

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

## Mise En Evidence De La Fluorescence D'Oxydes D'Arylphosphines Tertiaires

Jean Bourson<sup>a</sup>; Lauréano Oliveros<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Générale, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris Cedex 03, France

**To cite this Article** Bourson, Jean and Oliveros, Lauréano(1986) 'Mise En Evidence De La Fluorescence D'Oxydes D'Arylphosphines Tertiaires', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 26: 1, 75 — 81

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648608084572

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084572>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## MISE EN EVIDENCE DE LA FLUORESCENCE D'OXYDES D'ARYLPHOSPHINES TERTIAIRES

JEAN BOURSON et LAURÉANO OLIVEROS

*Laboratoire de Chimie Générale,\* Conservatoire National des Arts et Métiers,  
292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03, France*

Fluorescence properties of 14 tertiary phosphine oxides have been investigated. Triphenyl, (phenyl)-alkyldiphenyl and alkyldiphenyl phosphine oxides exhibit only weak fluorescence (quantum yields  $\leq 0.01$ ). On the other hand, when a substituent on the phosphorus atom is fluorescent by itself with a quantum yield greater than that of benzene, fluorescence is still observed in the phosphorus derivatives. The quantum yield is generally reduced, apart from the enhancement observed with a biphenyl substituent.

Nous avons procédé à l'étude comparée de la fluorescence d'une série de quatorze oxydes de phosphines tertiaires. Il a été constaté que les oxydes de triphényl, (phényl)alkyldiphényl et alkyldiphénylphosphine n'ont que de très petits rendements quantiques, égaux ou inférieurs à 0.01. Par contre, quand un substituant de l'atome de phosphore possède une fluorescence propre plus importante que celle du benzène, celle-ci se retrouve dans l'oxyde de phosphine. Cette fluorescence est le plus souvent atténuée; ce n'est que dans le cas où l'atome de phosphore porte un radical biphenyle qu'elle est exaltée.

### INTRODUCTION

La fluorescence de certains composés organophosphorés est connue et Horner a décrit la synthèse d'halogénures de phosphinyle, de phosphinites et de phosphonates, ainsi que leur emploi marqueurs fluorescents de sites actifs d'enzymes. Ces composés ont dans leur molécule un radical naphthyl ou acridyl responsable de leur fluorescence (1,2).

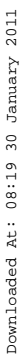
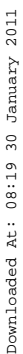
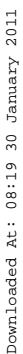
En ce qui concerne les oxydes de phosphines tertiaires, à notre connaissance, aucune étude n'avait été entreprise jusqu'ici sur les propriétés de fluorescence de tels composés en fonction des substituants portés par l'atome de phosphore. C'est ce que nous décrivons ici en euilissant un ensemble d'oxydes de phosphines tertiaires préparés par nos soins et dont certains, racémiques, ont été résolus par chromatographie en phase liquide sur des silices chirales.<sup>3</sup>

Une application possible de la fluorescence des oxydes de phosphines et des phosphines elles-mêmes est leur détection à l'état de traces par fluorimétrie, notamment par chromatographie en phase liquide. La détection est en effet beaucoup plus sensible et spécifique par émission de fluorescence que par absorption ultraviolette.

\* Unité Associée au CNRS n° 1103 "Physico-chimie Organique Appliquée".

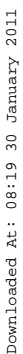
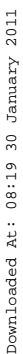
## Downloaded At: 08:19 30 January 2011

Downloaded At: 08:19 30 January 2011



Downloaded At: 08:19 30 January 2011

Downloaded At: 08:19 30 January 2011



Downloaded At: 08:19 30 January 2011

Quant aux oxydes de la série B, ils ont été obtenus par action du chlorure de méthylphénylphosphinyle sur les magnésiens  $\text{ArMgX}$ .

Les produits utilisés, quand ils portent un atome de carbone ou de phosphore asymétrique, sont des racémiques. Leur pureté chimique a été contrôlée par chromatographie en phase liquide.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UVIKON 820, et les spectres de fluorescence établis à l'aide d'un spectrofluorimètre AMINCO SPF 500 interfacé avec un ordinateur AKONTRON PSI 80 pour le stockage, la correction et l'analyse des spectres.

Les mesures de fluorescence ont été faites sur des solutions obtenues à partir de solutions mères, filtrées, dont on a mesuré la densité optique, qui doit être comprise entre 0.5 et 1.0, et que l'on dilue dix fois. Toutes les solutions sont préparées au moment de leur emploi.

Les spectres d'absorption et de fluorescence des différents oxydes de phosphines ont été enregistrés dans l'éthanol 96° et dans le cyclohexane.

La substance standard utilisée pour les déterminations de rendement quantique est le sulfate de quinine dans l'acide sulfurique 0.1 N ( $\phi_F = 0.51$ ).

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les oxydes de phosphines de la Série A, bien que présentant des propriétés de fluorescence n'ont cependant que de très faibles rendements quantiques. Ils sont au plus égaux à 0.01 dans les deux solvants employés. En comparant la fluorescence du benzène lui-même en solution dans le cyclohexane ( $\phi_F = 0.08$  (4)) à celle de l'oxyde de triphénylphosphine ( $\phi_F < 0.01$ ) et plus généralement à la fluorescence de tous les oxydes de la série A, on constate que l'accumulation des groupes phényle dans les molécules de ces composés ne contribue pas à augmenter leur rendement quantique de fluorescence.

Les oxydes de la série B présentent par contre des propriétés de fluorescence notables et leurs rendements quantiques sont compris entre 0.03 et 0.41.

Compte tenu de la faible fluorescence des composés de la série A et en considérant leurs structures, on peut dire que c'est le substituant Ar porté par l'atome de phosphore des oxydes de la série B qui est responsable de la fluorescence bien plus importante observée chez ceux-ci. Ces substituants Ar correspondent d'ailleurs à des composés  $\text{ArH}$  qui sont des hydrocarbures ou des dérivés méthoxyles aromatiques possédant eux-mêmes des propriétés de fluorescence propres.

Les rendements quantiques de fluorescence des oxydes de phosphine sont généralement inférieurs à ceux des composés  $\text{ArH}$ . Ce n'est que dans un cas, celui du biphenyle, que le rendement quantique est plus élevé dans l'oxyde de phosphine que dans l'hydrocarbure  $\text{ArH}$ .

On note que les rendements quantiques des oxydes de phosphine sont plus grands dans l'éthanol que dans le cyclohexane, exception faite des oxydes qui comportent des groupements méthoxyle.

TABLEAU I

Maximums des spectres d'absorption et d'émission des oxydes de phosphines de la série B et comparaison de leurs propriétés de fluorescence avec celles des composés ArH. Les longueurs d'onde sont exprimées en nanomètres. Quand un spectre présente plusieurs maximums, la bande principale est soulignée.

Oxydes de phosphines	ArH et oxydes de phosphines dans le cyclohexane				Oxydes de phosphines dans l'éthanol			
	$\lambda_{\max}$	Absorption	$\lambda_{\max}$	Emission	Rdt, quantiques $\phi_F$	Absorption	Emission	Rdt, quantique
		Oxydes	ArH (4)	Oxydes	ArH (4)	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\phi_F$
7	288		321, 335	338	0.23	288	332	0.13
8	271, 308, 315, 322		321, 335	341	0.23	267, 271, 308, 324	330, 345	0.21
9	292		324, 338	346	0.25	293	332	0.03
10	288, 299, 323, 332, 337			361	0.08	287, 299, 325, 337	365	0.14
11	278, 285		288	306	0.29	282	312	0.11
12	212, 226, 257, 291, 302		365	373	0.13	212, 226, 257, 292, 303	335, 374	0.11
13	258		305, 315	315	0.19	262	320	0.41

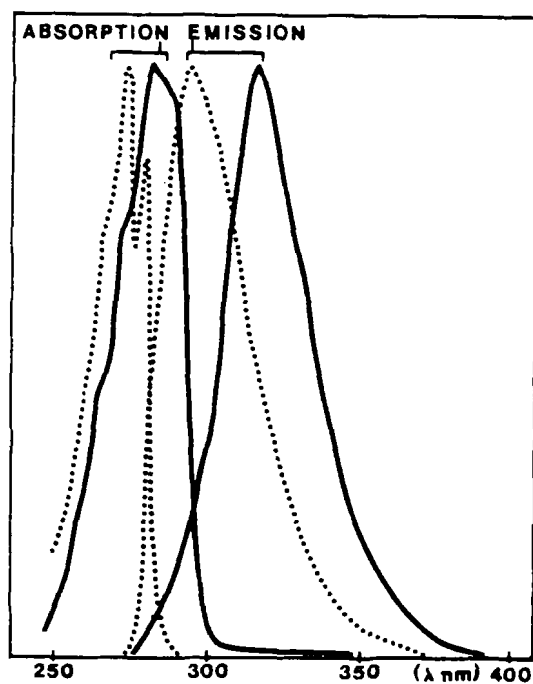


FIGURE 1 Spectres normés d'absorption et d'émission de l'anisole (.....) et de l'oxyde d'*o*-anisylméthylphénylphosphine 11 (——) dans l'éthanol.

Dans les deux solvants employés, les déplacements bathochromes des maximums des spectres d'émission par rapport aux maximums des spectres d'absorption des oxydes de phosphine sont variables et compris entre 30 et 110 nm. Par rapport aux spectres d'émission des composés ArH, les spectres de fluorescence des oxydes de phosphine ne présentent qu'un léger déplacement bathochrome compris entre 0 et 20 nm.

Les résultats des mesures effectuées sont consignés dans le Tableau I, et quatre spectres sont donnés à titre d'exemple dans la Figure 1.

Nous avons vérifié que si un composé présente un spectre d'absorption de structure complexe, son spectre de fluorescence ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation. Cette expérience a notamment été effectuée avec l'oxyde 10 en solution dans le cyclohexane: tous les spectres de fluorescence obtenus sont homothétiques, l'intensité variant avec la densité optique de la solution à la longueur d'onde d'excitation. Ceci indique qu'à priori il n'y a pas, après excitation, de transfert d'énergie entre les différents substituants portés par l'atome de phosphore. L'existence d'un transfert incomplet comme dans le cas des bichromophores provoquerait une déformation du spectre de fluorescence.

Enfin, et bien que cela n'ait pas été déterminé quantitativement, le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission des oxydes de phosphines est moins important que dans le cas des composés ArH.

## PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation et les caractéristiques des oxydes de phosphine de la série B ont été données dans litt.<sup>3</sup>

**E-Méthyl-1 phényl-2 diphenylphosphino-1 éthylène 4a.** Dans un ballon de 250 ml à trois tubulures équipé d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant avec garde à  $\text{CaCl}_2$ , d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 75 ml de tétrahydrofurane, 5.8 g (0.05 mole) de phényl-1 propyne-1. Sous un léger courant d'azote, on y introduit lentement (40 mn) 0.055 mole de  $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  en solution dans 50 ml de THF (préparé à partir de lithium et de diphenylchlorophosphine). La couleur rouge du réactif disparaît progressivement. La température augmente peu au cours de l'addition et on termine en chauffant au reflux pendant deux heures. Refroidir, verser dans 500 g de glace pilée et extraire le produit huileux formé avec du chloroforme ( $3 \times 100$  ml). La solution chloroformique est lavée à l'eau, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et évaporée. On distille sous vide,  $E_{b, 0.5 \text{ mmHg}} = 190^\circ\text{C}$ . On obtient 12.7 g (Rdt.: 84%) d'un liquide visqueux légèrement jaune.  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.0 (d,  $J = 9$  Hz, 3 H,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 6.8 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1 H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 7-7.6 (m, 15 H, arom.). Analyse  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{P}$ . Calc. %: C, 83.44; H, 6.29; P, 10.26. Tr.: C, 82.92; H, 6.22; P, 10.44.

**E-Méthyl-1 phényl-2 diphenylphosphinyl-1 éthylène 5a.** A une solution de 4 g de phosphine **4a** dans 40 ml d'un mélange 1/1 d'éthanol et acétone, on ajoute 20 ml d'eau oxygénée à 3.3% (11 volumes) à la température ambiante. Agitation magnétique pendant 1 h 30. Evaporer et recristalliser dans l'hexane. On obtient 3.2 g (Rdt.: 80%) de cristaux blancs.  $F = 129^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.95 (d,  $J = 13$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.9-7.9 (m, 16 H,  $-\text{CH}=\text{}$  et arom.). Analyse  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{OP}$ . Calc. %: C, 79.25; H, 5.97; O, 5.03; P, 9.75. Tr.: C, 79.07; H, 6.13; O, 5.06; P, 9.72.

**Phényl-1 diphenylphosphinyl-2 propane 6a.** Dans une fiole à hydrogéner à la pression atmosphérique et température ambiante, on introduit 1 g d'oxyde de phosphine **5a**, 100 ml d'éthanol absolu et 0.1 g de  $\text{Pd/C}$  à 10%. L'hydrogénation est relativement lente. L'avancement peut être contrôlé par spectroscopie UV (**5a** présente un pic à 265 nm et **6a** trois pics à 272, 265 et 259 nm). Après 24 h, on filtre le catalyseur et évapore la solution. Le solide obtenu est recristallisé dans un mélange éthanol/eau. 0.75 g (Rdt.: 75%) de cristaux blancs.  $F = 185^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 1.1 (q,  $J_1 = 6$  Hz,  $J_2 = 17$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.65 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.05 (m, 1 H, CH), 7-8 (m, 15 H, aromatique). Analyse  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{OP}$ . Calc. %: C, 78.75; H, 6.56; O, 5.00; P, 9.69. Tr.: C, 78.55; H, 6.53; O, 4.95; P, 9.64.

**E-Diphényl-1,2 diphenylphosphino éthylène 4b.** On procède comme indiqué pour **4a** mais en partant du diphenylacétylène. Recristallisation dans l'acétone. Rdt.: 33%.  $F = 115^\circ\text{C}$  [litt.<sup>5</sup> =  $115^\circ\text{C}$ ].  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6.55 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1 H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), C, 8-7.6 (m, 20 H, aromatiques).

**E-Diphényl-1,2 diphenylphosphinyl-1 éthylène 5b.** Ce composé est obtenu par oxydation de la phosphine **4b** comme indiqué pour l'obtention de **5a**. Le produit cristallise dans le milieu réactionnel partiellement évaporé. Rdt.: 84%. Cristaux blancs.  $F = 155^\circ\text{C}$  [litt.<sup>5</sup> =  $154^\circ\text{C}$ ].  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6.8-7.9 (m,  $-\text{CH}=\text{}$  et aromatiques).

**Diphényl-1,2 diphenylphosphinyl éthane 6b.** Il est obtenu par hydrogénation catalytique de **5b** selon les mêmes indications que pour la préparation de **6a** (contrôle UV: **5b** présente un pic à 265 nm et **6b** 4 pics à 272, 265, 260 et 253 nm). Le produit cristallise par évaporation partielle de solvant. Rdt.: 85%.  $F = 222^\circ\text{C}$  [litt.<sup>6</sup> =  $222^\circ\text{C}$ ].  $^1\text{H-RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 3.3 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.6 (m, 1 H, CH), 6.7-8.1 (m, 20 H, aromatiques).

## REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur B. Valeur pour d'utiles discussions au cours de la rédaction du manuscrit.

## BIBLIOGRAPHIE

1. L. Horner et H. W. Fleming, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 345 (1984); *Liebigs Ann. Chem.*, **1** (1985).
2. L. Horner et W. Hallenbach, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 173 (1984); *Liebigs Ann. Chem.*, **183** (1985).

3. P. Pescher, A. Tambute, L. Oliveros, M. Caude et R. Rosset, *Nouv. J. Chim.*, sous presse.
4. I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York and London, 1971.
5. A. M. Aguiar et T. G. Archibald, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 5547 (1966).
6. A. M. Aguiar, J. G. Giacin et A. Mills, *J. Org. Chem.*, **27**, 674 (1982); A. M. Aguiar, J. Beisler et A. Mills, *J. Org. Chem.*, **27**, 1001 (1962).