

# Photocycloaddition $[2\pi+2\pi]$ of nanocrystals of 3,4-difluoro- and 3,5-difluoro-(1,3-diphenylpropen-1-one)

Leonardo S. de Barros<sup>1</sup>(PG), Cosme Henrique C. dos S. de Oliveira<sup>1</sup>(PG), Christian M. P. Cecchi<sup>1,3</sup>(PG), Romulo C. Ferreira<sup>1</sup>(PG), Darí Cesarin-Sobrinho<sup>1</sup>(PQ)\*, José Carlos Netto-Ferreira<sup>1,2</sup>(PQ)

Dari@ufrj.br

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRRJ. Rodovia BR-465, Km 07-Seropédica - Rio de Janeiro 23890-000 - Brasil.

<sup>2</sup>Divisão de Metrologia Química, Lamoc, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro

<sup>3</sup>Instituto Federal Fluminense - IFF, Coordenação de química, Campus: Campos-Centro. Rua Dr. Siqueira, 273 - Parque Dom Bosco - Campos dos Goytacazes, RJ - CEP. 28030-130 - Brasil.

Palavras Chave: nanocrystal, DLS, chalcona, fotocicloadição

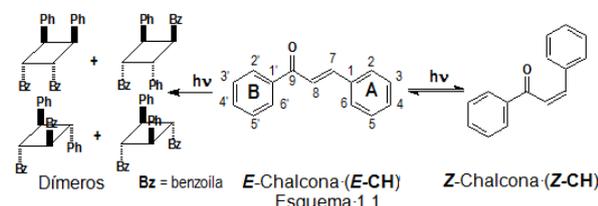
## Abstract

Photocycloaddition reaction of 3,4-difluoro- and 3,5-difluoro-(1,3-diphenylpropen-1-one) nanocrystals.  $[2+2]$  Photocycloaddition of 3,4-difluoro and 3,5-difluoro-chalcone nanocrystals resulted in a stereospecific cyclobutane.

## Introdução

As fotorreações no estado cristalino têm sido estudadas desde o final do século XIX. Libermann,<sup>1</sup> em 1889, estudou a dimerização de olefinas, enquanto que Schmidt estabeleceu as *regras topológicas*<sup>2</sup> e Cohen<sup>3</sup> propôs o conceito de *cavidade reacional*.

A irradiação de chalconas (CH) em diferentes ambientes leva à formação de ciclobutanos e/ou à isomerização *E/Z* (Esquema 1).<sup>4</sup>



A preferência pelo caminho reacional a ser seguido durante o processo fotoquímico depende de inúmeros fatores, sendo o mais importante o empacotamento da molécula no estado cristalino. Sendo assim decidiu-se estudar a reatividade de nanocristais dos derivados fluorados de chalcona 3,4-difluoro- (CH34F) e 3,5-difluoro(1,3-difenilpropen-1-ona) (CH35F).

## Resultados e Discussão

Os nanocristais das chalconas foram obtidos a partir da adição de 10  $\mu$ L de uma solução metanólica 0,12 M de CH34F ou CH35F a uma solução aquosa de CTAB (3 mL 0,04 mM), sob agitação intensa empregando-se um Vortex.<sup>5</sup> A formação dos nanocristais foi confirmada por espalhamento de luz dinâmico (DLS), conforme mostrado na Figura 1 para CH34F.

A irradiação (300nm) dos nanocristais de CH34F ou CH35F resultou na formação estereoespecífica de ciclobutanos do tipo  $\alpha$ -truxílico (Figura 2) que

também se apresentam sob a forma de nanocristais conforme análise por DLS (Figura 3).

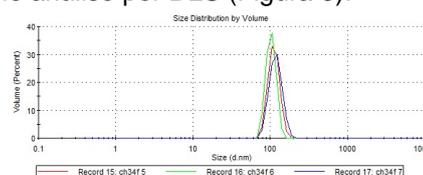


Figura 1 Espectro de DLS para a suspensão de nanocristais de CH34F em solução de CTAB

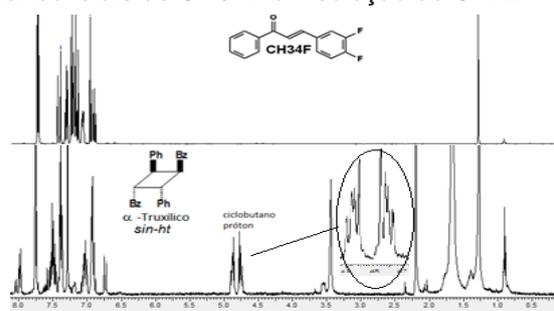


Figura 2. Espectro de RMN 1H em CDCl<sub>3</sub> e TMS de (CH34F) não irradiado e após irradiação

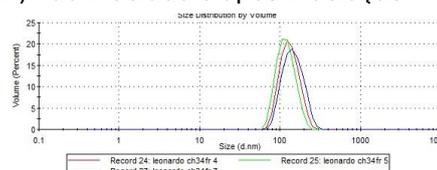


Figura 3 Espectro de DLS de nanocristais de CH34F após irradiação (300nm).

## Conclusões

A irradiação (300 nm) de nanocristais de CH34F ou CH35F levou à formação estereoespecífica dos dímeros *sin-ht* ( $\alpha$ -truxílico) com alto rendimento em ambos os casos.

## Agradecimento

UFRRJ; CAPES; FAPERJ; USP - SÃO CARLOS; Profa Dra Carla C. S. Cavalheiro.

<sup>1</sup> Libermann, C., *Chem. Ber.*, **1889**, 22, 124.

<sup>2</sup> Cohen, M. D.; Schmidt, G. M. J.; Sonntag, F. I., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2000.

<sup>3</sup> Cohen, M. D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 386.

<sup>4</sup> Chapman, O. L., *Org. Photochem.*, **1967**, 1, 23.

<sup>5</sup> Kasai H. *J. Appl Phys. Jpn.*, **1992**, 31.