

含氟磷叶立德的 ^{13}C 和 ^{31}P 核磁共振研究

沈延昌* 马益林 钟心懋 岑文表 邱伟明 忻元康 郑建华

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

利用 ^{13}C 核磁共振可以研究化合物的电子结构, 尤其是叶立德的电子结构和电荷分布^[1], 但磷叶立德 ^{13}C 核磁共振的研究报道较少. Gray 报道六个磷叶立德的 ^{13}C 核磁共振研究^[2], 测定了化学位移和偶合常数, 叶立德的 $^1J_{\text{CP}}$ 在 30% 范围内变动. $^1J_{\text{CP}}$ 可以反映叶立德键的 s-特性, 随着 $^1J_{\text{CP}}$ 的增加, s-特性亦增加.

本文报道三十一个含氟磷叶立德的 ^{13}C 和 ^{31}P 核磁共振研究结果, 含氟磷叶立德的通式为: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{R}_t$, 其测定的核磁共振数据列于下表.

化合物	X	R_t	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$^1J_{\text{CP}}$ (Hz)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
1	H	C_2F_5	53.74	109.5	16.74
2	H	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	54.78	108.9	16.79
3	H	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_3$	54.32	109.7	16.89
4	H	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}$	54.30	107.9	16.84
5	CO_2CH_3	CF_3	70.01	110.9	19.60
6	CO_2CH_3	C_2F_5	71.79	109.8	19.67
7	CO_2CH_3	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	72.10	110.6	19.67
8	COSCH_3	CF_3	78.94	104.3	17.16
9	COSCH_3	C_2F_5	79.98	104.1	16.99
10	COSCH_3	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}$	80.71	102.6	16.50
11	CN	CF_3	48.61	120.7	24.62
12	CN	ClCF_2	46.97	124.1	22.81
13	CN	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	51.93	120.7	22.03
14	CN	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}$	52.49	119.6	23.01
15	CHO	CF_3	84.51	100.0	15.80
16	CHO	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	88.25	96.5	16.13
17	$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	CF_3	59.26	95.6	22.40
18	$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	C_2F_5	61.38	95.1	22.74
19	$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	61.45	96.7	23.75
20	C_6F_5	C_2F_5	56.81	116.3	19.91
21	C_6F_5	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_3$	56.98	115.1	20.01
22	C_6F_5	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_5$	57.02	115.3	20.11
23	C_6F_5	$n\text{-C}_7\text{F}_{15}$	57.05	114.2	20.16
24	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}^*$	CF_3	63.25	109.7	19.65
25	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_3$	66.96	107.5	19.91
26	$\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}$	67.51	113.1	19.69
27	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	C_2F_5	98.85	128.2	17.84
28	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}$	99.38	128.4	17.89
29	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	C_2F_5	98.76	128.4	17.82
30	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	$n\text{-C}_3\text{F}_7$	99.09	128.4	17.89
31	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}$	99.38	127.9	17.77

* α -噻吩基.

从上述数据, 归纳有下列规律:

(1) 改变叶立德的含氟边链, 对叶立德碳的化学位移和偶合常数影响较小. 说明含氟边链的变化, 对叶立德碳上电荷密度的变化和叶立德键的 s-特性, 影响较小.

(2) 叶立德碳的 ^{13}C 化学位移, 随着 X 的不同而不同, 有下列次序:

$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$ (或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), CHO , COSCH_3 , CO_2CH_3 , $\alpha\text{-C}_4\text{H}_9\text{S}$,

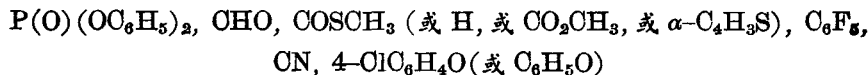
$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, C_6F_5 , H , CN

向高场移动 \longrightarrow

一般是随着取代基吸电子能力增加, 叶立德碳上电荷密度分散. 由于影响 ^{13}C 化学位移大小的主要因素是顺磁屏蔽, 而电荷密度(主要是 s 电子)对抗磁屏蔽有贡献, 因此取代基对 ^{13}C 化学位移的影响还是比较复杂的, 上述次序仅部分反映出叶立德碳上电荷密度的大小, 例如, 醛基、酯基、磷酸酯基的 ^{13}C 化学位移和通常的吸电子能力是一致的.

如果在叶立德碳邻接电负性较大的原子, 虽然不是吸电子基团, 使 ^{13}C 化学位移向低场移动较多(化合物 27—31). 五氟苯基比噻吩基吸电子能力强, 但由于硫原子的影响, 使后者的 ^{13}C 化学位移在相对较低场处.

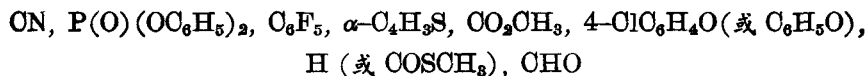
(3) $^1J_{\text{CP}}$ 亦随着 X 的不同而不同, 有下列次序:



$^1J_{\text{CP}}$ 增大 \longrightarrow

取代基对叶立德碳的键的性质的影响, 看来是多种的, 不仅和取代基的吸电子能力有关, 同时和空间因素有关. 在我们研究的一些基团中, 磷酸酯基的 s -特性最小, 而芳氧基、CN 基则较大. 相对说来, s -特性愈大, 反应活性应愈高.

(4) ^{31}P 的化学位移, 随着取代基 X 的不同, 有下列次序:



向高场移动 \longrightarrow

取代基对 ^{31}P 和 ^{13}C 的化学位移的次序有所不同, 说明取代基对化学位移的影响还是比较复杂的.

总之, 含氟磷叶立德的 ^{13}C 和 ^{31}P NMR 的研究, 可以相对地给出叶立德碳的电荷密度以及叶立德键的 s -特性, 从而可以推测该叶立德的反应活性, 对结构和性能的研究, 有可能提供有用的信息.

实 验

^{13}C 核磁共振谱的测定 用 Jeol FX-90Q 型仪器. ^{13}C 共振频率为 22.5 MHz, 以 CDCl₃ 的中间峰 77.1 ppm 为内标.

^{31}P 核磁共振谱的测定 用 Jeol FX-90Q 型仪器. ^{31}P 共振频率为 36.27 MHz, 以 85% H_3PO_4 作外标, 低场为正.

本文系国家基金资助的课题.

参 考 文 献

- [1] Nelsen, G. L.; Williams, E. A., in "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 12, ed. by Taft, R. W., John Wiley, New York, 1976, p. 229.
- [2] Gray, G. A., J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 5092.

^{13}C and ^{31}P NMR Spectroscopies of Fluorinated Phosphoranes

Shen Yan-Chang* Ma Yi-Ling Zhong Xin-Mao Cen Wen-Biao

Qiu Wei-Ming Xin Yuan-Kang Zheng Jian-Hua

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

The ^{13}C and ^{31}P NMR spectra of thirty-one fluorinated phosphoranes have been studied. The data are presented in Table 1. In fluorinated phosphoranes, the chemical shifts of the ylidic carbon have been found to be influenced by the substituents directly attached to the ylidic carbon, and have the following order:

4-ClC₆H₄(or C₆H₅O), CHO, COSCH₃, CO₂CH₃, α -C₄H₉S, P(O)(OC₆H₅)₂, C₆F₅, H, CN

chemical shifts toward upfield \longrightarrow

The coupling constant $^1J_{\text{CP}}$ which does reflect the s-character of the ylidic bond have also been found to be influenced by the nature of substituents directly attached to the ylidic carbon and have the following order:

P(O)(OC₆H₅)₂, CHO, COSCH₃(or H, CO₂CH₃, α -C₄H₉S), C₆F₅, CN,

4-ClC₆H₄O(or C₆H₅O)

$^1J_{\text{CP}}$ increasing \longrightarrow

The chemical shifts of the phosphorus have been found to be influenced by the nature of the substituents directly attached to the ylidic carbon but with different order:

CN, P(O)(OC₆H₅)₂, C₆F₅, α -C₄H₉S, CO₂CH₃, 4ClC₆H₄O(or C₆H₅O),

H(or COSCH₃), CHO

chemical shifts toward upfield \longrightarrow