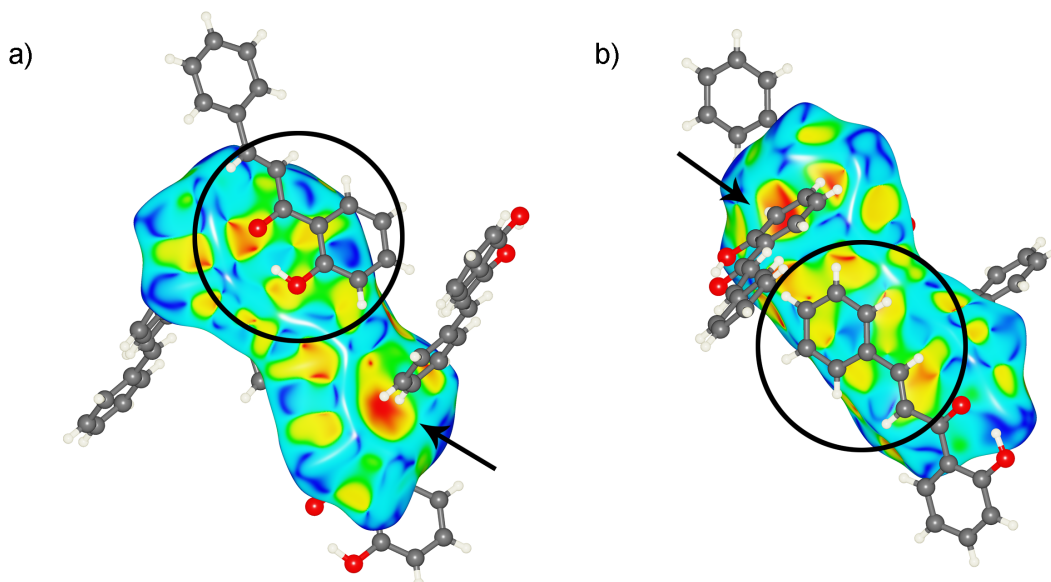
Figura 27 – *Fingerprints* da superfície de Hishfeld de uma molécula de 2'-hidróxi-chalcona



Fonte: Elaborado pelo autor.

Contudo, a mancha verde observada no centro do fingerprint plot evidencia a presença de interações do tipo C–C, possivelmente associadas a empilhamento π – π (Hunter e Sanders, 1990), ou ainda de interações O–C, relacionadas ao contato entre o anel aromático e o grupo carbonila. A Figura 28 ilustra a superfície de Hirshfeld com o mapeamento *shape index*, recurso particularmente útil para identificar regiões onde tais interações podem ocorrer.

Figura 28 – Recorte de moléculas de 2'-hidróxi-chalcona com mapeamento *shape index*



Fonte: Elaborado pelo autor.

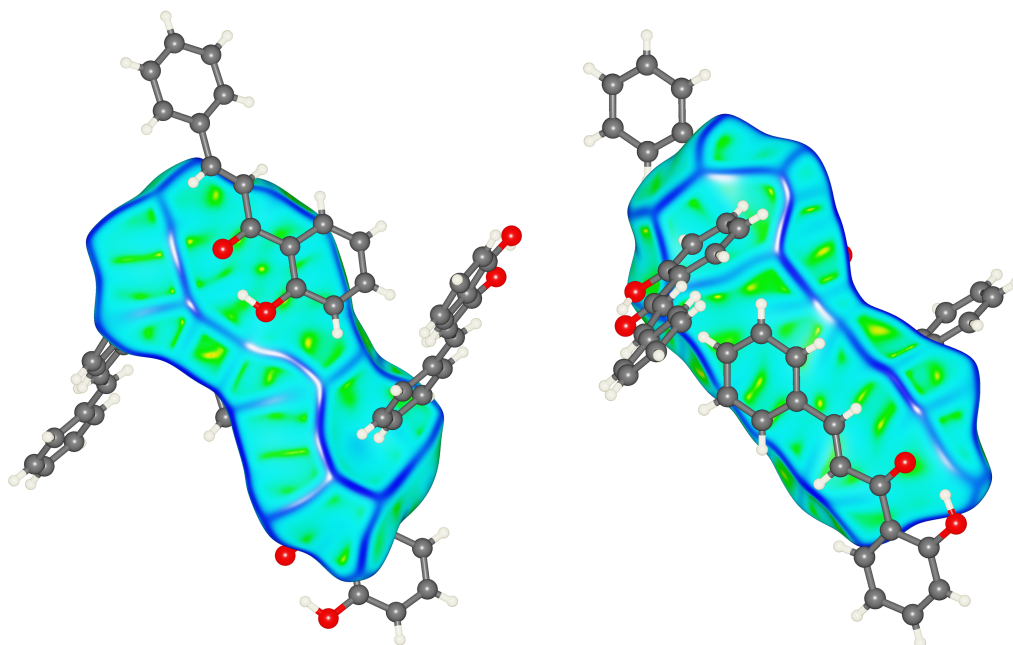
Na Figura 28(a), observa-se um padrão de empilhamento alternado envolvendo o anel aromático A, o grupo hidroxila e a carbonila (destacados pelo círculo), além de uma interação quase perpendicular entre dois anéis B, indicada pela seta. Já na Figura 28(b), localizada na

parte inferior da superfície de Hirshfeld, identifica-se um padrão distinto de empilhamento, desta vez entre o anel B e a insaturação α, β de uma molécula vizinha. Adicionalmente, nota-se outra interação quase perpendicular, agora entre dois anéis A, também indicada pela seta.

Na análise da superfície de Hirshfeld, nota-se um comportamento contrastante entre diferentes grupos funcionais. Os anéis aromáticos tendem a "atrair" a superfície para si, refletindo a predominância de interações estabilizadoras como empilhamento $\pi-\pi$ e contatos C-H... π . Em contrapartida, grupos contendo ligações duplas, como a carbonila (C=O) e a insaturação α, β , apresentam efeito oposto, "repelindo" a superfície e sugerindo interações mais "duras" do ponto de vista eletrônico.

A Figura 29 apresenta a superfície com o mapeamento *curvedness*, que distingue regiões planas e curvas da superfície molecular. As áreas em tons de azul-esverdeado correspondem a regiões de baixa curvatura, associadas a superfícies mais planas e, portanto, indicativas dos planos de empilhamento molecular, como os típicos contatos do tipo $\pi-\pi$. Em contraste, as áreas em tons de amarelo e verde mais intenso representam regiões de maior curvatura, que tendem a estar menos envolvidas em contatos extensos de empilhamento e mais associadas a interações localizadas, como ligações de hidrogênio.

Figura 29 – Recorte de moléculas de 2'hidróxi-chalcona com mapeamento *curvedness*



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Análise vibracional

Do ponto de vista da teoria de grupos, o cristal de 2'-hidroxi-chalcona cristaliza no sistema triclinico, pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$ e ao grupo pontual C_i ($\bar{1}$). A molécula, composta por 29 átomos, apresenta um total de 174 modos vibracionais Raman ativos no cristal (Rousseau *et al.*, 1981). A decomposição desses modos em representações irreduzíveis está resumida abaixo.

$$\Gamma_{\text{total}} = 174A_g \oplus 174A_u$$

$$\Gamma_{\text{acoustic}} = 3A_u$$

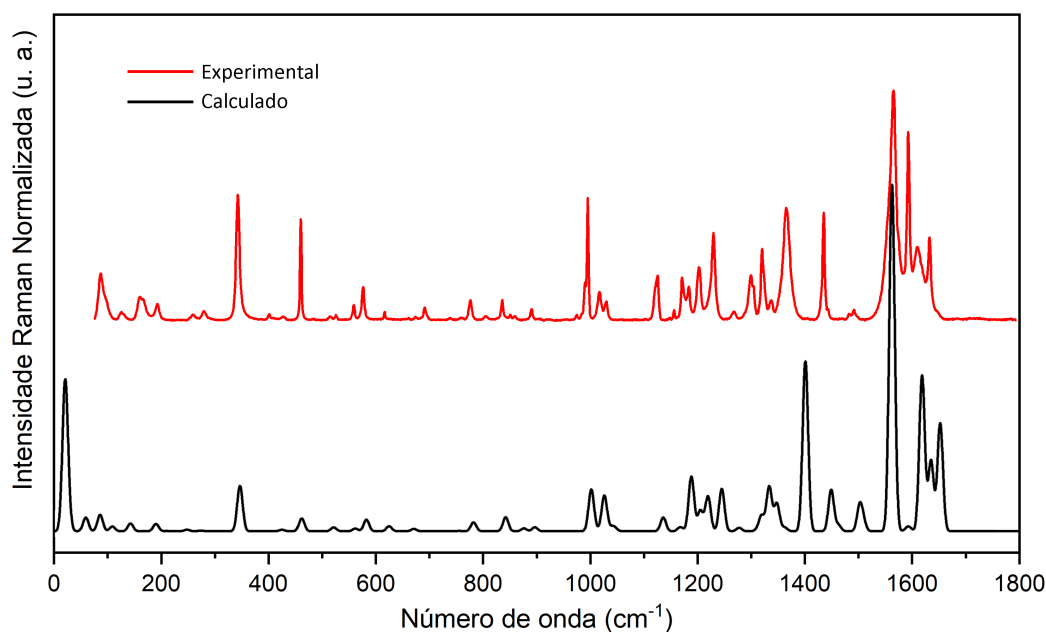
$$\Gamma_{\text{optic}} = 174A_g \oplus 171A_u$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 171A_u$$

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 174A_g$$

O espectro Raman teórico da molécula de 2'-hidroxichalcona, em temperatura ambiente, foi obtido por meio de cálculos de DFT utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-311++G(d,p). Os resultados foram comparados ao espectro experimental (Figura 30), apresentando boa concordância entre as frequências e intensidades relativas dos modos vibracionais, fator de escala 0,99003, mesmo não sendo o espectro do cristal.

Figura 30 – Espectros vibracionais da 2'-hidróxi-chalcona em temperatura ambiente na região de 0 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor.

A boa concordância entre os espectros permitiu a atribuição dos modos vibracionais com base nas contribuições da Distribuição de Energia Potencial (PED), apresentadas na Tabela 3. A seguir, discute-se o comportamento de alguns desses modos com o aumento da pressão, organizados por regiões espectrais. Para uma tabela completa de atribuições consulte o Apêndice 6.

Tabela 3 – Números de onda calculados e escalonados, números de onda Raman experimentais em unidades por centímetro (cm^{-1}) e classificação dos modos normais de vibração da 2'-hidróxi-chalcona com PED

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
4	91	87	86	$-\tau\text{C13C18C17C16(11)} + \tau\text{C10C11C12C13(19)} + \tau\text{C4C10C11C14(14)} - \phi\text{C12C14C18C13(24)}$
5	102	110	108	$-\tau\text{C11C12C13C14(23)} + \tau\text{C9C4C10C11(19)} - \tau\text{C10C11C12C13(21)} + \tau\text{C10C11C12C13(10)}$
6	196	192	190	$-\delta\text{C11C12C13(14)} + \delta\text{C9C4C10(15)} + \delta\text{C12C13C18(18)}$
21	762	763	755	$\tau\text{H19C7C8C9(13)} + \tau\text{H21C8C9C4(37)} - \tau\text{H22C9C8C7(12)}$
24	808	824	815	$\tau\text{H2O1C5C4(77)}$
26	853	853	844	$-\tau\text{H25C14C15C16(28)} - \tau\text{H26C15C16C17(21)} + \tau\text{H29C17C18C13(21)} - \tau\text{H27C18C17C16(26)}$
29	992	995	985	$-\tau\text{H25C14C15C16(16)} + \tau\text{H26C15C16C17(30)} - \tau\text{H29C17C18C13(20)} - \tau\text{H27C18C17C16(17)} + \tau\text{C13C18C17C16(12)}$
34	1159	1179	1167	$\delta\text{H26C15C16(15)} - \delta\text{H27C18C17(32)} + \delta\text{H29C17C18(20)}$
37	1186	1217	1204	$\delta\text{H25C14C15(19)} - \tau\text{C10C11C12C13(19)} + \delta\text{H21C8C9(13)}$
41	1438	1463	1448	$\delta\text{C12C13C18(11)} - \delta\text{H20C6C7(10)} - \delta\text{H19C7C8(24)} - \delta\text{H21C8C9(15)}$

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)			
42	1445	1477	1462	$-\delta\text{C13C18C17(10)}$	+	$\delta\text{H27C18C17(24)}$	+
				$\delta\text{H29C17C18(14)}$			
44	1494	1524	1508	$\delta\text{H25C14C15(15)}$	+	$\delta\text{H26C15C16(20)}$	-
				$\delta\text{H29C17C18(16)}$		$+\delta\text{H27C18C17(17)}$	
46	1579	1610	1593	$-\delta\text{C17C16(12)} - \delta\text{C5C6C7(12)} + \delta\text{C13C18C17(10)}$			
49	1635	1668	1651	$-\nu\text{O3C10(14)}$	+	$\nu\text{C11C12(42)}$	+
				$\tau\text{H27C18C17C16(10)}$			

Nomenclatura: τ = torção; ϕ = deformação fora do plano; δ = deformação; ν = stretching.

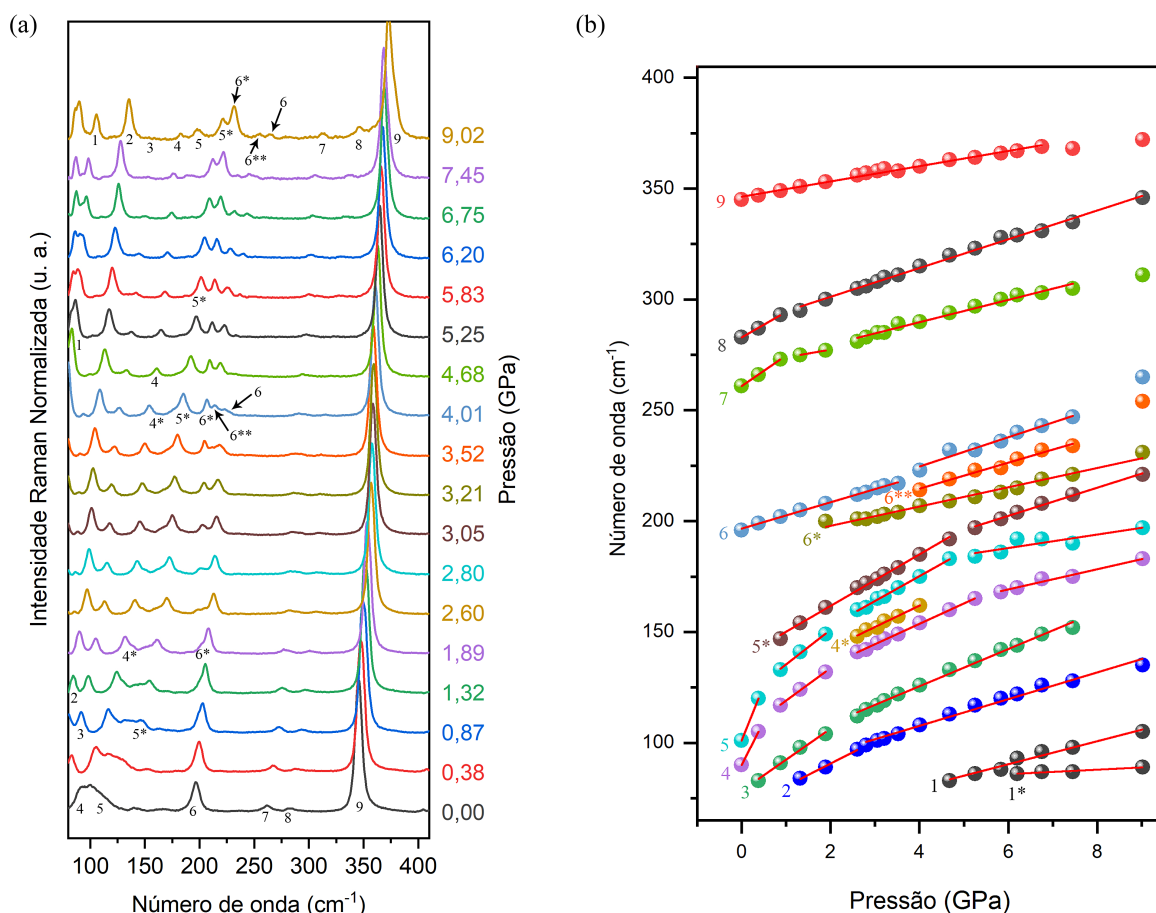
5.2.1 Região espectral entre 80 cm^{-1} e 410 cm^{-1}

Os espectros Raman em diferentes pressões foram obtidos e representados na Figura 31 (a). Esta região abrange os modos da rede, ou modos externos. Nela é possível observar o aparecimento dos modos 4^* , 5^* e 6^* , respectivamente em 148 cm^{-1} , 147 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , um pouco abaixo de 2 GPa, esses modos estão fortemente associados a torções e deformações próximas da ligação α, β -insaturada, em destaque: $-\phi\text{C12C14C18C13}$, $+\tau\text{C10C11C12C13}$, $+\tau\text{C11C12C13C14}$ e $+\delta\text{C12C13C18}$. Além disso, houve um outro desdobramento no pico 6, formando o 6^{**} , em 214 cm^{-1} , próximo a 4 GPa.

Duas hipóteses principais podem ser propostas para explicar as mudanças observadas. A primeira sugere um endurecimento das ligações dentro da célula unitária, resultando na quebra de degenerescências vibracionais e indicando uma possível mudança conformacional da molécula. A segunda hipótese aponta para uma transição de fase de segunda ordem, iniciada em torno de 0,80 GPa, com marcos de descontinuidade identificáveis nos espectros nas pressões de aproximadamente 2,5 GPa, 4 GPa e 6 GPa.

Alterações sutis observadas acima de 6 GPa não foram consideradas significativas, pois podem estar associadas à perda de hidrostaticidade do meio de pressão (nujol), o que compromete a interpretação espectroscópica confiável nesses pontos. Ao final da análise, os coeficientes de ajuste linear para os modos da 2'-hidróxi-chalcona no intervalo de pressão entre 0,0 e 6,0 GPa foram organizados na Tabela 4.

Figura 31 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 80 - 410 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 80 - 410 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Região espectral entre 410 cm^{-1} e 930 cm^{-1}

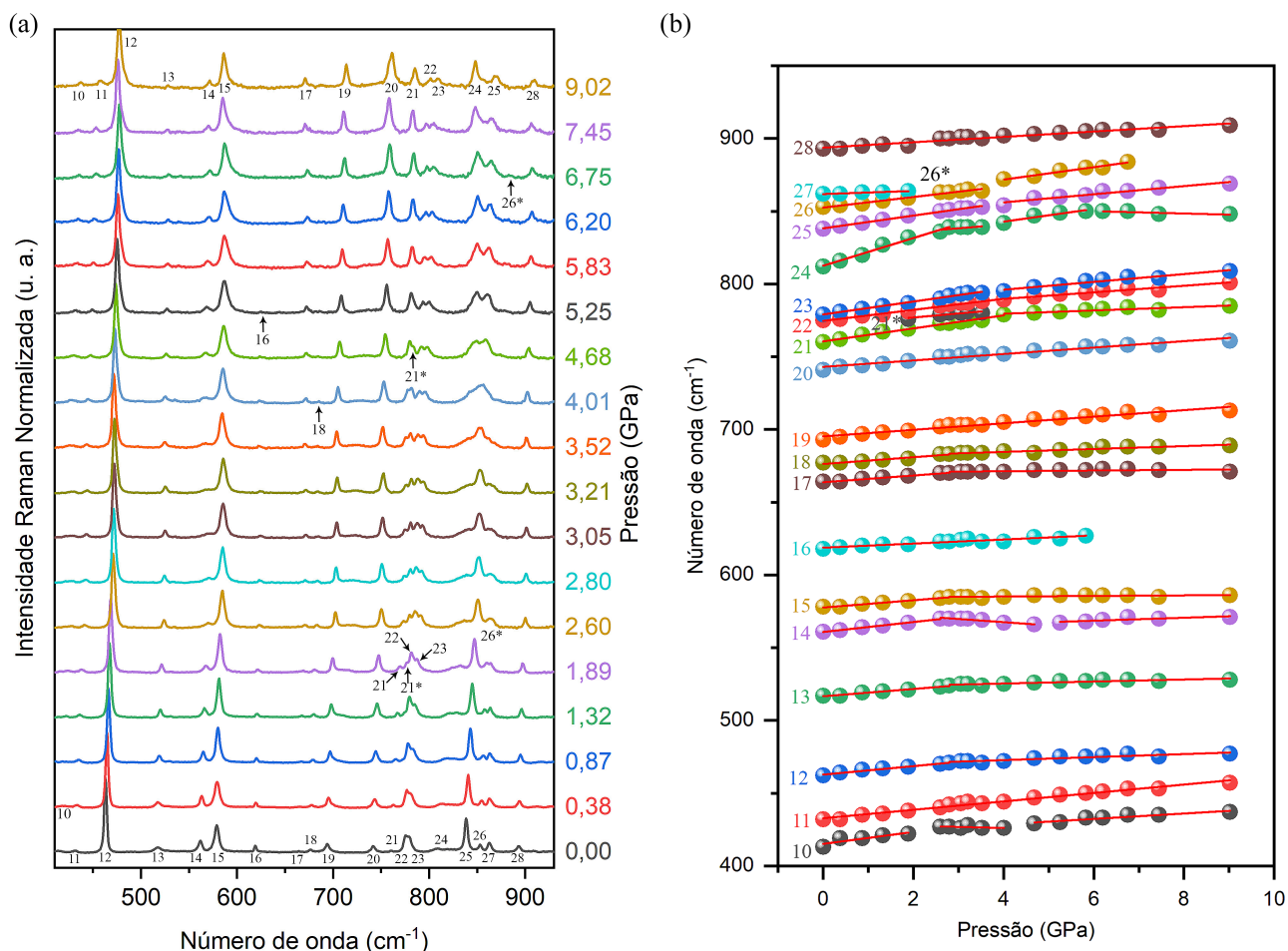
Na região espectral apresentada na Figura 32, observa-se o surgimento do modo 21*, inicialmente localizado em 776 cm^{-1} , bem como a fusão dos modos 26 e 27, resultando no modo 26* em 863 cm^{-1} . Também é perceptível o desaparecimento do modo 16, originalmente em 618 cm^{-1} , assim como o do próprio modo 21*, em diferentes faixas de pressão a partir de 4 GPa.

O modo 16 está fortemente associado a deformações no anel B, com destaque para os movimentos vibracionais do tipo $-\delta(\text{C14-C15-C16})$ e $+\delta(\text{C18-C17-C16})$. Já o modo 21 está relacionado a uma torção no anel A, descrita por $+\tau(\text{H21-C8-C9-C4})$.

Essas alterações sustentam a hipótese de uma transição de fase gradual, uma vez que o aparecimento do modo 21* ocorre próximo, mas não simultaneamente, ao surgimento dos modos 4* e 6* em regiões distintas do espectro. Além disso, o desaparecimento do modo 16 se aproxima do desaparecimento do modo 26* e de discontinuidades identificadas em outras faixas

de pressão (modos 1*, 4, 5, 24, 26 e 29*), reforçando a existência de transformações estruturais contínuas no sistema.

Figura 32 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 400 - 930 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 400 - 930 cm^{-1}



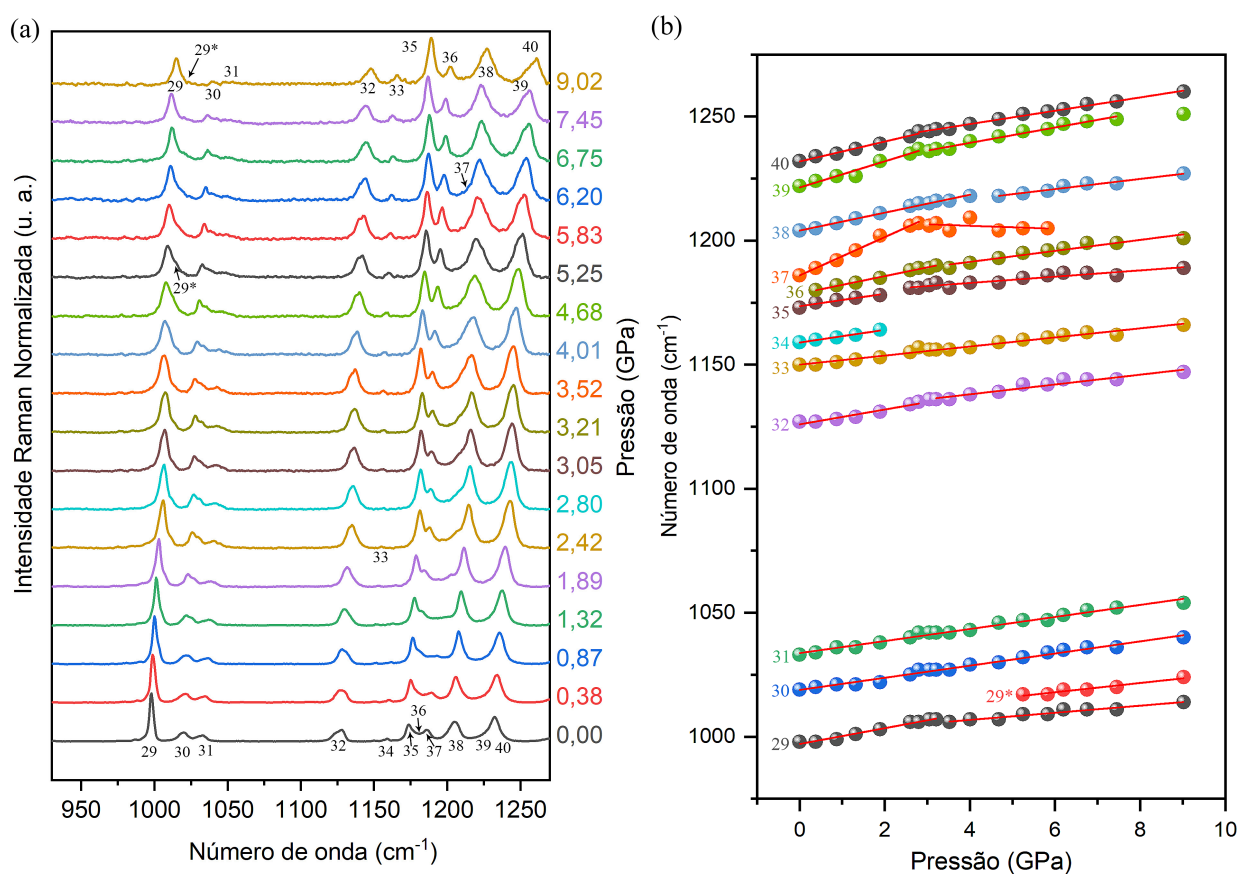
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Região espectral entre 930 cm^{-1} e 1270 cm^{-1}

Na região espectral entre 930 e 1270 cm^{-1} , representada na Figura 33, observam-se como principais alterações o surgimento do modo 29*, em 1017 cm^{-1} próximo a 5 GPa, e o desaparecimento dos modos 34 e 37. O modo 34, associado principalmente a deformações do tipo $-\delta(\text{H}27-\text{C}18-\text{C}17)$ no anel B, desaparece por volta de 2 GPa. Já o modo 37, relacionado a uma torção na cadeia principal $-\tau(\text{C}10-\text{C}11-\text{C}12-\text{C}13)$ e deformações nos anéis aromáticos, apresenta um comportamento anômalo com o aumento da pressão e desaparece por volta de 6 GPa.

É possível que o comportamento do modo 37 se deva à sobreposição de dois modos distintos ou a incertezas no processo de ajuste espectral (fitting). Apesar disso, tal irregularidade não compromete a análise da hipótese de descontinuidade estrutural, uma vez que o surgimento e desaparecimento de modos vibracionais em diferentes pressões reforça a presença de mudanças estruturais graduais ou transições de fase no sistema.

Figura 33 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 930 - 1270 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 930 - 1270 cm^{-1}



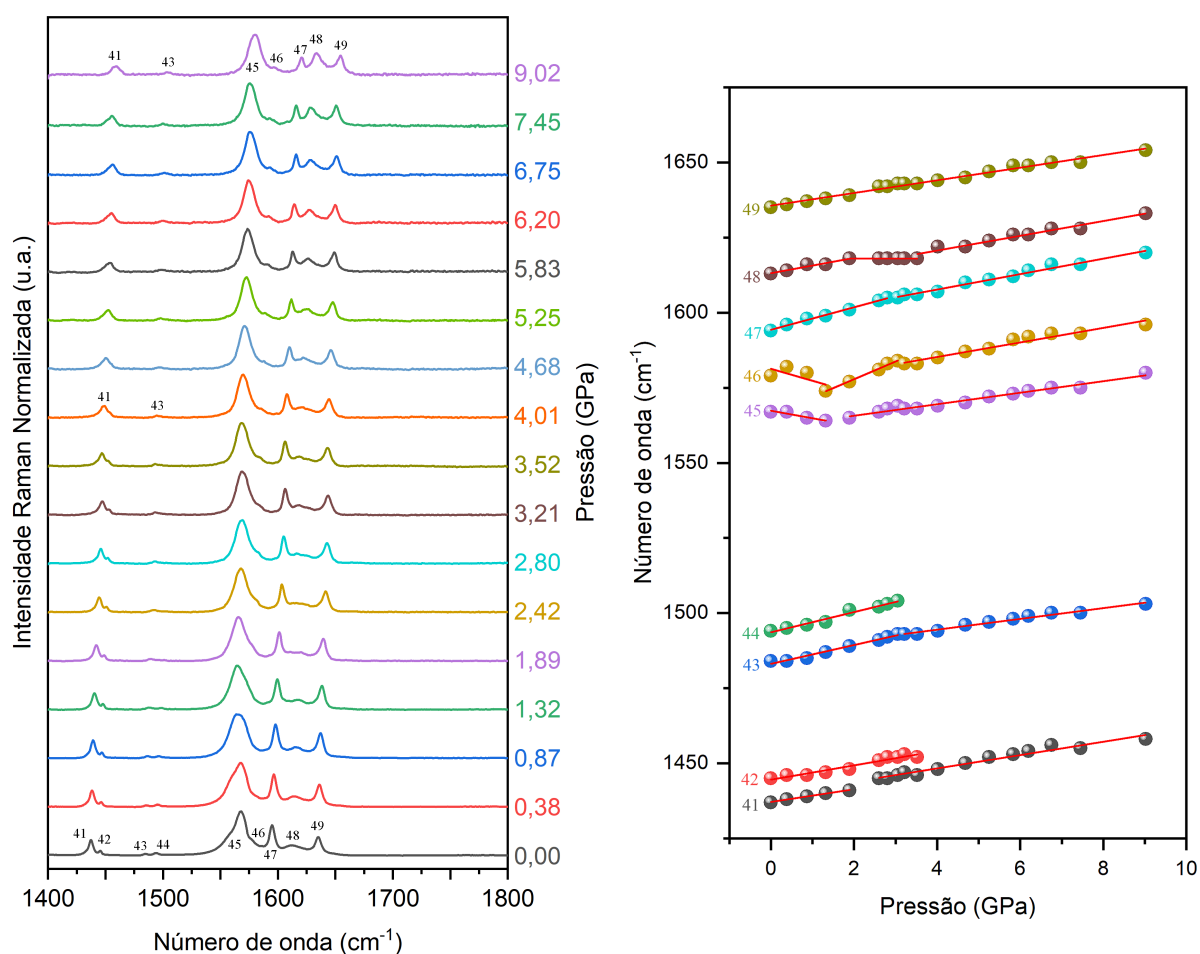
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4 Região espectral entre 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}

Esta região espectral abrange os modos vibracionais da carbonila e da ligação α,β -insaturada, em especial o modo 49, caracterizado pelas vibrações combinadas $-\nu(\text{O3-C10})$ e $+\nu(\text{C11-C12})$, típicas das chalconas. Observa-se a fusão dos modos 41 e 42, ambos associados a deformações dos anéis aromáticos, como $\delta(\text{C12-C13-C18})$, $-\delta(\text{H20-C6-C7})$, $-\delta(\text{H19-C7-C8})$ e $-\delta(\text{H21-C8-C9})$.

Por volta de 4,0 GPa, ocorre também o desaparecimento do modo 44, relacionado a deformações do anel B, o que pode indicar alterações no ambiente eletrônico local ou na topologia de ligações de hidrogênio. O comportamento anômalo do modo 46, por sua vez, pode ser atribuído aos mesmos fatores discutidos anteriormente para o modo 37, como sobreposição de modos ou instabilidade no ajuste de curvas (fitting) sob pressão.

Figura 34 – (a) Espectros Raman da 2-hidróxi-chalcona na faixa espectral 1400 - 1800 cm^{-1} (b) Gráfico de número de onda vs pressão dos modos da 2-hidróxi-chalcona na região espectral de 1400 - 1800 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Coeficientes de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ dos principais modos para diferentes faixas de pressão (em GPa)

Modo	$0 < P \lesssim 2,5$		$2,7 \lesssim P \lesssim 6,0$	
	ω_0	α	ω_0	α
4	90,01/ 104,37	39,47/ 14,67	116,92	9,18
4*			123,31	9,64
5	101,02/ 119,76	50,01/ 15,03	130,32	11,21
5*	138,48	11,63		
6*			189,19	4,35
6	196,62	5,94	198,14	6,62
21	760,57	4,46		
21*			771,48	2,76
24	812,57	9,53	830,62/ 825,44	2,56/ 4,36
26	852,53	3,64		
29	997,07	3,18	1001,14	1,43
34	1158,92	2,55		
37	1185,96	7,73	1208,35	-0,59
41	1437,11	2,10	1439,40	2,21
42	1444,51	2,38		
44	1493,56	3,36		
46	1581,3	-3,97	1566,05	5,89
49	1635,6	2,10		

Embora as alterações observadas nos espectros Raman sob pressão indiquem mudanças significativas na estrutura molecular da 2'-hidróxi-chalcona, não é possível, com base apenas na espectroscopia vibracional, afirmar com certeza se tais mudanças correspondem a transições de fase no sentido cristalográfico ou a simples reorganizações conformacionais da molécula. A

diferenciação entre essas possibilidades exige o uso de técnicas complementares, especialmente a difração de raios X em altas pressões, que permite observar diretamente alterações no arranjo tridimensional da célula unitária.

No entanto, os desdobramentos de picos, o desaparecimento e surgimento de novos modos vibracionais, bem como as descontinuidades sistemáticas nas curvas de deslocamento com a pressão, oferecem indícios consistentes de que o material pode ter passado por uma transição de fase de segunda ordem ou por uma mudança conformacional em determinadas faixas de pressão.

6 CONCLUSÃO

Nesta dissertação, foi realizada uma investigação detalhada das propriedades estruturais e vibracionais da 2'-hidróxi-chalcona sob diferentes condições de pressão, utilizando espectroscopia Raman em combinação com cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O objetivo principal foi compreender como a aplicação de pressão afeta a estrutura molecular e as interações intermoleculares do composto, com ênfase na identificação de mudanças vibracionais que indiquem transições estruturais.

A análise espectral na faixa de 80 a 1800 cm^{-1} permitiu identificar alterações importantes nos modos normais de vibração. Foram observados deslocamentos sistemáticos em determinadas bandas Raman, bem como o surgimento, desaparecimento e desdobramentos de picos, notadamente os modos 1*, 4*, 5*, 6*, 21*, 26* e 29* que sugerem mudanças conformacionais e possíveis transições de fase. Tais mudanças ocorrem principalmente em torno de 2 GPa e 4 GPa, com indícios de uma transição de fase de segunda ordem iniciada próximo a 0,8 GPa. Acima de 6 GPa, as interpretações se tornam limitadas devido à possível perda da condição de hidrostaticidade do meio de pressão.

A caracterização teórica, baseada no funcional B3LYP/6-311++G(d,p), mostrou boa concordância com o espectro experimental em temperatura ambiente. Atribuições confiáveis dos modos vibracionais foram realizadas com base nas Distribuições de Energia Potencial (PED), permitindo associar os deslocamentos espectrais a estiramentos, torções e deformações em regiões específicas da molécula, como a carbonila, a ligação α,β -insaturada e os anéis aromáticos.

A análise das superfícies de Hirshfeld e dos fingerprint plots complementou a interpretação espectral, revelando o papel de interações fracas do tipo $\text{H}\cdots\text{H}$ e $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, bem como indícios de empilhamento $\pi-\pi$, que explicam o empacotamento observado no cristal. Essas interações são especialmente importantes para a estabilidade e o comportamento da molécula sob pressão.

Os resultados obtidos contribuem significativamente para o entendimento das propriedades físicas de chalconas em condições extremas, fornecendo subsídios importantes para aplicações futuras em ciência dos materiais, sensores de pressão e potencial farmacológico, dada a sensibilidade das chalconas ao ambiente externo. A combinação entre experimentos e simulações teóricas mostrou-se essencial para uma compreensão abrangente do sistema, reforçando a relevância de abordagens interdisciplinares em físico-química molecular.

REFERÊNCIAS

- ABUARQOUB, H.; FORESTI, R.; GREEN, C. J.; MOTTERLINI, R. Heme oxygenase-1 mediates the anti-inflammatory actions of 2'-hydroxychalcone in raw 264.7 murine macrophages. **American Journal of Physiology-Cell Physiology**, American Physiological Society, v. 290, n. 4, p. C1092–C1099, 2006.
- ALCARAZ, M. J.; FERNANDEZ, P.; GUILLÉN, M. I. Anti-inflammatory actions of the heme oxygenase-1 pathway. **Current Pharmaceutical Design**, v. 9, p. 2541, 2003.
- ANIZAIM, A. H.; ZAINI, M. F.; LARUNA, M. A.; RAZAK, I. A.; ARSHAD, S. (e)-1-(benzo [d][1, 3] dioxol-5-yl)-3-([2,2'-bithiophen]-5-yl) prop-2-en-1-one: crystal structure, uv–vis analysis and theoretical studies of a new π -conjugated chalcone. **Structure Reports**, International Union of Crystallography, v. 75, n. 5, p. 632–637, 2019.
- BREIDUNG, J.; THIEL, W. Prediction of vibrational spectra from ab initio theory. **Handbook of High-resolution Spectroscopy**, Wiley Online Library, 2011.
- CHOLEWIAK, A.; ADAMCZYK, K.; KOPYT, M.; KASZTELAN, A.; KWIATKOWSKI, P. High pressure-assisted low-loading asymmetric organocatalytic conjugate addition of nitroalkanes to chalcones. **Organic & Biomolecular Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 23, p. 4365–4371, 2018.
- COLTHUP, N. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- DHAKSHINAMOORTHY, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Claisen–schmidt condensation catalyzed by metal-organic frameworks. **Advanced Synthesis & Catalysis**, Wiley Online Library, v. 352, n. 4, p. 711–717, 2010.
- DOLOMANOV, O. V.; BOURHIS, L. J.; GILDEA, R. J.; HOWARD, J. A. K.; PUSCHMANN, H. Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.
- FARIAS, I. F. de. **Síntese, caracterização e avaliação do potencial biológico de chalconas e análogos**. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- FERREIRA, M. K. A.; FONTENELLE, R. O. S.; MAGALHÃES, F. E. A.; BANDEIRA, P. N.; MENEZES, J. E. S. A.; SANTOS, H. dos. Chalcones pharmacological potencial: A brief review. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n.5, p. 1455–1473, 2018.
- GOLDSTEIN, D. H.; STOLMAN, A.; GOLDFARB, A. E. The influence of methyl chalcone of hesperidin on the toxicity of mapharsen in rabbits. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 98, n. 2541, p. 245–246, 1943.
- HARBORNE, J. Flavonoids. In: **Natural Products of Woody Plants: Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell Wall**. [S.l.]: Springer, 1989. p. 533–570.
- HOEBEN, F. J.; JONKHEIJM, P.; MEIJER, E.; SCHENNING, A. P. About supramolecular assemblies of π -conjugated systems. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 105, n. 4, p. 1491–1546, 2005.

HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. The nature of. π - π interactions. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 112, n. 14, p. 5525–5534, 1990.

IRSHADEEN, I. M.; BRUYCKER, K. D.; MICALLEF, A. S.; WALDEN, S. L.; FRISCH, H.; BARNER-KOWOLLIK, C. Green light led activated ligation of a scalable, versatile chalcone chromophore. **Polymer Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 34, p. 4903–4909, 2021.

KABRA, D.; LU, L. P.; SONG, M. H.; SNAITH, H. J.; FRIEND, R. H. Efficient single-layer polymer light-emitting diodes. **Advanced Materials**, v. 22, n. 29, p. 3194, 2010.

KOSTANECKI, S. v.; TAMBOR, J. Ueber die sechs isomeren monooxybenzalacetophenone (monooxychalkone). **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, Wiley Online Library, v. 32, n. 2, p. 1921–1926, 1899.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York, USA: Springer, 2006.

LIMA, T. M. de. **Compostos derivados de chalconas: atividade antifúngica frente a fungos dermatófitos e leveduras do gênero Candida**. Tese (Tese de Doutorado) — Universidades Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2024.

LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.

LOYALL, L.; UCHIDA, K.; BRAUN, S.; FURUYA, M.; FROHNMEYER, H. Glutathione and a uv light-induced glutathione s-transferase are involved in signaling to chalcone synthase in cell cultures. **The Plant Cell**, American Society of Plant Biologists, v. 12, n. 10, p. 1939–1950, 2000.

MAO, W.; HAN, Y.; CHEN, Y.; SUN, M.; FENG, Q.; LI, L.; LIU, L.; ZHANG, K.; WEI, L.; HAN, Z. *et al.* Low temperature inhibits anthocyanin accumulation in strawberry fruit by activating fvmak3-induced phosphorylation of fvmak10 and degradation of chalcone synthase 1. **The Plant Cell**, Oxford University Press, v. 34, n. 4, p. 1226–1249, 2022.

MCCREERY, R. L. **Raman spectroscopy for chemical analysis**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.

MEHRTENS, F.; KRANZ, H.; BEDNAREK, P.; WEISSHAAR, B. The arabidopsis transcription factor myb12 is a flavonol-specific regulator of phenylpropanoid biosynthesis. **Plant physiology**, American Society of Plant Biologists, v. 138, n. 2, p. 1083–1096, 2005.

NIU, C.-G.; GUAN, A.-L.; ZENG, G.-M.; LIU, Y.-G.; LI, Z.-W. Fluorescence water sensor based on covalent immobilization of chalcone derivative. **Analytica chimica acta**, Elsevier, v. 577, n. 2, p. 264–270, 2006.

OLIVEIRA, R. de; BARROS, A.; MOTA, G.; BITTENCOURT, H.; PARAGUASSU, W.; REMÉDIOS, C. Investigating the stability of chalcone (2e)-1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-one by raman spectroscopy and computational calculations at high pressure. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 331, p. 125771, 2025.

PEI, J.; YU, W.-L.; HUANG, W.; HEEGER, A. J. A novel series of efficient thiophene-based light-emitting conjugated polymers and application in polymer light-emitting diodes. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 33, n. 7, p. 2462–2471, 2000.

RAMMOHAN, A.; REDDY, J. S.; SRAVYA, G.; RAO, C. N.; ZYRYANOV, G. V. Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review. **Environmental Chemistry Letters**, Springer, v. 18, n. 2, p. 433–458, 2020.

RIBEIRO, L. R. **Efeito tripanocida da chalcona (2e,4e)-1-(2-hidroxi-3,4,6-trimetoxifenil)-5-fenilpenta-2,4-dien-1-ona em cepa Y de Trypanosoma cruzi**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

ROHRMANN, E.; JONES, R.; SHONLE, H. The use of chalcones in the synthesis of medicinal intermediates. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 66, n. 11, p. 1856–1857, 1944.

ROSSI, G. V.; PACKMAN, E. W. An evaluation of the pharmacologic activity of a new series of chalcone derivatives. **Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific ed.)**, Elsevier, v. 47, n. 9, p. 640–645, 1958.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.

RURACK, K.; BRICKS, J. L.; RECK, G.; RADEGLIA, R.; RESCH-GENGER, U. Chalcone-analogue dyes emitting in the near-infrared (nir): influence of donor- acceptor substitution and cation complexation on their spectroscopic properties and x-ray structure. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 104, n. 14, p. 3087–3109, 2000.

SALA, O. **Espectroscopia Molecular**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SANGI, D. P. Estratégias de síntese na descoberta de fármacos: O emprego da síntese orientada pela diversidade estrutural. **Química Nova**, v. 39 n. 8, p. 995–1006, 2016.

SANTOS, I. S.; BOTINHAO, M. C.; REIS, J. V. R.; SOUZA, R. O. M. A.; LEAL, I. C. R.; BONAVITA, A. G. C.; M., R. J.; MUZITANO, M. F.; CARMO, P. L.; MELO, E. D. N. Atividades antinociceptiva e anti-inflamatória de chalconas sintéticas substituídas em modelos de dor aguda. **Editora Atena**, v. 3, p. 142–217, 2021.

SHARMA, B.; AGRAWAL, S. C.; GUPTA, K. C. Colour Reactions of Chalcones and Their Mechanism A Review. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 24, p. 289–294, 2008.

SILVEIRA, A. A. d.; PEREIRA, A. E. T.; OLIVEIRA, I. S. d.; CARVALHO, F. S. d.; KHOURI, A. G.; SOUZA, A. P. S. Polimorfismos de fármacos no controle de qualidade de medicamentos: uma revisão bibliográfica. **Revista Eletrônica Acervo Saúde**, v. 29, n. 29, p. e791.2019, 2019.

SONG, D.-m.; JUNG, K.-h.; MOON, J.-h.; SHIN, D.-m. Photochemistry of chalcone and the application of chalcone-derivatives in photo-alignment layer of liquid crystal display. **Optical Materials**, Elsevier, v. 21, n. 1-3, p. 667–671, 2003.

SOUZA, G. B. **Síntese de chalconas por condensação de Claisen Schmidt : um estudo da relação estrutura versus atividades biológicas**. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

SOUZA, P. S.; BIBÁ, G. C. C.; MELO, E. D. N.; MUZITANO, M. F. Chalcones against the hallmarks of cancer: a mini-review. **Natural Product Research**, v. 36 n. 18, p. 4803–4820, 2022.

SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 1, p. 19–32, 2009.

TAYLOR, R.; COLE, J. C.; GROOM, C. R. Molecular interactions in crystal structures with $z > 1$. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 16, n. 5, p. 2988–3001, 2016.

THACKER, W. C. The role of the hessian matrix in fitting models to measurements. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, Wiley Online Library, v. 94, n. C5, p. 6177–6196, 1989.

WILSON, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. **Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra**. [S.l.]: Courier Corporation, 1980.

WU, H.; ZOU, J.; LIU, F.; WANG, L.; MIKHAILOVSKY, A.; BAZAN, G. C.; YANG, W.; CAO, Y. Efficient single active layer electrophosphorescent white polymer light-emitting diodes. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 20, n. 4, p. 696–702, 2008.

YADAV, G. D.; WAGH, D. P. Claisen-schmidt condensation using green catalytic processes: A critical review. **ChemistrySelect**, Wiley Online Library, v. 5, n. 29, p. 9059–9085, 2020.

YANG, Q.; MENDOLICCHIO, M.; BARONE, V.; BLOINO, J. Accuracy and reliability in the simulation of vibrational spectra: A comprehensive benchmark of energies and intensities issuing from generalized vibrational perturbation theory to second order (gvpt2). **Frontiers in Astronomy and Space Sciences**, Frontiers Media SA, v. 8, p. 665232, 2021.

YOSHII, J. C. B.; SANTOS, F. R. dos; CARVALHO, I. S. M. d. .; EPIFÂNIO, E. A.; SILVA, M. C. d. .; PALANCA, F. M. .; SILVA, J. B. C. d.; ZANUZZO, G.; SCHIAVE, G. D. .; GIUSTINA, E. G. D. Toxic epidemic necrolysis unleashed by the use of ibuprophen in a patient with rheumatoid art - case report. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 12, p. e29991211026, 2020.

ZHANG, G.-X.; REILLY, A. M.; TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 20, n. 6, p. 063020, 2018.

ZHUANG, C. e. a. Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 7762–7810, 2017.

APÊNDICE A – TABELAS COMPLETAS DA ESTRUTURA MOLECULAR

Tabela 5 – Comprimentos de ligação experimentais e teóricos (DFT)

Ligação	Experimental (Å)	Teórico (Å)	Diferença (Å)
O1–H2	1.0367	0.9947	0.0420
O1–C5	1.3487	1.3453	0.0034
O3=C10 (carbonila)	1.2456	1.2512	0.0056
C4–C5	1.4087	1.4243	0.0156
C4–C9	1.3973	1.4119	0.0146
C4–C10	1.4665	1.4774	0.0109
C5–C6	1.3852	1.4011	0.0159
C6–C7	1.3608	1.3851	0.0243
C6–H20	1.0320	1.0834	0.0514
C7–C8	1.3821	1.4016	0.0195
C7–H19	1.0320	1.0842	0.0522
C8–C9	1.3596	1.3837	0.0241
C8–H21	1.0320	1.0829	0.0509
C9–H22	1.0320	1.0812	0.0492
C10–C11	1.4660	1.4702	0.0042
C11=C12	1.3204	1.3489	0.0285
C11–H23	1.0320	1.0800	0.0480
C12–C13	1.4633	1.4597	0.0036
C12–H24	1.0320	1.0868	0.0548
C13–C14	1.3908	1.4084	0.0176
C13–C18	1.3921	1.4067	0.0146
C14–C15	1.3776	1.3887	0.0111
C14–H25	1.0320	1.0833	0.0513
C15–C16	1.3642	1.3984	0.0342
C15–H26	1.0320	1.0839	0.0519
C16–C17	1.3714	1.3941	0.0227
C16–H28	1.0320	1.0839	0.0519
C17–C18	1.3755	1.3921	0.0166
C17–H29	1.0320	1.0838	0.0518
C18–H27	1.0320	1.0847	0.0527

Tabela 6 – Ângulos das ligações experimentais e calculados (em graus).

Ângulo	Exp. (°)	Calc. (°)	Dif. (°)
H2–O1–C5	105.32	105.95	0.63
C5–C4–C9	116.98	117.78	0.80
C5–C4–C10	120.26	119.25	1.01
C9–C4–C10	122.74	122.96	0.22
O1–C5–C4	120.96	122.07	1.11
O1–C5–C6	118.94	117.73	1.22
C4–C5–C6	120.10	120.20	0.10
C5–C6–C7	120.85	120.24	0.61
C5–C6–H20	119.57	118.41	1.16
C7–C6–H20	119.57	121.35	1.77
C6–C7–C8	120.08	120.60	0.51
C6–C7–H19	119.96	119.46	0.50
C8–C7–H19	119.96	119.94	0.02
C7–C8–C9	119.70	119.48	0.22
C7–C8–H21	120.15	120.38	0.23
C9–C8–H21	120.15	120.14	0.01
C4–C9–C8	122.26	121.70	0.56
C4–C9–H22	118.87	119.86	0.99
C8–C9–H22	118.87	118.43	0.44
O3–C10–C4	120.11	119.62	0.49
O3–C10–C11	118.95	119.99	1.05
C4–C10–C11	120.94	120.38	0.56
C10–C11–C12	122.25	120.73	1.53

Continua na próxima página

Tabela 6 – Continuação

Ângulo	Exp. (°)	Calc. (°)	Dif. (°)
C10–C11–H23	118.88	118.60	0.27
C12–C11–H23	118.87	120.66	1.79
C11–C12–C13	128.17	127.60	0.57
C11–C12–H24	115.92	116.89	0.97
C13–C12–H24	115.91	115.50	0.41
C12–C13–C14	122.55	123.34	0.79
C12–C13–C18	119.71	118.34	1.37
C14–C13–C18	117.74	118.32	0.58
C13–C14–C15	120.72	120.62	0.10
C13–C14–H25	119.64	120.23	0.59
C15–C14–H25	119.64	119.15	0.49
C14–C15–C16	120.69	120.33	0.36
C14–C15–H26	119.65	119.72	0.07
C16–C15–H26	119.66	119.95	0.29
C15–C16–C17	119.53	119.80	0.27
C15–C16–H28	120.23	120.03	0.20
C17–C16–H28	120.24	120.17	0.07
C16–C17–C18	120.55	119.92	0.63
C16–C17–H29	119.73	120.19	0.46
C18–C17–H29	119.72	119.89	0.17
C13–C18–C17	120.76	121.01	0.25
C13–C18–H27	119.62	119.17	0.45
C17–C18–H27	119.62	119.81	0.19

Tabela 7 – Ângulos diedros experimentais e calculados (em graus)

Ângulo	Exp. (°)	Calc. (°)	Dif. (°)
H2–O1–C5–C4	–0.3602	0.5262	–0.8864
H2–O1–C5–C6	179.8776	–179.4828	–0.6052
C9–C4–C5–O1	–177.8309	–179.7221	1.8912
C9–C4–C5–C6	1.9286	0.2871	1.6415
C10–C4–C5–O1	0.6675	0.1082	0.5593
C10–C4–C5–C6	–179.5730	–179.8827	0.3097
C5–C4–C9–C8	–0.7745	–0.1611	–0.6134
C5–C4–C9–H22	179.2266	179.6359	–0.4093
C10–C4–C9–C8	–179.2325	–179.9846	0.7521
C10–C4–C9–H22	0.7686	–0.1876	0.9562
C5–C4–C10–O3	–6.0447	–0.8445	–5.2002
C5–C4–C10–C11	173.4763	179.9231	–6.4468
C9–C4–C10–O3	172.3643	178.9765	–6.6122
C9–C4–C10–C11	–8.1147	–0.2559	–7.8588
O1–C5–C6–C7	177.6085	179.8111	–2.2026
O1–C5–C6–H20	–2.3935	–0.1059	–2.2876
C4–C5–C6–C7	–2.1558	–0.1977	–1.9581
C4–C5–C6–H20	177.8422	179.8853	–2.0431
C5–C6–C7–C8	1.1360	–0.0270	1.1630
C5–C6–C7–H19	–178.8611	–179.9599	1.0988
H20–C6–C7–C8	–178.8620	179.8875	1.2505
H20–C6–C7–H19	1.1408	–0.0454	1.1862
C6–C7–C8–C9	0.0520	0.1548	–0.1028

Continua na próxima página

Tabela 7 – Continuação

Ângulo	Exp. (°)	Calc. (°)	Dif. (°)
C6–C7–C8–H21	–179.9507	–179.8642	–0.0865
H19–C7–C8–C9	–179.9509	–179.9126	–0.0383
H19–C7–C8–H21	0.0464	0.0684	–0.0220
C7–C8–C9–C4	–0.2101	–0.0569	–0.1532
C7–C8–C9–H22	179.7887	–179.8567	–0.3680
H21–C8–C9–C4	179.7925	179.9620	–0.1695
H21–C8–C9–H22	–0.2086	0.1622	–0.3708
O3–C10–C11–C12	–8.9147	–7.6706	–1.2441
O3–C10–C11–H23	171.0852	173.5047	–2.4195
C4–C10–C11–C12	171.5588	171.5588	0.0000
C4–C10–C11–H23	–8.4412	–7.2659	–1.1753
C10–C11–C12–C13	178.9245	–179.4234	–1.6489
C10–C11–C12–H24	–1.0761	0.4407	–1.5168
H23–C11–C12–C13	–1.0754	–0.6229	–0.4525
H23–C11–C12–H24	178.9239	179.2411	–0.3172
C11–C12–C13–C14	6.0627	–0.8694	6.9321
C11–C12–C13–C18	–174.6687	179.1516	6.1797
H24–C12–C13–C14	–173.9367	179.2649	6.7984
H24–C12–C13–C18	5.3319	–0.7140	6.0459
C12–C13–C14–C15	–179.6569	–179.9619	0.3050
C12–C13–C14–H25	0.3419	–0.0035	0.3454
C18–C13–C14–C15	1.0609	0.0171	1.0438
C18–C13–C14–H25	–178.9403	179.9754	1.0351

Continua na próxima página

Tabela 7 – Continuação

Ângulo	Exp. (°)	Calc. (°)	Dif. (°)
C12–C13–C18–C17	179.8405	179.9761	–0.1356
C12–C13–C18–H27	–0.1601	0.0088	–0.1689
C14–C13–C18–C17	–0.8560	–0.0039	–0.8521
C14–C13–C18–H27	179.1433	–179.9713	–0.8860
C13–C14–C15–C16	–0.9048	–0.0299	–0.8749
C13–C14–C15–H26	179.0966	179.9773	–0.8807
H25–C14–C15–C16	179.0964	–179.9888	–0.9148
H25–C14–C15–H26	–0.9022	0.0185	–0.9207
C14–C15–C16–C17	0.5021	0.0293	0.4728
C14–C15–C16–H28	–179.5005	–179.9911	0.4906
H26–C15–C16–C17	–179.4994	–179.9779	0.4785
H26–C15–C16–H28	0.4981	0.0017	0.4964
C15–C16–C17–C18	–0.2950	–0.0162	–0.2788
C15–C16–C17–H29	179.7047	179.9776	–0.2729
H28–C16–C17–C18	179.7076	–179.9957	–0.2967
H28–C16–C17–H29	–0.2928	–0.0019	–0.2909
C16–C17–C18–C13	0.4877	0.0037	0.4840
C16–C17–C18–H27	–179.5116	179.9708	0.4592
H29–C17–C18–C13	–179.5119	–179.9902	0.4783
H29–C17–C18–H27	0.4887	–0.0230	0.5117

APÊNDICE B – TABELAS COMPLETAS DA ANÁLISE VIBRACIONAL

Tabela 8 – Tabela completa de números de onda calculados e escalonados, números de onda Raman experimentais em unidades por centímetro (cm^{-1}) e classificação dos modos normais de vibração da 2'-hidróxi-chalcona com PED

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
		21	20	$\tau\text{C11C12C13C14}(35) + \tau\text{C4C10C11C12}(54)$
		28	27	$-\tau\text{C8C9C4C10}(10) - \tau\text{C9C4C10C11}(55) - \tau\text{C10C11C12C13}(15)$
		60	59	$-\delta\text{C11C12C13} (33) + \delta\text{C12C13C18} (10) + \delta\text{C10C11C12} (34) - \delta\text{C4C10C11}(16)$
4	91	87	86	$-\tau\text{C13C18C17C16}(11) + \tau\text{C10C11C12C13}(19) + \tau\text{C4C10C11C14}(14) - \phi\text{C12C14C18C13}(24)$
5	102	110	108	$-\tau\text{C11C12C13C14}(23) + \tau\text{C9C4C10C11}(19) - \tau\text{C10C11C12C13}(21) + \tau\text{C10C11C12C13}(10)$
	129	144	142	$-\tau\text{C6C7C8C9}(25) + \tau\text{C8C9C4C10}(40) + \tau\text{C5C6C7C8}(13)$
	162			
	171			
6	196	192	190	$-\delta\text{C11C12C13}(14) + \delta\text{C9C4C10}(15) + \delta\text{C12C13C18}(18)$
		212	209	$\nu\text{C4C10}(10) + \delta\text{C12C13C18}(14) + \delta\text{C4C10C11}(18)$
7	263	250	247	$-\tau\text{C6C7C8C9}(12) - \tau\text{C8C9C4C10}(18) - \tau\text{C5C6C7C8}(31) + \tau\text{C7C8C9C4}(15) - \phi\text{O1C4C6C5}(11)$
8	283	277	274	$-\tau\text{C14C15C16C17}(15) + \tau\text{C18C17C16C15}(32) + \tau\text{C10C11C12C13}(27)$
9	346	350	346	$\delta\text{C9C4C10}(37) - \delta\text{C12C13C18}(14) + \tau\text{C10C11C12}(11)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
10	405	410	405	$\tau\text{H25C14C15C16(14)} + \tau\text{H29C17C18C13(10)} +$ $\tau\text{H27C18C17C16(11)} - \tau\text{C14C15C16C17(35)} -$ $\tau\text{C18C17C16C15(22)}$
		429	424	$\nu\text{C4C10(21)} - \delta\text{O3C10C11(10)} + \delta\text{C8C9C4(10)}$
11	432	434	429	$\tau\text{H20C6C7C8(11)} - \tau\text{C6C7C8C9(24)} -$ $\tau\text{C7C8C9C4(35)}$
12	463	467	462	$\delta\text{O1C5C6(48)}$
		494	489	$-\tau\text{C14C15C16C17(10)} - \phi\text{C12C14C18C13(36)}$
13	518	527	521	$-\delta\text{C11C12C13(13)} + \delta\text{O1C5C6 (17)} -$ $\delta\text{C12C13C18(12)} + \delta\text{C4C10C11(20)}$
	529	532	526	$\tau\text{H19C7C8C9(14)} - \tau\text{C5C6C7C8(13)} -$ $\tau\text{C7C8C9C4(10)} - \phi\text{O1C4C6C5(32)}$
14	562	567	561	$\delta\text{C5C6C7(30)} - \delta\text{C7C8C9(15)}$
15	579	588	582	$-\delta\text{O3C10C11(16)} + \delta\text{C13C18C17(24)}$
16	619	631	624	$-\delta\text{C14C15C16(22)} + \delta\text{C18C17C16(36)} -$ $\delta\text{C13C18C17(20)}$
17	677	678	671	$-\delta\text{C5C6C7(15)} - \delta\text{O3C10C11(14)} + \delta\text{C6C7C8(38)}$
18	687			
19	694	684	677	$\tau\text{C14C15C16C17(10)} + \tau\text{C13C18C17C16(19)} +$ $\phi\text{O3C4C11C10(20)}$
		702	694	$-\tau\text{H28C16C17C18(14)} + \tau\text{H27C18C17C16(10)} +$ $\tau\text{C13C18C17C16(19)}$
20	740	750	742	$\tau\text{C5C6C7C8(11)} - \phi\text{O1C4C6C5(18)}$
21	762	763	755	$\tau\text{H19C7C8C9(13)} + \tau\text{H21C8C9C4(37)} -$ $\tau\text{H22C9C8C7(12)}$
		788	780	$\phi\text{O3C4C11C10(15)} + \phi\text{C12C14C18C13(11)}$
22	780	790	782	$\nu\text{C12C13(10)} - \delta\text{O3C10C11(13)} + \delta\text{C17C16C15(20)}$

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
23	782			
24	808	824	815	$\tau\text{H2O1C5C4}(77)$
25	838	850	841	$\nu\text{O1C5}(14) - \delta\text{C6C7C8}(13) + \delta\text{C7C8C9}(21)$
26	853	853	844	$-\tau\text{H25C14C15C16}(28) - \tau\text{H26C15C16C17}(21) + \tau\text{H29C17C18C13}(21) - \tau\text{H27C18C17C16}(26)$
27	863	868	859	$\tau\text{H20C6C7C8}(45) + \tau\text{H22C9C8C7}(19) + \phi\text{O1C4C6C5}(15)$
28	893	885	876	$\tau\text{H23C11C12C13}(70) - \phi\text{O3C4C11C10}(11)$
		905	985	$\delta\text{O3C10C11}(12) + \delta\text{C17C16C15}(12) - \delta\text{C10C11C12}(16)$
		978	932	$-\tau\text{H25C14C15C16}(23) + \tau\text{H28C16C17C18}(27) + \tau\text{H27C18C17C16}(27)$
		963	953	$-\tau\text{H20C6C7C8}(12) + \tau\text{H19C7C8C9}(10) + \tau\text{H21C8C9C4}(21) + \tau\text{H22C9C8C7}(42)$
29	992	995	985	$-\tau\text{H25C14C15C16}(16) + \tau\text{H26C15C16C17}(30) - \tau\text{H29C17C18C13}(20) - \tau\text{H27C18C17C16}(17) + \tau\text{C13C18C17C16}(12)$
		998	990	$-\tau\text{H20C6C7C8}(10) + \tau\text{H19C7C8C9}(51) - \tau\text{H21C8C9C4}(20) - \tau\text{C6C7C8C9}(11)$
		1011	1000	$\tau\text{H24C12C13C14}(10) - \tau\text{H26C15C16C17}(16) + \tau\text{H28C16C17C18}(31) - \tau\text{H29C17C18C13}(21)$
		1012	1001	$\nu\text{C17C16}(10) + \nu\text{C15C16}(11) + \delta\text{C14C15C16}(29) - \delta\text{C17C16C15}(18) + \delta\text{C18C17C16}(14)$
30	1020	1023	1012	$\tau\text{H24C12C13C14}(59) - \tau\text{C11C12C13C14}(15)$
31	1033	1036	1025	$-\nu\text{C10C11}(30) + \delta\text{C6C7C8}(10) + \delta\text{C8C9C4}(16)$
		1048	1037	$\nu\text{C17C16}(16) + \nu\text{C16C15}(23)$
		1055	1044	$\nu\text{C6C7}(15) + \nu\text{C7C8}(39) + \delta\text{H20C6C7}(15)$

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
		1103	1091	$-\nu\text{C14C15(13)} + \nu\text{C18C17(20)} - \delta\text{H25C14C15(11)} + \delta\text{H28C16C17(14)}$
32	1128	1147	1135	$-\nu\text{C6C7(10)} + \nu\text{C8C9(17)} - \delta\text{H20C6C7(13)} + \delta\text{H19C7C8(27)}$
33	1151	1179	1167	$\delta\text{H20C6C7(10)} - \delta\text{H19C7C8(11)} + \delta\text{H21C8C9(29)} + \delta\text{H22C9C8(10)}$
34	1159	1179	1167	$\delta\text{H26C15C16(15)} - \delta\text{H27C18C17(32)} + \delta\text{H29C17C18(20)}$
35	1174	1200	1188	$\delta\text{H25C14C15(20)} - \delta\text{H26C15C16(17)} + \delta\text{H29C17C18(12)} + \delta\text{H27C18C17(24)}$
36	1180			
37	1186	1217	1204	$\delta\text{H25C14C15(19)} - \tau\text{C10C11C12C13(19)} + \delta\text{H21C8C9(13)}$
38	1205	1231	1218	$-\delta\text{C13C18C17(13)} + \delta\text{C10C11C12(18)} + \delta\text{C9C4C10(10)} + \tau\text{H27C18C17C16(19)}$
39	1226	1257	1244	$-\delta\text{C12C13C18(20)} + \tau\text{O1C5C6C7(20)} + \delta\text{H22C9C8(23)}$
40	1232			
	1271	1290	1277	$\delta\text{H25C14C15(-10)} + \tau\text{O1C5C6C7(13)}$
		1323	1309	$-\tau\text{O1C5C6C7(10)}$
	1302	1332	1318	$\delta\text{C6C7(10)} - \delta\text{C9C4C10(14)}$
	1323	1347	1333	$-\tau\text{H26C15C16C17(11)} + \delta\text{C14C15(11)}, \tau\text{H27C18C17C16(29)}$
	1340	1361	1347	$-\delta\text{H25C14C15(25)} + \delta\text{H27C18C17(24)}$
		1376	1362	$\delta\text{C6C7(10)} + \delta\text{C8C9(13)} + \delta\text{C9C4C10(24)}$
	1368	1415	1400	$-\tau\text{H25C14C15C16(11)} + \delta\text{H20C1C5(29)} - \delta\text{H22C9C8(12)}$

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
41	1438	1463	1448	$\delta\text{C12C13C18(11)} - \delta\text{H20C6C7(10)} - \delta\text{H19C7C8(24)}$ $- \delta\text{H21C8C9(15)}$
42	1445	1477	1462	$-\delta\text{C13C18C17(10)} + \delta\text{H27C18C17(24)} +$ $\delta\text{H29C17C18(14)}$
43	1485	1517	1501	$\delta\text{H2O1C5(11)} + \delta\text{H20C6C7(15)} - \delta\text{H21C8C9(17)} +$ $\delta\text{H22C9C8(22)}$
44	1494	1524	1508	$\delta\text{H25C14C15(15)} + \delta\text{H26C15C16(20)} -$ $\delta\text{H29C17C18(16)} + \delta\text{H27C18C17(17)}$
	1554	1578	1562	$\tau\text{H25C14C15C16(38)} + \tau\text{H26C15C16C17(11)}$
45	1568	1607	1590	$-\delta\text{C17C16(13)}$
46	1579	1610	1593	$-\delta\text{C17C16(12)} - \delta\text{C5C6C7(12)} + \delta\text{C13C18C17(10)}$
47	1595	1634	1617	$\delta\text{C14C15(30)} + \delta\text{C13C18C17(10)}$
48	1613	1651	1634	$\delta\text{C8C9(12)} + \delta\text{H25C14C15(27)} - \delta\text{H2O1C5(11)}$
49	1635	1668	1651	$-\nu\text{O3C10(14)} + \nu\text{C11C12(42)} +$ $\tau\text{H27C18C17C16(10)}$
		3155	3123	$\nu\text{C12H24(98)}$
		3167	3135	$-\nu\text{C15H26(11)} + \nu\text{C16H28(18)} - \nu\text{C17H29(28)} +$ $\nu\text{C18H27(41)}$
		3172	3140	$-\nu\text{C14H25(13)}, \nu\text{C15H26(38)} - \nu\text{C16H28(16)} +$ $\nu\text{C18H27(31)}$
		3174	3142	$-\nu\text{C6H20(15)} + \nu\text{C7H19(67)} - \nu\text{C8H21(14)}$
		3180	3148	$-\nu\text{C14H25(24)} + \nu\text{C15H26(13)} + \nu\text{C16H28(28)} -$ $\nu\text{C17H29(18)} - \nu\text{C18H27(16)}$
		3185	3153	$\nu\text{O1H2(95)}$
		3188	3156	$-\nu\text{C6H20(17)} + \nu\text{C8H21(23)} - \nu\text{C14H25(21)} +$ $\nu\text{C17H29(18)}$

Modo	ω_{Ram}	ω_{Cal}	ω_{Esc}	Classificação dos modos vibracionais com PED (%)
		3189	3157	- $\nu\text{C6H20(25)}$ + $\nu\text{C8H21(27)}$ + $\nu\text{C14H25(18)}$ - $\nu\text{C17H29(15)}$
		3195	3163	$\nu\text{C6H20(34)}$ + $\nu\text{C7H19(23)}$ + $\nu\text{C8H21(13)}$
		3195	3163	- $\nu\text{C14H25(17)}$ - $\nu\text{C15H26(22)}$ - $\nu\text{C16H28(23)}$ - $\nu\text{C17H29(15)}$
		3207	3174	$\nu\text{C8H21(16)}$ + $\nu\text{C9H22(53)}$ - $\nu\text{C11H23(26)}$
		3229	3196	$\nu\text{C9H22(28)}$ + $\nu\text{C11H23(69)}$

Nomenclatura: τ = torção; ϕ = deformação fora do plano; δ = deformação; ν = stretching.

Tabela 9 – Coeficientes de ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha P$ para diferentes faixas de pressão (em GPa)

Modo	$0 < P \lesssim 2,5$		$2,7 \lesssim P \lesssim 5,5$		$5,5 \lesssim P < 9,02$	
	ω_0	α	ω_0	α	ω_0	α
1*					79,88	1,17
1					59,23	5,18
2	70,24	10,20	83,54	6,02		
3	78,39	13,99	91,91	8,4		
4	90,01/ 104,37	39,47/ 14,67	116,92	9,18	141,92	4,54
4*			123,31	9,64		
5	101,02/ 119,76	50,01/ 15,03	130,32	11,21	169,65	3,03
5*	138,48	11,63			164,27	6,35
6*			189,19	4,35		
6**					191,1	5,88
6	196,62	5,94	198,14	6,62		
7	260,90/ 270,36	13,80/ 3,51	269,56	5,04		
8	282,86	11,52	288,21	6,49		
9	346,35	3,44				
10	415,13	4,11	429,05	-0,74	421,18	1,85
11	432,76	2,89				
12	462,01	2,92	468,57	1,03		
13	516,59	2,52	522,60	0,69		
14	560,81	3,41	576,34	-2,19	562,49	1,01
15	577,59	2,52	584,38	0,20		
16	618,76	1,41				
17	663,73	2,32	670,33	0,24		

Continua na próxima página

Tabela 9 – continuação da página anterior

Modo	$0 < P \lesssim 2,5$		$2,5 \lesssim P \lesssim 5,5$		$5,5 \lesssim P < 9,02$	
	ω_0	α	ω_0	α	ω_0	α
18	676,27	2,34	680,63	0,99		
19	695,25	2,25				
20	743,04	2,21				
21	760,57	4,46			775,10	1,12
21*			771,48	2,76		
22	774,65	3,79			780,7	2,26
23	779,09	4,43			785,39	2,68
24	812,57	9,53	830,62/ 825,44	2,56/ 4,36	854,77	-0,78
25	838,29	4,38			844,91	2,80
26	852,53	3,64			854,72	4,26
27	861,84	1,07				
28	893,77	1,84				
29	997,07	3,18	1001,14	1,43		
29*					1006,72	1,86
30	1018,86	2,44				
31	1033,71	2,42				
32	1125,93	2,98	1130,12	1,98		
33	1150,00	1,83				
34	1158,92	2,55				
35	1173,56	2,50	1177,88	1,26		
36	1178,64	3,52	1182,58	2,21		
37	1185,96	7,73	1208,35	-0,59		

Continua na próxima página

Tabela 9 – continuação da página anterior

Modo	$0 < P \lesssim 2,5$		$2,5 \lesssim P \lesssim 5,5$		$5,5 \lesssim P < 9,02$	
	ω_0	α	ω_0	α	ω_0	α
38	1204,05	3,61			1208,47	2,05
39	1221,41	5,28	1227,03	3,94		
40	1231,9	4,02	1236,25	2,68		
41	1437,11	2,10	1439,40	2,21		
42	1444,51	2,38				
43	1483,07	3,13	1487,26	1,79		
44	1493,56	3,36				
45	1567,36	-2,50	1561,86	1,91		
46	1581,3	-3,97	1566,05	5,89	1575,56	2,42
47	1594,29	3,74	1597,4	2,57		
48	1613,12	2,54	1618	0,03	1610,84	2,45
49	1635,6	2,10				