

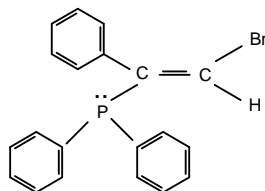
УДК 541.14 + 535.333 + 535.37

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

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ 1-БРОМ-2-ФЕНИЛ-2-

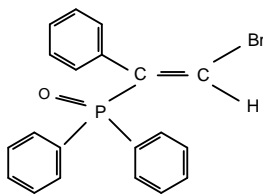
(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТЕНА

Были изучены спектрально-люминесцентные характеристики нового фосфорорганического соединения - 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена



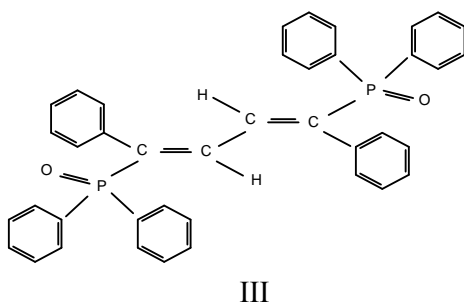
I

в гексане до и после УФ-облучения. Соединение I было синтезировано путем фосфорилирования соответствующего алкина трибромидом фосфора ( $PBr_3$ ) [1-3]. Обнаружено, что в результате УФ-облучения происходит фотохимическая реакция, в процессе которой образуются два продукта, также представляющие собой новые фосфорсодержащие соединения. Идентификация продуктов реакции выполнялась спектрально-люминесцентными методами. Основным продуктом фотореакции является 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфоил)этен



II

Выход второго продукта существенно меньше. Вторым продуктом является 1,4-бис(дифенилфосфоил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен



- соединение, содержащее окисленные фосфиновые группировки в системе сопряженных связей и образующееся в результате фотоиндуцированной димеризации соединения I.

Спектры люминесценции получены на спектрофлуориметре “Hitachi-850”. 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. Образец растворяли в гексане. Спектры поглощения и люминесценции записывали в кварцевой кювете, шириной 1 см. Образец облучали в той же кювете 5 мин. светом ртутной лампы высокого давления ДРТ 230. Для избежания нагрева облучаемого раствора между источником света и образцом помещали водяной ИК-фильтр.

Спектр поглощения раствора соединения I представляет собой суперпозицию двух полос: интенсивной 220 нм и более слабой 270 нм. После УФ-облучения спектр поглощения соединения I изменяется, и появляется интенсивная люминесценция. В спектре поглощения наблюдаются следующие изменения: наиболее интенсивная полоса сдвигается в сторону больших длин волн

(220 – 230 нм), интенсивность полосы 270 нм уменьшается и возникает слабое длинноволновое поглощение в области 300 – 400 нм. В результате облучения концентрированного раствора ( $C > 10^{-3}$  моль/л) выпадает осадок. Он был выделен из раствора, исследован методом ЯМР-спектроскопии и идентифицирован как окисленный по фосфору исходный продукт - 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфоил)этен.

Его спектр поглощения по форме и положению максимума (230 нм) похож на спектр облученного раствора соединения I. Однако, слабое длинноволновое поглощение в области длин волн более 300 нм в нем не наблюдается. Люминесценцией соединение II не обладает. Следовательно, появление люминесценции связано с тем, что в результате УФ-облучения образуется второй продукт, который отаится в растворе. Его спектр испускания люминесценции имеет максимум 410 нм и «плечи» 390 и 430 нм. Спектр возбуждения люминесценции, который интерпретируется нами как спектр поглощения люминесцирующего продукта, имеет максимум 345 нм и «плечи» 303, 318 и 365 нм. Различие в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции облученного раствора соединения I объясняется слишком малой концентрацией второго продукта фотореакции. Очевидно, он должен обладать достаточно высоким квантовым выходом люминесценции, что и 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 являться алкадиен, образовавшийся из двух радикалов соединения I в процессе фотореакции. Кроме того, было обнаружено, что в процессе облучения выде-

ляется НВг (определен титрованием поглощенного газа по индикатору). Таким образом, сопоставляя спектральные данные, можно предположить, что вторым (люминесцирующим) продуктом фотореакции является 1,4-бис(дифенилфосфорил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (соединение III).

Как уже отмечалось, его выход очень мал. Однако подобные диеновые структуры, содержащие сопряженные связи, обладают высоким квантовым выходом люминесценции, что и позволяет регистрировать их методом люминесцентной спектроскопии. Основным продуктом данной фотореакции является соединение II, которое образуется из соединения I путем фотоокисления трехвалентного фосфора до пятивалентного присутствующим в гексане кислородом. Причем, как было обнаружено, соединение II не изменяется под действием УФ-облучения – его спектры поглощения до и после УФ-облучения идентичны. .

### Литература

1. Сендюрёв М. В., Беляева Т. Н., Догадина А. В. и др. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51, вып. 12. С. 2803-2804.
2. Сендюрёв М. В., Холмогоров В. Е. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, вып. 10. С. 1667-1668.
3. Андросенко А. С., Сендюрёв М. В., Ионин Б. И. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70, № 6. С.1050-1051.

Статья поступила в редакцию 14 июня 2001 года.

М. Н. Букина, А. В. Бармасов, М. В. Сендюрёв, В. Е. Холмогоров  
ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ 1-БРОМ-2-ФЕНИЛ-2-  
(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТЕНА

В работе изучены спектральные характеристики нового фосфорсодержащего соединения – 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена до и после УФ-облучения. Показано, что в результате УФ-облучения исследуемого соединения происходит фотохимическая реакция, продукты которой идентифицированы спектрально-люминесцентными методами.

Bukina M. N., Barmasov A. V., Sendjurov M. V., Kholmogorov V. E.  
PHOTOINDUCTIONAL DIMERIZATION OF 1-BROM-2-PHENYL-2-  
(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHENE

**Summary.**

Spectral characteristics of the new phosphorous-containing compound – 1-brom-2-phenyl-2-(diphenylphosphino)ethene are studied before and after UV-irradiation. It is shown that the photochemical reaction is a result of UV-irradiation. The reaction products are identified by spectral-luminescent methods.

УДК 541.14 + 535.333 + 535.37

Букина М. Н., Бармасов А. В., Сендюрёв М. В., Холмогоров В. Е. Фотоиндуцированная димеризация 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 4. 2001. Вып. № . С. 00-00.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики нового фосфорорганического соединения - 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена в гексане до и после УФ-облучения. Обнаружено, что в результате УФ-облучения происходит фотохимическая реакция, в процессе которой образуются два продукта, также представляющие собой новые фосфорсодержащие соединения. Идентификация продуктов проводилась спектрально-люминесцентными методами. Основным продуктом фотореакции является 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфороил)этен. Второй продукт идентифицирован как 1,4-бис(дифенилфосфороил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен. Его выход существенно меньше. Библиография 3 названия.



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

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

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

Букина Мария Николаевна