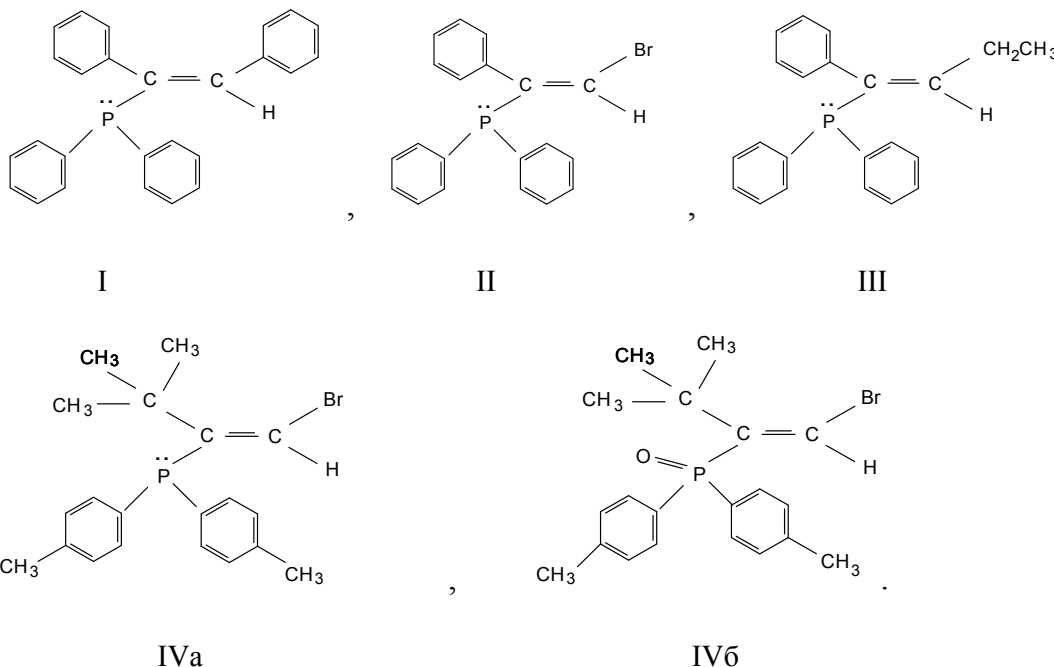


М. Н. Букина, А. В. Бармасов, М. В. Сендюрев, В. Е. Холмогоров

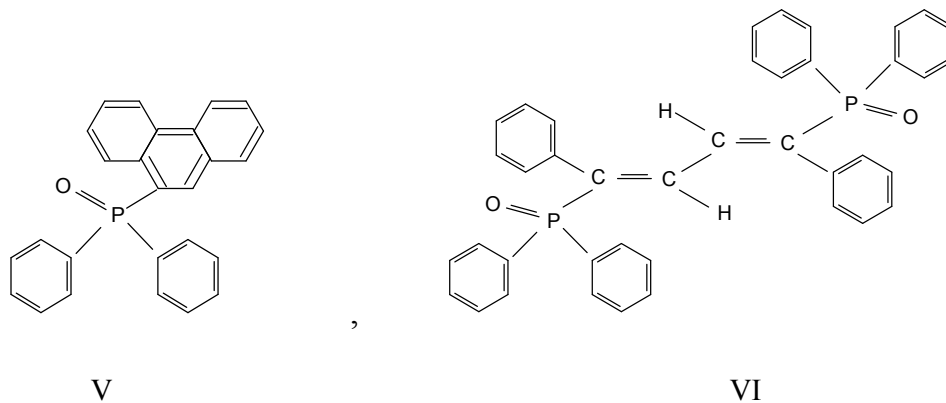
## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)АЛКЕНОВ

**Введение.** Предметом исследования явились спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства новых непредельных фосфорорганических соединений, содержащих дифенилфосфиновую ( $PPh_2$ ) группировку - 2-(дифенилфосфино)алкенов (I-IV) - и сравнение их спектральных и фотохимических свойств с аналогичными алкенами без гетероатома. Соединения 1,2-дифенил-1-(дифенилфосфино)этен (I), 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этен (II), 1-фенил-1-(дифенилфосфино)-1-бутен (III), 1-бром-3,3-диметил-2-(ди-*пара*-толилфосфино)-1-бутен (IVa) и 1-бром-3,3-диметил-2-(ди-*пара*-толилфосфороил)-1-бутен (IVб) были синтезированы на основе продуктов фотохимической реакции фосфорилирования соответствующих алкинов трибромидом фосфора  $PBr_3$  [1-3]:



Подобные соединения представляют теоретический и практический интерес, во-первых, как физиологически активные вещества [4, с. 278], и, во-вторых, как лиганды, входящие в состав высокоселективных металлокомплексных катализаторов [5, с. 100, 272].

При изучении спектрально-люминесцентных свойств растворов фосфорилированных алкенов в гексане нами было установлено, что введение фосфорсодержащей группировки в молекулы непредельных углеводородов значительно изменяет их спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства. Исследованы фотореакции, происходящие с вышеуказанными соединениями под действием УФ-облучения. Продукты реакций идентифицированы спектроскопическими методами. Установлено, что они также представляют собой новые фосфорсодержащие соединения - 9-(дифенилфосфоил)фенантрен (V) и 1,3-алкадиен, имеющий две фосфорные группировки в 1,4-положениях в системе сопряженных кратных связей, - 1,4-бис(дифенилфосфоил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (VI):



Кроме того, обнаружено, что в результате УФ-облучения происходит фотоокисление трехвалентного фосфора присутствующим в гексане молекулярным кислородом до

пятивалентного, что проявляется в спектрах образцов, а также отражается на их фотохимической активности.

**Методы и материалы.** Используемые в работе фосфорсодержащие соединения были синтезированы методом фотохимического галоген( $\lambda^3$ )фосфорилирования, описанным в работах [1-3].

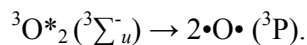
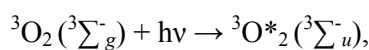
Спектры люминесценции получены на спектрофлуориметре “Hitachi 850”, причем спектр возбуждения люминесценции скорректирован на оптическую плотность образца для учета эффекта внутреннего фильтра [6, с. 232]. Спектры поглощения записаны с помощью двухлучевого призмного спектрофотометра “Specord”. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  получен на несерийном приборе с рабочей частотой на ядрах фосфора 16,2 МГц. Образцы облучались в кварцевой кювете шириной 1 см светом ртутной лампы высокого давления ДРТ-230 в течение 5 мин. Для избежания нагрева облучаемого раствора между источником света и образцом помещался водяной ИК-фильтр.

**1,2-Дифенил-1-(дифенилфосфино)этен (I).** На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов незамещенного 1,2-дифенилэтена (VII) (стильбена) (рис. 1, а, кривая 1) и 1,2-дифенил-1-дифенилфосфиноэтена (фосфорилированный стильбен) (рис. 1, б, кривая 1) в гексане. Спектр соединения (I) представляет собой суперпозицию трех полос с максимумами 220, 270 и 290 нм. Полосы 220 и 270 нм связаны с присутствием  $\text{PPh}_2$ -группы. Полоса 220 нм присутствует во всех рассматриваемых соединениях, содержащих  $\text{PPh}_2$ -группу (рис. 2). Полоса с максимумом 270 нм интерпретируется нами как соответствующая  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу для неподеленной пары электронов трехвалентного фосфора. С целью подтверждения этого предположения были получены спектры поглощения (рис. 2) для растворов двух аналогичных соединений, содержащих трех- и пятивалентный атом

фосфора, - - (IVa) и (IVб). В спектре поглощения соединения (IVa), в которое входит трехвалентный фосфор, наблюдаются максимумы 220 и 270 нм, тогда как соединение (IVб), включающее окисленный, пятивалентный фосфор, где неподеленных электронов нет, имеет максимум полосы поглощения 230 нм, а в области длин волн, больших 250 нм, поглощает очень мало.

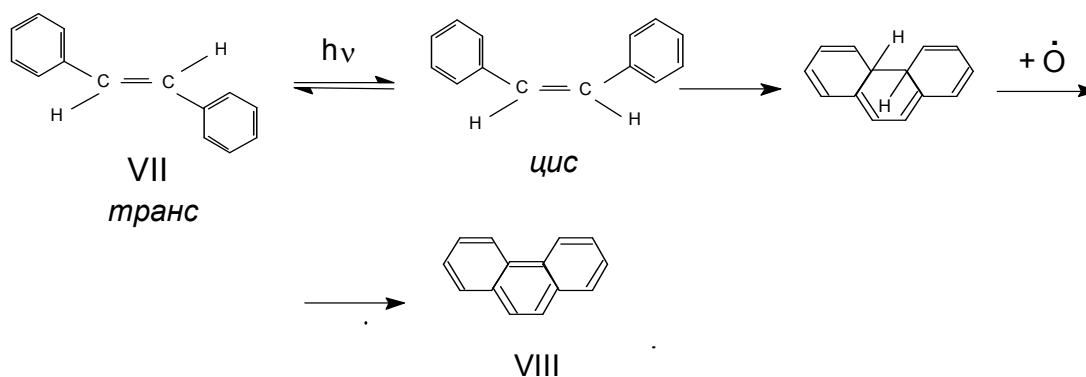
Люминесценция соединения (I) в отличие от стильбена (VII) отсутствует. Возможно, это связано с тем, что в исходном продукте фенильные кольца находятся в *цис*-положении, а, как известно, *цис*-форма стильбена не люминесцирует. Отметим, что в отличие от стильбена для соединения (I) *цис-транс*-изомеризация маловероятна. Это связано с пространственным строением молекулы - - присутствие объемной PPh<sub>2</sub>-группы делает *транс*-положение энергетически невыгодным.

После УФ-облучения раствора, содержащего соединение (I), изменяется его спектр поглощения и появляется люминесценция (рис. 1, б, кривая 4). В поглощении появляется характерная полоса фенантрена (рис. 1, б, кривая 2), сдвинутая в область больших длин волн на 5 нм. Кроме того, полоса, связанная с поглощением PPh<sub>2</sub>-группы, также смещается в длинноволновую сторону (220 → 230 нм), а поглощение, обусловленное *n* → *π*\*-переходом (270 нм), отсутствует в спектре облученного раствора. Как показано выше, это вызвано фотоокислением трехвалентного фосфора присутствующим в гексане кислородом. Известно [7, с.164-166], что поглощение кислорода (<sup>3</sup>O<sub>2</sub>), начинающееся от 254 нм, определяется его переходом в электронновозбужденное состояние, что сопровождается быстрой диссоциацией молекулы:



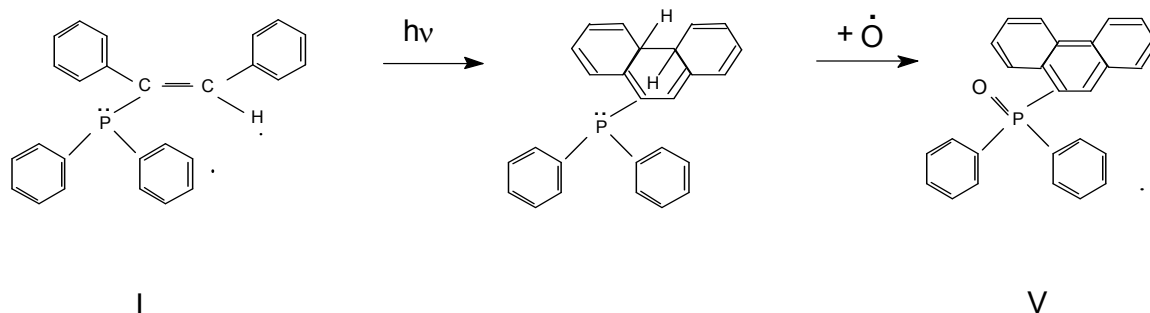
Атомы кислорода являются химически активными и участвуют в реакции окисdirования трехвалентного фосфора, переводя его в пятивалентное состояние.

При комнатной температуре в спектре испускания люминесценции облученного раствора (I) наблюдается полоса с максимумом 370 нм и «плечами» 354 и 390 нм (рис. 1, б, кривая 4). В замороженном растворе при 77 К (рис. 1, б, кривая 5) проявляется колебательная структура: максимумы 351, 369 и 389 нм и фосфоресценция (рис. 1, б, кривая б). Таким образом, спектр испускания облученного раствора соединения (I) практически совпадает со спектром испускания раствора фенантрена (VIII) (рис. 1, а, кривая 3). На рис. 1, б (кривая 3) приведен спектр возбуждения люминесценции облученного раствора соединения (I), который совпадает с его спектром поглощения (кривая 2), что, как известно, свидетельствует о гомогенности раствора [6, с. 30]. Следовательно, можно заключить, что под действием УФ-облучения происходит реакция внутримолекулярной циклизации 1,2-дифенил-1-(дифенилфосфино)этена (I), единственным конечным продуктом которой является фосфорсодержащий фенантрен (V). Было установлено, что по сравнению с реакцией фотоциклизации стильбена (VII) при фотоциклизации 1,2-дифенил-1-(дифенилфосфино)этена (I) увеличивается эффективность выхода конечного продукта. Это связано с отсутствием *цис-транс*-изомеризации в замещенном алкене (I). Как известно, фотопревращения разбавленного раствора стильбена можно представить схемой [8]



Причем, как показано в работах [8, 9], *цис-транс*-превращение стильбена происходит через долгоживущее триплетное состояние, а образование дегидрофенантрена - - через возбужденное синглетное состояние.

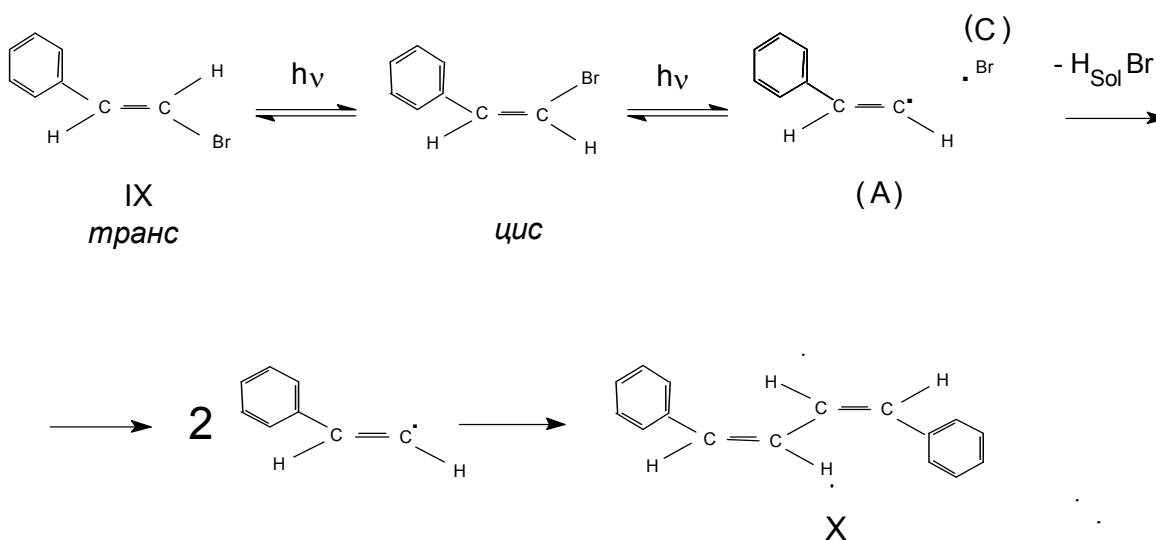
Следовательно, фотоциклизация 1,2-дифенил-1-дифенилфосфиноэтена (I) осуществляется через возбужденное синглетное состояние по схеме:



.После 7 мин облучения раствора концентрацией  $C = 1,5 \cdot 10^{-4}$  М интенсивность люминесценции (370 нм), которая прямо пропорциональна концентрации конечного продукта, перестает изменяться (рис. 3), в спектре поглощения не наблюдается полос исходного продукта, а спектры поглощения и возбуждения люминесценции конечного продукта совпадают (см. рис. 1, б, кривые 2 и 3). Из этого следует, что в случае реакции фотоциклизации соединения (I) весь исходный продукт переходит в конечный.

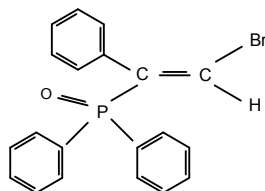
**1-Бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этен (II).** Для изучения фотохимических свойств этого соединения был проведен модельный эксперимент, в котором изучались спектральные характеристики 1-бром-2-фенилэтена (IX) - - углеводорода аналогичного строения, не содержащего PPh<sub>2</sub>-группу. В ранних работах [10 и др.] указывалось, что под действием солнечного света 1-бром-2,2-диарилэтены могут димеризоваться. Нам удалось провести эту реакцию под действием УФ-облучения для соединения (IX) и получить спектральные данные для продукта реакции. Спектры облученного раствора соединения (IX)

сравнивались с соответствующими спектрами 1,4-дифенил-1,3-бутадиена (X) (рис. 4), синтезированного по известной методике [11]. Видно, что наблюдается соответствие спектров люминесценции соединений (IX) и (X) (рис. 4, а, кривые 2 и 4). Спектр поглощения соединения (X) (рис. 4, а, кривая 3) аналогичен спектру возбуждения люминесценции облученного соединения (IX) (рис. 4, а, кривая 1), который в данном случае можно рассматривать как спектр поглощения последнего [6, с. 30]. Выход продукта УФ-облучения мал, поскольку с образованием 1,3-алкадиенадиена (IX) конкурируют процессы *цис-транс*-изомеризации и рекомбинация исходной молекулы (в скобках указаны радикалы):



Для образования продукта (X) необходимо, чтобы возникшие под действием УФ-облучения радикалы А и С вышли из клетки растворителя в объем, где должна произойти встреча радикалов А и А на радиусе реакции. Кроме того, известно [12, с. 27], что рекомбинация радикалов в молекулу происходит лишь в том случае, когда радикальная пара находится в синглетном спиновом состоянии. Т. е. спины встретившихся радикалов А и А должны быть скоррелированы и соответствовать синглетному состоянию. Очевидно, что эти процессы менее вероятны, чем рекомбинация исходной молекулы в клетке растворителя.

Спектральные данные для раствора 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена (II) в гексане представлены на рис. 4, б. До облучения данное соединение не люминесцирует. После УФ-облучения его спектр поглощения меняется и появляется люминесценция (рис. 4, б., кривые 2 и 7). Кроме того, концентрированный раствор ( $C > 10^{-3}$  М) после облучения мутнеет. Было обнаружено, что в процессе реакции выделяется HBr (определен титрованием поглощенного газа по индикатору). Осадок был выделен из раствора, исследован методом ЯМР-спектроскопии и идентифицирован как окисленный по фосфору исходный продукт - 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфороил)этен (XI):

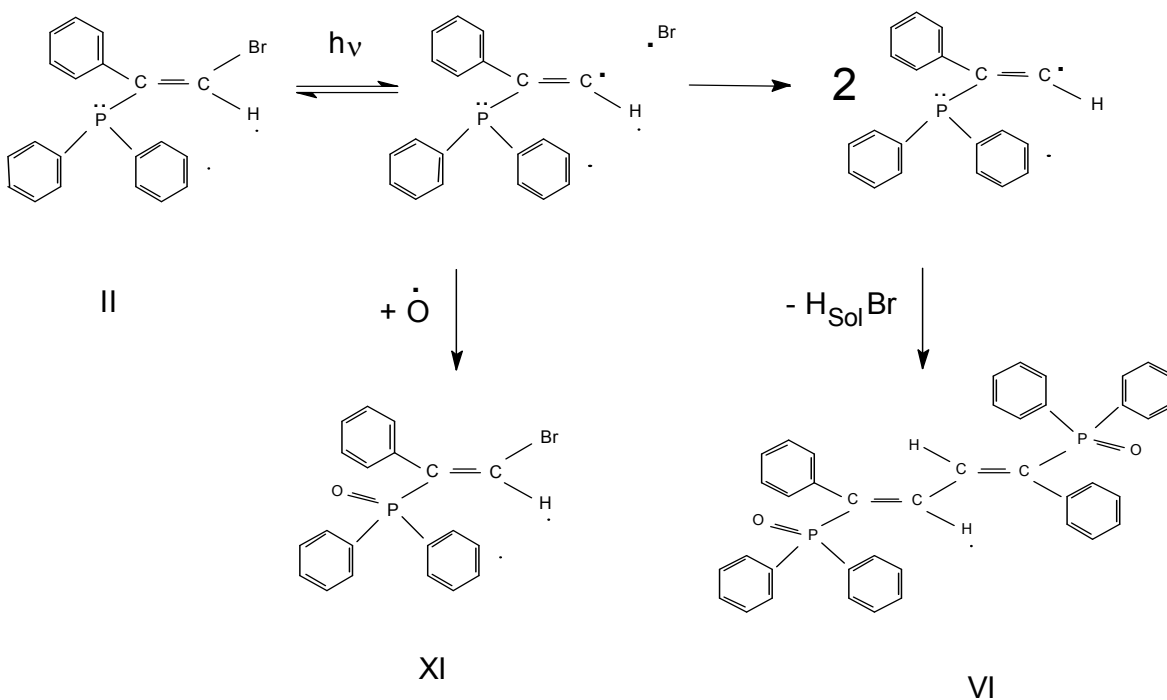


XI

Спектр его поглощения приведен на рис. 4, б (кривая 5). В нем наблюдаются характерные для окисленного фосфора изменения: смещение коротковолновой полосы (220 → 230 нм) и отсутствие полосы 270 нм. Однако люминесценцией соединение (XI) не обладает. Появление люминесценции связано с образованием второго продукта, который остается в растворе. На рис. 4, б приведены спектры испускания (кривая 7) и возбуждения люминесценции (кривая б) второго продукта. Из него видно, что первый спектр имеет максимум 410 нм и «плечи» 390 и 430 нм, второй - имеет максимум 345 нм, «плечи» 303, 318 и 365 нм и соответствует спектру поглощения люминесцирующего продукта. В спектре поглощения облученного раствора данная полоса не обнаружена, а появляется слабоинтенсивное длинноволновое поглощение в области 300-400 нм, принадлежащее фотопродукту. Более четко последнее проявляется в случае концентрированного раствора (рис.



4, б, кривые 3 и 4). Различие в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции облученного концентрированного раствора объясняется слишком малой концентрацией продукта реакции, недостаточной для регистрации абсорбционным методом. По-видимому, фотопродукт обладает высоким квантовым выходом люминесценции, что позволяет регистрировать его спектры испускания. Спектры возбуждения и испускания люминесценции похожи по форме, т. е. выполняется закон зеркальной симметрии, что справедливо для достаточно жестких структур с развитой системой  $\pi$ -связей. Подобной структурой может обладать алкадиен, образующийся из двух радикалов соединения (II) в процессе фотореакции. Таким образом, при сопоставлении спектральных данных, было установлено, что в результате этой фотореакции образуется новое соединение, содержащее фосфиновые группировки в системе сопряженных связей - 1,4-бис(дифенилфосфорил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (VI) по следующей схеме:



Так же как и в случае соединения (I), наличие  $\text{PPh}_2$ -группы в соединении (II) препятствует *цис-транс*-изомеризации и, следовательно, должно повышать эффективность

образования люминесцирующего диена. Однако, как уже отмечалось, параллельно с появлением фосфорилированного алкадиена (VI) происходит фотоокисление  $\text{PPh}_2$ -группы и возникновение продукта (XI). Соединение (XI) не изменяется под действием УФ-облучения: никаких изменений в его спектре поглощения не происходит, и люминесценция не появляется. Из этого следует, что окисленный фосфор в  $\text{PPh}_2$ -группе препятствует отрыву атома брома и стабилизирует данное соединение. Вероятно, это связано с изменением распределения электронной плотности в молекуле, которое происходит при окислении фосфора.

**1-Фенил-1-(дифенилфосфино)-1-бутен (III).** Спектр поглощения раствора этого соединения, приведенный на рис. 2, (кривая 3), содержит полосы 220 и 270 нм, характерные для поглощения  $\text{PPh}_2$ -группы и «плечо» 235 нм. После УФ-облучения соединения (III) в спектре поглощения происходят изменения, связанные с фотоокислением  $\text{PPh}_2$ -группы - сдвиг наиболее коротковолновой полосы в сторону больших длин волн (220  $\rightarrow$  230 нм) и уменьшение поглощения в области 270 нм. Однако в отличие от ранее рассмотренных экспериментальных данных, полученных для соединений (I) и (II), люминесценция после УФ-облучения соединения (III) не наблюдается. Таким образом, единственным результатом УФ-облучения соединения (III) является фотоокисление атома фосфора, что определяется следствием внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия этильного радикала и  $\text{PPh}_2$ -группы.

М. Н. Букина, А. В. Бармасов, М. В. Сендюрёв, В. Е. Холмогоров

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-  
(ДИФЕНИЛФОСФИНО)АЛКЕНОВ

В данной работе произведено исследование спектральных характеристик новых фосфорсодержащих соединений - 2-(дифенилфосфино)алкенов, а также описаны фотохимические реакции, происходящие с ними под действием УФ-облучения. Продукты реакций идентифицированы спектрально-люминесцентными методами. Приводятся предполагаемые схемы этих реакций, которые сопоставляются с фотореакциями, происходящими с аналогичными, но не содержащими  $PPh_2$ -группу соединениями.

Bukina M. N., Barmasov A. V., Sendjurov M. V., Kholmogorov V. E.

SPECTRAL-LUMINESCENT AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF THE 2-(DIPHENYLPHOSPHINO)ALKENES.

**Summary.**

Spectral characteristics of the new phosphorous-containing compounds - - 2-(diphenylphosphino)alkenes, are studied, and those photochemical reactions going under UV-irradiation are described. Reaction products are identified with the help of spectral-luminescent methods. Reactions schemes are given and compared with photoreactions of similar compounds not containing PPh<sub>2</sub>-groups.

УДК 541.14 + 535.333 + 535.37

Букина М. Н., Бармасов А. В., Сендюрев М. В., Холмогоров В. Е. Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства 2-(дифенилфосфино)алкенов. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 4. 2002. Вып. 1 (№ 4). С. 00-00.

Предметом исследования явились спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства новых непредельных фосфорорганических соединений - 2-(дифенилфосфино)алкенов - и сравнение их спектральных и фотохимических свойств с аналогичными алкенами без гетероатома. Изученные соединения были синтезированы на основе продуктов фотохимической реакции фосфорилирования соответствующих алкинов трибромидом фосфора  $PBr_3$ . Подобные соединения представляют теоретический и практический интерес, во-первых, как физиологически активные вещества, во-вторых, как лиганды, входящие в состав высокоселективных металлокомплексных катализаторов. Исследованы фотореакции, происходящие с этими соединениями под действием УФ-облучения. Продукты реакций, представляющие собой ранее неизвестные фосфорсодержащие соединения, идентифицированы спектрально-люминесцентными методами. Библиогр. 12 назв. Ил. 4.

## Литература

1. Сендюров М. В., Беляева Т. Н., Догадина А. В. и др. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51, вып. 12. С. 2803-2804.
2. Сендюров М. В., Холмогоров В. Е. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, вып. 10. С. 1667-1668.
3. Андросенко А. С., Сендюров М. В., Ионин Б. И. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С. 1050-1051.
4. Ерастов О. А., Никонов Г. И. Функционально замещенные фосфины и их производные. М., 1986.
5. Ерастов О. А., Никонов Г. И. Функционально замещенные фосфины и их производные. М., 1986.
6. Паркер С. А. Фотолюминесценция растворов. Пер. с англ.; Под. Ред. Р. Ф. Васильева. М., 1972.
7. Калверт Д., Питц Д. Фотохимия. Пер. с англ.; Под. Ред. Р. Ф. Васильева. М., 1968.
8. Штольц М., Дитц Ф., Мюльшедт М. // Успехи химии. 1969. Т. 38, С. 93-112.
9. Liu L., Katz T. J., Poindexter M. K. // J. Org. Chem. 1991. Vol. 56. P. 3769-3774.
10. Tadros W., Sakla A. B., Akhookh Y. // J. Chem. Soc. 1956. P. 2701-2704.
11. Friedrich K., Henning H.-G. // Chem. Ber., 1959. Bd. 82. S. 2944.
12. Бучаченко А. А., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, 1978.

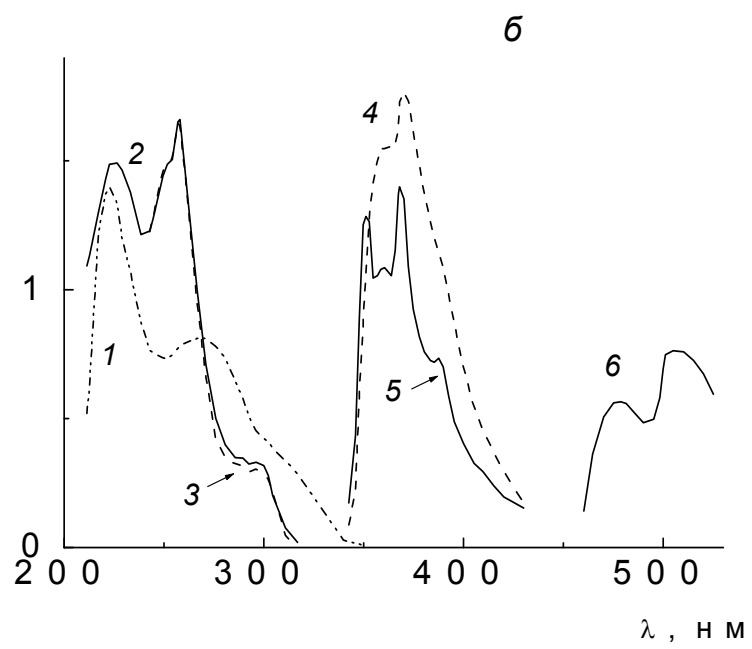
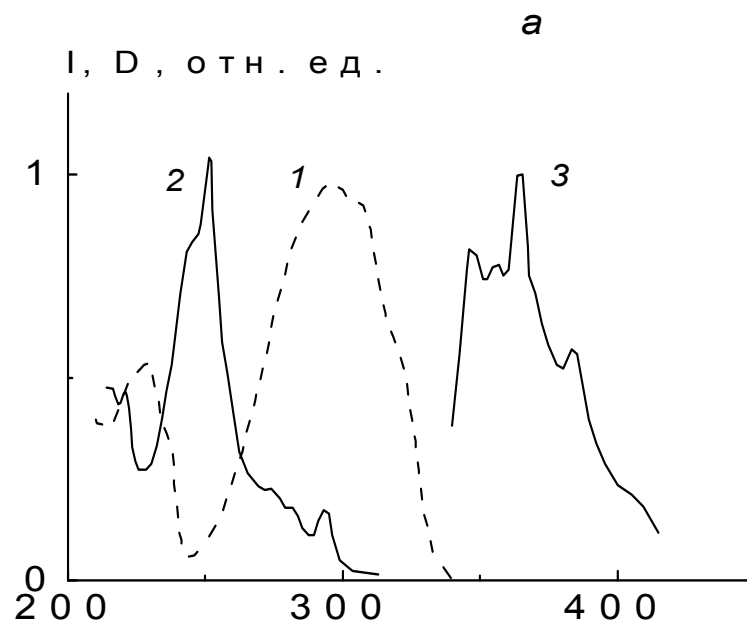
Статья поступила в редакцию 15 июня 2001 года.

Служебные телефоны: (812) 428-4381, 428-4410

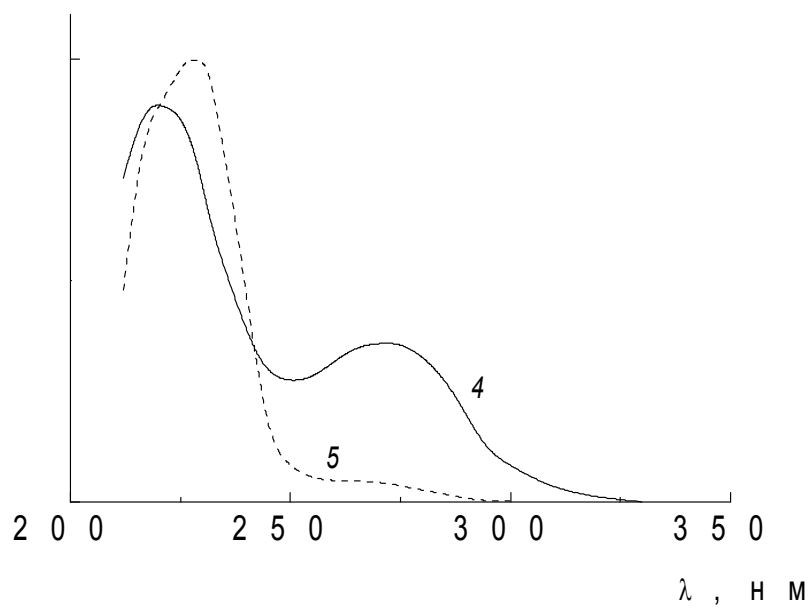
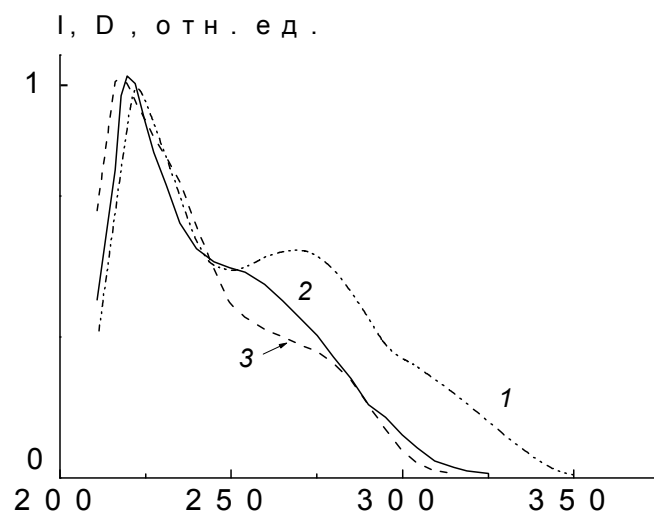
Домашние телефоны: (812) 152-6575, 110-0500

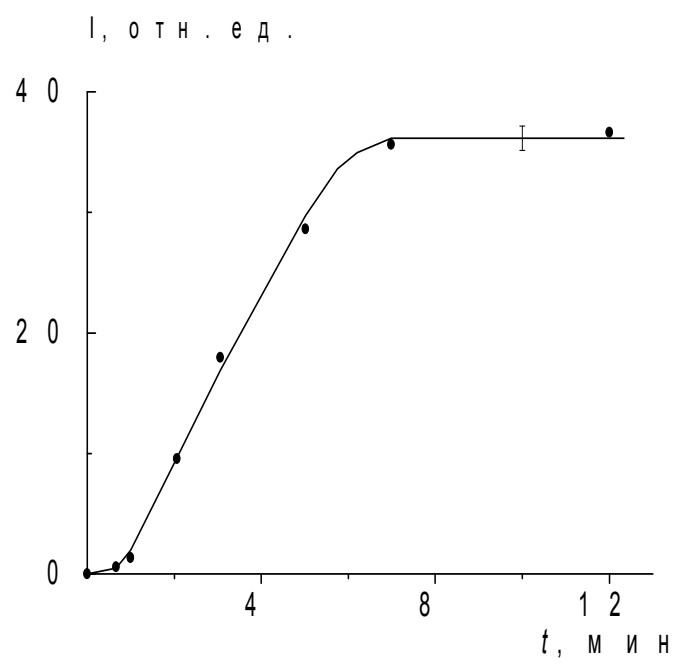
Домашний адрес: Улица Лени Голикова, д.76, кв.22, Санкт-Петербург

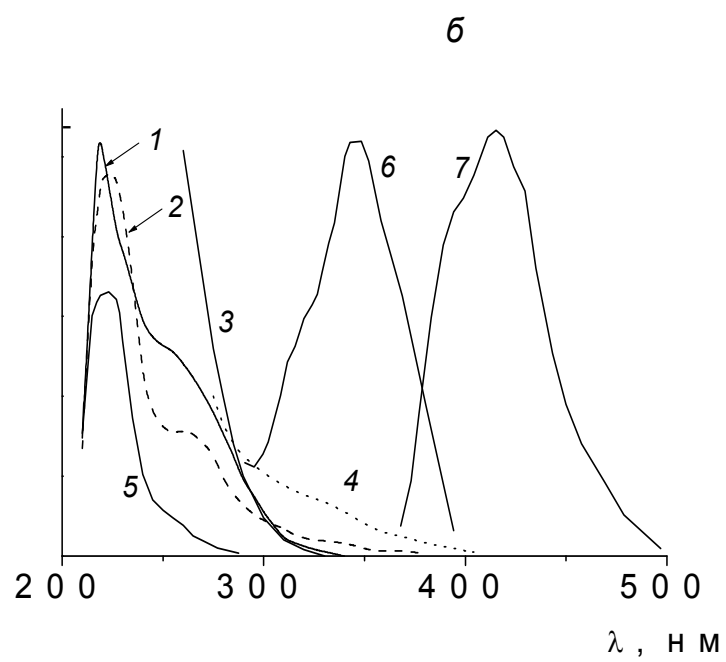
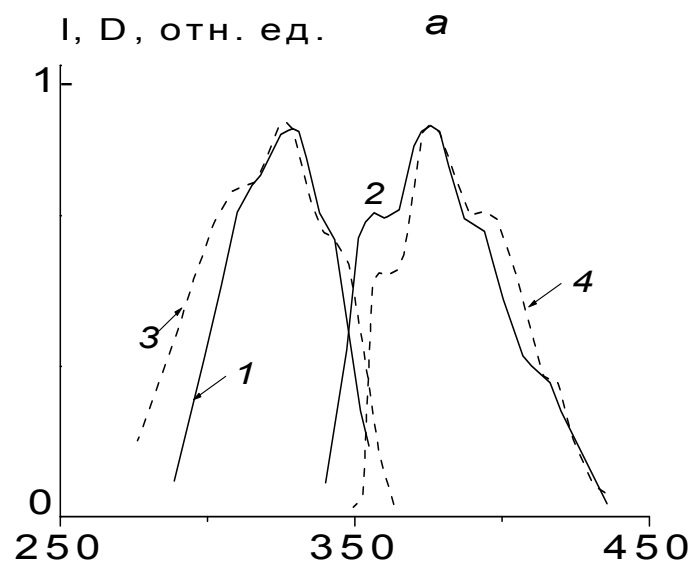
Букина Мария Николаевна











**Рис. 1.** Спектральные данные для растворов стильбена и фенантрена (*a*) и 1,2-дифенил-1-(дифенилфосфино)этена (I) ( $C = 6 \cdot 10^{-5}$  М) (*б*) в гексане.

*a*: 1 - спектр поглощения стильбена, 2 - спектр поглощения фенантрена, 3 - спектр испускания люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм) фенантрена; *б*: 1 - спектр поглощения до УФ-облучения, 2 - спектр поглощения после УФ-облучения, 3 - спектр возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{исп}} = 370$  нм), 4 - спектр испускания люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 305$  нм), 5 - спектр испускания люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 305$  нм) при 77 К, 6 - фосфоресценция.

**Рис. 2.** Спектры поглощения 1,2-дифенил-1-(дифенилфосфино)этена (I) (1), 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена (II) (2), 1-фенил-1-(дифенилфосфино)-1-бутена (III) (3), 1-бром-3,3-диметил-2-(ди-*пара*-толилфосфино)-1-бутена (IVa) (4), 1-бром-3,3-диметил-2-(ди-*пара*-толилфосфороил)-1-бутена (IVб) (5) в гексане.

**Рис. 3.** Зависимость интенсивности люминесценции продукта УФ-облучения (I) в максимуме испускания (370 нм) от времени облучения.

**Рис. 4.** Спектральные данные для растворов облученного 1-бром-2-фенилэтена (IX), 1,4-дифенилбутадиена (X) (*a*) и растворов 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена (II), 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфороил)этена (XI) (*б*) в гексане.

*a*: 1, 2 - спектры возбуждения (1) и испускания люминесценции (2) облученного раствора 1-бром-2-фенилэтена (IX) в гексане, 3, 4 - спектры поглощения (3) и испускания люминесценции (4) 1,4-дифенилбутадиена (X); *б*: 1-4 - спектры поглощения до (1, 3) и после (2, 4) УФ облучения при  $C = 3 \cdot 10^{-5}$  М (1, 2) и  $C = 10^{-3}$  М (3, 4), 5 - спектр поглощения 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфороил)этена (XI), 6 - спектр возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{исп}} = 410$  нм), 7 - спектр испускания люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 345$  нм).