

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE ANÁPOLIS - UNIEVANGÉLICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOCIEDADE, TECNOLOGIA
E MEIO AMBIENTE**

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE UMA CHALCONA FLUORADA COMO
POTENCIAL ADITIVO PARA BIODIESEL**

JANINE ANDRESSA VICENZI DANIELLI

Anápolis, 2021

JANINE ANDRESSA VICENZI DANIELLI

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE UMA CHALCONA FLUORADA COMO
POTENCIAL ADITIVO PARA BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente, do Centro Universitário de Anápolis, para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais. Linha de pesquisa Biodiversidade e Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano

Anápolis, 2021

D167

Danielli, Janine Andressa Vicenzi.

Análise estrutural de uma chalcona fluorada como potencial aditivo para biodiesel / Janine Andressa Vicenzi Danielli - Anápolis: Centro Universitário de Anápolis – UniEvangélica, 2021. 54 p.; il.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano.
Dissertação (mestrado) – Programa de pós-graduação em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente – Centro Universitário de Anápolis – UniEvangélica, 2021.

1. Chalcona fluorada 2. Cristalografia 3. Biodiesel
I. Napolitano, Hamilton Barbosa II. Título.

CDU 504



FOLHA DE APROVAÇÃO

ANÁLISE ESTRUTURAL DE UMA CHALCONA FLUORADA COMO POTENCIAL ADITIVO PARA BIODIESEL

JANINE ANDRESSA VICENZI DANIELLI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente/ PPG STMA do Centro Universitário de Anápolis/ UniEVANGÉLICA como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE.

Aprovado em 09 de março de 2021.

Banca examinadora

Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano

Profª. Drª. Josana de Castro Peixoto

Prof. Dr. Ademir João Caetano

Dedico este trabalho à minha mãe Maria Angela Danielli e ao meu pai Alberto José Danielli por serem os melhores orientadores da minha vida, pela oportunidade de estudo, pela paciência e confiança que me foi depositada em todos os momentos difíceis e pelo incentivo para continuar, colocando em primeiro lugar os estudos. Vocês são os bens mais preciosos para mim, agradeço por todo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela realização de mais um sonho, por ter me orientado e dado discernimento para continuar nessa jornada e por ter me auxiliado em todos os obstáculos que encontrei durante os dois anos de muito estudo.

Agradeço aos meus irmãos, Alisson Vicente Danielli e Jucelino Luiz Danielli, pela amizade, atenção e apoio quando mais precisei, por me ajudarem a tomar decisões e enxergar de maneira ampla os caminhos a seguir.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Hamilton Barbosa Napolitano que, apesar da intensa rotina da vida acadêmica, aceitou me orientar e tornou mais fácil minha jornada com os conselhos, ideias e discussões, me motivando e contribuindo durante todo o processo.

Agradeço aos colegas e amigos do Programa de Pós Graduação em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente, por me trazerem conhecimento e muito aprendizado com suas experiências, me incentivarem organizando ideias para aperfeiçoar o trabalho e dando forças para conclusão.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Gilberto Lucio Benedito de Aquino, da Universidade Estadual de Goiás, por fornecer a chalcona fluorada utilizada nesta dissertação e no artigo intitulado *Synthesis and structural studies on (E)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one: a promising nonlinear optical*.

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente tornou necessário o estudo diante dos combustíveis fósseis para redução da emissão de poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono e dióxido de carbono e por ser fonte não renovável de energia utiliza um recurso esgotável. Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias veiculares com o objetivo de melhorar a qualidade do ar e a utilização de combustíveis renováveis fez-se necessária. O biodiesel, como fonte renovável de energia, fornece uma redução das emissões de gases poluentes, porém possui baixa estabilidade oxidativa afetando o desempenho dos motores e precisa ser utilizada rapidamente. Para conseguir a estabilidade oxidativa do biodiesel são usados aditivos, dentre eles podemos citar as chalconas, pois possuem propriedades antioxidantes. Assim, a finalidade da dissertação foi de promover a caracterização estrutural de uma chalcona fluorada sintética, por meio de ensaios cristalográficos e analisar as interações intermoleculares. A chalcona analisada foi (E)-3-(2,6-difluorofenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-en-1-ona, tendo sua cristalização no grupo espacial monoclinico centrossimétrico $P2_1/c$. Estabiliza-se por interações intermoleculares $C5 - H5 \cdots O1$, $C4 - H4 \cdots F2$ e $C14 - H14 \cdots F1$. Portanto, observa-se um potencial aditivo para biodiesel nesta chalcona fluorada.

Palavras-chave: *chalcona fluorada; cristalografia; biodiesel.*

ABSTRACT

The concern with the environment made it necessary to study fossil fuels to reduce the emission of atmospheric pollutants, such as carbon monoxide and carbon dioxide and because it is a non-renewable source of energy, it uses an exhaustible resource. Thus, the development of new vehicle technologies with the aim of improving air quality and the use of renewable fuels was necessary. Biodiesel, as a renewable source of energy, provides a reduction in emissions of polluting gases, but has low oxidative stability affecting the performance of engines and needs to be used quickly. To achieve the oxidative stability of biodiesel, additives are used, among which we can mention chalcones, as they have antioxidant properties. Thus, the purpose of the dissertation was to promote the structural characterization of a synthetic fluorinated chalcone, through crystallographic tests and to analyze intermolecular interactions. The chalcone analyzed was (E) -3- (2,6-difluorophenyl) -1- (4-fluorophenyl) prop-2-en-1-one, having its crystallization in the centrosymmetric monoclinic group P21 / c. It is stabilized by intermolecular interactions C5 - H5 ... O1, C4 - H4 ... F2 and C14 - H14 ... F1. Therefore, there is a potential additive for biodiesel in this fluorinated chalcone.

Key words: *fluorinated chalcone; crystallography; biodiesel.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural da chalcona fluorada.....	13
Figura 2 - Ilustração das 14 redes de Bravais.....	16
Figura 3 - Fases da elucidação da estrutura.....	17
Figura 4 - Representação esquemática da Equação de Bragg.....	18
Figura 5 - (a) Fotografia de cristal único de FCH; (b) Micrografia SEM de FCH.....	28
Figura 6 - Diagrama ORTEP da chalcona. Os elipsóides são representados com 50% de probabilidade.....	29
Figura 7 - Representação das interações intermoleculares C5–H5... O1, C14–H14... F1 e C4-H4... F2.....	30
Figura 8 - Superfícies de Hirshfeld plotadas para FCH (a) C5–H5...O1 (1)/O1...H5-C5-F1 (2), (b) F1...H14-C14 (3)/C14-H14...F (4) e (c) C4-H4...F2 (5)/F2...H4-C4 (6)..	31
Figura 9 – Shape index (a) evidenciando interações $\pi \cdots \pi$. Representação das interações $\pi \cdots \pi$ (b).....	32
Figura 10 - Gráficos dos <i>Fingerprints</i> para FCH.....	33
Figura 11 - A superfície do potencial eletrostático molecular mapeada para FCH. A região de cor vermelha do grupo carbonila e a região de cor azul ao redor dos átomos de hidrogênio.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ilustração dos parâmetros dos sistemas cristalinos e suas respectivas celas unitárias.	15
Tabela 2 - Designação da Cella Unitária.	15
Tabela 3 - Dados Cristalográficos e refinamento de estruturas para chalcona.....	27
Tabela 4 - Geometria de ligação de hidrogênio (Å, °) obtida a partir da análise estrutural de chalcona.	30

LISTA DE ESQUEMA

Esquema 1 - Síntese de FCH.....	28
---------------------------------	----

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ASCII	<i>American Standard Code for Information Interchange</i>
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
Cg	Centro geométrico
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
FCH	Chalcona fluorada
Goof	<i>Goodness of fit</i>
IUCr	<i>International Union of crystallography</i>
MEP	<i>Molecular Electrostatic Potential</i>
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
SEM	Serviço de Microscopia Eletrônica
UEG	Universidade Estadual de Goiás

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	TÓPICOS DO CONHECIMENTO ESTRUTURAL	14
2.1	SIMETRIA.....	14
2.2	DIFRAÇÃO DOS RAIOS X	16
2.3	DENSIDADE ELETRÔNICA.....	19
3	METODOLOGIA DO CONHECIMENTO CRISTALOGRÁFICO	21
4	RESULTADOS	27
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
	ANEXO – Artigo: Synthesis and structural studies on (E)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one: a promising nonlinear optical material.....	39

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente pode ser entendido como o conjunto de condições, leis, influências e interações dos fatores físicos, químicos e biológicos, assentando, acolhendo e conduzindo a vida em suas diferentes formas, de acordo com o artigo 3º da lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 (RIOS; ARAÚJO, 2005). Assim, a energia, o ar e a água se fazem necessárias à vida e por isso, a utilização em grande quantidade dessa energia afeta o meio ambiente, pois a produção e consumo da mesma são baseados na utilização de carvão, petróleo e gás, gerando gases de efeito estufa e emitindo poluentes locais colocando em risco também o fornecimento dos recursos naturais a longo prazo no planeta (CECÍLIA et al., 2007).

As políticas ambientais existentes foram implementadas para redução dos níveis de emissão de poluentes atmosféricos, sobretudo aos gases emitidos pelos veículos automotores, pois os combustíveis fósseis geram gases poluentes quando queimados em motores, como monóxido de carbono e dióxido de carbono, exemplificando temos o Protocolo de Quioto que objetiva reduzir a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa e o consequente aquecimento global. Através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) implementou-se a lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, inserindo nas bases econômicas, sociais e ambientais os biocombustíveis como fonte de energia na matriz energética nacional (BRASIL, 2005).

Do ponto de vista socioambiental e econômico, houve a necessidade de novas fontes renováveis de energia, por isso combustíveis biodegradáveis começaram a ser produzidos a partir da biomassa. O biodiesel¹ fornece uma redução da emissão de poluentes atmosféricos em veículos de combustão interna, melhorando também a lubrificação das partes móveis do sistema de abastecimento de combustível (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). O biodiesel e o etanol representaram, em 2014, os combustíveis mais utilizados no transporte terrestre em todo o planeta (DE OLIVEIRA; COELHO, 2017). Porém, mesmo diante das vantagens, os biocombustíveis possuem baixa estabilidade à oxidação necessitando de rápida utilização, pois o processo oxidativo afeta negativamente o desempenho dos motores, entupindo e

¹Biodiesel: biocombustível produzido através da biomassa que pode substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) em motores ou em outro tipo de fonte de energia.

umentando o desgaste nas bombas de combustível e nos bicos injetores, ou seja, afeta o consumo, as emissões e a eficiência energética (GAURAV et al., 2017).

Verificou-se, então, interesse significativo para aumentar a estabilidade oxidativa² do biodiesel por meio da inclusão de compostos antioxidantes em sua formulação. Assim, o composto adicionado minimiza ou inibe a oxidação do combustível (ZULETA et al., 2012). Dessa maneira, compostos com ações antioxidantes e boa disponibilidade energética representam possíveis aditivos para combustíveis. As chalconas são moléculas relacionadas a atividades químicas e biológicas com possibilidade de favorecer o uso de biocombustíveis, pois são conhecidas por suas propriedades antioxidantes, antiinflamatórias, antibactericidas, entre outras, e podem diminuir problemas com a estabilidade e eficiência energética dos mesmos quando relacionados aos combustíveis fósseis (CHANDRASEKARAN et al., 2016; FANGSUWANNARAK; WANRIKO; FANGSUWANNARAK, 2016).

Para tanto, a procura de compostos sintéticos para estabilização do biodiesel tornou-se necessária para distribuição eficiente do combustível (FOCKE; VAN DER WESTHUIZEN, 2010). O desenvolvimento do aditivo segue uma metodologia para avaliar o funcionamento do composto, tendo no início a elucidação molecular chegando à sua aplicação ao combustível, por isso as chalconas representam possíveis aditivos para combustíveis (CHANDRASEKARAN et al., 2016; FANGSUWANNARAK; WANRIKO; FANGSUWANNARAK, 2016). Assim, a partir da cristalografia, a matéria pode ser estudada em seu estado sólido cristalino para conhecimento da estrutura. Através dela, pode-se chegar a resultados não visuais com intuito de entender as propriedades físico-químicas e estudar suas aplicações, correlacionando a um potencial biológico ou até terapêutico. (ALMEIDA et al., 2014; GIACOVAZZO et al., 2011).

As chalconas são compostos orgânicos que pertencem à família dos flavonóides como metabólitos secundários que podem ser encontrados em fontes naturais ou pela síntese química. Elas são cetonas α , β -insaturadas com formação de anéis aromáticos unidos por uma carbonila e uma porção olefina, nesta ordem (PATIL et al., 2009). Assim, neste estudo, tem-se por objetivo a elucidação estrutural de uma chalcona

² Estabilidade oxidativa: fator que associa a resistência do biodiesel à oxidação. Alguns agentes como a água, o oxigênio, a temperatura, a luz e os metais aceleram o processo de degradação do biodiesel comprometendo suas propriedades, afetando a qualidade e o desempenho do motor.

fluorada mostrada na Figura 1, com a finalidade de correlacionar estrutura e a respectiva propriedade, sendo utilizada em projetos futuros como potencial aditivo para biodiesel com ação antioxidante observada comumente em chalconas halogenadas como: $C_{23}H_{18}O_3$ e $C_{23}H_{17}ClO_3$, respectivamente *1-[3-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-3-phenyl-propenone* e *4-(4-chloro-phenyl)-1-[4-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-butan-2-one*.

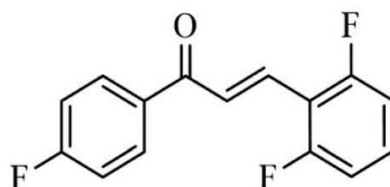


Figura 1 – Fórmula estrutural da chalcona fluorada.

Nesta dissertação, apresenta-se a análise estrutural de uma chalcona fluorada. A Introdução (Capítulo 1) aborda os problemas do biodiesel indicando a necessidade de um aditivo para sua melhor eficiência. A chalcona fluorada foi indicada em virtude das propriedades antioxidantes que aumentam a estabilidade oxidativa do biodiesel. No Capítulo 2 tem-se fundamentação para a elucidação estrutural, abordando tópicos como: simetria, difração dos raios X e densidade eletrônica. No Capítulo 3 descreve-se a metodologia do conhecimento estrutural. No Capítulo 4 apresentam-se os resultados estruturais obtidos, bem como uma discussão dos arranjos supramoleculares observados. No capítulo 5 apresentam-se as considerações finais.

2 TÓPICOS DO CONHECIMENTO ESTRUTURAL

2.1 SIMETRIA

O estado da molécula pode ser conhecido a partir dos modos vibracionais e rotacionais, uma vez que as ligações químicas possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia específicos da molécula. Caso a vibração molecular esteja baixa, há a possibilidade de organização e regularização da periodicidade dos componentes evidenciando o estado sólido cristalino, o cristal (GIACOVAZZO et al., 2011; PAUFLER, 2010). Dessa forma, de acordo com a simetria, pode-se observar a repetição da base molecular gerando o cristal com o conhecimento da periodicidade e a natureza ordenada dos cristais. Há dois tipos de simetria: simetria translacional e pontual. A simetria translacional tem por base a repetição no espaço de uma unidade do cristal, já a simetria pontual tem restrição ao acontecimento pontual da unidade molecular (CLEGG, 2009; STOUT, G. & JENSEN, 1989).

Cristais tem sua estrutura repetida em seus arranjos atômicos ou moleculares em forma periódica tridimensional, por isso, pelas ligações químicas, os cristais são como um arranjo de átomos, equivalendo a uma pequena estrutura para sua formação. Assim, o arranjo é denominado cela unitária, equivalendo a uma pequena estrutura para formação do cristal, tem-se então que um cristal representa diversas celas unitárias que estão ordenadas tridimensionalmente intitulado-se como rede cristalina. Sete modelos de simetria são observados com base nas celas unitárias: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica (GIACOVAZZO et al., 2011; THOMAS, 1989).

A cela unitária tem seis parâmetros de rede: a , b e c que representam o comprimento dos três eixos, ao passo que α , β e γ representa os três ângulos do vértice da cela (STOUT & JENSEN, 1989). Na Tabela 1 pode-se observar a correspondência entre os sete modelos de simetria e seus parâmetros de rede, ou seja, as celas unitárias. Caso os três planos apresentem igual distância e apresentem mesma perpendicularidade a cela unitária é cúbica. Dessa forma, os vetores e os ângulos formados são equivalentes, $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma$ (GIACOVAZZO et al., 2011).

Tabela 1 - Ilustração dos parâmetros dos sistemas cristalinos e suas respectivas celas unitárias.

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Assim, as redes cristalinas podem ser primitivas: com apenas um átomo por cela unitária, ou não primitivas: com mais de um átomo por cela unitária, resultando em 14 tipos de redes cristalinas, mais conhecidas como redes de Bravais. Suas designações estão mostradas na Tabela 2 e a representação das 14 redes Bravais estão apresentadas na Figura 1 (GIACOVAZZO et al., 2011).

Tabela 2 - Designação da Cella Unitária.

Cela Unitária	Designação
Primitiva	P
Faces centradas	F (todas as faces) C (faces perpendiculares ao eixo c)
Corpo centrado	I

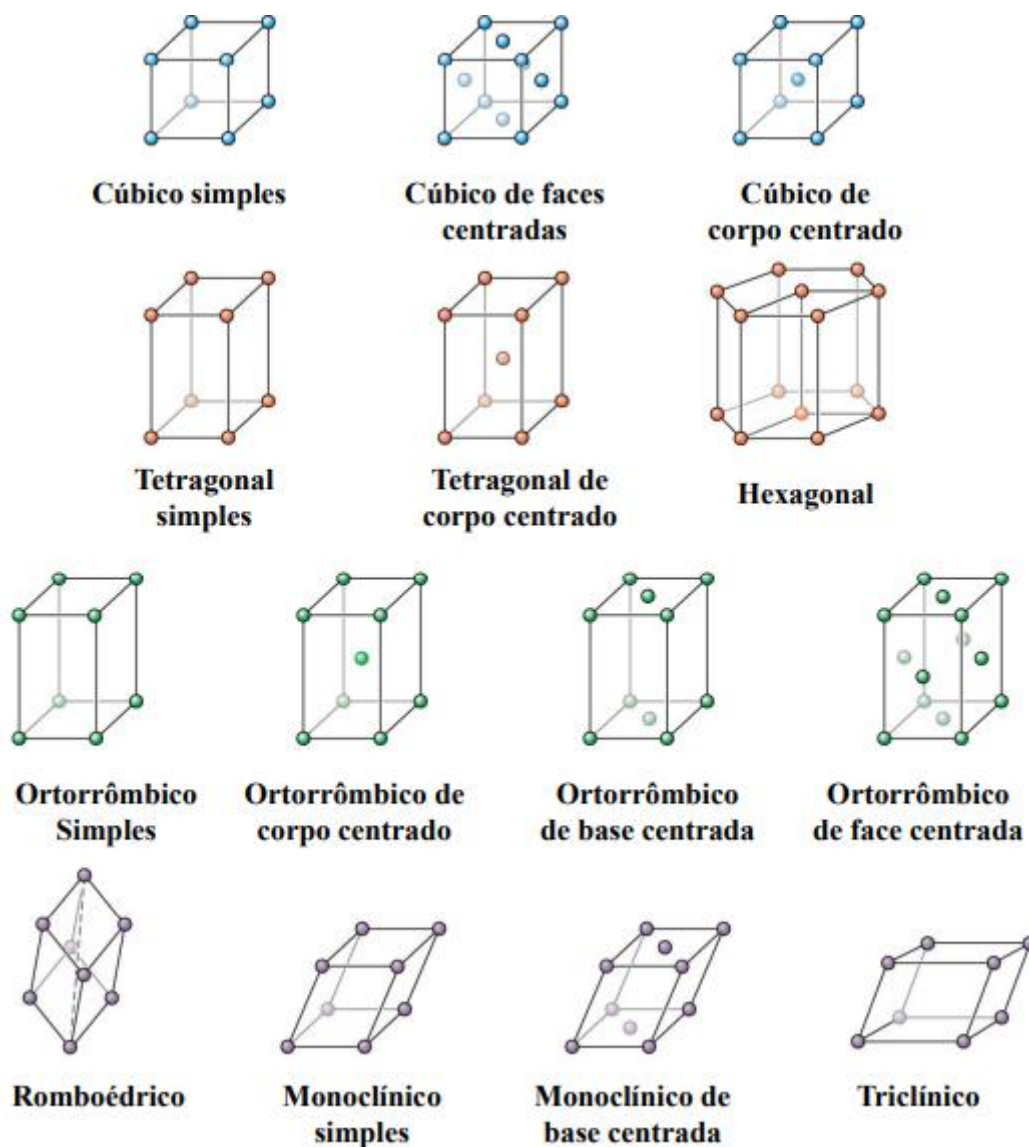


Figura 2 - Ilustração das 14 redes de Bravais.

2.2 DIFRAÇÃO DOS RAIOS X

A partir da radiação explica-se através da difração a tridimensionalidade dos átomos que se encontram em estado cristalino em sua estrutura molecular. Como resultados da radiação tem-se a intensidade e o posicionamento dos raios difratados, proporcionando a obtenção da amplitude dos fatores da estrutura. A amplitude e fase de toda imagem apurada, ou seja, a reflexão da estrutura é obtida através da posição que se encontram os átomos e tem como definição valores máximos da função da densidade eletrônica em razão dos fatores da estrutura (ALMEIDA et al., 2014).

Três significativos fenômenos são empregados para obter informações estruturais com a interação entre radiação e matéria: absorção, emissão e espalhamento. As transições de estados eletrônicos para níveis de mais alta energia associa-se a absorção, já a emissão é a radiação resultante do retorno desses estados excitados para os níveis de menor energia. O espalhamento da radiação pode ser observado por fenômenos distintos, quando existe diferença significativa da dimensão da onda para as distâncias inter-atômicas, existem dois eventos com possibilidade de ocorrer: reflexão e refração. No espalhamento a energia que incide em uma direção é espalhada ou desviada para outras direções, obtendo como resultado a distância inter-atômica e a dimensão da onda (NAPOLITANO et al., 2007).

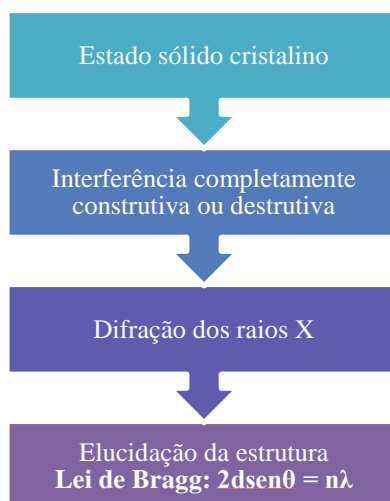


Figura 3 - Fases da elucidação da estrutura.

De acordo com a distribuição angular da radiação espalhada, explana-se o feixe que reflete desde os planos percorrendo pelos pontos da rede. A associação entre ângulo de difração e distância dos planos que lhe deram origem tem como finalidade a difração de raios X, para toda fase cristalina obtém-se a equação $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$, onde o “ n ” representa um número inteiro, “ λ ” indica o comprimento de onda dos raios X incidentes, “ d ” revela a distância interplanar e finalmente “ θ ” especifica o ângulo de difração (PAUFLER, 2010). Analiticamente, as informações de difração são feitas a partir da fórmula para análise estrutural criada por W. L. Bragg em 1913. Com a intensidade relacionada às direções dos raios X difratados, encontrou-se a elucidação da estrutura das matérias (ALMEIDA et al., 2014).

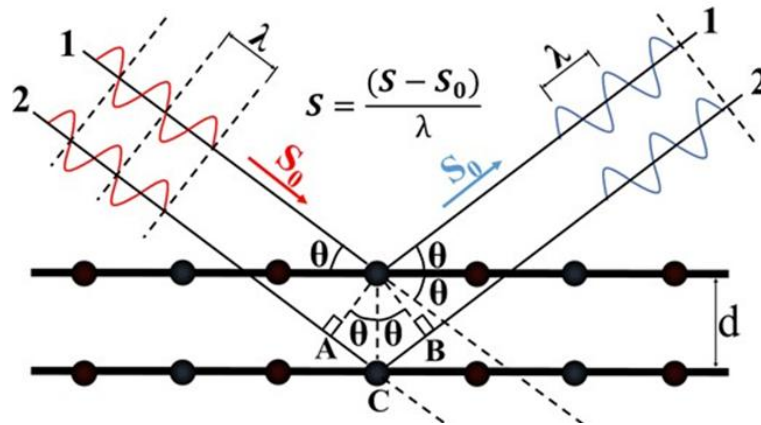


Figura 4 - Representação esquemática da Equação de Bragg.

Assim, o ângulo “ θ ” está entre o feixe de raios X incidente e o plano difrator hkl . Os caminhos são distintos entre as duas ondas espalhadas por A e C é $AC + CB = 2dhk\lambda \sin\theta$. A condição de difração é verificada quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . O módulo do vetor S_{hkl} é o inverso da distância interplanar $dhkl$ (ALMEIDA et al., 2014). Como mostrado na Figura 2, a incidência dos raios 1 e 2 formam um ângulo θ com os planos. Observa-se a vibração dos elétrons A e C do raio incidente irradiados por toda direção com cargas vibratórias onde os raios paralelos secundários 1' e 2' passam por emergência no ângulo θ (GIACOVAZZO et al., 2011). A diferença do caminho óptico das duas ondas espalhadas pelo conteúdo eletrônico de A e C, encontra-se na Equação (1)

$$\delta = \overline{AC} + \overline{BC} = r \cdot (s - s_0) \quad (1)$$

A radiação utilizada na maior parte dos experimentos de difração tem apenas um comprimento de onda λ e é monocromática, tendo distinção de fase das duas ondas através da Equação (2) (ALMEIDA et al., 2014)

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = 2\pi r \cdot \frac{(s - s_0)}{\lambda} = 2\pi r \cdot S \quad (2)$$

Tem-se que $r \cdot S$ precisa necessariamente ser um número inteiro, por conta de sua diferença de fase ser igual a $n\lambda$. Através das perpendiculares de A e C, respectivamente, define-se que os ângulos $AC = BC = \theta$. Assim, $AC = BC$, e também $AC + BC$ (igual a $2AC$ por substituição) resulta em um número inteiro de comprimento de onda (λ), por isso, as ondas no raio 2' estarão em fase com as ondas do raio 1'. Como $AC/d \equiv \sin \theta$ e

n como um número inteiro, a expressão será demonstrada na Equação (3), denominada como lei de Bragg. Portanto, na equação, d define a distância interplanar, θ corresponde ao ângulo de incidência, λ determina o comprimento de onda do feixe incidente e n exibe a ordem da difração.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

2.3 DENSIDADE ELETRÔNICA

Como efeito do espalhamento de ondas nas direções de hkl , tem-se o fator de estrutura e densidade eletrônica, diante de um número específico de átomos na cela unitária de uma estrutura. Toda onda que colabora para este resultado possui amplitude proporcional a f_j (fator de espalhamento atômico) e a fase $[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$. Diante da soma do poder de espalhamento de todos os átomos da cela unitária, relacionado a um plano hkl conforme Equação (4) (CLEGG, 2009).

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4)$$

O fator de estrutura $\mathbf{F}(hkl)$ representa o espalhamento de raios X pelos componentes da cela unitária, também tendo como representação uma medida da amplitude de reflexão para um agrupamento de planos hkl . Com as posições dos átomos conhecidas pode-se determinar o padrão de difração correspondente (GIACOVAZZO, 2013). O procedimento matemático da transformada de Fourier relaciona a estrutura cristalina $\rho(\mathbf{r})$ ao padrão de difração $\mathbf{F}(\mathbf{h})$. O padrão de difração de um cristal é conhecido através da transformada de Fourier, pois é determinado o padrão equivalente das ondas espalhadas por um feixe de raios X incidente em amostra cristalina (CLEGG, 2009). Amplitudes são obtidas por meio de experimentos diante do padrão de difração, porém pelos métodos diretos não se obtém a estrutura cristalina, apenas encontra-se as fases do fator de estrutura $\mathbf{F}(\mathbf{h})$. Diante do pressuposto, temos que a função da densidade eletrônica e o fator da estrutura se encontram na Equação (5) (CLEGG, 2009).

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (5)$$

3 METODOLOGIA DO CONHECIMENTO CRISTALOGRÁFICO

A pesquisa iniciou pela busca de informações e fundamentações em artigos em livros, por exemplo: "Fundamentals of Crystallography", escrito por Carmelo Giacovazzo. Com o auxílio do Laboratório de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, situada na Universidade Estadual de Goiás (UEG), determinou-se a estrutura tridimensional de uma chalcona que se obtém através da cristalografia de raios x, na qual envolve as seguintes etapas (GIACOVAZZO et al., 2011): coleta de dados, processamento dos dados, resolução da estrutura, refinamento, validação e análise do modelo cristalográfico e depósito no banco de dados apropriado. Essa metodologia a partir da lei de Bragg fornece o conhecimento tridimensional da estrutura molecular a nível atômico para compostos no estado cristalino (FERNANDES et al., 2010).

O cristal sintetizado é colocado em um difratômetro de raio X, no qual é possível movimentar o cristal em diferentes orientações em relação aos feixes de raios X que serão irradiados, conforme os feixes são irradiados os raios difratados são registrados. Sendo medidas diversas reflexões provenientes das diferentes orientações cristalinas que resultam em uma série de intensidades, e o padrão resultante da interação radiação-matéria possui uma geometria definida que se relaciona com o arranjo simétrico de moléculas no cristal (CLEGG, 2009). Dessa forma, as intensidades guardam informações estruturais no que se refere as orientações atômicas, sendo que a partir dos dados obtidos experimentalmente com o auxílio de programas computacionais, que por meio de métodos estatísticos, é possível resolver a estrutura (CLEGG, 2009). A resolução da estrutura está associada à obtenção da fase $\varphi(\mathbf{h})$ para cada reflexão medida, de forma que seja possível a construção da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ através da equação

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp i[-2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}] = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})| \exp i[-2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{h})] \quad (6)$$

Onde V é o volume da cela unitária e $F(\mathbf{h})$ é o fator de estrutura na forma complexa, sendo seu módulo $|F(\mathbf{h})|$ proporcional à intensidade da reflexão medida para direção \mathbf{h} . A quantidade $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ corresponde ao produto escalar entre o vetor espalhamento no espaço recíproco \mathbf{h} e o vetor posição no espaço direto \mathbf{r} . O *problema da fase* é evidente através da Eq. (6), uma vez que o conhecimento da função $\rho(\mathbf{r})$ para cada posição \mathbf{r} da cela unitária depende do conhecimento das fases $\varphi(\mathbf{h})$. Os métodos de solução da

estrutura que se utilizam com maior frequência são os Métodos Diretos. Em termos processuais, solução de estrutura obedece à seguinte ordem: Obtenção dos fatores de estrutura normalizados a partir dos fatores de estruturas coletados e execução da Estatística de Wilson para aquisição do caráter centrossimétrico ou acêntrico da rede; identificação de relações entre três fases para um conjunto inicial; escolha de um subconjunto de maiores valores de E 's e atribui-se fases a estes, de modo aleatório ou calculado conforme um mapa de densidade eletrônico aproximado; processos iterativos de derivação de novas fases a partir das fases que se iniciam e seleção do melhor conjunto de fases e cálculo da Densidade Eletrônica (GIACOVAZZO et al., 2011). As posições atômicas correspondem aos pontos de máximo da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Os programas utilizados mais comuns são SHELX-2014 (SHELDRICK, 2008).

Uma vez obtida a estrutura molecular inicial, as posições atômicas são refinadas utilizando a técnica de Mínimos Quadrados a fim de se obter a melhor coerência as intensidades observadas e os calculados de acordo com o modelo da estrutura preliminar. Este processo consiste, também, na interpretação química da representação de densidade eletrônica obtida no processo anterior. Sendo o refinamento o procedimento de minimização da discordância entre os módulos dos fatores de estrutura observados $|F(\mathbf{h})|_{obs}$ e calculado $|F(\mathbf{h})|_{cal}$, realizando pequenas modificações nos parâmetros atômicos (portanto das fases $\varphi(\mathbf{h})$ calculadas) determinados para a estrutura aproximada. Átomos podem ainda ser acrescentados, através da síntese de Fourier, e ter seus parâmetros também refinados. O princípio utilizado é o dos Mínimos Quadrados em que a soma dos erros ao quadrado é minimizada através da função M dada por

$$M = \sum_{\mathbf{h}} w_{\mathbf{h}} \left[|F(\mathbf{h})|_{obs} - |F(\mathbf{h})|_{cal} \right]^2 \quad (7)$$

Onde w é o peso atribuído à cada reflexão, inversamente proporcional ao desvio padrão $\sigma_{\mathbf{h}}$ que está associado à medida da reflexão \mathbf{h} . O refinamento é um processo iterativo na construção do modelo cristalográfico, guiado pela convergência e pela consistência química do modelo obtido.

Durante as etapas de determinação estrutural, pode ocorrer uma série de erros que interferem na validade do resultado obtido. Pelo fato da estrutura cristalina não termina quando se finaliza o refinamento, deve-se observar a qualidade do modelo

construído (SHELDRICK, 2008). Por ser uma metodologia analítica, a cristalografia envolve erros durante as etapas de determinação estrutural. Estes erros podem ser: sistemáticos ou randômico (STOUT & JENSEN, 1989). O primeiro está associado ao equipamento e a técnica experimental, podendo ser detectado e corrigido. Entretanto, os erros randômicos surgem a partir de variáveis não controláveis e, portanto, não podem ser corrigidos (FERNANDES et al., 2010).

A análise destes possíveis erros é feita durante a etapa de validação, este processo é de extrema importância porque conduzirá a exatidão e a precisão desses resultados, para a qualidade e confiabilidade da estrutura resolvida. Porém outra preocupação está interligada a qualidade de análise, e depende, entre outros fatores, da qualidade do cristal, da coleta de dados, da experiência do cristalógrafo e dos programas utilizados. Os critérios a serem analisados são: coerência química na estrutura, o conjunto de dados, a precisão nas distâncias e ângulos de ligação, a qualidade dos índices estatísticos, a vibração térmica dos átomos, as interações intermoleculares, a desordem no cristal e a propriedade do espaço tridimensional cristalino (MÜLLER et al., 2010). Índices estatísticos são utilizados para avaliar a diferença entre o conjunto de dados teóricos $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{cal}}$, gerado para o modelo construído, e o conjunto de dados experimentais $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}$ medidos a partir de um cristal com erro randômico (FERNANDES et al., 2010).

A avaliação estatística fazendo o devido uso dos conjuntos $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}$ e $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{cal}}$, será feito com Figuras de Mérito, que são índices estatísticos que indica, a qualidade de uma estrutura cristalográfica, obtidos pela comparação entre os fatores de estrutura medidos experimentalmente e aqueles calculados teoricamente. O grau com que a distribuição das diferenças entre os conjuntos $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}$ e $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{cal}}$, ajustando aos valores esperados, afetados pelos erros randômicos, pode ser avaliado através do teste do X^2 (chi-quadrado), dado pela expressão do Goodness of fit (Goof)

$$Goof \left[\sum w(F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}^2 - |F(\mathbf{h})|_{\text{cal}}^2) / m - n \right]^{1/2} \quad (8)$$

Onde m corresponde ao número de observações e n ao número de parâmetros independentes refinados (G ou fator de escala, posições atômicas, parâmetros de ocupação e outros) utilizados no refinamento pelo método dos mínimos Quadrados. $Goof > 5$ indica algum problema com um dos conjuntos $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}$ ou $\sum |F(\mathbf{h})|_{\text{cal}}$, e $Goof$,

significativamente menor do que a unidade sugere que o modelo é melhor do que os dados, e portanto, não tem significado físico (FERNANDES et al., 2010). A unidade é seu valor ideal. O grau de precisão do modelo cristalográfico construído e a estrutura real podem ser avaliados pelos índices de discordância (residual factors), calculado a partir do quantitativo total desviado entre os conjuntos $\sum |F(\mathbf{h})|_{obs}$ e $\sum |F(\mathbf{h})|_{cal}$, dado pela equação (4) (FERNANDES et al., 2010; GIACOVAZZO et al., 2011)

$$R_w \left[\frac{\sum w (|F(\mathbf{h})|_{obs}^2 - |F(\mathbf{h})|_{cal}^2)}{\sum w (|F(\mathbf{h})|_{obs}^2)} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Para uma estrutura confiável, o valor de R que mede o índice de confiabilidade do modelo deve estar entre 0,02 e 0,06 após o refinamento. Elevado ao quadrado todos os fatores da estrutura associados, os correspondentes às reflexões mais intensas têm um peso maior em relação aos correspondentes às reflexões mais fracas (FERNANDES et al., 2010).

Após adquirir os resultados é feita uma análise para verificar se o modelo proposto possui sentido químico e evitar alterações na sua qualidade. Isso é realizado através do programa PLATON (SPEK, 2009). Além disso, também é utilizado de programas que possibilitam visualizar o empacotamento da molécula e os contatos que a estrutura possui isso é feito com o auxílio do Mercury (MACRAE et al., 2008) e do Ortep-3 (FARRUGIA, 2012). Os softwares citados são executados dentro da plataforma de trabalho WinGX (FARRUGIA, 2012).

A validação da estrutura cristalográfica foi feita utilizando testes estatísticos e analisando se há coerência química na estrutura obtida. Para esta pesquisa utilizou-se o programa PLATON (SPEK, 2009). O resultado da validação proveniente do sistema de alertas que variam conforme o grau de discordância. Com alerta tipo A, por exemplo, exige que o autor revise o aspecto validado, seja ele em difração, refinamento ou geometria. Em compensação, alertas G referem-se à falta de informação que não é algo inesperado, no entanto, não menos importante que os demais. A princípio, a validação procura verificar se a informação reportada no arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) está completa. Para isso, programas tais como PLATON (SPEK, 2009) fazem-se comparações entre os dados reportados e calculados como volume, dimensões de cela, fórmula molecular, grupos espaciais, densidade calculada, etc. Posteriormente, a qualidade da análise é avaliada pelos índices R e $Goof$ levando-se em consideração todo conjunto de procedimentos. Nesta etapa, o uso de programa observa

efeitos de absorção e dispersão anômala, completeza das intensidades e fatores residuais. E outra importante ferramenta é a verificação da simetria adotada para a estrutura (MÜLLER et al., 2010). Obtido o modelo cristalográfico validado e com sentido químico, são realizadas análises da geometria molecular (distâncias e ângulos entre átomos, e ângulos diedrais), além de estudos supramoleculares analisando como as moléculas se organizam no cristal (estrutura cristalina), em decorrência das interações intermoleculares.

Finalizado o trabalho de construção do modelo estrutural, *todas* as informações cristalográficas podem ser armazenadas num arquivo texto comum, respeitando o padrão CIF (*Crystallographic Information File*), adotado em 1991 pela IUCr (*International Union of crystallography*). Esse formato de arquivo armazena cada informação cristalográfica através de um código para o item no formato ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*). O senso químico de uma estrutura cristalina deve ser prioritário sobre todos os métodos estatísticos. Sendo importante informa que o formato CIF permite o intercâmbio entre as informações estruturais cristalográficas e as informações utilizadas pela Química Teórica.

Além disso, uma análise da superfície de Hirshfeld pode ser compreendida como um mapa espacial, desenvolvido com o intuito de definir o espaço ocupado por uma molécula no cristal, de modo que, essa ferramenta de visualização gráfica possibilita descrever as interações e contatos intermoleculares, através do mapeamento de cores que identifica regiões e descreve propriedades específicas da superfície facilitando a análise visual dos padrões de interatividade molecular que podem fornecer informações importantes das interações, realiza pelo crystalexplorer (CUSTODIO et al., 2017; TURNER et al., 2017).

Na superfície de Hirshfeld uma função de distância d_{norm} distância de contato normalizada é relacionada em termos d_i (a distância entre um átomo interno à superfície) e d_e (a distância entre um átomo externo à superfície) em função dos raios de Van der Waals (r_i^{vdW} , r_e^{vdW}) foi usada para avaliar interações intermoleculares (SPACKMAN et al., 2009).

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (10)$$

Os fingerprints apresentam um mapeamento 2D derivado da superfície de hirshfeld capaz de plotar graficamente pontos na superfície com uma função de di versus de , fornecendo um resumo informativo e quantitativo de cada tipo de contato intermolecular no cristal, através da área relativa da superfície correspondente ao tipo de interação presente na molécula, sendo gerado a partir da visualização padrão de 0,6 a 2,4 Å (SPACKMAN et al., 2009; VALVERDE et al., 2017).

4 RESULTADOS

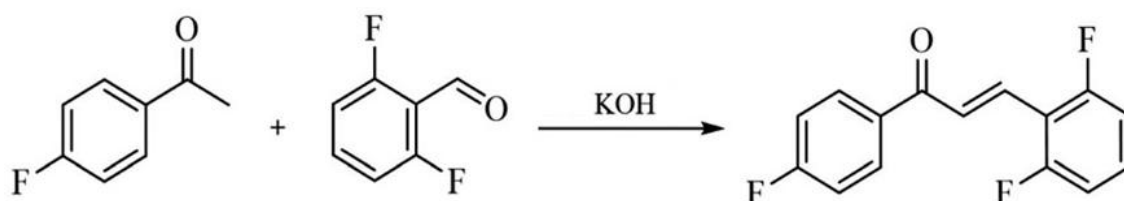
A nova chalcona fluorada (FCH) foi sintetizada com 90% de rendimento e cristalizada pela técnica de evaporação lenta. A cristalização desta chalcona fluorada ocorreu no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$ estabilizado pelas interações $C - H \cdots O$ e $C - H \cdots F$ e pelo contato $\pi \cdots \pi$. Através de cálculos teóricos moleculares como: atribuição de espectro infravermelho, análise orbital molecular de fronteira e potencial eletrostático molecular (MEP) revelou que a região mais positiva está em torno dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos e a região mais negativa ocorre no átomo de oxigênio do grupo carbonila.

Um único cristal de chalcona foi escolhido e os dados de difração foram coletados em um difratômetro Bruker APEX-II CCD com radiação monocromática $MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) obtendo 2490 reflexões. A estrutura foi resolvida por meio dos Métodos Diretos, refinada por mínimos quadrados de matriz completa usando o software SHELXL 2014 e cristalizou-se no grupo espacial monoclinico centrossimétrico $P2_1/c$ com $Z = 4$ que representa 4 moléculas na cela unitária. Os dados cristalográficos estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados Cristalográficos e refinamento de estruturas para chalcona.

Dados Cristalográficos	Chalcona
Fórmula química	$C_{15}H_9F_3O$
Peso molecular	262,22
Grupo especial	$P2_1/c$
Dimensões a, b, c (Å)	11,2133(5), 9,1206(4), 12,1021(5)
Ângulos α, β, γ	90, 100,356(2), 90
Volume (Å ³)	1217,54(9)
Z	4
Tipo de radiação	Mo $K\alpha$
Coeficiente de Absorção (mm^{-1})	0,120
Índice Final $R [F^2 > 2s(F^2)]$	0,0460
$wR (F^2)$	0,1356
S	1,122
Número de reflexos	2490
Número de parâmetros	187

A molécula de FCH foi sintetizada pelo procedimento de condensação de Claisen-Schmidt. Para esta reação, 40-fluoroacetofenona, 2,6-difluorobenzaldeído, e KOH foram reagidos por agitação manual utilizando etanol como solvente verde mostrado no Esquema 1. Um estudo de solubilidade mostra que o FCH não é solúvel em hexano, moderadamente solúvel em etanol, e altamente solúvel em diclorometano, acetona e clorofórmio.



Esquema 1 - Síntese de FCH.

Cristais de alta qualidade de FCH foram obtidos pelo método de evaporação por solvente usando diclorometano (CH_2Cl_2), a 25-30 °C mostrado na Figura 3 (a). A morfologia da superfície de FCH foi investigada por microscópio eletrônico por varredura indicados na Figura 5 (b). A partir da análise do micrográfico SEM (serviço de microscopia eletrônica), pode-se verificar que o cristal tem uma distribuição não uniforme.

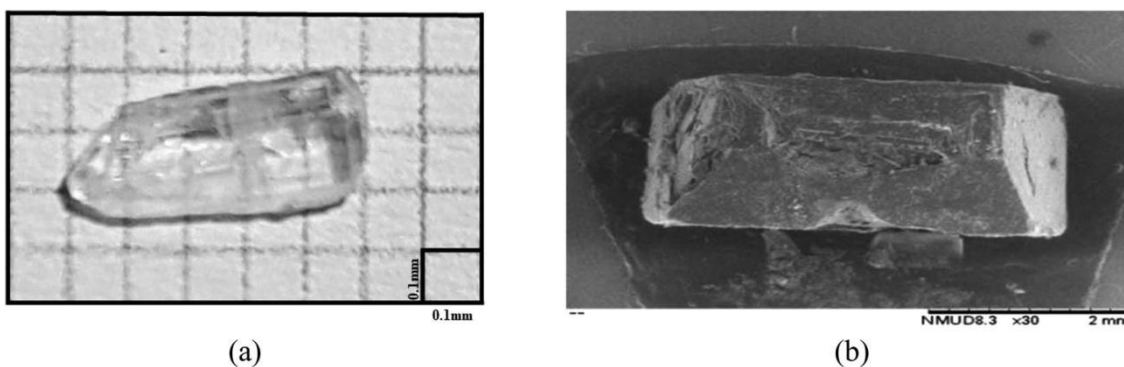


Figura 5 - (a) Fotografia de cristal único de FCH; (b) Micrografia SEM de FCH.

O diagrama ORTEP com a unidade assimétrica é apresentado na Figura 6, ele utiliza uma interface gráfica plotando os elipsoides térmicos. A molécula tem na sua estrutura três átomos de flúor, nas posições *orto* e *para*. A coplanaridade molecular é

indicada pelos ângulos diedros $C5 - C6 - C7 - O1$, $C6 - C7 - C8 - C9$ e $C8 - C9 - C10 - C15$ respectivamente são $178,5^\circ$, $-178,89^\circ$ e $-178,0^\circ$. A planaridade das chalconas está correlacionada com a conjugação de elétrons π na molécula, sendo evidenciada na literatura, o que contribui para a sua utilização como potenciais dispositivos ópticos.

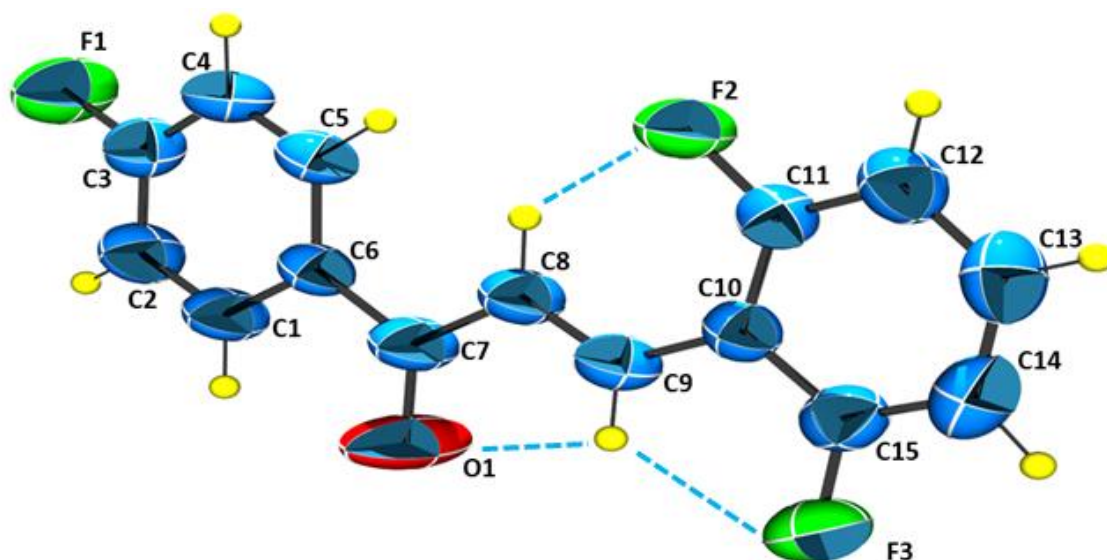


Figura 6 - Diagrama ORTEP da chalcona. Os elipsóides são representados com 50% de probabilidade.

Dessa forma, ocorrem dois tipos de interação: as intramoleculares e as intermoleculares. As interações intramoleculares acontecem dentro da molécula, enquanto as interações intermoleculares ocorrem entre as moléculas e seus códigos de simetria estão listados na Tabela 4. Observa-se que a estrutura cristalina é estabilizada por interações intermoleculares, uma vez que os grupos $C - H$ são doadores de ligações de hidrogênio, $C5 - H5 \cdots O1$, envolvendo um grupo carbonila o que resulta na formação de cadeias lineares ao longo do eixo c , enquanto para $C4 - H4 \cdots F2$ e $C14 - H14 \cdots F1$ envolvem, respectivamente, flúor $F2$ e $F1$ localizados nos anéis aromáticos $Cg2$ ($C10 - C15$) e $Cg1$ ($C1 - C6$). As interações intermoleculares descrevem arquiteturas supramoleculares. O diagrama de empacotamento mostra as interações intermoleculares expostas na Figura 7.

Tabela 4 - Geometria de ligação de hidrogênio (Å, °) obtida a partir da análise estrutural de chalcona.

D – H ... A	D – H	H ... A	D ... A	D – H ... A	Código de simetria
C5 – H5 ... O1	0,97	2,50	3,2974(1)	139,0(16)	$x, 1/2 - y, 1/2 + z$
C8 – H8 ... F2	0,94	2,26	2,8457(1)	119,6(16)	Intramolecular
C9 – H9 ... F3	0,91	2,37	2,7590(1)	105,7(15)	Intramolecular
C9 – H9 ... O1	0,91	2,44	2,7753(1)	101,6(14)	Intramolecular
C14 – H14 ... F1	0,95	2,54	3,4769(2)	173,0(2)	$1 + x, 1 + y, z$
C4 – H4 ... F2	0,89	2,616	3,464	158,56(2)	$1 - x, -1/2 + y, 1.5 - z$
C1 – H1 ... O1	0,96	2,42	2,767	101,3	Intramolecular

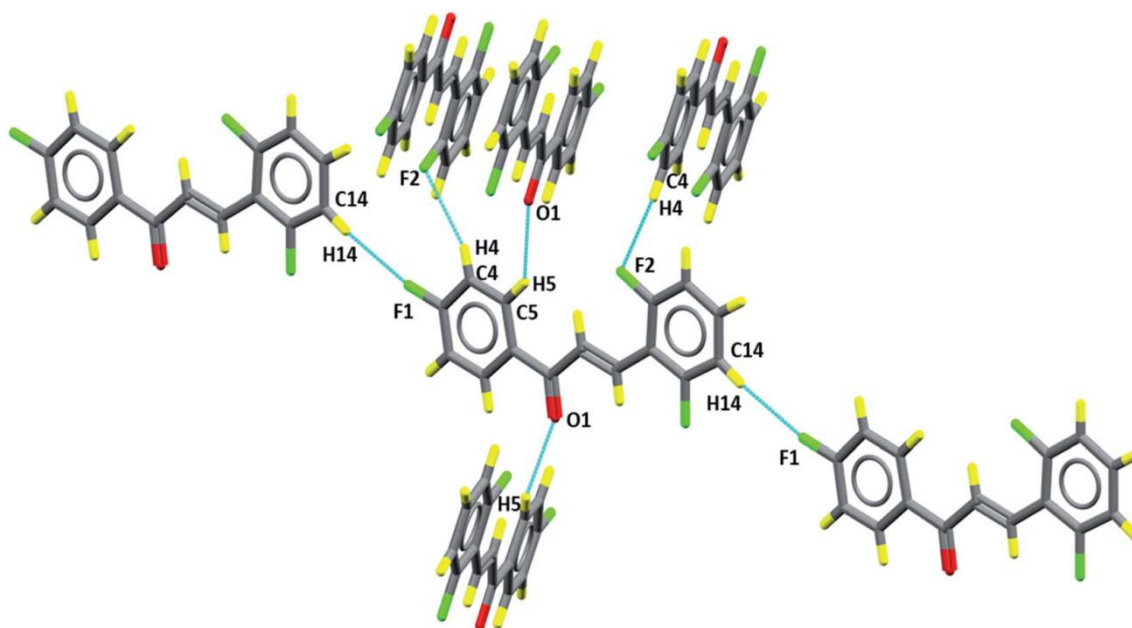


Figura 7 - Representação das interações intermoleculares C5–H5... O1, C14–H14... F1 e C4–H4... F2.

A superfície de Hirshfeld possibilita a análise das interações intermoleculares e proporciona o reconhecimento das ligações predominantes, contribuindo para a compreensão do diagrama de empacotamento. Assim, o composto é estabilizado por ligações de hidrogênio onde os pontos vermelhos apresentam o dnorm determinando a região em que as interações C5 – H5 ... O1 / O1 ... H5 – C5 do FCH são demonstradas na Figura 8 (a). As interações C14 – H14 ... F1 / F1 ... H14 – C14 mostrada na Figura 8 (b) e C4 – H4 ... F2 / F2 ... H4 – C4 apresentada na Figura 8 (c) são importantes para a estabilização, apesar de serem indicadas como fracas. Dessa maneira, a planaridade está diretamente relacionada com a conjugação em toda a molécula.

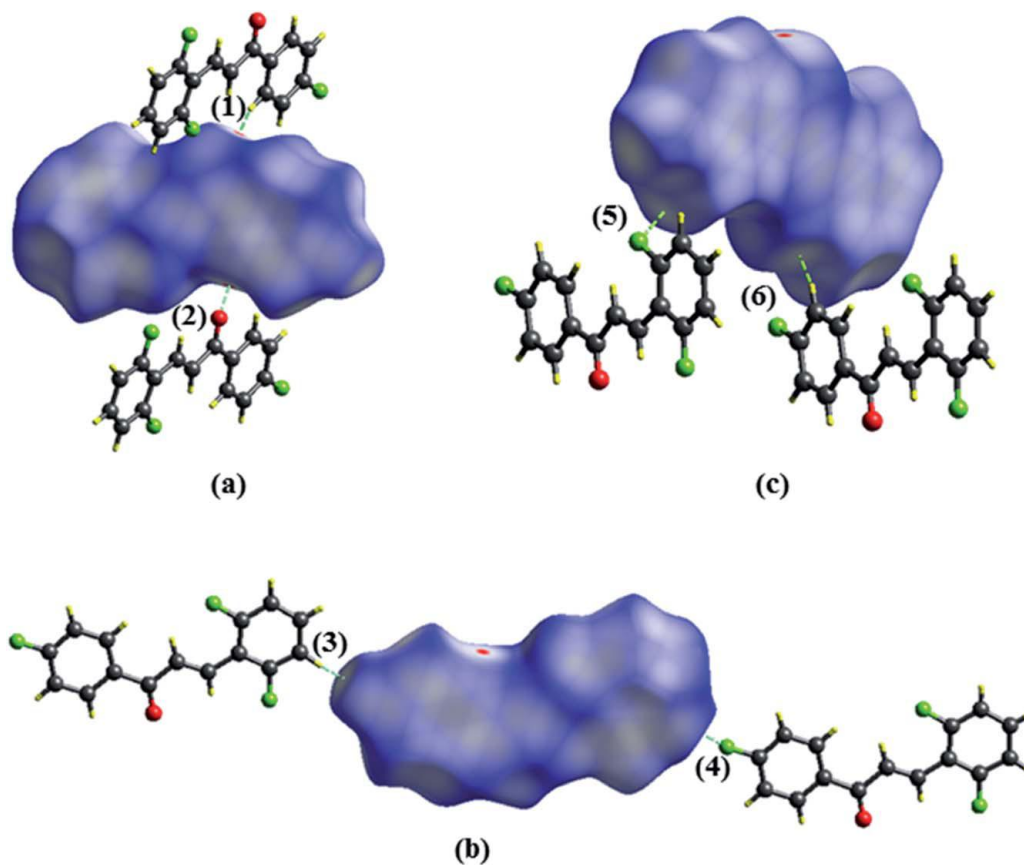


Figura 8 - Superfícies de Hirshfeld plotadas para FCH (a) C5–H5...O1 (1)/O1...H5–C5–F1 (2), (b) F1...H14–C14 (3)/C14–H14...F (4) e (c) C4–H4...F2 (5)/F2...H4–C4 (6).

O Shape index revela as interações hidrofóbicas a partir de uma ferramenta gráfica e também ajuda a interpretar as interações que ocorrem no sistema π . A interação π / π mostrada na Figura 9 (a) é representada pelos triângulos vermelho e azul, onde ocorre a sobreposição de dois anéis aromáticos; para essa interação, foram calculados os centróides dos anéis aromáticos localizados na Figura 9 (b), com a distância entre os dois anéis de 3,856 Å, proporcionando maior estabilidade à estrutura.

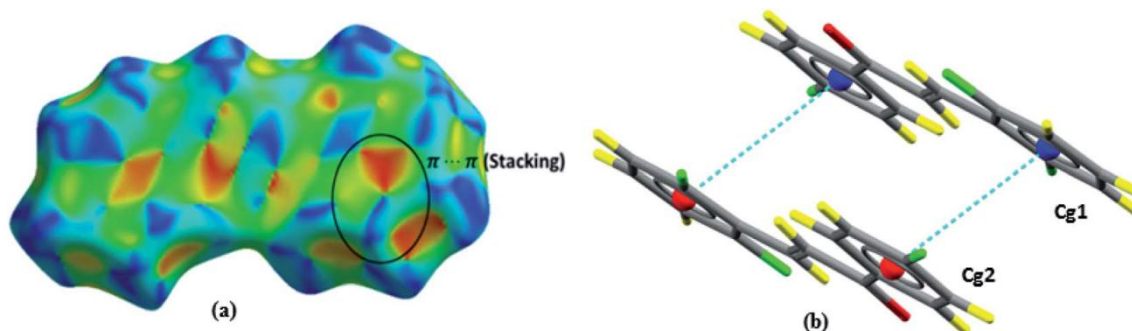


Figura 9 – Shape index (a) evidenciando interações $\pi \cdots \pi$. Representação das interações $\pi \cdots \pi$ (b).

Para tanto, o resumo quantitativo gera-se através do gráfico de (d_e versus d_i) resultante das colaborações de cada interação que é exibida no arranjo supramolecular. Essas interações são destacadas nos gráficos de *Fingerprints* expostas na Figura 10, em que a maioria dos contatos está relacionada à interação H \cdots F (31,3%), que indica os contatos C – H \cdots F. Por se tratar de um composto orgânico, as interações H \cdots H tiveram um valor elevado (21,9%), seguido da interação C \cdots H (16,4%). Outra característica da chalcona é a presença de interações C \cdots C (10,13%) presentes no centro, o que auxilia no entendimento da ligação $\pi \cdots \pi$. As interações O \cdots H (9,9%) são caracterizadas por picos na parte inferior dos gráficos de *Fingerprints* e os contatos C \cdots F (6,6%). Portanto, observa-se que essas interações tornam-se importantes para a estabilização do arranjo supramolecular.

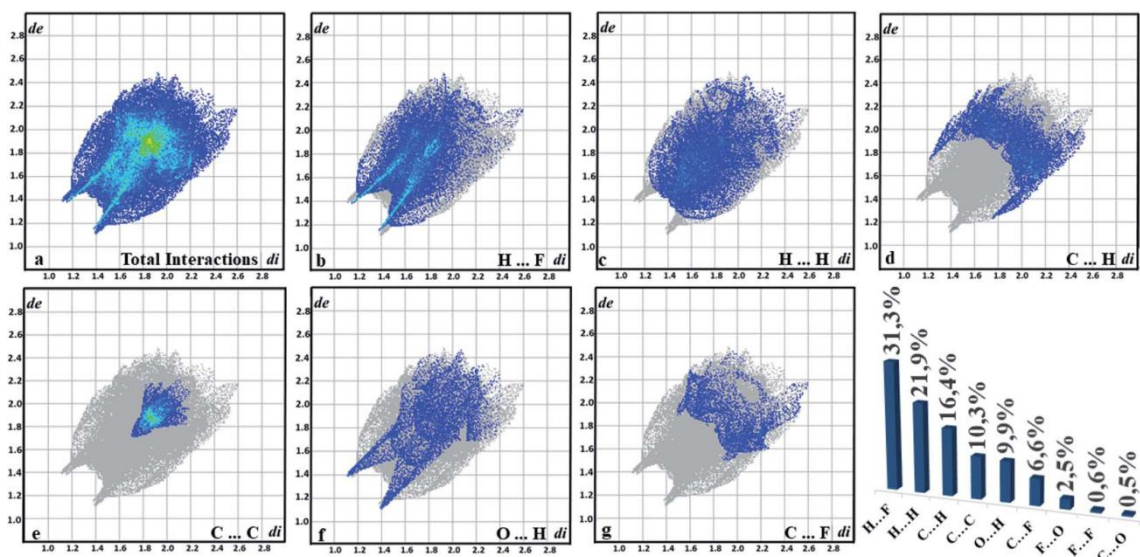


Figura 10 - Gráficos dos *Fingerprints* para FCH.

O potencial eletrostático molecular (MEP) fornece a densidade de cargas em uma molécula proporcionando regiões que concentram a carga parcial negativa possuindo alta densidade eletrônica representada por cores quentes, e a carga parcial positiva com menor densidade eletrônica observada por cores frias. Para compreender o MEP feito para FCH adotou-se a representação tridimensional exibida na Figura 11, nela observa-se uma região mais negativa apresentada pela cor vermelha que se concentra no átomo de oxigênio (O1) do grupo carbonila (C7 = O1) com valor de aproximadamente $-31,06 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Em contrapartida, o potencial mais positivo destaca-se pela cor azul, tendo repulsão mais forte, situada em torno dos átomos de hidrogênio em Cg2 (C10 – C15) com valor de aproximadamente $21,84 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Assim, fornecem uma compreensão de onde FCH interage intermolecularmente.

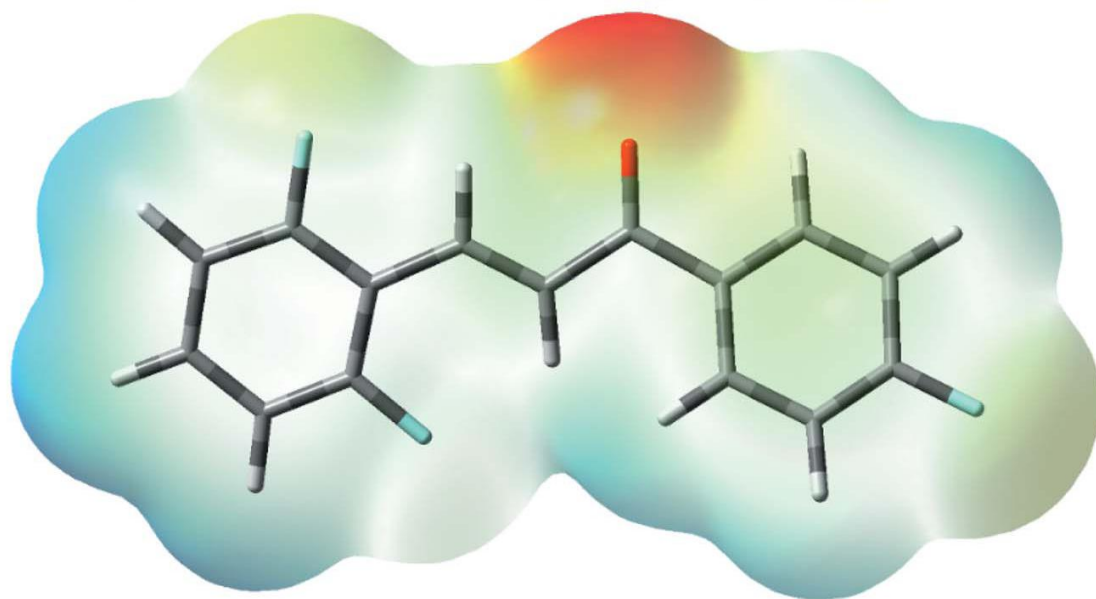


Figura 11 - A superfície do potencial eletrostático molecular mapeada para FCH. A região de cor vermelha do grupo carbonila e a região de cor azul ao redor dos átomos de hidrogênio.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como opção sustentável, o biodiesel vem ganhando espaço e sendo utilizado na mistura com o diesel, pois minimiza a emissão dos gases prejudiciais à saúde, mas, infelizmente, sua baixa estabilidade à oxidação exige rápido aproveitamento, visto que o processo oxidativo prejudica o desempenho dos veículos automotores. Para solucionar esse problema, a utilização de um aditivo torna-se necessária e como as chalconas contém propriedades antioxidantes são aliadas nesse processo. Dessa forma, direcionou-se a pesquisa para uma chalcona fluorada sintética (FCH) com interesse de utilização como aditivo. Os cristais foram cultivados usando o método de evaporação lenta. A caracterização estrutural e a determinação da pureza foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, microespectroscopia Raman, espectroscopia de absorção UV-Vis e difração de raios-X de cristal único.

A superfície de Hirshfeld e as *Fingerprints* foram realizadas para identificar e quantificar as interações intermoleculares que ocorrem na molécula, a fim de fornecer informações sobre o empacotamento de cristais e valores consideráveis na quantificação das interações H \cdots F (31,3%) por influência dos substituintes de flúor C \cdots C (10,13%), que evidencia a interação $\pi \cdots \pi$ confirmada pelo índice de forma. Com esta investigação, é possível relatar que o empacotamento de cristais é estabilizado por fatores intermoleculares, por exemplo, as interações C – H \cdots O e C – H \cdots F.

Assim, conforme os resultados apresentados pode-se indicar a chalcona FCH para estudos futuros em aplicações tecnológicas como aditivo para biodiesel. A planaridade entre os anéis aromáticos (Figura 6) é uma característica conformacional comum e dominante em outras chalconas halogenadas estudadas como aditivos para biodiesel. Os resultados da estrutura molecular da chalcona FCH sugere sua potencialidade para atuar como aditivo do biodiesel como as chalconas: *1-[3-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-3-phenyl-propenone* e *4-(4-chloro-phenyl)-1-[4-(2-oxo-2-phenyl-ethoxy)-phenyl]-butan-2-one* também utilizadas para mesma finalidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, L. R.; SILVA, J. J.; DUARTE, V. S.; SANTOS, T. N. S. Dos; NAPOLITANO, H. B. Cristalografia: 100 Anos no Caminho da Inovação. **Revista Processos Químicos**, [s. l.], v. 8, n. 16, p. 75–86, 2014.

BRASIL. LEI Nº 11.096, DE 13 de Janeiro de 2005. **Associação Brasileira de Mantenedoras de Ensino Superior**, [s. l.], p. 13–15, 2005. Disponível em: <http://www.abmes.org.br/arquivos/legislacoes/Lei_11096_130105.pdf>

CECÍLIA, A.; MARIE, T.; CARVALHO, J.; TOGNI, A. C.; JANE, M.; CARVALHO, S. No Brasil. [s. l.], v. 21, n. 59, p. 61–76, 2007.

CHANDRASEKARAN, V.; ARTHANARISAMY, M.; NACHIAPPAN, P.; DHANAKOTTI, S.; MOORTHY, B. The role of nano additives for biodiesel and diesel blended transportation fuels. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, [s. l.], v. 46, p. 145–156, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2016.03.015>>

CLEGG, W. Crystal Structure Analysis: Principle and Pratices. **New York: IUCr – Oxford University Press**, [s. l.], 2009.

CUSTODIO, J. M. F.; FARIA, E. C. M.; SALLUM, L. O.; DUARTE, V. S.; VAZ, W. F.; DE AQUINO, G. L. B.; CARVALHO, P. S.; NAPOLITANO, H. B. The influence of methoxy and ethoxy groups on supramolecular arrangement of two methoxy-chalcones. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 2180–2191, 2017.

DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 75, n. October, p. 168–179, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>>

FANGSUWANNARAK, K.; WANRIKO, P.; FANGSUWANNARAK, T. Effect of Bio-polymer Additive on the Fuel Properties of Palm Biodiesel and on Engine Performance Analysis and Exhaust Emission. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 100, n. September, p. 227–236, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.170>>

FARRUGIA, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An update. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.

FERNANDES, W. B.; NAPOLITANO, H. B.; NODA-, C.; MARTINS, F. T.; LARIUCCI, C. Aplicações Tecnológicas da Metodologia Cristalográfica. [s. l.], p. 19–32, 2010.

FOCKE, W. W.; VAN DER WESTHUIZEN, I. Oxidation induction time and oxidation onset temperature of polyethylene in air: Testing Gimzewski's postulate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 285–293, 2010.

GAURAV, N.; SIVASANKARI, S.; KIRAN, G. S.; NINAWA, A.; SELVIN, J. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 73, n. November 2016, p. 205–214, 2017.

GIACOVAZZO, C. Phasing in crystallography: A modern perspective. In: **RENDICONTI LINCEI 2013, Anais...** [s.l: s.n.]

GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; ARTIOLI, G.; VITERBO, D.; MILANESIO, M.; GILLI, G.; GILLI, P.; ZANOTTI, G.; FERRARIS, G.; CATTI, M. **Fundamentals of Crystallography**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://global.oup.com/academic/product/fundamentals-of-crystallography-9780199573653?cc=br&lang=en&>>

MACRAE, C. F.; BRUNO, I. J.; CHISHOLM, J. A.; EDGINGTON, P. R.; MCCABE, P.; PIDCOCK, E.; RODRIGUEZ-MONGE, L.; TAYLOR, R.; VAN DE STREEK, J.; WOOD, P. A. Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 466–470, 2008.

MÜLLER, P.; HERBST-IRMER, R.; SPEK, A. L.; SCHNEIDER, T. R.; SAWAYA, M. R. **Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL**. New York: IUCr – Oxford University Press. v. 9780198570

NAPOLITANO, H. B.; CAMARGO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 35–45, 2007.

PATIL, C. B.; MAHAJAN, S. K.; KATTI, S. A. Chalcone : A Versatile Molecule. [s. l.], v. 1, n. 3, p. 11–22, 2009.

PAUFLER, P. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, [s. l.], v. 210, n. 12, p. 105–130, 2010.

RIOS, A. V. V.; ARAÚJO, U. Política Nacional do Meio Ambiente. **O direito e o desenvolvimento sustentável: curso de direito ambiental.**, [s. l.], p. 149–166, 2005.

SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. [s. l.], p. 112–122, 2008.

SPACKMAN, M. A.; JAYATILAKA, D. Hirshfeld surface analysis. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 19–32, 2009.

SPEK, A. L. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography**, [s. l.], v. 65, n. 2, p. 148–155, 2009.

STOUT, G. & JENSEN, L. H. **X-ray Structure Determination – a practical guide, 2nd ed. The Macmillan Company**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.amazon.com/X-Ray-Structure-Determination-Practical-Guide/dp/0471607118>>

THOMAS, J. Fundamentals of physics. **The Physics Teacher**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 476–476, 1989.

TURNER, M. J.; MCKINNON, J. J.; WOLFF, S. K.; GRIMWOOD, D. J.; SPACKMAN, P. R.; JAYATILAKA, D.; SPACKMAN, M. A. CrystalExplorer17. [s. l.], 2017.

VALVERDE, C.; VAZ, W. F.; CUSTODIO, J. M. F.; DUARTE, V. S.; CARVALHO, P. S.; CAM-BLYP, C. H. N. O. G. Solid State Structure and Environmental Polarization Effect of a Novel Asymmetric Azine Supplementary Information: Table S1: Vibrational assignments, experimental and calculated wave numbers in. [s. l.], p. 1–12, 2017.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 82, n. August 2016, p. 2017–2028, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>>

ZULETA, E. C.; BAENA, L.; RIOS, L. A.; CALDERÓN, J. A. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: A review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 23, n. 12, p. 2159–2175, 2012.

ANEXO – Artigo: Synthesis and structural studies on (E)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one: a promising nonlinear optical material


 Cite this: *RSC Adv.*, 2020, **10**, 22542

Synthesis and structural studies on (*E*)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one: a promising nonlinear optical material†

 I. D. Borges,^a J. A. V. Danielli,^a V. E. G. Silva,^b L. O. Sallum,^b J. E. Queiroz,^{id} L. D. Dias,^c I. Iermak,^c G. L. B. Aquino,^{id} A. J. Camargo,^b C. Valverde,^{bd} F. A. P. Osório,^{ef} B. Baseia^{eg} and H. B. Napolitano^{id}*^{ab}

A new fluorinated chalcone (*E*)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one was synthesized in 90% yield and crystallized by a slow evaporation technique. Its full structural characterization and purity were determined by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, ¹H, ¹³C and ¹⁹F nuclear magnetic resonance, thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Raman microspectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, single crystal X-ray diffraction (XRD) and Hirshfeld surface (HS) analysis. The fluorinated chalcone crystallized in centrosymmetric space group *P2₁/c* stabilized by the C–H⋯O and C–H⋯F interactions and the $\pi\cdots\pi$ contact. The crystalline environment was simulated through the supermolecule approach where a bulk with 378 000 atoms was built. The electric parameters were calculated at the DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level as function of the electric field frequency. The macroscopic parameters such as linear refractive index and third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) were calculated, and the results were compared with experimental data obtained from the literature. The $\chi^{(3)}$ -value for the chalcone crystal is $369.294 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$, higher than those obtained from a few similar types of molecule, showing that the chalcone crystal can be considered as a nonlinear optical material. Also, molecular theoretical calculations such as infrared spectrum assignments, frontier molecular orbital analysis and MEP were implemented, revealing that the most positive region is around the hydrogen atoms of the aromatic rings, and electrophilic attack occurs on the carbonyl group.

Received 23rd April 2020

Accepted 28th May 2020

DOI: 10.1039/d0ra03634j

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Nonlinear optical (NLO) materials are useful, playing an essential role in nonlinear optics, and in particular they have a great impact on information technology and industrial applications such as second harmonic generation (SHG) optical modulation, electro-optic switches, optical logic, and others.¹

Their properties and applications depend on the degree of charge separation (polarization) induced by laser light.² In this regard, organic molecules have been constantly reported for their relevant NLO properties^{3–8} due to the presence of a delocalized π system and by different donor or acceptor substituents on the molecular structure.

Among the organic nonlinear materials (NLO) studied so far,^{9–12} chalcones have been widely reported, making use of different donor and acceptor substituents.^{13–19} Chalcones are simple chemical scaffolds of many naturally occurring compounds that are studied due to their structural versatility, consisting of two substituted aromatic rings joined by an α,β -unsaturated ketone.^{20,21} Thus, this family has attracted much interest not only from the nonlinear materials (NLO) perspective but also due to its broad and interesting biological activities.²¹ Chalcones have become even more sought after because they are easily obtained by extraction from natural sources or chemical synthesis through Claisen–Schmidt condensation reaction under basic or acid conditions.^{22,23}

This study focuses on the synthesis, crystal growth and extensive characterization of a fluorinated chalcone (*E*)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one (FCH) by

^aLaboratório de Novos Materiais, Centro Universitário de Anápolis, 75083-515, Anápolis, GO, Brazil. E-mail: hbnapolitano@gmail.com

^bGrupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis, GO, Brazil

^cSão Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, 13566-590, São Carlos, SP, Brazil

^dLaboratório de Modelagem Molecular Aplicada e Simulação, Universidade Paulista, 74845-090, Goiânia, GO, Brazil

^eInstituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74.690-900, Goiânia, GO, Brazil

^fPontifícia Universidade Católica de Goiás, 13566-590, Goiânia, GO, Brazil

^gDepartamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1997399. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d0ra03634j

scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), ^1H -, ^{13}C - and ^{19}F -nuclear magnetic resonance (NMR), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), solid state UV-Vis absorption spectroscopy, Raman microspectroscopy, and single crystal X-ray diffraction (XRD). Hirshfeld surface (HS) studies using a model with fluorine atoms as substituents with intense electronegativity characteristics, and structural analysis, were performed aiming to understand structural factors such as torsions, bonding distances, and intermolecular interactions.

Moreover, the linear and nonlinear optical parameters of the FCH crystal were calculated using the supermolecule (SM)^{24–30} approach at DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level as a function of the electric field frequency. The third-order nonlinear susceptibility ($\chi^{(3)}$) was calculated, and the obtained result for FCH ($369.294 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$) was compared with one for another organic crystal. The high value for the third-order nonlinear susceptibility qualifies the FCH crystal as a nonlinear optical material. In order to gain insight into the molecular properties, we calculated the molecular orbital frontiers (FMO), molecular electrostatic potential (MEP) and vibrational assignment at the M062X/6-311++G(d,p) level of theory.

2. Experimental and computational procedures

Synthesis and crystallization

Chemicals and solvents required for FCH synthesis were obtained from commercial sources and used without further purification. In a volumetric flask, 4'-fluoroacetophenone (1 mmol; 138 mg) and 2,6-difluorobenzaldehyde (1 mmol; 142 mg) were added in ethanol (1 mL). Then, pulverized KOH (1 mmol; 56.1 mg) was added and the reaction mixture was kept under manual shaking for 3 min, at 25 °C. The reaction's progress was monitored by TLC (Silica gel 60 UV₂₅₄) plate using a mixture of solvent (ethyl acetate/hexane 3 : 7) as an eluent. At the end, a white precipitate was obtained and collected by vacuum filtration followed by a crystallization process using ethanol as solvent. (*E*)-3-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl) prop-2-en-1-one (FCH) was obtained in 90% yield (0.9 mmol; 236 mg). The crystal growth of FCH was carried out in dichloromethane in a conical flask with a known volume of solvent and chalcone. The mixture was kept at 25–30 °C for slow evaporation for 72 h until the crystals formed. Infrared (IR) spectra (Fig. S1†) were recorded using a Perkin Elmer-8400S FT-IR (400–4000 cm^{-1}) with KBr pellet technique. IR (KBr): 3048, 1650, 1580, 1390, 860, 770 cm^{-1} .

Scanning electron microscopy

Microscopic structures of FCH were observed by a scanning electron microscopes (SEM, Hitachi model TM-3030 Plus). The sample was fixed on the carbon adhesive tape in an aluminum stub and, subsequently, observed in the microscope. The SEM image is presented in Fig. 2.

Gas chromatography-mass spectrometry

GC chromatogram (Fig. S2†) and mass spectrum (GC-MS) (Fig. S3†) were recorded in a Shimadzu QP2010 Ultra equipped with capillary column CBP-5 (30 × 0.25 × 0.25), with injection volume of 1.0 μL , in split mode and helium as drag gas with 1.0 mL min^{-1} flow. For the analysis the injector temperature was 280 °C and the detector 310 °C. The initial oven temperature was 100 °C (held for 2 min), followed by a heating ramp of 30 °C min^{-1} till 300 °C (held for 10 min). MS m/z : 262, 243, 167, 139, 123 and 95.

Nuclear magnetic resonance

A Bruker Avance 500 MHz NMR spectrometer was used to obtain ^1H -, ^{13}C -, and ^{19}F -NMR spectra (Fig. S4–S6†) with TMS as internal standard and CDCl_3 as solvent. The corresponding shifts reveal the purity of the compound. ^1H -, ^{13}C -, and ^{19}F -NMR spectra were used to determine the sample purity and structural conformation of FCH: $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}$ (262.2 g mol^{-1}); white solid, 90% yield and mp 108.3 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.28–7.19 (m, 2H), 6.87 (t, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.51 (dd, $J = 3.5$, 1.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 177.98 (s), 162.06 (dd, $J = 256.0$, 6.8 Hz), 153.59 (s), 146.87 (s), 145.95 (s), 131.30 (t, $J = 11.1$ Hz), 129.79 (t, $J = 2.2$ Hz), 126.82 (t, $J = 8.5$ Hz), 118.03 (s), 112.56 (s), 111.91 (dd, $J = 21.4$, 4.7 Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -105.13, -109.69.

Thermogravimetric analysis

TGA was performed in a Perkin Elmer Pyris equipment, 1 TGA model, installed at Universidade Estadual de Goiás. The evaluation was carried out with 1.506 mg sample mass in an alumina crucible. The program was an initial temperature of 25 °C reaching till 600 °C with heating rate of 10 °C min^{-1} under nitrogen purge gases (20 mL min^{-1} flow).

Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC, 214 Polyma, Netzsch) measurements were carried out in platinum crucibles sealed without drilling the lid with 2.16 mg of sample. The temperature range was 20–200 °C applied at a heating rate of 10 °C min^{-1} , under a dynamic 5.0 N_2 atmosphere of 40 mL min^{-1} . For these analyses, correction was performed to eliminate background. Fig. S7† displays the DSC traces of synthesized chalcone with a sharp exothermic peak at 108.3 °C for heating and 42.4 °C for cooling. The representative DSC thermogram of chalcone (Fig. S7 and S8†) indicates direct melting of crystal phase to isotropic liquid phase since the thermogram showed single thermal cycles. The enthalpy variations (ΔH) during heating and cooling cycles were 28.4 kJ mol^{-1} and -22.04 kJ mol^{-1} , respectively.

UV-Vis and Raman spectroscopy

A UV-Vis spectrum was obtained using a Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrometer. Raman measurements were performed on the WITec Alpha 300 RAS microscope (WITec, Ulm, Germany). The excitation wavelength was 785 nm, detection range was 100–

4000 cm^{-1} . The spectra were collected with $20\times$ magnification objective (Zeiss, Jena, Germany). Spectra were recorded with the integration time of 30 s and 2 accumulations. Obtained spectra were processed using WITec Project FOUR and Origin 2016 software.

Crystallographic characterization

The powder diffraction measurements were performed in a Bruker D8 Discover diffractometer. Monochromatic radiation from a copper anode tube coupled to a Johansson monochromator for $\text{K}\alpha_1$ operating at 40 kV and 40 mA was used, Bragg Brentano configuration $\theta-2\theta$, one-dimensional detector Lynxeye®, a range of 2θ of 5° to 80° , with a pitch of 0.01° . The samples were kept in rotation at 15 rpm during the measurement. Powder diffraction patterns are shown in Fig. S9.† A single chalcone crystal was selected and the single diffraction data were collected on a Bruker APEX-II CCD diffractometer with a monochromated $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at 296.15 K, of the 2490 reflections collected [2087 reflections with $I > 2\sigma(I)$ and 403 independent refined parameters].

The structural solution was carried out with the ShelXS³¹ and ShelXL³² program suite on the Olex² platform.³³ The direct method was applied to solve the structure and least square minimization to refine the molecular model. The ellipsoid diagram was generated from ORTEP³⁴ and the packing diagram and supramolecular representations were generated using Mercury³⁵ and Crystal Explorer 17.5.³⁶ Geometric parameters were obtained using PLATON.³⁷ Non-hydrogen atoms were anisotropically refined and hydrogen atoms were refined using a riding model with a distance of aromatic C–H = 0.93 and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$ (hydrogen atoms involved in intermolecular interactions were released). Refinement parameters are shown in Table 1 and crystallographic information files were deposited in the Cambridge Structural Database under code 1997399.

Hirshfeld surface analysis

The Hirshfeld surface can be understood as a spatial map, developed with the intention of defining the space occupied by

a molecule in the crystal, so that this graphical visualization tool makes it possible to describe the intermolecular interactions and contacts through color mapping that identifies regions and describes specific surface properties. In this case, blue is for longer contacts, and red indicates shorter contacts, facilitating visual analysis from molecular interactivity patterns that provide important information about the interactions.^{38,39} Dividing the space in the crystal into specific regions, where the distribution of electrons from one atom to the molecule ($\rho_{\text{imolecule}}$) dominates the analogous sum over the crystal (ρ_{icrystal}), which is located in one region of the crystal-line space around the molecule that is defined by $W(r) = 0.5$.^{38,39} Since $W(r)$ is a weight function defined for a molecule in a crystal, derived from the atomic electron density $\rho_i(r)$, it is defined in eqn (1):

$$W(r) = \frac{\sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i(r)}{\sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i(r)} \quad (1)$$

On the Hirshfeld surface a function of d_{norm} distance (normalized contact distance) is defined in eqn (2), which is related in terms of d_i (distance from a point on the surface to the nearest nucleus inside the surface), where the molecule acts as stronger intermolecular donor contacts and d_e (distance from a point on the surface to the nearest nucleus outside the surface), which is where the molecules act as stronger intermolecular contact receptors, as a function of Van der Waals radius (r_i^{vdw} and r_e^{vdw}), was used for intermolecular interactions and to fingerprints plots. It is an informative and quantitative summary of each type of intermolecular contact in the crystal, through the relative surface area corresponding to each type of interaction present in the molecule.^{38–40} Also, the shape index on the Hirshfeld surface auxiliary allowed us to identify characteristic packing modes.^{17,24,38–40}

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}} \quad (2)$$

Table 1 Crystallographic data and structure refinement for FCH

Crystal data	Chalcone
Chemical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}$
Molecular weight	262.22
Space group	$P2_1/c$
a, b, c (\AA)	11.2133(5), 9.1206(4), 12.1021(5)
α, β, γ ($^\circ$)	90, 100.356(2), 90
V (\AA^3)	1217.54(9)
Z	4
Radiation type	$\text{Mo K}\alpha$
μ (mm^{-1})	0.120
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0460
$wR(F^2)$	0.1356
S	1.122
No. of reflections	2490
No. of parameters	187

Computational procedures

The calculations of the electronic structure were carried out using the Gaussian09 program package⁴¹ for chalcone. The chalcone geometry was optimized (Table S1†) using M062X exchange-correlation functional and basis set 6-311++G(d,p). M062X is a hybrid meta exchange-correlation functional with double the nonlocal exchange ($2\times$). This functional is parametrized for nonmetal and for long noncovalent range interactions.⁴² The absence of imaginary frequencies shows that the optimized geometry is found in a local minimum on the potential energy hypersurface. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), which account for the ability to donate and accept electrons, were carried out by Kohn–Sham⁴³ analysis. MEP is used to assign the nucleophilic and electrophilic site within the molecule. The main assignments of infrared frequencies and

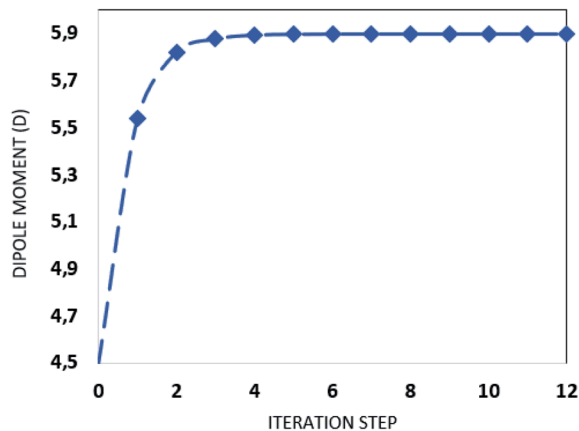


Fig. 1 Dipole moment as function of the iteration steps.

Raman spectra were performed in conjunction with quantum chemical calculations.

Nonlinear optical properties

In order to calculate the nonlinear optical (NLO) properties of the FCH crystal, the supermolecule (SM) approach was employed at the DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level to build a bulk with $15 \times 15 \times 15$ unit cell, with 4 asymmetric units in each unit cell totalizing 13 500 molecules, each with 28 atoms; thus the bulk was composed of 378 000 atoms. The SM is an iterative process that considers the atoms of the molecules that surround the isolated molecule as specific charges. First, in the SM approach using ChelpG software, the electrostatic potential of the isolated molecule in vacuum was fitted, and the partial atomic charges were calculated. Then an iterative process began by the substitution of the each atom in the unit cells generated by the atom with the partial atomic charge calculated in the previous step. In each step of the approach the electrical properties of the embedded molecules are calculated, and the process finishes with the dipole moment ($\mu = \sqrt{\mu_x + \mu_y + \mu_z}$) convergence. The SM method has been successfully employed in several recent works to simulate the crystalline environment polarization effects on the electrical properties of organic molecules.^{44–48} Fig. 1 shows the convergence of the dipole moment as a function of the iterative steps, and it can be seen that the crystalline environment polarization effect is significant, increasing the μ -value from 4.5 D for isolated molecules (step 0) for 5.9 D for embedded molecules, a perceptual increase of $\sim 31\%$.

In our calculations the average linear polarizability ($\langle\alpha\rangle$) and the static average second hyperpolarizability were calculated using the following expression in eqn (3) and (4).

$$\langle\alpha\rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (3)$$

$$\langle\gamma(0; 0, 0, 0)\rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (4)$$

The Kleimann symmetry was employed since the medium optical dispersion was not taken into account. The third-order nonlinear susceptibility can be written in the following form (eqn (5)).

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) = \frac{(n(\omega)^2 + 2)^4}{3} \frac{N \langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle}{\epsilon_0 V} \quad (5)$$

The intensity-dependent refractive index (IDRI) second hyperpolarizability is given by eqn (6).

$$\langle\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)\rangle \cong 2\langle\gamma(-\omega; \omega, 0, 0)\rangle - \langle\gamma(0; 0, 0, 0)\rangle \quad (6)$$

Also using the Clausius–Mossotti relationship the linear refractive index (n) can be calculated through the eqn (7).

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} \langle\alpha\rangle, \quad (7)$$

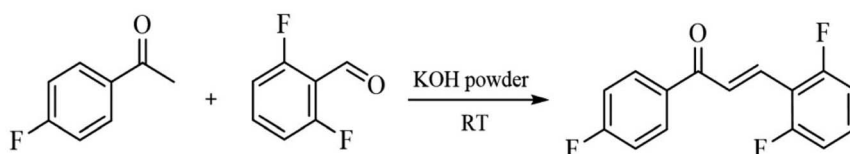
where N is the volumetric density of a molecule in the unit cell. All calculations were performed using Gaussian-09.⁴⁹

3. Results and discussions

Synthesis and crystal growth

FCH molecule was synthesized by Claisen–Schmidt condensation procedure. For this reaction, 4'-fluoroacetophenone, 2,6-difluorobenzaldehyde, and KOH were reacted by manual shaking using ethanol as a green solvent (Scheme 1). FCH was obtained as white solid (90% yield and mp 108.3 °C).

A solubility study shows that FCH is not soluble in hexane, moderately soluble in ethanol, and highly soluble in dichloromethane, acetone and chloroform. High quality crystals of FCH (Fig. 2a) were obtained by solvent evaporation method using dichloromethane (CH_2Cl_2), at 25–30 °C. Surface morphology of FCH was investigated by scanning electron microscope (Fig. 2b). From the analysis of the SEM micrograph (30 \times), it can be seen that the crystal has non-uniform distribution.



Scheme 1 Synthesis of FCH.

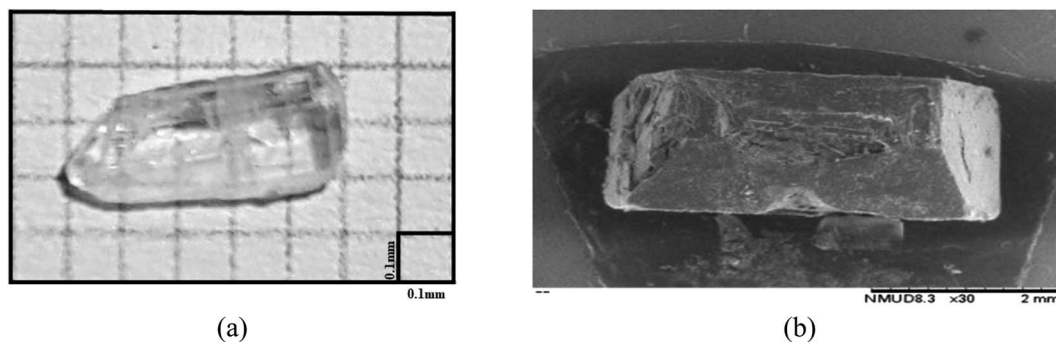


Fig. 2 (a) Single crystal photograph of FCH; (b) SEM micrograph of FCH.

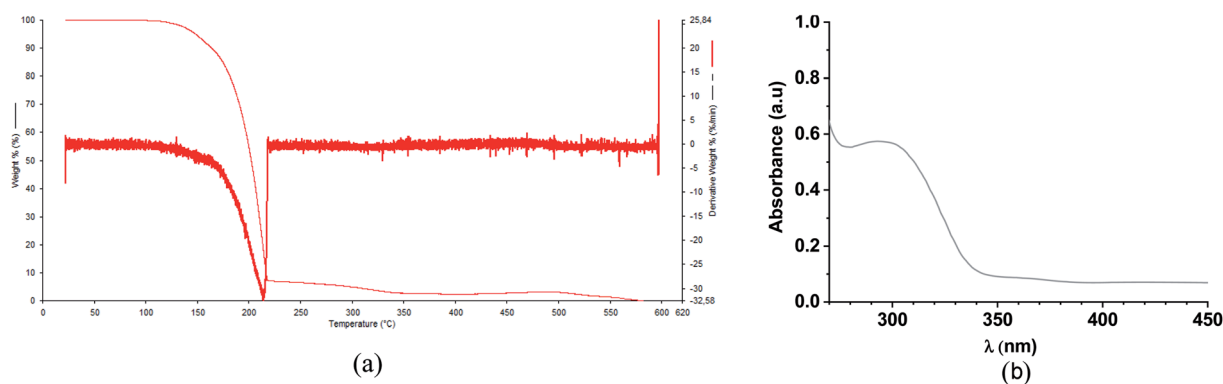


Fig. 3 (a) TG/TGA and (b) UV-Vis absorption spectrum of FCH.

Structural characterization

In order to confirm the molecular structure and to determine the purity of the fluorinated chalcone (FCH), GC-MS analysis (Fig. S2 and S3†) and ^1H -, ^{13}C -, and ^{19}F -NMR (Fig. S4–S6†) were performed. From the analysis of the GC chromatogram (Fig. S2†), a single peak is observed at 6.69 min, whose mass spectrum (Fig. S3†) is characteristic for *E*-(2,6-difluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)prop-2-en-1-one (FCH) fragments (m/z 262, 243, 167, 139, 123 and 95). Moreover, the high purity and molecular structure of FCH crystals were also determined by ^1H -

, ^{13}C -, and ^{19}F -NMR and described below: ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 7.28–7.19 (m, 2H), 6.87 (t, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.51 (dd, $J = 3.5, 1.7$ Hz, 1H); ^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 177.98 (s), 162.06 (dd, $J = 256.0, 6.8$ Hz), 153.59 (s), 146.87 (s), 145.95 (s), 131.30 (t, $J = 11.1$ Hz), 129.79 (t, $J = 2.2$ Hz), 126.82 (t, $J = 8.5$ Hz), 118.03 (s), 112.56 (s), 111.91 (dd, $J = 21.4, 4.7$ Hz); ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -105.13, -109.69.

The TG/TGA evaluation of FCH under nitrogen purge gases is shown in ESI.† The thermogram of chalcone shows that the thermal decomposition occurs between 100 °C and 250 °C

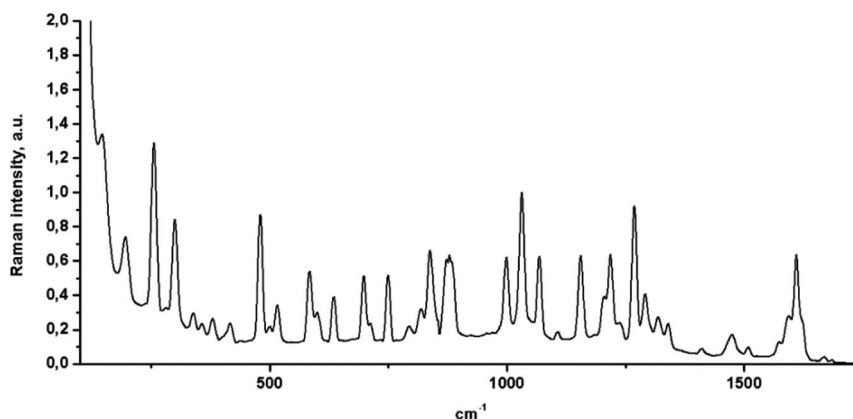


Fig. 4 Raman spectrum of FCH. Raman peak at 1032 cm^{-1} was used to normalize the spectrum.

(Fig. 3a). The decomposition occurs in a well-defined event represented by a single DTG peak reaching 0% of mass loss. Fig. 3b shows the UV-Vis absorption of FCH. Due to the presence of $n-\pi^*$ transition on the structure of the fluorinated chalcone FCH, an absorption band in the UV-region (280–340 nm) was observed.⁵⁰

Raman microspectroscopy was also used to characterize the FCH, and its spectrum was normalized at 1032 cm^{-1} (Fig. 4). From the analysis of Fig. 4, C–H stretching vibrations were observed at 1029, 1070, 1157, 1217 and, 1269 cm^{-1} with a strong Raman intensity. The C–H out-of-plane deformations were observed at 747, 838, 876, and 996 cm^{-1} for FCH crystal. The C–F Raman band can be observed between 560 and 610 cm^{-1} . Additionally, C–C stretching vibrations also were observed at 1293, 1320, 1337, 1411, 1477, and 1509 cm^{-1} . A sharp band at 1608 cm^{-1} was also observed and assigned to ethylenic bridge vibrations. The C=O vibrations were also observed as a weak Raman band at 1670 cm^{-1} . This weak Raman band may be

explained by intermolecular hydrogen bonding between the C=O group and a phenyl ring from the FCH.

The ORTEP diagram with the asymmetric unit is presented in Fig. 5. The molecule has in its structure three fluorine atoms, in the *ortho* and *para* positions. The carbonyl group C7=O1 appears in an (*E*)-configuration with respect to the stereochemistry C8=C9. The molecular coplanarity is indicated by C5–C6–C7–O1, C6–C7–C8–C9 and C8–C9–C10–C15 dihedral angles respectively are 178.5° , -178.89° and -178.0° . Planarity of chalcones is correlated with π conjugation in molecule, being evidenced in the literature, which contributes to their use as potential optical devices.⁵¹

The chalcone compound is crystallized from the $P2_1/c$ centrosymmetric monoclinic space group with $Z = 4$, which represents 4 molecules in the unit cell. The final structural refinement data and the main crystallographic parameters are presented in Table 1. In addition, other details such the principal bond distance, angles and dihedral angles are shown in Table 2. Table 2 shows that the experimental and theoretical

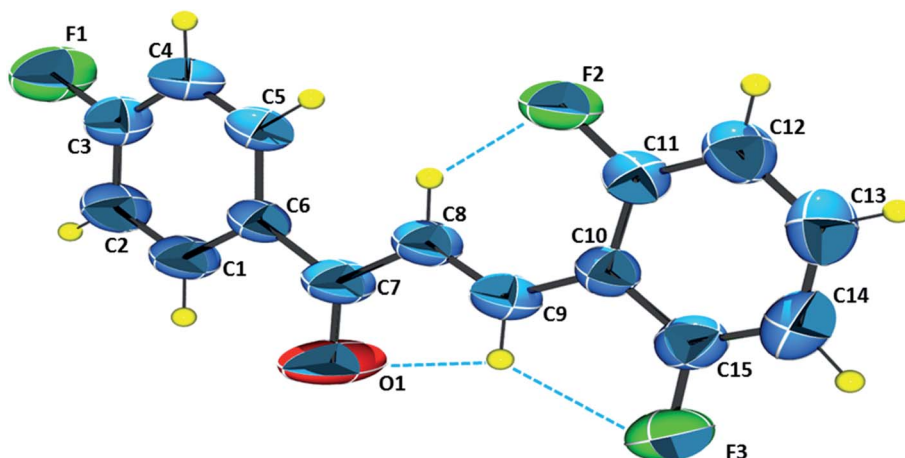


Fig. 5 ORTEP diagram for FCH. The ellipsoids are represented at 50% of probability level with the atomic numbering scheme. Hydrogen atoms are in arbitrary radii. Intramolecular interactions C8–H8...F2, C9–H9...F3 and C9–H9...O1 are represented.

Table 2 Relevant experimental and theoretical bond length (Å), bond angles ($^\circ$) and dihedral angles ($^\circ$) for FCH

	Experimental	Theoretical		Experimental	Theoretical
O1–C7	1.213(2)	1.212	F2–C11–C12	117.13(16)	117.5
F1–C3	1.360(3)	1.340	F3–C15–C10	117.4(17)	117.9
F2–C11	1.354(2)	1.341	O1–C7–C8	120.4(2)	121.5
F3–C15	1.349(3)	1.339	C8–C9–C10–C11	2.3(3)	0.7
C5–C6	1.392(2)	1.396	C8–C9–C10–C15	$-178.0(2)$	-179.3
C6–C7	1.488(3)	1.498	C5–C6–C7–O1	$178.5(2)$	162.7
C8–C9	1.313(3)	1.339	C6–C7–C8–C9	$-178.8(18)$	171.1
C10–C11	1.392(2)	1.398	C1–C6–C7–C8	$178.7(17)$	163.3
C8–C9–C10	$122.0(13)$	128.0	C5–C6–C7–C8	0.8(3)	-18.0
C9–C10–C15	$120.6(16)$	119.6	F1–C3–C4–C5	$-178.8(19)$	-179.3
O1–C7–C6	$120.1(19)$	117.8	F2–C11–C12–C13	$-179.2(17)$	179.8
C6–C7–C8	$119.4(15)$	118.1	C9–C10–C15–F3	0.3(3)	-0.05
C1–C6–C7	$118.4(15)$	117.8	O1–C7–C8–C9	1.8(3)	9.7
C5–C6–C7	$123.0(16)$	122.8	O1–C7–C8–H8	$178.0(1)$	168.8
F1–C3–C4	$118.7(19)$	118.6	C6–C7–C8–H8	$-3.0(1)$	-10.3

Table 3 Hydrogen-bond geometry (Å, °) obtained from structural analysis for FCH

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry code
C5-H5...O1	0.97	2.50	3.2974(1)	139.0(16)	$x, 1/2 - y, 1/2 + z$
C8-H8...F2	0.94	2.26	2.8457(1)	119.6(16)	Intramolecular
C9-H9...F3	0.91	2.37	2.7590(1)	105.7(15)	Intramolecular
C9-H9...O1	0.91	2.44	2.7753(1)	101.6(14)	Intramolecular
C14-H14...F1	0.95	2.54	3.4769(2)	173.0(2)	$1 + x, 1 + y, z$
C4-H4...F2	0.89	2.616	3.464	158.56(2)	$1 - x, -1/2 + y, 1.5 - z$
C1-H1...O1	0.96	2.42	2.767	101.3	Intramolecular

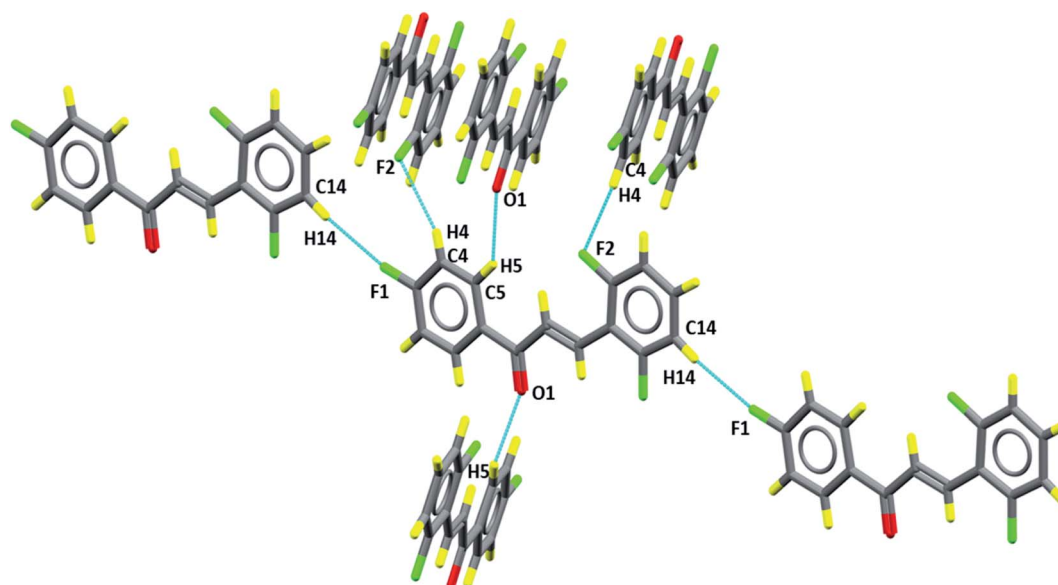


Fig. 6 Representation of intermolecular interactions C5-H5...O1, C14-H14...F1 and C4-H4...F2.

selected geometric parameters are in good agreement. The C5-C6-C7-O1, O1-C7-C8-C9 and O1-C7-C8-H8 theoretical dihedral angles are 162.7°, 9.7° and 168.8°, respectively, while experimental dihedral angles are 178.5°, 1.8° and 178.0°, respectively, as shown in Table 2. These differences can be explained by taking into account that the theoretical results were obtained in the gas phase, not taking into account the interactions that occur in the crystalline environment. The intermolecular interactions presented in all crystal structures are listed in Table 3.

The packing diagram, in Fig. 6, shows the motifs in the crystalline lattice. It was observed that crystal structure is stabilized by intermolecular interactions (Table 3), since C-H groups are hydrogen bonding donors, C5-H5...O1 which can be described as $C_1^1(5)$, involving a carbonyl group (Fig. 6) which results in the formation of linear chains running along the c axis, while for C4-H4...F2 and C14-H14...F1 the graph set is given as $C_1^1(10)$ and $C_1^1(12)$, involving, respectively, fluorine F2 and F1, which are located in Cg2 (C10-C15) and Cg1 (C1-C6) aromatic rings, respectively. These intermolecular interactions describe supramolecular architectures.

The Hirshfeld surface contributes to the understanding of packaging, promotes the analysis of intermolecular interactions and enables the recognition of predominant bonds. The HS mapped over d_{norm} (ranging from -0.0635 to 3392 Å) is shown in Fig. 7. In it, the compound is stabilized by hydrogen bonds, on which the red spots display the d_{norm} identifying the region in which interactions C5-H5...O1/O1...H5-C5 (Fig. 7a) of the FCH are depicted. In addition, interactions C14-H14...F1/F1...H14-C14 (Fig. 7b) and C4-H4...F2/F2...H4-C4 (Fig. 7c), despite being flagged as weak, are relevant for packaging stabilization. Thus, planarity is correlated with conjugation throughout the molecule.

Shape index is a graphical tool that reveals hydrophobic interactions and aids to interpret the interactions that occur in system π . The interaction $\pi \cdots \pi$ (Fig. 8a) is displayed by red and blue triangles, where occur the overlapping of two aromatic rings occurs; for this interaction, the aromatic ring centroids were calculated (Fig. 8b), with the distance between two rings of 3.856 Å, providing greater stability to the structure.

The quantitative summary is generated from the graph of (d_e vs. d_i) resulting from the contributions of each interaction that is exposed in the supramolecular arrangement. The interactions

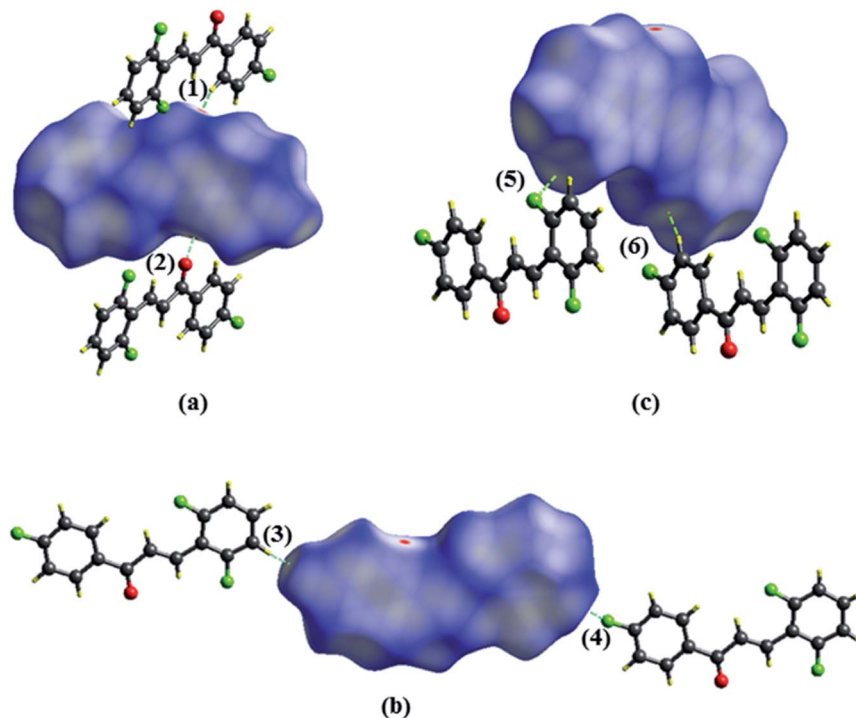


Fig. 7 Hirshfeld surfaces plotted for FCH (a) C5–H5...O1 (1)/O1...H5–C5–F1 (2), (b) F1...H14–C14 (3)/C14–H14...F (4) and (c) C4–H4...F2 (5)/F2...H4–C4 (6). Dotted lines were used to represent hydrogen bonds.

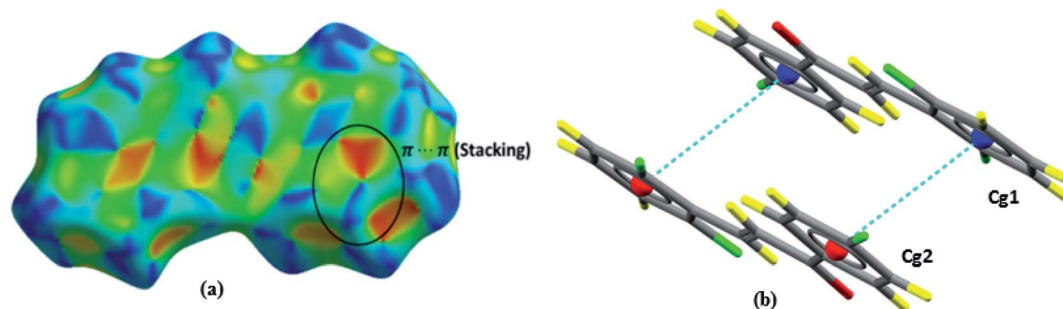


Fig. 8 Shape index surfaces of (a) evidencing $\pi \cdots \pi$ interactions. Representation of $\pi \cdots \pi$ interactions (b).

are highlighted in fingerprint plots (Fig. 9), in which most contacts are related to the interaction H...F (31.3%), which indicates the C–H...F contacts. As this is an organic compound, the H...H interactions had a high value (21.9%), followed by the C...H connection (16.4%). Another characteristic of chalcone is the presence of C...C interactions (10.13%) present in the center, which helps in understanding $\pi \cdots \pi$ bonding. O...H interactions (9.9%) are characterized by peaks at the bottom of the fingerprint plots and the contacts C...F (6.6%). It is observed that these interactions become important for the stabilization of the supramolecular arrangement. Additionally, solid-state UV-Vis absorption spectrum of FCH clearly shows a maximum absorption peak at ~ 409 nm, similar to the chalcone-type molecules (Fig. 3).

Molecular modeling description

The root of the mean squared (RMS) value, predicted by Mercury software, which accounts for the difference between theoretical and experimental geometries, was 0.00934. The overlap geometries show a good agreement of the geometric parameters (Fig. 10). The aromatic ring (Cg1) displays a theoretical dihedral twist C1–C6–C7–C8 and C5–C6–C7–C8 of 163.3° and -18.0° that differ by experimental dihedral angles, whose value is 178.7° and 0.8° , respectively (Table 2). This contribution to solid state planarity is indicated by $\pi \cdots \pi$ (Cg1...Cg2) intermolecular interaction.

Fig. 11 shows the frontier molecular orbital (FMO) obtained at the M062X/6-311++G(d,p) level of theory. The FMO analysis of bond-antibonding interactions is taken into consideration by filled (donor) Lewis base and empty (acceptor) Lewis acid. The

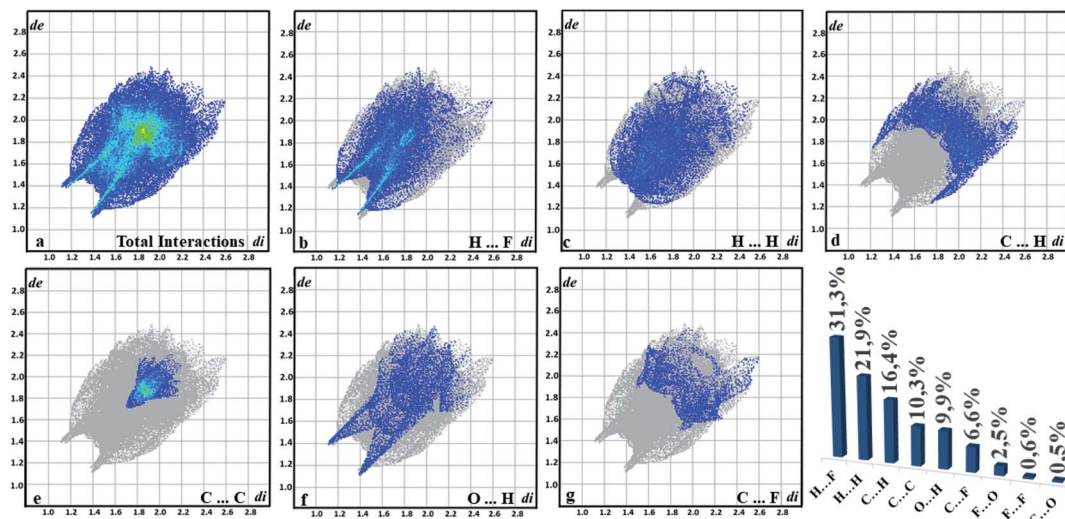


Fig. 9 Fingerprint plots for FCH.

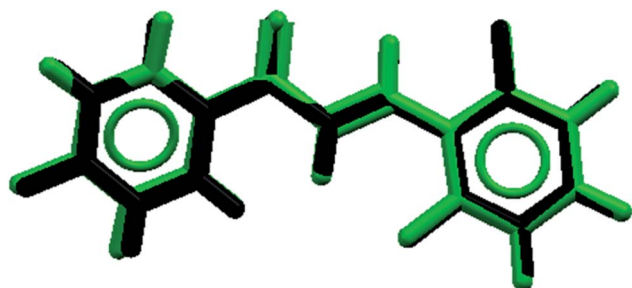


Fig. 10 Overlapping of X-ray geometric parameters (black) and theoretical calculation (green) structures for FCH.

HOMO as the electron donor is localized on the π bond, and the olefin region appears as a π bonding orbital, which is characteristic of the nucleophilic region. The HOMO energy is $-192.06 \text{ kcal mol}^{-1}$. The LUMO orbital is a π antibonding orbital localized on the C7=O1 carbonyl group. The LUMO energy is $-41.39 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicating that the FCH is an electrophilic species.

The MEP topology is a physicochemical tool that identifies the chemical reactivity of the molecular systems.⁵² The electrostatic potential can be determined using eqn (8):

$$V(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} - \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (8)$$

Where $V(r)$ is the potential energy by a positive unit charge at r ; Z_{α} is the nuclear charge α located at R_{α} , and $\rho(r')$ is the electron density at point r' . To comprehend the MEP done for FCH we adopted the tridimensional MEP representation (Fig. 12), where red specifies the most negative region, which is concentrated on the oxygen atom (O1) of the carbonyl group (C7=O1), with a value of about $-31.06 \text{ kcal mol}^{-1}$. On the other hand, the blue region specifies the most positive potential (strongest repulsion), and the isovalue potential energy of about $21.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ is around the hydrogen atoms in Cg2 (C10–C15). These results identify the electrophilic and nucleophilic site attacks and provide an understanding of where FCH interacts intermolecularly.

Table 4 displays some selected theoretical and experimental IR absorption bands. Fig. 13 compares the experimental and theoretical IR spectra graphically. The theoretical vibrational

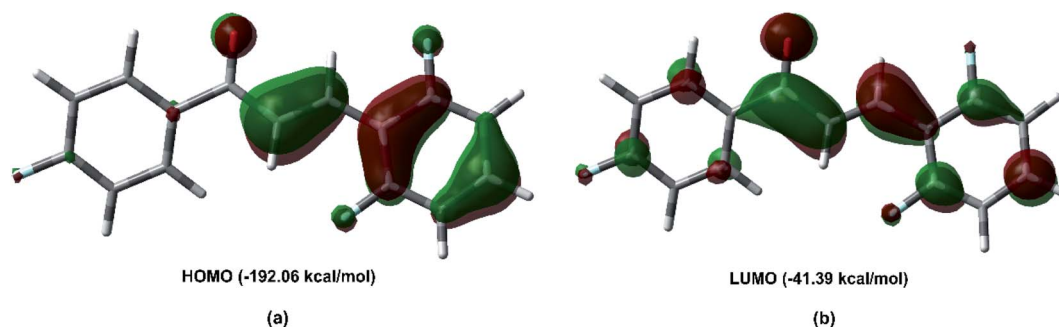


Fig. 11 Frontier molecular orbitals for FCH (a) the HOMO " π " bonding orbital and (b) the LUMO " π " antibonding orbital derived from Kohn–Sham analysis at M062X/6-311++G(d,p) level of theory with the isovalue of 0.04 atomic units.

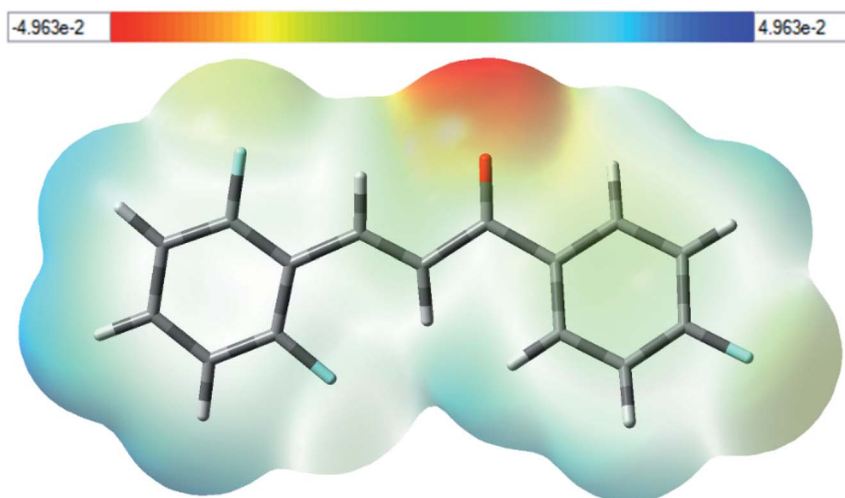


Fig. 12 The molecular electrostatic potential surface mapped for FCH. The red-colored region of the carbonyl group, and the blue-colored region around the hydrogen atoms. The density isovalue of 4.0×10^{-4} electrons per bohr³ was used to make the molecular electrostatic potential surfaces.

frequency values were scaled by 0.943 (ref. 53) for a better fit with the experimental results. In chalcones, the resonance effects of α,β -unsaturated ketone must be recognized; the stretching of $C_{sp^2}-H$ absorbs in the $3106-3077\text{ cm}^{-1}$, while the computed wavenumbers are in the range of $3078-3006\text{ cm}^{-1}$. Experimentally, the theoretical measurements of the carbonyl group, made supposing the molecule was in gas phase, absorb at 1695 cm^{-1} , while the experimental measurements, in which the decrease of the vibration frequency value occurs due to the molecular hydrogen interaction, absorb at 1666 cm^{-1} .⁵⁴ The FT-IR spectrum of FCH indicates a good correlation to the theoretical data obtained in the gas phase

NLO properties

The DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) results for the average linear polarizability ($\langle\alpha(-\omega;\omega)\rangle$), the IDRI second hyperpolarizability ($\langle\gamma(-\omega;\omega,-\omega)\rangle$), the linear refractive index ($n(\omega)$) and the third-order nonlinear susceptibility

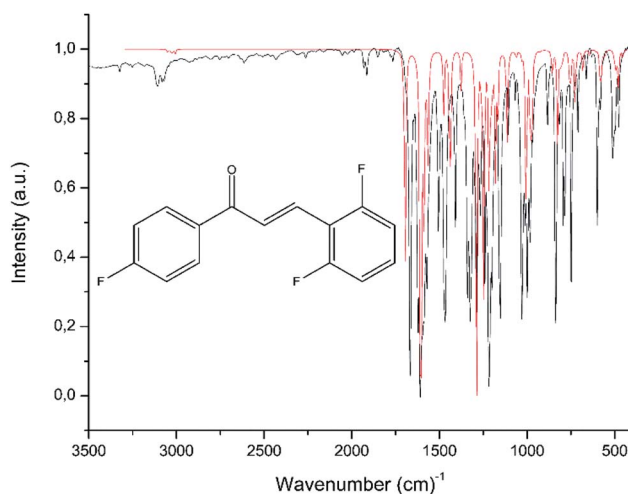


Fig. 13 The theoretical (red) and experimental (black) overlapped the FT-IR spectrum of FCH.

Table 4 Experimental and theoretical assignments for FCH. The calculation was carried out at the M062X/6-311++G(d,p) level of theory, in the gas phase^a

Vibrational mode	Exp. freq. ^b	Scaled freq. ^{b,c}
$\nu(C-H)_{Ar, Alk}^d$	3106–3077	3078–3006
$\nu(C=O)$ and $\nu(C=C)_{Alk}^e$	1666	1695
$\nu(C=C)_{Ar, Alk}^d$	1621–1572	1608–1563
$\nu(C=C)_{Ar}^d$; $\delta(C=C)_{Ar}^d$ and $\delta(C-H)_{Ar}^d$ in plane	1507–1410	1475–1436
$\nu(C=C)_{Ar}^d$; $\delta(C-H)_{Ar}^d$ in plane	1341	1376
$\nu(C=C)_{Ar}^d$ and $\delta(C-H)_{Alk}^e$ in plane	1290–1241	1267–1243
$\delta(C-H)_{Ar, Alk}^d$ in plane	1153–1000	1200–1004
$\delta(C=C)_{Ar}^d$ and $\delta(C-H)_{Ar, Alk}^d$ out plane	990–974	978–926
$\delta(C=C)_{Ar}^d$ and $\delta(C-H)_{Ar, Alk}^d$ out plane	893–765	864–762
$\delta(C-F)$	745–730	674
$\delta(C(O)-C=C)$	530–500	580

^a ν = stretching; δ = bending. ^b cm^{-1} . ^c Scale factor 0.943. ^d Ar = aromatic ring. ^e Alk = alkene.

Table 5 Numerical results for $\langle\alpha(-\omega,\omega)\rangle$ (10^{-24} esu), $\langle\gamma(-\omega;\omega,\omega,\omega)\rangle$ (10^{-36} esu), $n(\omega)$ and $\chi^3(-\omega;\omega,\omega,\omega)$ (10^{-22} m² V⁻²) for the FCH crystal

ω	$\langle\alpha(-\omega,\omega)\rangle$	$\langle\gamma(-\omega;\omega,\omega,\omega)\rangle$	$n(\omega)$	$\chi^3(-\omega;\omega,\omega,\omega)$
0.000	26.211	45.6651	1.6409	125.406
0.003	26.214	45.9547	1.6410	126.202
0.004	26.216	46.0031	1.6411	126.335
0.006	26.223	46.1417	1.6413	126.715
0.007	26.227	46.2321	1.6414	126.964
0.008	26.232	46.3365	1.6416	127.250
0.009	26.237	46.4551	1.6417	127.576
0.010	26.243	46.5879	1.6419	127.941
0.024	26.397	49.9849	1.6467	137.270
0.043	26.831	60.1717	1.6601	165.245
0.050	27.073	66.2793	1.6677	182.018
0.060	27.495	77.6933	1.6811	213.363
0.070	28.035	93.7787	1.6984	257.537
0.072	28.159	97.7381	1.7024	268.410
0.080	28.722	116.878	1.7207	320.972
0.086	29.191	134.474	1.7362	369.294
0.090	29.600	151.173	1.7499	415.154
0.095	30.140	174.773	1.7680	479.965
0.100	30.750	204.679	1.7890	562.093

$\langle\chi^3(-\omega;\omega,\omega,-\omega)\rangle$ as a function of the electric frequency are shown in Table 5. In the frequency range of 0.0 a.u. $\leq \omega \leq$ 0.10 a.u., the $\langle\alpha(-\omega;\omega)\rangle$ -values and $\langle\gamma(-\omega;\omega,\omega,-\omega)\rangle$ -values increased 17.31% and 348.22%, respectively, as compared with its static values. The linear refractive index values increased smoothly with the increasing frequency, from the static value (1.6409) up $\omega = 0.05$ a.u. (1.6677) the enhancing at the $n(\omega)$ -value was only of 1.63%, and from this point up to $\omega = 0.10$ a.u. the enhancement was of 7.3%. The third-order nonlinear susceptibility presents a significant increase due to the electric field frequency of 348.22%, going from the static value of 125.046×10^{-22} m² V⁻² to 562.093×10^{-22} m² V⁻².

Table 5 shows the results of the linear refractive index and the third-order nonlinear susceptibility for the crystal of FCH at electric field frequency of $\omega = 0.086$ a.u. ($\lambda = 532$ nm). In addition, several experimental results obtained by Z-scan are presented by comparison. As can be seen, the

Table 7 Partial charges in isolated and embedded molecules of the FCH

A1		Atom	Isolated	Embedded	$\Delta\%$
1	F		-0.2449	-0.2430	0.75
2	F		-0.2339	-0.2550	9.05
3	F		-0.2806	-0.3058	8.99
4	C		-0.1937	-0.1963	1.35
5	C		-0.1373	-0.1692	23.21
6	C		0.3701	0.3554	3.97
7	O		-0.5520	-0.5957	7.92
8	C		0.1584	0.1706	7.67
9	H		0.0974	0.0812	16.64
10	C		-0.0825	-0.0806	2.20
11	H		0.1242	0.1603	29.09
12	C		-0.4356	-0.4508	3.48
13	H		0.1894	0.2003	5.76
14	C		-0.0034	0.0232	777.33
15	H		0.1102	0.0965	12.47
16	C		0.3483	0.3485	0.05
17	C		-0.2560	-0.2532	1.10
18	H		0.1678	0.1868	11.33
19	C		0.4328	0.4231	2.24
20	C		0.6396	0.6760	5.68
21	C		-0.2877	-0.2808	2.39
22	H		0.1759	0.1855	5.43
23	C		-0.2702	-0.2717	0.56
24	H		0.1718	0.1770	3.05
25	C		-0.0235	-0.0078	66.96
26	H		0.1214	0.1304	7.38
27	C		-0.2861	-0.3029	5.86
28	H		0.1799	0.1981	10.13
	Ring A				
	Ring B				
	Ring C				

$\langle\chi^3(-\omega;\omega,\omega,-\omega)\rangle$ -value for FCH (369.294×10^{-22} m² V⁻²) is greater than the other experimental values presented in Table 6. This value is 1.33 times the χ^3 -value measured for the crystal (2E)-3-(3-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one (3MPNP)⁵⁵ and 185.58 times the value for (2E)-1-(3-bromophenyl)-3-[4-(methylsulfanyl)phenyl]prop-2-en-1-one.⁵⁶

Table 6 The linear refractive index and third-order susceptibility $\times 10^{-22}$ (m² V⁻²) for several organic crystals

	λ (nm)	$n(\omega)$	$\chi^3(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$
FCH molecule (present work)	532	1.736	369.294
(2E)-3-(3-Methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one ⁵⁵	532	1.418	277.100
(2E)-3-(3-Methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one ⁴⁷	532	2.002	176.400
4,6-Dichloro-2-(methylsulfonyl)pyrimidine ⁴⁵	532	1.613	56.740
(E)-3-(2-Bromophenyl)-1-(2-((phenylsulfonyl)amine)-phenyl)prop-2-en-1-one ⁴⁴	1064	1.680	25.700
1-(5-Chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one ^{55,57}	532	1.594	23.830
1-(5-Chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3-dichlorophenyl)prop-2-en-1-one ⁵⁸	532	—	16.210
2-(4-Methylphenoxy)-N0-[(1E)-(4-nitrophenyl)methylene]acetohydrazide ⁵⁹	532	—	10.240
1-(4-Aminophenyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one ⁶⁰	532	—	8.700
(2E)-3-[4-(Methylsulfanyl)phenyl]-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-one ⁵⁶	800	1.363	2.370
(2E)-1-(4-Bromophenyl)-3-[4-(methylsulfanyl)phenyl]prop-2-en-1-one ⁵⁶	800	1.365	2.300
(2E)-1-(3-Bromophenyl)-3-[4-(methylsulfanyl)phenyl]prop-2-en-1-one ⁵⁶	800	1.360	1.990

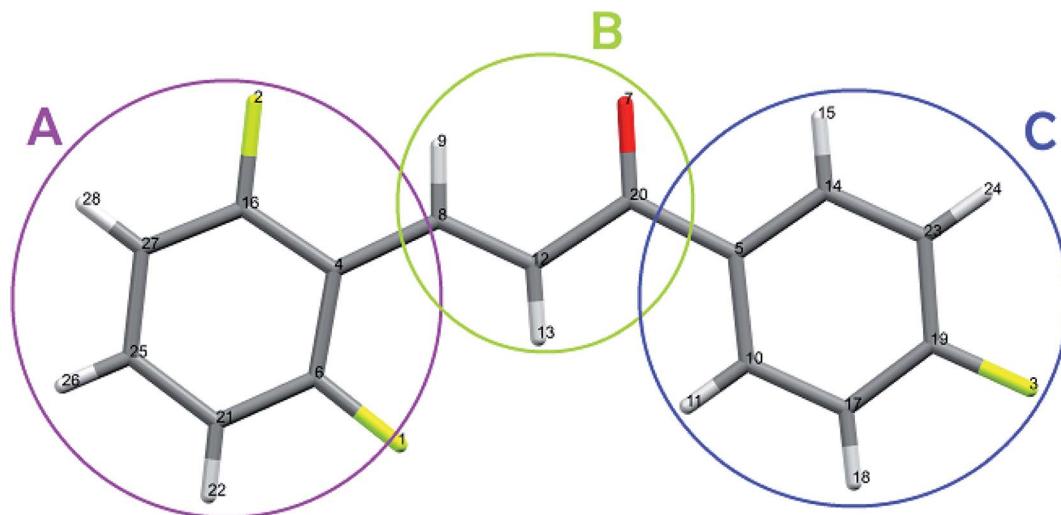


Fig. 14 Highlight of the rings A, B and C, with the atoms numbered as presented in Table 7.

The atomic charges of the FCH range between $-0.5520e$ (O7) and $0.6396e$ (C20) for isolated molecules, and between $-0.5957e$ (O7) and $0.6760e$ (C20) for embedded molecules, as can be seen in Table 7.

The carbon atoms bonded to the oxygen atom (C20) and to the fluorine (C6, C16 and C19) are positive due to the negativity of the neighboring atom. The crystalline polarization effect was more significant on the charges of the carbon atoms C14, C25, and C5, with increasing of 77%, 67% and 23% respectively (Fig. 14). All the hydrogen atoms have naturally positive charge and only atoms H15 and H9 had their charges decreased due to the embedded packing process.

4. Conclusion

In the present work, a new fluorinated chalcone derivative (FCH) was synthesized and crystals were grown by using slow evaporation method. Its structural characterization and determination of purity were carried out by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, ^1H , ^{13}C and ^{19}F nuclear magnetic resonance, differential scanning calorimetry (DSC), Raman microspectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction (XRD). The Hirshfeld surface and fingerprints were performed to identify and quantify the intermolecular interactions that occur in the molecule, in order to provide information about crystal packing and considerable values in the quantification of interactions $\text{H}\cdots\text{F}$ (31.3%) by influence of fluorine substituents $\text{C}\cdots\text{C}$ (10.13%), which evidence the interaction $\pi\cdots\pi$ confirmed by the shape index. With this investigation, it is possible to report that crystal packing is stabilized by intermolecular factors, for example, interactions $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$. The FMO indicates that FCH chalcone is an electrophilic species. MEP is consistent with the susceptible electrophilic attack around the oxygen atom of the carbonyl group. In general, the theoretical IR absorptions bands

are consistent with the experimental IR-FT bands and Raman spectra.

The crystalline environment of the FCH chalcone crystal was simulated through the supermolecular approach where a bulk with 378 000 atoms was built. The electric parameters such as the dipole moment, average linear polarizability and second hyperpolarizabilities corresponding to the Kerr effect and IDRI process were calculated at DFT/CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level as a function of the electric field frequency. The macroscopic parameters such as the linear refractive index and the third-order nonlinear susceptibility were also calculated, and the results compared with experimental data were obtained from literature. At $\omega = 0.086$ a.u. the $\chi^{(3)}$ -value for the Chalcone crystal is of $369.294 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$; this value is 1.33 times the experimental value for the 3MPNP⁵⁵ and hundreds of times higher than some values experimentally obtained for other organic compounds, as shown in Table 6. Therefore, the chalcone crystal must be considered as a potential material to use in the fabrication of photonic devices.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors are thankful to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa de Goiás (FAPEG) and to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Grant No. 465360/2014-9 to I. I.) for financial supports. Also, the authors are grateful to the High Performance Computing Center of the Universidade Estadual de Goiás (UEG) and to EZAT Análises Térmicas in the name of Pedro Zanetti Ribeiro Ferreira for the support in DSC analysis. L. D. D. thanks Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for Post-doctoral grant 2019/13569-8. This work also was funded by FAPESP

(CEPOF 2013/07276-1), and INCT “Basic Optics and Applied to Life Sciences” (FAPESP 2014/50857-8, CNPq 465360/2014-9).

References

- 1 K. Wu and S. Pan, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **377**, 191–208.
- 2 S. Basu, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1984, **23**, 183–186.
- 3 S. Raghavendra, K. V. Anil Kumar, T. Chandra Shekhara Shetty and S. M. Dharmaprakash, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1074**, 653–659.
- 4 M. F. Zaini, S. Arshad, K. Thanigaimani, N. C. Khalib, D. A. Zainuri, M. Abdullah and I. A. Razak, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1195**, 606–619.
- 5 E. D. D’Silva, G. K. Podagatlapalli, S. V. Rao, D. N. Rao and S. M. Dharmaprakash, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 5362–5369.
- 6 A. N. Prabhu, A. Jayarama, K. Subrahmanya Bhat and V. Upadhyaya, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1031**, 79–84.
- 7 A. M. Arif, A. Yousaf, H. Xu and Z.-M. Su, *Dyes Pigm.*, 2019, **171**, 107742.
- 8 L. Eriksson, *Int. J. Quantum Chem.*, 1992, **42**, 1771–1772.
- 9 C. Jiménez, A. Enríquez-Cabrera, O. González-Antonio, J. Ordóñez-Hernández, P. Lacroix, P. Labra-Vázquez, N. Farfán and R. Santillan, *Inorganics*, 2018, **6**, 131.
- 10 J.-X. Dong and H.-L. Zhang, *Chin. Chem. Lett.*, 2016, **27**, 1097–1104.
- 11 L. Beverina and G. A. Pagani, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 319–329.
- 12 M. Albota, *Science*, 1998, **281**, 1653–1656.
- 13 Y. Yang, X. Wu, J. Jia, L. Shen, W. Zhou, J. Yang and Y. Song, *Opt. Laser Technol.*, 2020, **123**, 105903.
- 14 E. Mathew, V. V. Salián, I. Hubert Joe and B. Narayana, *Opt. Laser Technol.*, 2019, **120**, 105697.
- 15 J. M. F. Custodio, C. N. Perez, C. Valverde, F. A. P. Osório and H. B. Napolitano, *Chem. Phys. Lett.*, 2020, **738**, 136852.
- 16 S. Veeramanikandan, H. B. Sherine, A. Dhandapani and S. Subashchandrabose, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1180**, 798–811.
- 17 J. M. F. Custodio, C. A. Moreira, C. Valverde, G. L. B. De Aquino, B. Baseia and H. B. Napolitano, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, **29**, 258–268.
- 18 L. R. Almeida, M. M. Anjos, G. C. Ribeiro, C. Valverde, D. F. S. Machado, G. R. Oliveira, H. B. Napolitano and H. C. B. de Oliveira, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 1744–1754.
- 19 L. M. G. Abegão, R. D. Fonseca, F. A. Santos, G. B. Souza, A. L. B. S. Barreiros, M. L. Barreiros, M. A. R. C. Alencar, C. R. Mendonça, D. L. Silva, L. De Boni and J. J. Rodrigues, *Chem. Phys. Lett.*, 2016, **648**, 91–96.
- 20 A. H. Anizaim, S. Arshad, M. F. Zaini, M. Abdullah, D. A. Zainuri and I. A. Razak, *Opt. Mater.*, 2019, **98**, 109406.
- 21 C. Zhuang, W. Zhang, C. Sheng, W. Zhang, C. Xing and Z. Miao, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7762–7810.
- 22 C. B. Patil, S. K. Mahajan and S. A. Katti, *J. Pharm. Sci. Res.*, 2009, **1**, 11–22.
- 23 A. Ghouili, M. Dusek, V. Petricek, T. Ben Ayed and R. Ben Hassen, *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, **75**, 188–193.
- 24 C. Valverde, W. F. Vaz, J. M. F. Custodio, V. S. Duarte, P. S. Carvalho-Jr, A. S. Figueredo, G. L. B. de Aquino, B. Baseia and H. B. Napolitano, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 11361–11371.
- 25 A. N. Castro, F. A. P. Osório, R. R. Ternavisk, H. B. Napolitano, C. Valverde and B. Baseia, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **681**, 110–123.
- 26 C. Valverde, R. F. N. Rodrigues, D. F. S. Machado, B. Baseia and H. C. B. de Oliveira, *J. Mol. Model.*, 2017, **23**, 122.
- 27 B. Baseia, F. Osório, L. Lima and C. Valverde, *Crystals*, 2017, **7**, 158.
- 28 R. F. N. Rodrigues, L. R. Almeida, F. G. dos Santos, P. S. Carvalho, W. C. de Souza, K. S. Moreira, G. L. B. de Aquino, C. Valverde, H. B. Napolitano and B. Baseia, *PLoS One*, 2017, **12**, e0175859.
- 29 J. Custodio, C. Moreira, C. Valverde, G. de Aquino, B. Baseia and H. Napolitano, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, **28**(11), 2180–2191.
- 30 G. C. Ribeiro, L. R. Almeida, H. B. Napolitano, C. Valverde and B. Baseia, *Theor. Chem. Acc.*, 2016, **135**, 244.
- 31 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2015, **71**, 3–8.
- 32 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 33 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 34 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 2012, **45**, 849–854.
- 35 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453–457.
- 36 M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer17*, Univ. West. Aust., 2017.
- 37 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 38 M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 19–32.
- 39 J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chem. Commun.*, 2007, 3814–3816.
- 40 M. A. Spackman and J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 378–392.
- 41 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, J. A. Montgomery Jr.,

- J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian Inc., 2013, vol. 34, pp. 1–20.
- 42 Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 2008, **120**, 215–241.
- 43 F. Weinhold and C. R. Landis, *Valency and bonding A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, 2005.
- 44 J. M. F. Custodio, G. D. C. D'Oliveira, F. Gotardo, L. H. Z. Cocca, L. De Boni, C. N. Perez, L. J. Q. Maia, C. Valverde, F. A. P. Osório and H. B. Napolitano, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 5931–5941.
- 45 P. K. Murthy, C. Valverde, V. Suneetha, S. Armaković, S. J. Armaković, N. U. Rani and N. V. Naidu, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1186**, 263–275.
- 46 J. M. F. Custodio, R. R. Ternavisk, C. J. S. Ferreira, A. S. Figueredo, G. L. B. Aquino, H. B. Napolitano, C. Valverde and B. Baseia, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 153–162.
- 47 C. Valverde, F. A. P. Osório, T. L. Fonseca and B. Baseia, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **706**, 170–174.
- 48 J. M. F. Custodio, F. G. Santos, W. F. Vaz, C. E. P. Cunha, R. G. Silveira, M. M. Anjos, C. E. M. Campos, G. R. Oliveira, F. T. Martins, C. C. da Silva, C. Valverde, B. Baseia and H. B. Napolitano, *J. Mol. Struct.*, 2018, **1157**, 210–221.
- 49 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, P. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- 50 W. B. Black and R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 5134–5140.
- 51 A. P. Menezes, A. Jayarama and S. W. Ng, *J. Mol. Struct.*, 2015, **1088**, 85–94.
- 52 P. Politzer and D. G. Truhlar, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials Reactivity, Structure, Scattering, and Energetics of Organic, Inorganic, and Biological Systems*, New York, 1st edn, 1981.
- 53 H. Yin and X. Kong, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2015, **26**, 1455–1461.
- 54 D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz and J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, Mason, Ohio, 5th edn, 2015.
- 55 S. R. Prabhu, A. Jayarama, K. Chandrasekharan, V. Upadhyaya and S. W. Ng, *J. Mol. Struct.*, 2017, **1136**, 244–252.
- 56 E. D. D'silva, G. K. Podagatlapalli, S. Venugopal Rao and S. M. Dharmaparakash, *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**, 3552–3557.
- 57 A. N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama and K. Subrahmanya Bhat, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 179–185.
- 58 A. N. Prabhu, V. Upadhyaya, A. Jayarama and K. S. Bhat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2016, **637**, 76–86.
- 59 K. Naseema, K. Sujith, K. B. Manjunatha, B. Kalluraya, G. Umesh and V. Rao, *Opt. Laser Technol.*, 2010, **42**, 741–748.
- 60 H. J. Ravindra, K. Chandrashekar, W. T. A. Harrison and S. M. Dharmaparakash, *Appl. Phys. B*, 2009, **94**, 503–511.