

Monocristais de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona: Síntese, estrutura e propriedades vibracionais

Single Crystal of 1-(2'-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one: Synthesis, structure and vibrational properties

Monocristales de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona: Síntesis, estructura y propiedades vibratórias

Recebido: 06/06/2022 | Revisado: 19/06/2022 | Aceito: 23/06/2022 | Publicado: 04/07/2022

Heriberto Rodrigues Bitencourt

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0003-2876>
Universidade Federal do Pará, Brasil
E-mail: heriberto.ufpa@gmail.com

José Ciriaco Pinheiro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8376-3086>
Universidade Federal do Pará, Brasil
E-mail: ciriaco@ufpa.br

Antônio Pedro da Silva Souza Filho

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9213-2139>
Embrapa Amazônia Oriental, Brasil
E-mail: antonio-pedro.filho@embrapa.br

Sanclayton Geraldo Moreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9934-5169>
Universidade Federal do Pará, Brasil
E-mail: sanclay@ufpa.br

Alejandro Pedro Ayala

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9247-6780>
Universidade Federal do Ceará, Brasil
E-mail: ayala@fisica.ufc.br

Cláudio Márcio Rocha Remédios

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6547-6198>
Universidade Federal do Pará, Brasil
E-mail: remedios@ufpa.br

Resumo

Chalconas, flavonóides, isoflavonóides e outras substâncias derivadas têm sido muito estudadas nos anos recentes apresentando várias atividades farmacológicas e em alguns casos apresentando propriedades físicas muito importantes como as propriedades óticas não lineares (ONL). Recentemente observou-se que o composto 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona é um precursor intermediário na biossíntese de (2E)-1-(2-hidroxifenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona, que é um composto pertencente a classe das chalconas. Após esta observação o referido composto precursor foi cristalizado em laboratório e sua estrutura cristalina foi identificada por difração de raios X. O composto do título foi sintetizado e cristalizado a partir de metanol no grupo espacial centrossimétrico P21/c. Foram analisados os parâmetros geométricos e arranjo supramolecular da estrutura cristalina obtida a partir de dados de difração de raios X de monocristal. Além disso, as propriedades vibracionais foram caracterizadas por espectroscopia Raman. São apresentadas as atribuições dos modos vibracionais e informações detalhadas da síntese.

Palavras-chave: Derivados de chalconas; Síntese de flavonóides; Estrutura de flavonóides; Raman em flavonóides.

Abstract

Chalcones, flavonoids, isoflavonoids and other derived substances have been extensively studied in recent years presenting various pharmacological activities and in some cases presenting very important physical properties such as non-linear optical properties (ONL). Recently it was observed that the compound 1-(2'-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one is an intermediate precursor in the biosynthesis of (2E)-1-(2-hydroxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one, which is a compound belonging to the class of chalcones. After this observation, said precursor compound was crystallized in the laboratory and its crystal structure was identified by X-ray diffraction. The title compound was synthesized and crystallized from methanol in the centrosymmetric space group P21/c. The geometric parameters and supramolecular arrangement of the crystal structure obtained from single crystal

X-ray diffraction data were analyzed. Furthermore, the vibrational properties were characterized by Raman spectroscopy. The attributions of the vibrational modes and detailed information of the synthesis are presented.

Keywords: Chalcones derivatives; Flavonoid synthesis; Flavonoids structure; Raman in flavonoids.

Resumen

Las chalconas, flavonoides, isoflavonoides y otras sustancias derivadas han sido ampliamente estudiadas en los últimos años presentando diversas actividades farmacológicas y en algunos casos presentando propiedades físicas muy importantes como las propiedades ópticas no lineales (ONL). Recientemente se observó que el compuesto 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona es un precursor intermedio en la biosíntesis de (2E)-1-(2'-hidroxifenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona, que es un compuesto que pertenece a la clase de las chalconas. Después de esta observación, dicho compuesto precursor se cristalizó en el laboratorio y se identificó su estructura cristalina por difracción de rayos X. El compuesto del título se sintetizó y cristalizó a partir de metanol en el grupo espacial centrosimétrico P21/c. Se analizaron los parámetros geométricos y la disposición supramolecular de la estructura cristalina obtenida a partir de datos de difracción de rayos X de monocristal. Además, las propiedades vibratorias se caracterizaron por espectroscopía Raman. Se presentan las atribuciones de los modos vibracionales e información detallada de la síntesis.

Palabras clave: Derivados de chalconas; Síntesis de flavonoides; Estructura de flavonoides; Raman en flavonoides.

1. Introdução

A 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona ($C_{16}H_{16}O_4$, composto 1) é uma β -hidroxicetona com dois anéis aromáticos ligados por uma cadeia alifática de três carbonos. Após este composto ser sintetizado e cristalizado sua estrutura cristalina foi identificada como centrossimétrica, grupo espacial P21/c, com uma molécula por célula unitária. Recentemente estudando os resultados da reação entre 2-hidroxi-acetofenona e p-anisalaldeído, reação de condensação de Claisen-Schmidt (Gaonkar, 2017), observou-se que o composto 1 é precursor intermediário na biossíntese de (2E)-1-(2'-hidroxifenil)-3-(4-metoxifenil)prop-2-en-1-ona, (composto 2). Este é um composto de cadeia aberta incluído na classe das chalconas. O composto 1 é o intermediário que explica as etapas da reação química para obtenção do composto 2. Por outro lado, já se sabe que as chalconas são precursoras na biossíntese de flavonóides e isoflavonóides (Gaonkar, 2017). Chalconas, flavonóides, isoflavonóides e muitas outras substâncias derivadas têm aplicações importantes. Todas estas substâncias têm sido amplamente investigadas recentemente. Todas elas são muito promissoras por suas propriedades ópticas não lineares (NLO) (Fichou, 1988) e também por suas atividades biológicas, como anticancerígena (Bertl, 2004), antileishmania (Mello, 2015), antituberculose (Gupta, 2013), antimicrobiana (Gupta, 2010; Sahu, 2012), antimalárica (Narender, 2005), antifúngica (Boeck, 2005) e anti-inflamatória (Kontogiorgis, 2008; Batovska, 2010). Muito esforço tem sido dedicado ao entendimento e descrição de suas propriedades, bem como, na busca do controle da síntese desses materiais. A cristalização e identificação da estrutura cristalina é uma etapa fundamental neste tipo de estudo. Por outro lado, o estudo das propriedades vibracionais pode trazer informações valiosas a respeito das ligações intermoleculares e intramoleculares nas estruturas de cristais orgânicos. A caracterização da estrutura cristalina e ligações químicas via difração de raios X e espectroscopia Raman geram informações que podem auxiliar na busca pela maior compreensão das propriedades físicas e farmacológicas de compostos orgânicos. (Sigh, 2015; Kumar, 2015; Mary, 2015; Custodio, 2017; Joseph, 2013; Arshad, 2017).

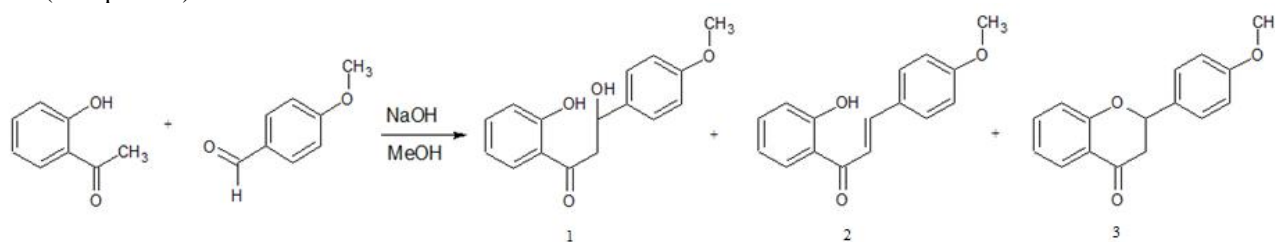
Assim, levando em conta tudo que foi exposto acima, após o composto 1 ter sido identificado como intermediário na síntese do composto 2, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de realizar o crescimento de monocristal do composto 1, caracterizar sua estrutura cristalina e identificar detalhes relacionados a distâncias e ângulos de suas ligações químicas através da Difração de raios X e a espectroscopia Raman.

2. Metodologia

2.1 Síntese e cristalização

O composto 1, Figura 1, foi obtido pela reação entre 2-hidroxi-acetofenona e p-anisaldeído, visando a síntese do composto 2, via reação de condensação de Claisen-Schimidth, para posterior obtenção do composto 3 (Bitencourt, 2020). O composto 2 é o intermediário chave para a síntese de flavonóides (Mphahlele, 2002). No entanto, a análise do espectro de RMN de hidrogênio indicou a presença de uma mistura de produtos, 1, 2 e 3. Relatando com mais detalhes, a síntese foi realizada em um balão de de fundo chato (250 mL) onde adicionaram-se 3 g de 2-hidroxi acetofenona, 10 mL de solução de hidróxido de sódio (10%) e 3 mL de p-anisaldeído a 20 mL de metanol. A mistura reacional foi mantida sob agitação a 80°C durante 4 hs. A Figura 1 mostra a representação da equação química da reação química. Após este período, procedeu-se a acidificação com ácido acético (5%) e extração com clorofórmio. Esta solução foi lavada com água destilada (3 vezes) e seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e evaporada, fornecendo quantitativamente um material líquido a partir do qual um material sólido cristalino incolor (0,2 g) precipitou. Esses cristais foram dissolvidos em metanol e recristalizados por evaporação lenta, produzindo cristais em forma de prisma e incolores. Em seguida, sua estrutura cristalina foi identificada por difração de raios X que mostrou que os cristais incolores são constituídos pelo composto 1, uma β-hidroxi-diidrochalcona, intermediária da chalcona 2. Isso corrobora a proposta mecanicista de que antes da formação da chalcona (composto 2) ocorre a formação de 1, que posteriormente sofre uma desidratação, perda de molécula de água, para formar 2.

Figura 1. Representação da equação química da reação da síntese da 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (Composto 1).



Fonte: Autores.

2.2 Estrutura cristalina

Uma amostra monocristalina de 0.20 x 0.26 x 0.41 mm³ foi selecionada e teve sua estrutura cristalina resolvida por difração de raios X em um difrattômetro Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON II CPAD. Para isso, a amostra foi mantida à temperatura ambiente durante a coleta de dados. A estrutura foi resolvida com o programa de solução de estrutura XT, com uso do método de solução Intrinsic Phasing sob Olex2 (Dolomanov, 2009) como interface gráfica. O modelo foi refinado com a versão 2018/3 do XL usando a minimização pelo método de mínimos quadrados. Todos os átomos com exceção dos hidrogênios foram refinados anisotropicamente. Os átomos de hidrogênio foram localizados em mapas de Fourier de diferença e refinados isotropicamente. Os detalhes dos dados da difração de raios X e do refinamento da estrutura cristalina são relatados na Tabela 1. O arquivo de informações cristalográficas da estrutura cristalina foi depositado no Cambridge Structural Database sob o código 2020297.

Tabela 1. Dados do refinamento da estrutura do cristal de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona.

| | | |
|-------------------------|--|---|
| Fórmula química | C ₁₆ H ₁₆ O ₄ | |
| Massa por fórmula | 272.29 g/mol | |
| Temperatura | 300(2) K | |
| Comprimento de onda | 0,71073 Å | |
| Tamanho do cristal | 0,20 x 0,26 x 0,41 mm ³ | |
| Sistema cristalino | Monoclínico | |
| Grupo espacial | P 2 ₁ /c | |
| Célula unitária | a = 5,5661(4) Å | α = 90° |
| | b = 10,0268(7) Å | β = 93,266(2)° |
| | c = 24,7696(17) Å | γ = 90° |
| Volume | 1380,15(17) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Densidade (calculada) | 1,310 g/cm ³ | |
| Coeficiente de absorção | 0,094 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 576 | |
| Intervalo angular | 2,62 a 27,88° | |
| Indexação | -7<=h<=7, -13<=k<=13, -32<=l<=32 | |
| Refleções coletadas | 20714 | |
| Reflexões independentes | 3270 [R(int) = 0,0375] | |
| Reflexões independentes | 99,3% | |
| F ² | 1,074 | |
| Δ/σ _{max} | 0,001 | |
| Índices R finais | 2749 dados; I>2σ(I) | R ₁ = 0,0466; wR ₂ = 0,1213 |
| | Todos dados | R ₁ = 0,0545; wR ₂ = 0,1268 |
| Coeficiente de extinção | 0,0210(40) | |
| R.M.S. desvios da média | 0,036 e Å ⁻³ | |

Fonte: Autores.

2.3 Medidas de espectroscopia Raman

O experimento foi realizado na geometria de retroespalhamento, e a luz espalhada foi analisada por meio de um espectrômetro iHR 320, Horiba; resolução de largura de 0,06 nm e equipado com um detector Synapse de dispositivo de carga acoplada (CCD). A fonte de excitação foi um laser He-Ne emitindo a 632,8 nm. As fendas do espectrômetro foram ajustadas para uma resolução espectral de 2 cm⁻¹. Uma lente objetiva acromática de plano de trabalho de longa distância (f = 20,5 mm) foi usada para evitar a propagação de fônons oblíquos. Para o experimento Raman, as amostras foram cortadas em paralelepípedos com dimensões de poucos milímetros de cada lado. Eles foram selecionados usando um microscópio polarizador e orientados por difração de raios X. Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente na faixa espectral de 100–1800 cm⁻¹. A análise dos componentes da banda foi realizada usando o software peakfit. A função Lorentziana foi utilizada para ajustar as bandas em todos os espectros obtidos. A atribuição dos modos foi feita comparando os resultados com estudos anteriores (Jseph, 2017; Santiago, 2018).

3. Resultados e Discussão

3.1 Estrutura cristalina

O composto 1 cristalizou-se no grupo espacial P2₁/c centrossimétrico, parâmetros de rede a = 5,5661(4) Å, b = 10,0268(7) Å, c = 24,7696(17) Å e β = 93,266(2)°, com uma molécula por célula unitária, como mostrado na Figura 2. Esta é uma estrutura centrossimétrica na qual não é esperada nenhuma reposta ótica não linear. Todas as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares envolvem átomos de O, e seus comprimentos e ângulos experimentais são mostrados na Tabela 2.

Comprimentos de ligação e ângulos experimentais entre os átomos, com exceção dos átomos de hidrogênio, estão listados na Tabela 3, não mostrando nenhum desvio anômalo dos valores esperados.

A conformação molecular é determinada por duas ligações de hidrogênio intramoleculares O2'-H...O10 e O11-H...O10 (Tabela 2). A última ligação suporta uma torção diédrica de 81,5° em torno da ligação C7-C8, que orientou os grupos 2'-hidroxifenil e 4-metoxifenil formando um ângulo de 74,11° entre os planos dos anéis fenil.

Tabela 2. Ligações de hidrogênio, comprimentos CH... π (Å) e ângulos (graus) para 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona.

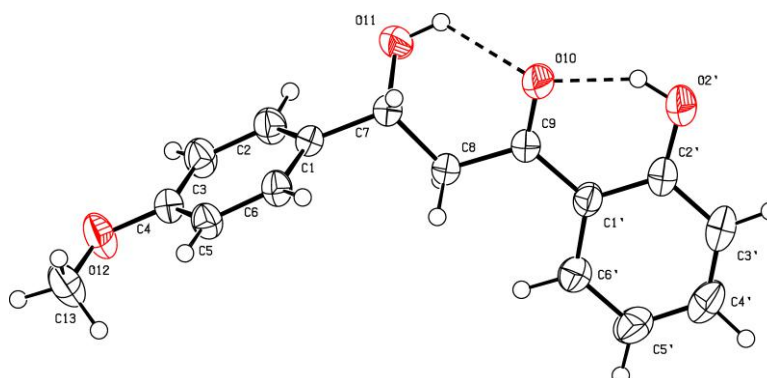
| Ligações de hidrogênio | D-H | H...A | D...A | DH...A |
|------------------------|---------|---------|------------|------------|
| Intramolecular | | | | |
| O2'-H2'...O10 | 0,91(3) | 1,78(3) | 2,5822(17) | 146 (2) |
| O11-H11...O10 | 0,92(3) | 2,16(3) | 2,8098(17) | 127 (2) |
| Intermolecular | | | | |
| O2'-H2'...O11 | 0,91(3) | 2,64(3) | 3,2627(19) | 127 (2) |
| O11-H11...O10 | 0,92(3) | 2,27(3) | 2,9660(17) | 133 (2) |
| C8-H8A...O11 | 0,97(2) | 2,54(2) | 3,414(2) | 150,8 (16) |

| Ligações CH...p | H...Cg | g | C...Cg | CH...Cg |
|-----------------|-----------|-------|------------|-----------|
| C4'-H4'...Cg1 | 2,79(2) | 11,60 | 3,618(2) | 144,9(17) |
| C5-H5...Cg2 | 2,941(19) | 17,87 | 3,7311(17) | 140,1(13) |
| C13-H13A...Cg1 | 2,69(2) | 6,00 | 3,405(2) | 129,5(17) |

| Ligações p...p | Cg-Cg (Å) | a (°) | b (°) | g (°) |
|----------------|------------|----------|-------|-------|
| Cg1...Cg2 | 4,8910(10) | 74,12(8) | 11,5 | 75,0 |
| Cg1...Cg2 | 4,9671(10) | 74,12(8) | 14,3 | 70,7 |

Cg1: 4-metoxifenil Cg2: 2'-hidroxifenil. Fonte: Autores.

Figura 2. Estrutura da molécula de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona. Conformação molecular obtida por difração de raios X de monocristais.



Fonte: Autores.

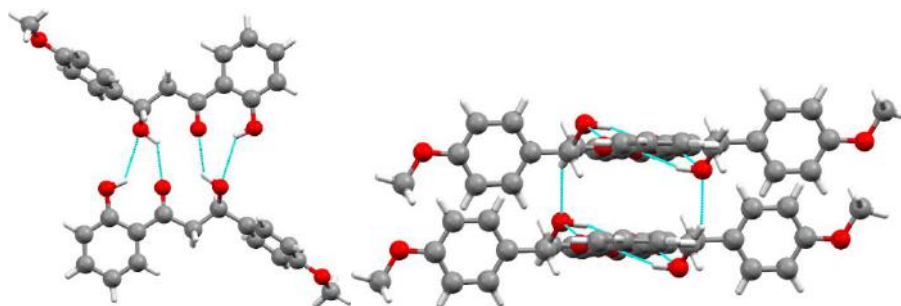
Tabela 3. Comprimentos de ligação em Å e ângulos em ° para 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona.

| Atom | Atom | Comprimento/Å | Atom | Atom | Atom | Angulo/° |
|------|------|---------------|------|------|------|------------|
| C1 | C2 | 1,391(2) | C1 | C2 | C3 | 120,76(15) |
| C1 | C6 | 1,383(2) | C1 | C6 | C5 | 121,54(14) |
| C1 | C7 | 1,510(2) | C1 | C7 | C8 | 110,09(12) |
| C1' | C2' | 1,410(2) | C1' | C2' | C3' | 119,88(15) |
| C1' | C6' | 1,401(2) | C1' | C6' | C5' | 121,18(16) |
| C1' | C9 | 1,470(2) | C1' | C9 | C8 | 120,33(13) |
| C2 | C3 | 1380(2) | C2 | C3 | C4 | 120,38(15) |
| C2' | C3' | 1,394(3) | C2 | C1 | C6 | 118,27(13) |
| C3 | C4 | 1,383(2) | C2 | C1 | C7 | 121,66(13) |
| C3' | C4' | 1,366(3) | C2' | C3' | C4' | 120,42(17) |
| C4 | C5 | 1,385(2) | C2' | C1' | C6' | 118,25(14) |
| C4' | C5' | 1,390(3) | C2' | C1' | C9 | 119,96(14) |
| C5 | C6 | 1,390(2) | C3 | C4 | C5 | 119,79(14) |
| C5' | C6' | 1,379(3) | C3' | C4' | C5' | 120,79(19) |
| C7 | C8 | 1,523(2) | C4 | O12 | C13 | 117,38(14) |
| C8 | C9 | 1,508(2) | C4 | C5 | C6 | 119,26(15) |
| O10 | C9 | 1,230(2) | C4' | C5' | C6' | 119,45(19) |
| O11 | C7 | 1,419(2) | C6 | C1 | C7 | 119,98(12) |
| O12 | C13 | 1,410(2) | C6' | C1' | C9 | 121,77(14) |
| O12 | C4 | 1,373(2) | C7 | C8 | C9 | 113,87(14) |
| O2' | C2' | 1,346(2) | O10 | C9 | C1' | 120,55(14) |
| | | | O10 | C9 | C8 | 119,12(14) |
| | | | O11 | C7 | C1 | 108,99(12) |
| | | | O11 | C7 | C8 | 111,40(13) |
| | | | O12 | C4 | C3 | 116,13(14) |
| | | | O12 | C4 | C5 | 124,08(14) |
| | | | O2' | C2' | C1' | 123,14(14) |
| | | | O2' | C2' | C3' | 116,98(14) |

Fonte: Autores.

Moléculas vizinhas formam tetrâmeros através de ligações de hidrogênio (Tabela 2). Primeiro, dímeros com anéis 2'-hidroxifenil alinhados paralelamente foram formados através de um centro de inversão pelas ligações de hidrogênio O2'-H2'...O11 e O11-H11...O10. Além disso, um segundo centro de inversão empilha os dímeros ligados pela ligação C8-H8A...O11. A estrutura cristalina de 1 é estabilizada através das ligações de hidrogênio entre as moléculas vizinhas. As interações O-H...O ligam as moléculas em uma rede tridimensional (Figura 3).

Figura 3. Projeção da estrutura cristalina mostrando ligações de hidrogênio entre as camadas moleculares do monocristal de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona.

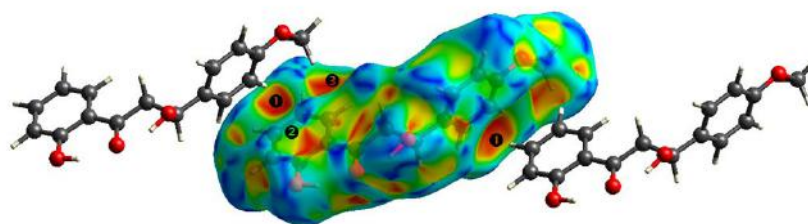


Fonte: Autores.

A ordem longa da estrutura cristalina é determinada por um conjunto de interações $\text{CH}\dots\pi$ e $\pi\dots\pi$ estabilizando o empacotamento dos tetrâmeros (Tabela 2). Essas interações são melhor observadas calculando a superfície de Hirshfeld correspondente definida por uma molécula e seus vizinhos mais próximos fornecendo informações sobre o empacotamento cristalino e as interações intermoleculares.

A superfície de Hirshfeld foi calculada usando o programa Crystal Explorer. A Figura 4 apresenta a superfície de Hirshfeld de 1 mapeada com o índice de forma (McKinnon, 2004). Esta propriedade é especialmente útil na identificação de interações intermoleculares como as ligações $\text{CH}\dots\pi$, que são evidenciadas pelas depressões vermelhas sobre os anéis (❶). Três ligações $\text{CH}\dots\pi$ foram identificadas em 1, satisfazendo as condições esperadas ($\text{H}\dots\text{Cg} < 2,4 \text{ \AA}$ e $\theta < 30^\circ$). No entanto, a superfície de Hirshfeld sugere uma quarta interação (❷), que parece desempenhar um papel relevante no empacotamento do cristal. Além disso, as interações $\pi\text{-}\pi$ são marcadas por triângulos vermelhos e azuis em um padrão de "gravata borboleta" sobre os anéis (❸), que são relativamente fracos em 1, mas bem definidos no mapeamento do índice de superfície da superfície de Hirshfeld.

Figura 4. Superfície de Hirshfeld de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona mapeada com o índice de superfície. (❶), (❷) e (❸) localizam as interações $\text{CH}\dots\pi$ e $\pi\dots\pi$.



Fonte: Autores.

3.2 Estudo do espectro vibracional

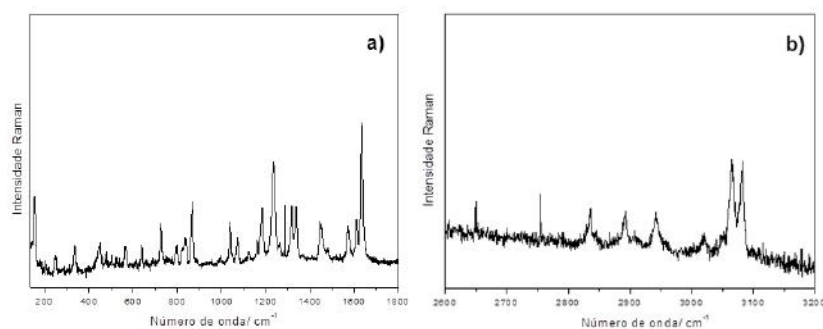
A Figura 5 mostra o espectro Raman do composto 1. A atribuição dos modos foi feita por comparação com os resultados de estudos anteriores sobre outras moléculas com grupos funcionais semelhantes (Joseph, 2017; Santiago, 2018). A Tabela 4 apresenta todas as bandas observadas para o composto do título, bem como as respectivas atribuições de modos na faixa de $130\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$. A nomenclatura empregada na classificação dos modos normais é apresentada abaixo na Tabela 4.

As vibrações na região dos números de onda $335\text{--}867 \text{ cm}^{-1}$ foram associadas a deformações do anel concordando com os resultados de outros trabalhos experimentais e teóricos (Joseph, 2017; Santiago, 2018) Na região espectral do número de onda entre 1038 e 1483 cm^{-1} espera-se que sejam observadas vibrações associadas a C-C, C=C, modos de estiramento e

deformações dos grupos H-C-C, H-C=C. Para este composto, esses modos são observados em 1038, 1071, 1123, 1161, 1182, 1236, 1264, 1317, 1337, 1448, 1483 cm^{-1} .

Sabe-se que o grupo carbonila possui vibrações na faixa de 1650 a 1850 cm^{-1} . No entanto, o grupo carbonila produziu um pico muito intenso em 1635 cm^{-1} e também dois outros modos de menor intensidade em 1586 cm^{-1} e 1612 cm^{-1} . Os três últimos modos são misturados com outras espécies de vibrações como alongamento de C=C. Isso pode ser explicado devido aos efeitos de conjugação das ligações C=O e C=C no híbrido de ressonância diminuir suas constantes de força, resultando em uma diminuição das frequências de absorção. Esta explicação foi dada pela primeira vez por Custodio et al (Custodio, 2017) e depois corroborada por Santiago et al (Santiago, 2018) que chama a atenção para o objetivo da atribuição do grupo carbonila nos espectros Raman, mencionando as ligações de hidrogênio intra e/ou intermoleculares como um dos efeitos importantes ligados a grupos carbonila. As bandas em 2834, 2895 e 2943 cm^{-1} estão associadas à flexão simétrica de CH_3 , os números de onda dessas vibrações são muito semelhantes aos de Singh et al (Singh, 2012). As bandas em 3021, 3066 e 3082 cm^{-1} estão associadas ao alongamento de CH (Singh, 2012).

Figura 5. Espectro Raman a) na faixa espectral de 200-1800 cm^{-1} , b) na faixa espectral de 2600-3200 cm^{-1}



Fonte: Autores.

Tabela 4. Números de onda Raman do cristal de 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona em condições ambientais e suas atribuições na faixa espectral de 150–3200 cm^{-1}

| número de onda (este trabalho) | número de onda (literatura) | atribuições* |
|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| 3082 | 3082 (Santiago, 2018) | v(CH) |
| 3066 | 3055 (Santiago, 2018) | v(CH) |
| 3021 | 3024 (Santiago, 2018) | v(CH) |
| 2943 | 2962 (Jseph, 2017) | v(CH ₃) _{ss} |
| 2895 | 2920 (Jseph, 2017) | v(CH ₃) _{ss} |
| 2834 | 2838 (Jseph, 2017) | v(CH ₃) _{ss} |
| 1635 | 1628 (Jseph, 2017) | v(CC), δ CH |
| 1612 | 1600 (Santiago, 2018) | v(C=O), v(CC) |
| 1586 | 1585 (Santiago, 2018) | v(C=O), v(CC) |
| 1573 | 1577 (Santiago, 2018) | v(CC), δ CH, v(C-O) |
| 1483 | 1523 (Santiago, 2018) | δ (HCC _{ring}) |
| 1448 | 1444 (Jseph, 2017) | v(CC), δ CH |
| 1337 | 1328 (Santiago, 2018) | δ (CH), δ (HC _{α} C _{β} C) |
| 1317 | 1310 (Jseph, 2017) | v(CC), δ CH |
| 1264 | 1268 (Jseph, 2017) | v(C=O), δ CH, vCC |
| 1236 | 1231 (Jseph, 2017) | v(CC), δ (HC _{α} C _{β}) |
| 1182 | 1179 (Santiago, 2018) | δ (HC _{α} C _{β}) |
| 1161 | 1160 (Santiago, 2018) | δ (HCC _{ring}) |
| 1123 | --- | v(CC)/ δ CH |
| 1071 | --- | v(CC)/ δ CH |
| 1038 | 1027 (Jseph, 2017) | v(CC), δ CH |
| 867 | 870 (Santiago, 2018) | γ (HC _{α} C _{β} C) |
| 836 | 844 (Santiago, 2018) | γ (HC _{α} C _{β} C), δ (HCCCC _{ring}), δ (OCC _{α} C) |
| 823 | --- | δ (CCCC _{ring}) |
| 795 | 793 (Jseph, 2017) | v(CC), v(C=O) |
| 724 | 432 (Jseph, 2017) | δ (CCCC _{ring}), v(CC), |
| 639 | 640 (Santiago, 2018) | δ (OCC _{α} C), δ (CCCC _{ring}), |
| 565 | 620 (Santiago, 2018) | δ (CCCC _{ring}) |
| 503 | 524 (Jseph, 2017; Santiago, 2018) | δ (CCC _{α}) |
| 448 | --- | δ (CCCC _{ring}) |
| 433 | 432 (Jseph, 2017) | δ (CC), v(CC), δ (COC) |
| 335 | 339 (Jseph, 2017) | δ (COC), δ CC, δ CO |
| 248 | 268 (Santiago, 2018) | τ (CCCC _{ring}), γ (CC _{α} CC _{β}) |
| 153 | 140 (Santiago, 2018) | δ (CCCC _{ring}), γ CCCC _{ring}) |

* v-alongamento (ss alongamento simétrico); δ deformação no plano; γ deformação fora do plano; τ -torção. Fonte: Autores.

4. Conclusão

A síntese do composto 1-(2'-hidroxifenil)-3-hidroxi-3-(4-metoxifenil)-propan-1-ona (1) foi descrita aqui neste trabalho. Após ser sintetizado o composto foi recristalizado a partir de uma solução com metanol. A estrutura cristalina foi resolvida por difração de raios X, sendo identificada com simetria monoclinica pertencente ao grupo espacial P21/c. Foram analisados os parâmetros geométricos e arranjo supramolecular da estrutura obtidos a partir de dados de difração de raios X de monocristal. O empacotamento cristalino resulta em uma estrutura centrossimétrica, portanto, o composto em estudo não tem resposta ótica não linear. As propriedades vibracionais foram identificadas por espectroscopia Raman. A atribuição de cada modo normal foi feita com base em levantamento bibliográfico. Este estudo fornece uma descrição das propriedades vibracionais deste material e também auxilia outros pesquisadores para estudos futuros como.

Alguns trabalhos futuros que podem ser desenvolvidos neste composto são, por exemplo: i) ampliar a caracterização deste composto orgânico com técnicas como análise térmica, espectroscopia UV-VIS e FTIR; ii) estudo do comportamento

estrutural do composto submetido a condições extremas de temperatura e pressão, buscando identificar possíveis empacotamentos atômicos diferentes ou novas conformações moleculares; iii) testes relacionados a bio-atividade deste composto também pode ser realizados, principalmente relacionado a atividades apresentadas por moléculas com grupos atômicos e estruturas semelhantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências brasileiras CNPq e CAPES

Referências

- Arshad S, Pillai R.R, Zainuri D.A, Khalib N.C, Razak I.A, Armakovic S, Armakovic S.J, Renjith R, Panicker C.Y, & Alsenoy C.V. (2017). Synthesis, XRD crystal structure, spectroscopic characterization, local reactive properties using DFT and molecular dynamics simulations and molecular docking study of (E)-1-(4-bromophenyl)-3-(4-(trifluoromethoxy)phenyl)prop-2-en-1-on. *Journal of Molecular Structure*, 1137, 419-430. 10.1016/J.MOLSTRUC.2017.02.045.
- Batovska D, & Todorova I. T. (2010). Trends in utilization of the pharmacological potential of chalcones. *Curr. Clin. Pharm*, 5, 1 - 29. DOI:10.2174/157488410790410579.
- Bertl E, Becker H, Eicher T, Herhaus C, Kapadia G, Bartsch H, & Gerhauser C. (2004). Inhibition of endothelial cell functions by novel potential cancer chemopreventive agents. *Biochem. Biophys. Res. Commun*, 325, 287-295. 10.1016/j.bbrc.2004.10.032.
- Bitencourt, H. R.; de Albuquerque, C. A. B.; Souza Filho, A. P. S.; dos Anjos, M. L.; a Maciel, C. J. A.; Pina, J. R. S.; Pinheiro, J. C.; de Carvalho, L. L. P. P.; Marinho, A. M. R.; & de Almeida, O. (2020). Análise dos Produtos de Reação da Condensação entre 2-Hidróxiacetofenona e p-Anisaldeído em Meio Básico. In: *A química nas áreas natural, tecnológica e sustentável*. Vol. 3. Organizadora Érica de Melo Azevedo. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora.
- Boeck P, Leal P.C, Yunes R.A, Filho V.C, Lopez S, M. Sortino S, Escalante A, Furlan R.L.E, & Zacchino S. (2005). Antifungal activity and studies on mode of action of novel xanthoxylone-derived chalcones. *Arch. Der. Pharm*, 338, 87 - 95. 10.1002/ardp.200400929.
- Custodio J.M.F, Vaz W.F, Andrade F.M, Camargo A.J, Oliveira G.R, Napolitano H.B. (2017) Substitution effect on a hydroxylated Chalcone: Conformational, topological and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1136, 69-79. 10.1016/j.molstruc.2017.01.076.
- Dolomanov O.V, Bourhis L.J, Gildea R.J, & Howard J.A.K. (2009). Puschmann H, Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.*, 42, 339-341. 10.1107/S0021889808042726.
- Fichou D, Watanabe T, Takeda T, Miyata S, Goto Y, & Nakayama M. (1988). Influence of the Ring-Substitution on the Second Harmonic Generation of Chalcone Derivatives. *Jpn J. Appl. Phys*, 27, L429-L430.
- Gaonkar S.L, & Vignesh U. N. (2017). Synthesis and pharmacological properties of chalcones: a review. *Res. Chem, Intermed*, 43, 6043-6077. 10.1007/s11164-017-2977-5.
- Gupta R.A, & Kaskhedikar S.G. (2013). Synthesis, antitubercular activity, and QSAR analysis of substituted nitroaryl analogs: chalcone, pyrazole, isoxazole, and pyrimidines. *Med. Chem. Res*, 22, 3863- 3880. 10.1007/s00044-012-0385-3.
- Joseph L, Sajan D, Shettigar V, Chaitanya K, Misra N, Sundius T, & Nemeč I. (2013). Synthesis, Crystal growth, thermal studies and scaled quantum chemical studies of structural and vibrational spectra of the highly efficient organic NLO crystal: 1-(4-Aminophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-prop-2-en-1-one. *Materials Chemistry and Physics*, 141, 248-262. 10.1016/j.matchemphys.2013.05.007.
- Mary Y. S, Panicker C. Y, Anto P. L, Sapnakumari M, Narayana B, & Sarojini B.K. (2015). Molecular structure, FT-IR, NBO, HOMO and LUMO, MEP and first order hyperpolarizability of (2E)-1-(2,4-Dichlorophenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl) prop-2-en-1-one by HF and density functional methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135, 81-92. 10.1016/j.saa.2014.06.140.
- Mello T. F. P, Cardoso B.M, Lopes S.N, Bitencourt H.R, Voltarelli E.M, Hernandez L, M.A. Aristides L., Lonardonni M.V.C, & Silveira T.G.V. (2015). Activity of synthetic chalcones in hamsters experimentally infected with *Leishmania (Viannia) braziliensis*. *Parasito Res*, 114, 3587-3600. 10.1007/s00436-015-4581-1.
- Mphahlele, M. J. & Fernandes, M. A. (2002). Isolation And Crystal Structure Of 3-aryl-1-(2-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-1- propanones derived from Claisen-Schmidt condensation of 2-hydroxyacetophenone with benzaldehyde derivatives. *South African Journal of Chemistry*, 55, 97-110. 10.10520/EJC23661.
- McKinnon J.J, Spackman M.A, & Mitchell A.S. (2004). Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci*, 60, 627-668.
- Narender T, Tanvir K.S, Rao M.S, Srivastava K, & Puri S.K. (2005). Prenylated chalcones isolated from *Crotalaria* genus inhibits in vitro growth of the human malaria parasite *Plasmodium falciparum*. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 15, 2453 - 2455. 10.1016/j.bmcl.2005.03.081.
- Sahu N.K, Balbhadra S.S, Choudhary J, & Kohli D.V. (2012). Exploring pharmacological significance of chalcone scaffold: a review. *Curr. Med. Chem*, 19, 209 - 225. 10.2174/092986712803414132.
- Santiago R.N.S, Freire P.T.C, Texeira A.M.R, Bandeira P.N, Santos H.S, Lemos T.L.G, & Ferraz G.A.N. (2018). FT-Raman and FT-IR spectra and DFT calculations of chalcone (2E)-1-(4-aminophenyl)-3-phenyl-prop-2-en-1-one, *Vibrational Spectroscopy*, 97, 1-7. 10.1016/j.vibspec.2018.04.007.

Singh A.K, Saxena G, Prasad R, & Kumar A. (2012). Synthesis, characterization and calculated non-linear optical properties of two new chalcones. *Journal of Molecular Structure*, 1017, 26-31. 10.1016/j.molstruc.2012.02.070.

Kontogiorgis C, Mantzanidou M, & Hadjipavlou-Litina D, (2008). Chalcones and their Potential Role in Inflammation. *Mini Rev. Med. Chem*, 8, 1224 - 1242. 10.2174/138955708786141034.

Kumar C. S. C, Balachandran V, Fun H, Chandraju S, & Quah C. K. (2015). Synthesis, crystal growth, single crystal X-ray analysis and vibrational spectral studies of (2E)-3-(2-chloro-4-fluorophenyl)-1-(3,4- dimethoxyphenyl) prop-2-en-1-one: A combined DFT study. *Journal of Molecular Structure*, 1100, 299-310. 10.1016/J.MOLSTRUC.2015.07.041.

Colocar espaço entre uma referência e outra. Lembre-se que usamos a norma APA. (fonte TNR 8 – espaço simples -justificado)