



## Транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн [2+2] фотодимеризаци урвалын судалгаа

Уламбаяр Баясгалан<sup>1</sup>, Бариашир Чанцалням<sup>1\*</sup>, Уранбилэг Нэргүй<sup>1</sup>, Батчулуун Хонгорзул<sup>1</sup>,  
Лхасүрэн Жаргалсайхан<sup>1</sup>, Жав Даваасамбуу<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Органик химийн лаборатори, Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи,  
Улаанбаатар 13330, Монгол улс

<sup>2</sup>Физик, Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

\*E-mail: chantsalnyam\_b@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-8912-2156](https://orcid.org/0000-0002-8912-2156)

Хүлээн авсан: 18.11.2022

Хяналтанд: 25.11.2022

Хэвлэлтэнд авсан: 24.12.2022

**Хураангуй:** Тасалгааны орчинд гэрлийн үйлчлэлээр давхар холбоо бүхий ханаагүй молекул хооронд явагддаг органик химийн өвөрмөц урвалуудын нэг нь [2+2] фотодимеризацийн урвал юм. Энэ урвалыг хатуу төлөвт явуулснаар уламжлалт органик синтезийн аргуудаар гарган авахад хүндрэлтэй комплекс молекулуудыг хортой уусгагч ашиглалгүйгээр, өндөр гарцтайгаар гарган авах боломжтой. Бид энэ ажлаар транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн кристаллын тасалгааны температурт явагдах хатуу төлөвийн [2+2] фотодимеризацийн урвалын судалгааг нунтгийн рентген дифракци ба оптик спектроскопын аргуудаар (хэт ягаан туяа-үзэгдэх гэрлийн спектроскоп, нил улаан туяаны спектроскоп) хийж гүйцэтгэсэн. Транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн кристалл бүтцийг нунтгийн рентген дифракцийн аргаар тодорхойлсон. Цаашлаад, транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчил нь [2+2] фотодимеризацийн урвалд орж циклобутан бүхий молекул үүсгэдэг болохыг оптик спектроскопын үр дүнгээр харуулав. Урвалын явцад дээжийн кристалл бүтэц алдагдаж шинэ аморф бүтэц үүсэж буйг нунтгийн рентген дифракцийн аргаар батлав. Энэ үзэгдлийг транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн кристаллыг өргөн мужийн гэрлээр үйлчилэх үед кристаллын гадаргууд үүссэн их хэмжээний бүтээгдэхүүн бодис нь тунадасжиж шинэ фаз үүсэнтэй холбон тайлбарлав.

**Түлхүүр үг:** хатуу төлөв, димеризаци, рентген дифракци, фотохими

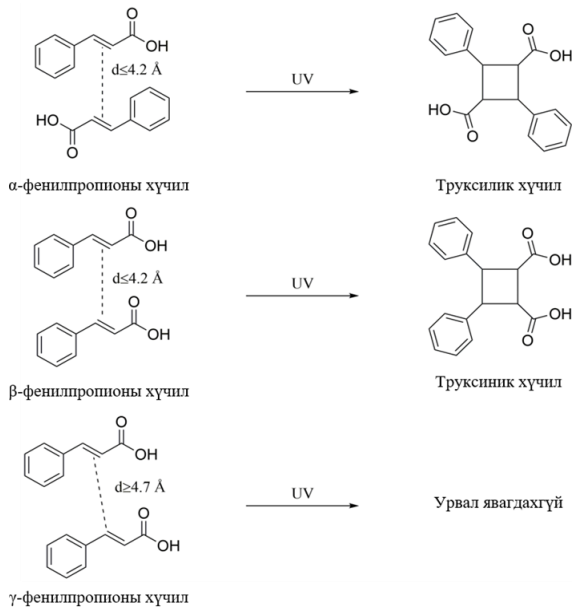
### ОРШИЛ

Гэрэлд мэдрэмтгий органик кристаллууд нь төрөл бүрийн фото урвалуудад ордог. Кристаллын молекулууд нь хоорондоо ойрхон, эрэмбэлэгдэн байрладаг тул фото урвалын сонгомол чанар нь уусмалын орчинтой харьцуулахад хатуу төлөвт илүү өндөр байдаг. Түүнчлэн, хатуу төлөвийн фото урвалууд нь тасалгааны температурын нөхцөлд уусгагчийн оролцоогүйгээр явагддагаараа уламжлалт органик синтезийн аргуудаас давуу талтай.

Гэрлийн үйлчлэлээр явагдах хатуу төлөвийн органик хувирлуудад кето-энол таутомержилт [1], цис-транс изомержилт [2], димержилт [3] зэрэг урвалууд хамаарна. Димержилт буюу ханаагүй молекулуудын хооронд явагдах (молекул дотоодын) [2+2] фотодимеризацийн урвалаар төрөл бүрийн циклобутан бүхий молекулуудыг гарган авч болно. Тэр дундаа транс-фенилпропионы хүчил ба түүний уламжлалуудын [2+2] фотодимеризацийн урвал нь фотохими, кристалл инженерчлэлийн (crystal engineering) [4] салбарт нэн чухал байр суурийг эзэлдэг, түүхэн урвал юм [5]. 1964 онд Дж. Шмидт ба М.Кохен нар фенилпропионы хүчил ба түүний уламжлалуудын [2+2] фотодимеризацийн урвалын судалгааг рентген дифракцийн аргаар хийж

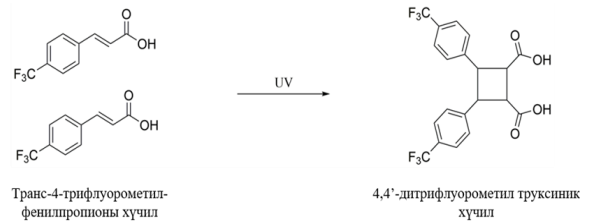
Шмидтийн топохимийн зарчим [6] цаашлаад "кристалл инженерчлэл" хэмээх ойлголтын [7] үндэс суурийг тавьсан. Фенилпропионы хүчил нь полиморфизм шинж чанартай тул хэд хэдэн кристалл бүтцийг үзүүлнэ. [2+2] фотодимеризацийн урвал явагдах эсэх мөн урвалаас ямар бүтэцтэй бүтээгдэхүүн үүсэх нь эх бодисын кристалл бүтцээс шууд хамаардаг учир фенилпропионы хүчил ба түүний уламжлалуудын кристаллуудыг  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  гэсэн гурван ангилалд хуваадаг.  $\alpha$  төрлийн кристаллыг хэт ягаан туяагаар үйлчлэхэд труксилик хүчил,  $\beta$  төрлийн кристаллыг хэт ягаан туяагаар үйлчлэхэд труксиник хүчил тус тус үүснэ. Харин гэрлийн идэвхгүй буюу [2+2] фотодимеризацийн урвалд ордоггүй кристаллуудыг  $\gamma$  төрлийн кристалл гэдэг (Схем 1).

Шмидтийн топохимийн зарчим ёсоор гэрлийн идэвхтэй кристаллын ( $\alpha$  ба  $\beta$  төрөл) урвалд орж буй молекулуудын C=C давхар холбоо хоорондын зай нь хамгийн ихдээ 4.2 Å байхаас гадна эдгээр молекулууд нь хоорондоо параллель байх ёстой. Гэрлийн идэвхгүй буюу  $\gamma$  төрлийн кристаллуудын хувьд молекулуудын давхар холбоо хоорондын зай нь 4.7 Å -оос их байдаг. Хэрэв давхар холбоо хоорондын зай нь 4.2 Å-оос ихгүй, молекулууд нь хоорондоо параллель тохиолдолд тухайн кристаллыг [2+2]



**Схем 1.** Фенилпропионы хүчлийн фотодимеризацийн урвал

фотодимеризацийн урвалд орно гэж үздэг. Гэвч топохимийн зарчмыг зөрчисөн тохиолдлууд цөөнгүй бий [8, 9, 10]. Үүний нэг жишээ нь 4-гидрокси-3-нитро фенилпропионы хүчил бөгөөд рентген дифракцийн судалгаагаар хөрш молекулуудын C=C давхар холбоо хоорондын зайг ойролцоогоор 3.7 Å гэж тодорхойлсон боловч тус кристалл нь фотодимеризацийн урвалд ордоггүй ажээ [8]. Гэсэн хэдий ч кристалл материалын урвалын идэвхийг таамаглах, шинэ кристалл материалын дизайныг гаргахад топохимийн зарчмыг ашигласаар байна. Сүүлийн 50 жилийн хугацаанд *транс*-фенилпропионы хүчил ба түүний уламжлалуудын [2+2] фотодимеризацийн урвалыг удирдах [11], урвалыг загварчлах [12, 13], урвалын механизмыг ойлгох [14] зорилгоор маш олон ажлууд хийгдсэн. Ихэнх тохиолдолд фенилпропионы хүчлийн димержих урвал нь гетероген байдлаар явагддаг буюу анхны кристалл бүтэц урвалын дүнд эвдэрч поликристалл эсвэл аморф бүтэцтэй бүтээгдэхүүн үүсдэг. Өвөрмөц тохиолдлуудад эх бодисын кристалл бүтэц нь урвалын явцад эвдрэлгүй хадгалагдан үлддэг бөгөөд энэ нь урвалын явцыг рентген дифракцийн аргаар судлах боломжийг олгодог. Мөн *транс*-фенилпропионы хүчлийн фото хувирал нь үл эргэх шинж чанартай боловч түүнийг полимер эсвэл гибридийн материалд суурилуулан шинэ функциональ материал гарган авах бүрэн боломжтой. Бид энэ ажилд [2+2] фотодимеризацийн урвалыг судлахаар кристалл бүтэц нь тодорхойлогдсон [15], хөрш молекул хоорондын зай нь 4.2 Å-оос ихгүй, [2+2] фотодимеризацийн урвалд орох боломжтой *транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийг сонгон авсан. *Транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн кристалл бүтцийг нунтгийн рентген дифракцийн аргаар тодорхойлж, [2+2]



**Схем 2.** *Транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн [2+2] фотодимеризацийн урвал

фотодимеризацийн урвалыг (Схем 2) оптик спектроскопын аргуудаар судлав.

## СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

**Кристалл ургуулах:** *Транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн (Sigma Aldrich, 99%) кристаллуудыг тасалгааны температурт удаанаар ууршуулах аргаар этанолын уусмалаас талстжуулав.

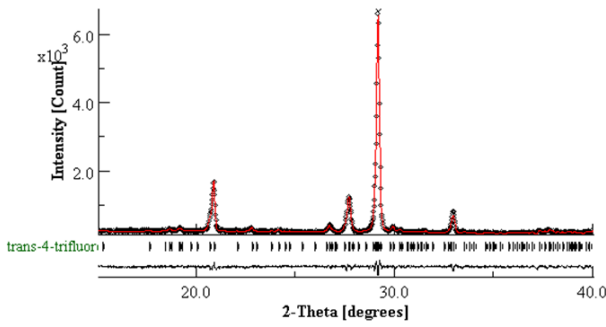
**Кристаллыг гэрлээр үйлчлэх:** Петрийн аяганд жигд нимгэн үе үүсгэн тараасан нунтаг дээжийг тасалгааны температурт 500 Вт хүчин чадалтай мөнгөн усны ламп ашиглан 200-700 нм гэрлийн мужид 19-20 мВт/см<sup>2</sup> хүчин чадал бүхий гэрлийн тусгалд оруулж үйлчилсэн. Дээж хүртэлх гэрлийн туулах зай нь ойролцоогоор 14 см байсан бөгөөд гэрлийн үйлчлэлийг жигд байлгах зорилгоор дээжийг 30 минут тутамд хугтаж байв.

**Нунтгийн рентген дифракци:** Дээжийн бүтцийг кобальт анод (1.788965)-той, 40 кВт чадалтай, 30 мА гүйдлийн хүчтэй байхаар тохируулж, 2θ өнцгийн 15.00-40.00 өнцгийн мужид 0.02 өнцгийн алхамтайгаар тасалгааны температурт “Shimadzu MAxima 7000” маркийн рентген дифракцийн анализатор ашиглан тодорхойлов.

**Оптик спектроскопын анализ:** Оптик спектроскопын шинжилгээнд зориулан сайтар нунтагласан *транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн микро кристаллуудыг 13 мм диаметр бүхий калийн бромидын (KBr) шахмал байдлаар бэлтгэсэн. Нил улаан туяаны спектроскопын хэмжилтийг “Shimadzu IRPrestige-21” маркийн спектрометрээр 400-аас 4000 см<sup>-1</sup> давтамжийн мужид, хэт ягаан туяа-үзэгдэх гэрлийн спектроскопын хэмжилтийг “Shimadzu UV-2550” маркийн спектрометрээр 200-700 нм долгионы уртын мужид тус тус хийв.

## ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Дээжийг этанолын уусмалаас дахин талстжуулахад хавтан хэлбэрийн нимгэн, гөлгөр кристаллууд ургав. Зураг 1-т дээжийн нунтгийн рентгеннограмм ба Рьетвелд боловсруулалтын үр дүнг үзүүлэв. Рьетвелд боловсруулалтаар *транс*-4-трифлуорометил фенилпропионий хүчил нь триклиник кристалл бүтэцтэй болохыг тогтоов. Боловсруулалтын үр дүнг эмхэтгэн Хүснэгт 1-т орууллаа. *Транс*-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн фотодимеризацийн урвалыг молекулын түвшинд



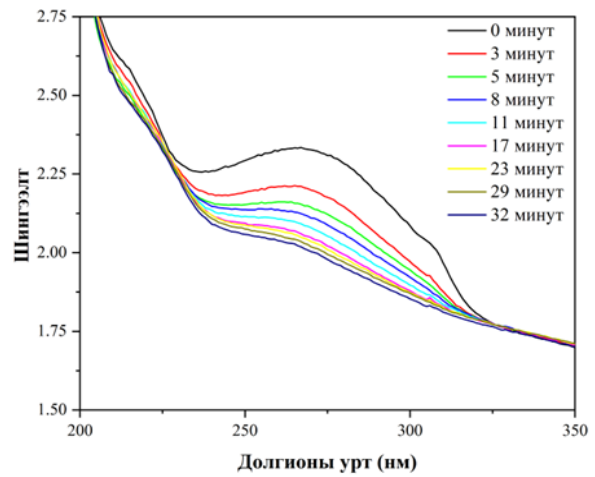
**Зураг 1.** Транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн нунтгийн рентген дифракцын Рьетвелд боловсруулалт. Хэмжилтийн дүнг хараар, тооцооллын дүнг улаанаар, босоо зурааснуудаар талстын хавтгайнуудыг үзүүлэв. Босоо зурааснуудаар доорх шулуун нь туршилтын ба тооцоолсон үр дүнгийн зөрүүг харуулав.

**Хүснэгт 1.** Рьетвелд боловсруулалтаар тооцоолсон торын параметруудийн утга

Торын параметрууд	Тодорхойлсон утга	Алдаа
a	7.834553 Å	0.006519 Å
b	7.993684 Å	0.006343 Å
c	14.984558 Å	0.009477 Å
$\alpha$	91.05145°	0.030669°
$\beta$	93.81253°	0.027197°
$\gamma$	94.90167°	0.032528°

судлах зорилгоор спектроскопын хэмжилтүүдийг дээжийг гэрлээр үйлчлэхийн өмнө, гэрлээр үйлчилсний дараа тус тус хийв. Урвалын явцад шингээлтний спектрт гарсан өөрчлөлтүүдийг Зураг 2-г харуулав. Зураг 2-оос шингээлтний максимум нь 267 нм бүхий пикийн эрчим нь дээжийг гэрлээр үйлчлэх тусам буурч байгааг харж болно. Энэ нь фотодимеризаци явагдсаны улмаас эх бодисын концентраци багасаж буйг илтгэх бөгөөд урвал явагдахын хирээр урвалыг үргэлжлүүлэхэд шаардлагатай гэрлийн үйлчлэлийн хугацаа нь экспоненциалаар нэмэгдэж байсан. Мономерыг гэрлээр үйлчлэхэд урвал явагдсаны улмаас химийн холбоонд гарсан өөрчлөлтийг үзүүлсэн НУТ-ны спектруудийг Зураг 3-т үзүүлэв. Димеризацийн урвал явагдсанаар мономерын C=C (1632  $\text{cm}^{-1}$ ) давхар холбоо тасарч шинэ ковалент холбоонууд үүсэх бөгөөд гэрлээр шарахын өмнө спектрт ажиглагдаж байсан C=C валентын хэлбэлзлийн зурвас гэрлээр үйлчилсний дараа байхгүй болсон ба C=O валентын хэлбэлзлийн зурвас (1698  $\text{cm}^{-1}$ ) өндөр давтамжийн муж руу (1727  $\text{cm}^{-1}$ ) шилжсэн нь үүнийг баталж байна. Энэхүү C=O валентын хэлбэлзлийн зурваст гарч буй өөрчлөлт нь димеризацийн урвалуудад өргөнөөр ажиглагддаг [16].

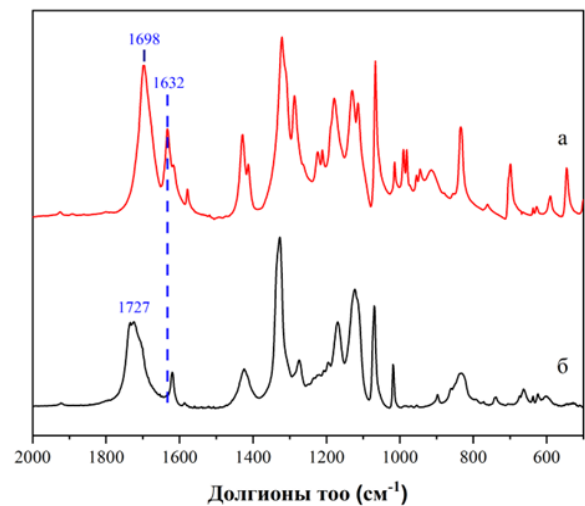
Урвалын дүнд кристалл бүтэц алдагдаж байгаа эсэхийг тогтоохоор нунтгийн рентген дифракцийн хэмжилтийг хийв. Димержилтийн дүнд дээжийн рентгенограммд гарсан өөрчлөлтийг Зураг 4-г харуулав. Үр дүнгээс дээжийн кристалл бүтэц



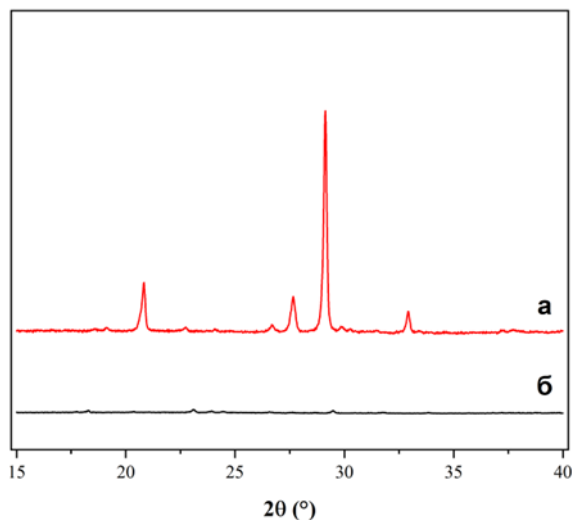
**Зураг 2.** Гэрлийн үйлчлэлд дээжийн шингээлтний спектр хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг үзүүлэв. Димеризацийн явцыг 267 нм долгионы уртад максимум шингээлт өгч буй пикийн эрчмийн бууралтаас харж болно.

алдагдаж улмаар шинэ аморф бүтэц үүссэн болох нь харагдаж байна.

Хатуу төлөвийн фотохимийн урвал явагдахад эх бодис ба бүтээгдэхүүн бодисын уусмал үүсдэг [17]. Ихэнх тохиолдолд бүтээгдэхүүн нь гадаргууд ихээр үүсэх бөгөөд бүтээгдэхүүний гадаргууд уусах чанар хязгаартаа хүрэх үед бүтээгдэхүүн ба урвалд орж буй фаз салдаг. Улмаар бүтээгдэхүүн тунадасжиснаар кристалл бүтэц эвдэрдэг [18]. Транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн хувьд анхны поликристалл дээжээс аморф бүтэц бүхий бүтээгдэхүүн үүсэж байгаа бөгөөд энэ нь дээжийг өргөн мужийн (broad-band) гэрлээр шарж байгаатай холбоотой байж болох юм. Учир нь кристаллыг түүний шингээлтний максимум муж (ойролцоогоор 260 нм) дахь гэрлээр шарах үед гэрлийн ихэнх хэсэг нь кристаллын гүн рүү нэвтэрч чадалгүй гадаргууд шингээгддэг. Гэрэл гадаргууд ихээр шингээгдсэнээр



**Зураг 3.** НУТ-ны спектр (а) дээжийг гэрлээр үйлчлэхийн өмнө, (б) дээжийг гэрлээр үйлчилсний дараа



**Зураг 4.** Рентген дифракцийн үр дүн (а) дээжийг гэрлээр үйлчлэхийн өмнө (б) дээжийг гэрлээр үйлчилсний дараа

тухайн гадаргууд бүтээгдэхүүн бодис их хэмжээгээр үүсэж эхэлнэ. Улмаар бүтээгдэхүүн бодисын гадаргууд уусах чанар хязгаартаа хүрэх үед бүтээгдэхүүн бодисын шинэ фаз тунадасжих бөгөөд энэ нь кристалл бүтцийг эвдлэх боломжтой. Транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн [2+2] фотодимеризацийн урвалд анхны кристалл бүтэц хадгалагдан үлдэх боломжтой эсэхийг шалгахын тулд урвалд кристаллд харьцангуй бага хэмжээгээр шингээгдэг гэрлийг ашиглах нь зүйтэй. Ингэснээр дээжид гэрэл жигд нэвтэрч бүтээгдэхүүн бодис кристаллын гүн болон гадаргууд жигд үүсэх ба урвалын дүнд кристалл бүтэц алдагдалгүй хадгалагдан үлдсэн тохиолдолд урвалын явцыг рентген дифракцийн аргаар судлах боломжтой болох юм.

## ДҮГНЭЛТ

Фенилпропионы хүчлийн уламжлал болох транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчлийн хатуу төлөвийн [2+2] фотодимеризацийн урвалын судалгааг рентген дифракци болон оптик спектроскопын аргуудаар хийв. Оптик спектроскопын анализаас транс-4-трифлуорометил фенилпропионы хүчил нь [2+2] фотодимержилтэд ордог болохыг тогтоов. Урвалын дүнд дээжийн кристалл бүтэц эвдэрч шинэ аморф бүтэц үүсдэг болохыг рентген дифракцийн үр дүнгээр харуулсан бөгөөд энэ үзэгдлийг дээжийг өргөн мужийн гэрлээр үйлчилсэнтэй холбоотой гэж үзэж байна.

## АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. Jacquemin, P.-L., Robeyns, K., Devillers, M., & Garcia, Y. (2014). Reversible photochromism of an N-salicylidene aniline anion. *Chem. Commun.*, 50(6), 649–651. <https://doi.org/10.1039/c3cc45080e>
2. Wang, C., Li, P., Zhang, S., Zhang, G., Tan, S., W, Y., & Watanabe, M. (2020). Azobenzene Molecule

- Trigger Controlling Phase Transitions of PNIPAm in Ionic Liquids and Light-Controlled Adhesiveness. *Macromolecules*, 53(12), 4901-4907. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00652>
3. Gan, M.-M., Yu, J.-G., Wang, Y.-Y., & Han, Y.-F. (2018). Template-Directed Photochemical [2 + 2] Cycloaddition in Crystalline Materials: A Useful Tool to Access Cyclobutane Derivatives. *Crystal Growth & Design*, 18(2), 553-565. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01308>
  4. Biradha, K., & Santra, R. (2013). Crystal engineering of topochemical solid state reactions. *Chem. Soc. Rev.*, 42(3), 950–967. <https://doi.org/10.1039/c2cs35343a>
  5. Khoj, M. A., Hughes, C. E., Harris, K. D. M., & Kariuki, B. M. (2013). Polymorphism in a *trans*-Cinnamic Acid Derivative Exhibiting Two Distinct  $\beta$ -type Phases: Structural Properties, [2 + 2] Photodimerization Reactions, and Polymorphic Phase Transition Behavior. *Crystal Growth & Design*, 13(9), 4110–4117. <https://doi.org/10.1021/cg4009202>
  6. Cohen, M. D., Schmidt, G. M. J., & Sonntag, F. I. (1964). 384. Topochemistry. Part II. The photochemistry of *trans*-cinnamic acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2000. <https://doi.org/10.1039/jr9640002000>
  7. Schmidt, G. M. J. (1971). Photodimerization in the solid state. *Pure and Applied Chemistry*, 27(4), 647–678. <https://doi.org/10.1351/pac197127040647>
  8. Murthy, G. S., Arjunan, P., Venkatesan, K., & Ramamurthy, V. (1987). Consequences of lattice relaxability in solid state photodimerizations. *Tetrahedron*, 43(7), 1225–1240. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(01\)90245-5](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(01)90245-5)
  9. d'Agostino, S., Spinelli, F., Boanini, E., Braga, D., & Grepioni, F. (2016). Single crystal to single crystal [2+2] photoreactions in chloride and sulphate salts of 4-amino-cinnamic acid via solid-solution formation: a structural and kinetic study. *Chemical Communications*, 52(9), 1899–1902. <https://doi.org/10.1039/c5cc09412g>
  10. d'Agostino, S., Boanini, E., Braga, D., & Grepioni, F. (2018). Size Matters: [2 + 2] Photoreactivity In Macro- and Microcrystalline Salts of 4-Aminocinnamic Acid. *Crystal Growth & Design*, 18(4), 2510–2517. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00109>
  11. Ito, Y., Borecka, B., Trotter, J., & Scheffer, J. R. (1995). Control of solid-state photodimerization of *trans*-cinnamic acid by double salt formation with diamines. *Tetrahedron Letters*, 36(34), 6083–6086. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)01209-z](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)01209-z)
  12. Coates, G. W., Dunn, A. R., Henling, L. M., Ziller, J. W., Lobkovsky, E. B., & Grubbs, R. H. (1998). Phenyl-Perfluorophenyl Stacking Interactions: Topochemical [2+2] Photodimerization and Photopolymerization of Olefinic Compounds. *Journal*



- of the American Chemical Society, 120(15), 3641–3649. <https://doi.org/10.1021/ja974072a>
13. Koivukorpi, J., & Kolehmainen, E. (2009). UV-induced solvent free synthesis of truxillic acid–bile acid conjugates. *Journal of Molecular Structure*, 930 (1-3), 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.05.001>
14. Busse, G., Tschentscher, T., Plech, A., Wulff, M., Frederichs, B., & Techert, S. (2002). First investigations of the kinetics of the topochemical reaction of p-formyl-trans-cinnamic acid by time-resolved X-ray diffraction. *Faraday Discussions*, 122, 105–117. <https://doi.org/10.1039/b202831j>
15. Howard, J. A. K., & Sparkes, H. A. (2008). Trans-4-(trifluoromethyl) cinnamic acid: Structural characterisation and crystallographic investigation into the temperature induced phase transition. *CrystEngComm*, 10(5), 502. <https://doi.org/10.1039/b715349j>
16. Davaasambuu, J., Busse, G., & Techert, S. (2006). Aspects of the Photodimerization Mechanism of 2,4-Dichlorocinnamic Acid Studied by Kinetic Photocrystallography. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(9), 3261–3265. <https://doi.org/10.1021/jp054723m>
17. Giunchi, A., Pandolfi, L., Salzillo, T., Brillante, A., Della Valle, R. G., d'Agostino, S., & Venuti, E. (2022). Visualizing a Single-Crystal-to-Single-Crystal [2+2] Photodimerization through its Lattice Dynamics: An Experimental and Theoretical Investigation. *ChemPhysChem*, 23(12). <https://doi.org/10.1002/cphc.202200168>
18. Enkelmann, V., Wegner, G., Novak, K., & Wagener, K. B. (1993). Single-crystal-to-single-crystal photodimerization of cinnamic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 115(22), 10390–10391. <https://doi.org/10.1021/ja00075a077>

## Investigation of [2+2] photodimerization of trans-4-(trifluoromethyl) cinnamic acid

Ulambayar Bayasgalan<sup>1</sup>, Bariashir Chantsalnyam<sup>1\*</sup>, Uranbileg Nergui<sup>1</sup>, Batchuluun Khongorzul<sup>1</sup>, Lkhasuren Jargalsaikhan<sup>1</sup>, Jav Davaasambuu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Organic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

<sup>2</sup>Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

\*E-mail: chantsalnyam\_b@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-8912-2156](https://orcid.org/0000-0002-8912-2156)

Submitted: 18.11.2022

Reviewed: 25.11.2022

Accepted: 24.12.2022

**Abstract:** Solid state [2+2] photodimerization is one of the unique organic reactions that take place between unsaturated molecules under ambient conditions. Complex molecules that are difficult to obtain by traditional organic synthesis methods can be obtained in high yield without the use of solvents. In this work, solid-state [2+2] photodimerization of trans-4-trifluoromethyl cinnamic was investigated via X-ray diffraction and optical spectroscopy methods (UV-vis spectroscopy, FTIR spectroscopy). The crystal structure was determined from powder X-ray diffraction. Furthermore, optical spectroscopy results indicate that the trans-4-trifluoromethyl cinnamic acid undergoes [2+2] photodimerization reaction to yield a product with a cyclobutane framework. The photoconversion process is associated with a complete loss of the long-range order of the reactant and the resulting material is amorphous. Due to the utilization of broad-band light for the reaction, large amounts of product form on the surface and this leads to the precipitation of the product phase which disintegrates the crystal.

**Keywords:** solid-state, dimerization, x-ray diffraction, photochemistry.

© The Author(s). 2022 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2597>