

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**  
**ФОТОХИМИЯ**

УДК 547.539.4+547.341+541.128

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ СМЕШАННОГО ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВОГО ИЛИДА С 9-ЭТИНИЛФЕНАНТРЕНОМ**

© 2020 г. Т. Д. Некипелова<sup>а, \*</sup>, И. Д. Потапов<sup>а, b</sup>, В. И. Погонин<sup>а, с</sup>,  
Т. А. Подругина<sup>b</sup>, В. А. Кузьмин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>с</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*E-mail: nekip@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 12.06.2020 г.

После доработки 12.06.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

DOI: 10.31857/S002311932006011X

В последние годы успешно развиваются методы синтеза гетероциклических соединений с использованием смешанных фосфониево-иодониевых илидов [1, 2]. Смешанные фосфониево-иодониевые илиды взаимодействуют с ацетиленами, образуя два типа гетероцикличе-

ских соединений: фосфорсодержащие гетероциклические соединения и фосфонийзамещенные фураны (схема 1). На схеме 1 приведена принципиальная схема реакции для фурилзамещенного илида (Y), который исследуется в представляемой работе.

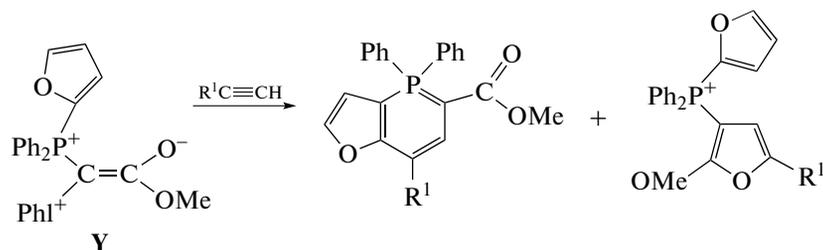


Схема 1.

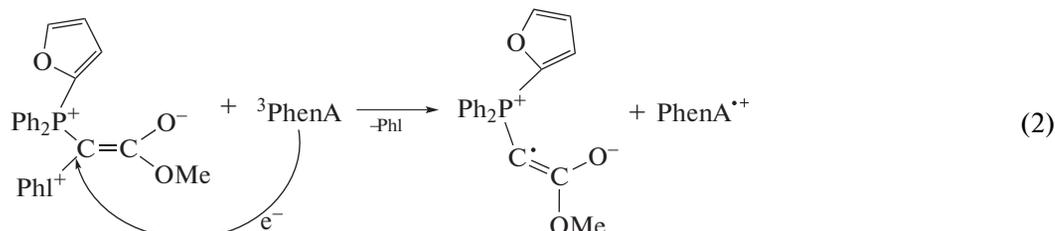
Эта реакция была первоначально открыта при фотовозбуждении с  $\lambda \leq 400$  нм, однако для некоторых пар илид–ацетилен взаимодействие происходит без облучения после смешения реагентов. Уменьшение потенциала восстановления илида и потенциала ионизации ацетилена увеличивает эффективность взаимодействия реагентов по схеме 1 [1, 3, 4]. Для трифенилфосфониевого бензоильного илида, взаимодействие с фенилацетиленом (PhA) происходит только при облучении, а с *n*-метоксифенилацетиленом (MPhA) и 9-этинилфенантреном (PhenA) реакция начинается спонтанно без облучения при смешении реагентов [4, 5]. Это обусловлено тем, что для ацетиленов с более низким потенциалом ионизации происходит перенос электрона с ацетилена на илид с последующим распадом илида на иодобензол и радикал илида. Для фурилзамещенного

илида Y, в котором один из фенильных заместителей при атоме фосфора замещен на фурильную группу, образование радикальных интермедиатов для всех ацетиленов происходит только при облучении, что связано с более высоким потенциалом восстановления этого илида. Другой особенностью Y является то, что для PhA и MPhA облучение требуется только для первичного инициирования реакции, а в случае PhenA образование радикалов происходит только при непрерывном облучении [3]. Это противоречит тому, что из всех исследованных ацетиленов PhenA имеет наиболее низкий потенциал ионизации.

Спектр поглощения PhenA имеет несколько длинноволновых полос поглощения в области 320–380 нм с молярными коэффициентами поглощения ( $\epsilon$ ) от 200 до 600 л моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Фосфониево-иодониевые илиды также поглощают свет

в этой области, но с более низкими  $\epsilon$ . Мы полагаем, что при облучении смеси PhенА экранирует илид, и первичное инициирование за счет фотоиндуцированного распада илида не происходит. Фотовозбуждение смеси Y–PhенА в полосу поглощения PhенА должно приводить к заселению триплетного состояния [6] (реакция (1)) и после-

дующему переносу электрона на илид с образованием катион-радикала PhенА<sup>•+</sup> и радикала илида (реакция (2)), как это было показано при фотосенсибилизации распада диарилиодониевых солей конденсированными ароматическими углеводородами [7].



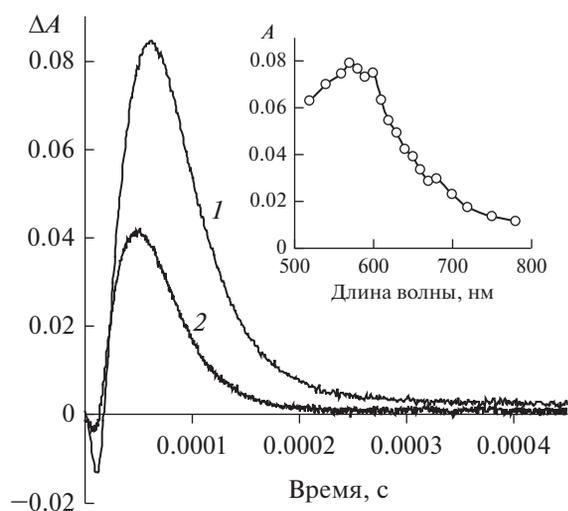
В настоящей работе методом импульсного фотолиза было исследовано образование триплетного состояния PhенА и его тушение добавками илида. Импульсный фотолиз проводили в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 20 см с помощью Хе лампы (150 Дж, 10 мкс) на установке импульсного фотолиза, описанной ранее [8]. Для выделения спектрального диапазона облучения использовали светофильтр УФС-6 с пропусканием 320–390 нм. Эксперименты по импульсному фотолизу проводили со спиртовыми растворами PhенА (~1 мМ) в присутствии илида Y (0.5–2 мМ). Кислород удаляли методом вакуумирования.

При импульсном фотолизе вакуумированного спиртового раствора PhенА наблюдали образова-

ние и гибель короткоживущего состояния со спектром поглощения в области 500–780 нм (рис. 1, 1). В присутствии кислорода воздуха происходит тушение промежуточного поглощения. Это свидетельствует о том, что поглощение с  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм, наблюдаемое в отсутствие кислорода, относится к триплет-триплетному поглощению PhенА, спектр которого представлен на рис. 1 (вставка). Гибель триплетного состояния PhенА происходит по реакции первого порядка с константой скорости  $(2.0 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ .

При добавлении илида Y в раствор PhенА, наблюдали увеличение скорости гибели триплетного состояния (рис. 1, 2). Из зависимости кинетики гибели  ${}^3\text{PhенА}$  от концентрации добавленного илида была определена бимолекулярная константа скорости тушения  ${}^3\text{PhенА}$  илидом,  $k_q = (4.5 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Значение этой константы скорости на порядок ниже значений, приводимых в [7] для тушения триплетного состояния различных полициклических ароматических углеводородов хлоридом дифенилиодония. Это обусловлено более высоким потенциалом восстановления для исследуемого илида по сравнению с иодониевыми солями. Полученные результаты свидетельствуют о том, что триплетное состояние  ${}^3\text{PhенА}$  взаимодействует с исходным илидом по реакции переноса электрона от триплетного состояния на илид (реакция (2)) с последующим радикальным распадом катион-радикала илида. Радикалы илида взаимодействуют с PhенА с образованием конечных продуктов реакции.

Таким образом, в системе фосфониево-иодониевый илид–9-этинилфенантрен PhенА одновременно играет роль триплетного сенсибилизатора и реагента. Полученный результат открывает возможность синтеза новых соединений за счет использования фотоиндуцированной генерации



**Рис. 1.** Гибель триплет-триплетного поглощения при фотовозбуждении PhенА (1 мМ) в отсутствие (1) и в присутствии илида (1 мМ) (2),  $\lambda_{\text{рег}} = 590$  нм; вставка – спектр триплет-триплетного поглощения PhенА через 75 мкс после светового импульса.

радикалов илида с помощью триплетного сенсibilизатора.

Измерения методом импульсного фотолиза выполнены в Центре коллективного пользования ИБХФ РАН “Новые материалы и технологии”.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Гос. задания ИБХФ РАН, тема № 1201253303.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Некипелова Т.Д., Подругина Т.А.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 151.
2. *Matveeva E.D., Vinogradov D.S., Podrugina T.A. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 7324.
3. *Некипелова Т.Д., Мотякин М.В., Каспаров В.В. и др.* // Хим. Физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 19.
4. *Levina I.I., Tarasov V.F., Podrugina T.A., Nekipelova T.D.* // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 26219. <https://doi.org/10.1039/c9ra05697>
5. *Некипелова Т.Д., Каспаров В.В., Коварский А.Л. и др.* // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 6. С. 707.
6. *Land E.J.* // Proc. R. Soc. A. 1968. V. 305. P. 457
7. *Gómez M.L., Montejano H.A., Previtali C.M.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2008. V. 197. P. 18.
8. *Nekipelova T.D., Khodot E.N., Klimovich (Lygo) O.N. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. P. 1558.