

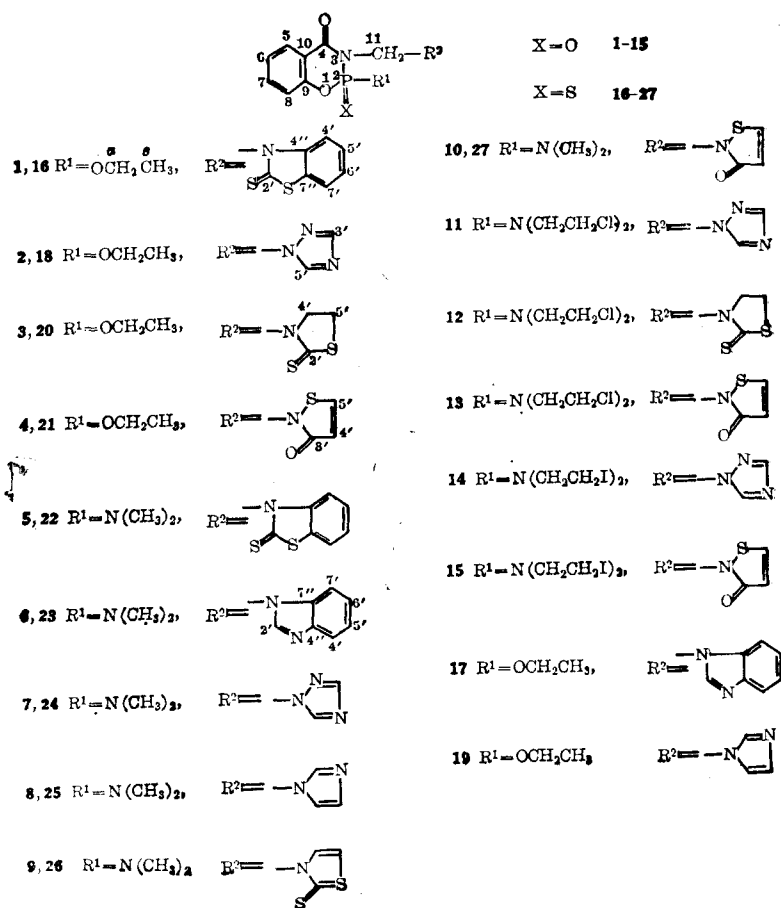
## 有机磷化合物的 NMR 研究

### I. 苯并[1.3.2]氧氮磷杂环己-4-酮衍生物的 $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ 和 $^{13}\text{C}$ NMR 谱

张殿坤

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

有关 1, 3, 2-氧氮磷杂环的 NMR 已有报道<sup>[1-3]</sup>, 但尚无苯并[1.3.2]氧氮磷杂环的 NMR 研究. 本文报道苯并[1.3.2]氧氮磷杂环己-4-酮衍生物 **1—27** 的  $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 的研究. 着重讨论了手性磷原子对  $^1\text{H}$  谱的影响.



## 实 验

$^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱均用 JEOL FX-90Q 型仪测试, 共振频率分别为 89.55、36.19 和 22.49 MHz,  $^1\text{H}$  及  $^{13}\text{C}$  谱以 TMS 为内标,  $^{31}\text{P}$  谱以 85% 磷酸为外标, 全部测试工作均用 5 mm 样品管在室温下进行。

## 结 果 和 讨 论

**$^1\text{H}$  NMR 谱**  $^1\text{H}$  谱的化学位移值列于表 1, 自旋偶合常数  $J(\text{HH})$ ,  $J(\text{PH})$  列于表 2. 在所研究的系列化合物中, 磷原子是手性的, 故 11-C 所连两氢 ( $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$ ) 不等价, 成为和磷原子构成 ABX 系统的 AB 部分, 对其解析需确定三个化学位移 ( $\text{X}=\text{P}$ ), 三个偶合常数的绝对值及符号. 由谱图只能得到  $J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$ , 而  $\delta_{\text{H}_\text{A}}$ ,  $\delta_{\text{H}_\text{B}}$ ,  $^3J(\text{PNH}_\text{A})$  和  $^3J(\text{PNH}_\text{B})$  均需经过计算, 表 1、2 中相应的值就是经过计算得到的<sup>[4]</sup>. 在近似情况下, 两个  $^3J$  值可通过 AB 部分的另外两

表 1 化合物 1—27 的  $^1\text{H}$  和  $^{31}\text{P}$  化学位移<sup>a</sup>(ppm)

化合物	5-H	6-H	7-H	8-H	$\text{H}_\text{A}$	$\text{H}_\text{B}$	$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{R}^2\text{-H}$	$^{31}\text{P}$
1	8.14	u <sup>b</sup>	u	7.13	6.67	6.51	4.23	1.23	u	-5.3
2	8.03	7.26	7.59	7.12	6.20	5.96	4.18	1.16	7.91(3'-H), 8.35(5'-H)	-4.1
3	8.04	7.26	7.60	7.13	5.69	5.40	4.28	1.29	u	-3.9
4	8.05	7.25	7.58	7.11	5.97	5.48	4.28	1.23	6.17(4'-H), 8.11(5'-H)	-4.2
5	8.21	u	u	u	6.56	6.47	2.33	—	u	3.0 <sup>c</sup>
6	8.08	u	u	7.05	6.37	5.84	2.20	—	8.25(2'-H)	4.0
7	8.04	7.22	7.56	7.10	6.16	5.73	2.63	—	7.88(3'-H), 8.56(5'-H)	3.8
8	8.12	7.28	7.62	7.15	6.03	5.76	2.57	—	7.79(2'-H), 7.03(4'-H), 7.26(5'-H)	3.9
9	8.05	7.23	7.07	7.11	5.84	5.70	2.28	—	u	4.5
10	8.07	7.22	7.56	7.10	5.85	5.44	2.72	—	6.20(4'-H), 8.09(5'-H)	3.9
11	8.11	7.23	7.66	7.19	6.19	5.89	u	u	7.96(3'-H), 8.66(5'-H)	3.4
12	8.11	7.38	7.24	7.31	5.94	5.63	u	u	u	3.8 <sup>c</sup>
13	u	7.33	7.66	7.19	5.87	5.57	u	u	6.21(4'-H), 8.15(5'-H)	3.4
14	8.11	7.33	7.67	7.20	6.20	5.84	u	u	7.95(3'-H), 8.63(5'-H)	2.8
15	8.10	7.27	7.60	7.13	5.79	5.44	u	u	6.16(4'-H), 8.10(5'-H)	3.2
16	8.14	u	u	u	6.83	6.58	4.18	1.14	u	60.4 <sup>c</sup>
17	8.03	u	u	7.03	6.43	6.03	3.77	0.76	8.34(2'-H)	62.2
18	8.11	7.31	7.64	7.16	6.38	6.19	4.15	1.14	7.91(3'-H), 8.35(5'-H)	62.2
19	8.08	7.27	7.60	7.11	6.15	5.89	3.99	1.05	7.86(2'-H), 6.99(4'-H), 7.26(5'-H)	62.4
20	8.05	7.26	7.59	7.11	6.02	5.69	4.27	1.27	u	61.5
21	8.12	7.30	7.63	7.15	6.16	5.66	4.34	1.26	6.18(4'-H), 8.13(4'-H)	61.9
22	8.21	u	7.61	7.09	6.75	6.65	2.63	—	u	67.0
23	8.11	u	u	7.03	6.54	5.88	2.25	—	8.22(2'-H)	66.8
24	8.10	7.28	7.61	7.15	6.25	5.79	2.78	—	7.93(5'-H), 8.56(5'-H)	66.5
25	8.21	7.29	7.61	7.14	6.19	5.64	2.61	—	7.74(2'-H), 7.05(4'-H), 7.22(5'-H)	66.8
26	8.04	7.39	7.76	7.21	5.83	5.52	2.87	—	u	66.2 <sup>c</sup>
27	8.12	7.28	7.61	7.14	5.89	5.46	2.90	—	6.20(4'-H), 8.15(5'-H)	66.4

a 溶剂: 5  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 12, 26  $\text{DMSO}-d_6$ ; 16  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; 其它均为  $\text{CDCl}_3$ ;

b u 因信号重叠未测出, 下同; c  $\text{CDCl}_3$  中观测值。

表 2 化合物 1—27 的自旋偶合常数  $J(\text{PH})$ ,  $J(\text{HH})^a(\text{Hz})$ 

化合物	$^2J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$	$^3J(\text{PNCH}_\text{A})$	$^3J(\text{PNCH}_\text{B})$	$^3J(\text{PNCH}_\text{A})$	$^3J(\text{POCH}_\text{A})^b$	$^3J(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B})$	$^3J(\text{H}_5\text{H}_6)$	$^4J(\text{H}_5\text{H}_7)$
1	13.62	-10.57(10.54) <sup>c</sup>	-10.81(10.54)	—	9.41	7.03	7.69	1.75
2	14.06	15.30(14.72)	8.22(7.91)	—	9.01	7.03	7.69	1.75
3	13.40	-10.30(10.32)	-12.34(12.30)	—	9.23	7.03	7.69	1.94
4 <sup>d</sup>	13.84	-9.01(9.23)	-13.94(13.62)	—	9.45	7.03	7.69	1.97
5	13.84	-11.09(11.20)	-11.53(11.42)	10.76	—	—	7.69	1.97
6	14.50	14.21(13.62)	7.31(7.47)	11.20	—	—	7.69	1.75
7	14.06	10.56(10.31)	8.70(8.78)	10.98	—	—	7.69	1.75
8	14.06	12.11(12.08)	8.99(9.00)	10.98	—	—	7.69	1.75
9	13.62	17.12(15.38)	6.38(8.12)	10.54	—	—	7.91	1.97
10 <sup>d</sup>	14.06	11.49(10.77)	9.61(9.66)	10.76	—	—	u <sup>e</sup>	u
11	14.28	-9.60(9.66)	-10.16(10.10)	u	—	u	7.91	1.75
12	13.62	15.08(15.16)	7.98(8.34)	u	—	u	7.47	1.53
13 <sup>d</sup>	14.28	11.58(11.65)	8.84(9.00)	u	—	u	u	u
14	14.27	9.58(9.89)	9.10(9.22)	u	—	u	7.69	1.75
15 <sup>d</sup>	14.28	11.31(11.21)	9.13(9.23)	u	—	u	u	u
16	14.06	-1.50(1.76)	-5.10(4.83)	—	11.70	7.03	7.25	1.76
17	14.28	21.23(20.65)	7.55(8.12)	—	11.20	7.03	7.57	1.53
18	13.84	20.23(18.98)	8.79(10.10)	—	11.41	7.03	7.69	1.95
19	13.84	20.87(19.78)	8.79(9.66)	—	10.80	7.03	7.97	1.97
20	13.62	-13.19(13.84)	-14.23(14.28)	—	11.70	7.03	7.97	1.97
21 <sup>d</sup>	14.06	-9.24(10.99)	-16.30(16.25)	—	11.52	7.03	u	u
22	14.06	-11.22(12.31)	-16.26(15.16)	12.52	—	—	7.47	1.53
23	14.50	17.03(16.91)	9.11(9.22)	12.74	—	—	7.69	1.97
24	14.06	12.12(11.87)	10.28(10.32)	12.31	—	—	7.69	1.75
25	14.06	15.03(14.94)	10.01(10.10)	12.75	—	—	7.91	1.97
26	13.62	15.83(15.12)	11.41(11.64)	12.09	—	—	7.69	1.54
27 <sup>d</sup>	13.84	13.73(13.62)	10.21(10.32)	12.08	—	—	7.69	1.74

a 同表 1 注 a; b 近似值; c 括号内是直接由谱读出的近似值; d  $\text{R}^3$  中的  $^3J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{B})$  均为 6.37 Hz; e 信号重叠未测到。

中裂距得到(表 2 一并给出)。对所测系列化合物,与计算值的差最大不超过 2 Hz。

化合物 12, 16, 26 的 ABX 系统的 AB 部分,明显偏离双四重峰,或为一单峰和一组四重峰,或为两个单峰。这是因为 AB 部分的(ab)-四重峰的有效化学位移为  $\left\{(\nu_\text{A}-\nu_\text{B})-\frac{1}{2}(J_\text{AX}-J_\text{BX})\right\}^{[4]}$ 。当其中的  $\nu$  和  $J$  为某一特定值时为零,与其对应的四重峰退化为单峰。化合物 5 的 AB 部分为假象简单图谱。出现上述情况时,使用不同磁场的仪器或改换溶剂测定,就可得到典型的 AB 部分的双四重峰。

手性磷原子对  $^1\text{H}$  谱的影响,还表现在  $\text{R}^1$  的亚甲基图谱上。在含有  $\text{P}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  的化合物 16—21 中,  $\alpha\text{-C}$  上两个氢 ( $\text{H}_\text{K}$ ,  $\text{H}_\text{L}$ ), 为  $\text{KLXT}_3$  系统 ( $\text{K}=\text{H}_\text{K}$ ,  $\text{L}=\text{H}_\text{L}$ ,  $\text{X}=\text{P}$ ,  $\text{T}_3=\text{CH}_3$ ) 的 KL 部分,理应出现  $2 \times 2 \times 2 \times 4 = 32$  条吸收峰,但因 KL 偶合产生的四重峰两中间峰距离很小,外侧峰强度极弱,故能看到双双四重峰。因有两组四重峰重叠,实际仅能看到一组强四重峰和两组强度较小的四重峰,这可由照射乙氧基的甲基氢的同核自旋去偶得到证实。

对于含有  $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  的化合物 1—4, KL 部分仅为一组尖锐和一组谱形稍宽而低的双四重峰,后者可能是手性磷原子产生的不对称性,不足以使两组四重峰分开。

表 3 化合物 1—27 的  $^{13}\text{C}$  化学位移<sup>a</sup>( $\delta\text{ppm}$ )和磷-碳偶合常数<sup>b</sup>(Hz)

化合物	4-C	5-C	6-C	7-C	8-C	9-C	10-C	11-C	$\alpha$ -C	$\beta$ -C	2'-C	3'-C	4'-C	5'-C	6'-C	7'-C	4''-C	7''-C
1	163.3 (6.1)	130.9	125.1	136.2	118.6 (9.8)	150.2 (6.1)	117.2 (2.4)	51.1 (2.4)	66.5 (7.3)	16.1 (6.1)	191.9		113.2	127.3	121.2	125.4	140.6	126.5
2	161.6 (4.8)	129.3	124.4	135.4	117.7 (9.8)	149.3 (6.1)	116.0 (2.4)	52.6 (3.7)	64.8 (6.1)	14.8 (7.3)		144.5		150.7				
3	163.1 (4.9)	130.6	125.3	136.2	118.5 (9.8)	150.3 (4.8)	119.0	53.8 (2.4)	66.7 (7.3)	16.3 (7.3)	199.4		55.3	27.7				
4	162.6 (6.1)	129.5	124.4	135.5	117.9 (10.9)	149.6 (6.1)	116.0	47.9 (4.9)	65.4 (6.1)	15.1 (7.3)		168.0	111.7	142.7				
5	164.7 (4.9)	130.8	124.9	136.1	118.7 (9.8)	151.1 (7.3)	116.5 (2.4)	50.6 (2.4)	36.6 (4.9)		191.3		113.2	127.6	121.3	125.4	140.8	126.3
6	163.9 (4.9)	130.5	124.9	136.2	118.5 (10.9)	151.2 (6.1)	116.1	49.4 (3.7)	36.0 (4.9)		144.1		120.3	122.9	123.7	110.4	133.3	142.8
7	162.5 (4.9)	129.0	123.9	135.2	117.7 (9.8)	150.1 (6.1)	115.1 (2.4)	52.5 (4.9)	35.1 (4.9)			144.5		150.4				
8	163.4 (4.9)	130.3	124.9	136.1	118.5 (9.8)	151.1 (7.3)	115.9	51.1 (3.7)	36.0 (4.9)		138.2		119.8	129.4				
9	164.3 (4.9)	130.2	124.8	135.9	119.0 (9.8)	151.1 (6.1)	116.7 (2.4)	53.0 (2.4)	36.4 (4.9)		199.0		54.6	27.5				
10	165.0 (6.1)	130.1	124.8	135.9	118.9 (9.3)	151.4 (6.1)	116.4	48.5 (4.9)	36.1 (6.1)			168.8	112.7	142.8				
11	163.6 (4.9)	130.5	125.5	136.6	118.8 (9.8)	150.8 (7.3)	116.4	54.0 (4.9)	49.7 (4.9)	41.7		145.8		151.5				
12	161.8 (4.9)	128.6	123.3	134.2	116.9 (9.8)	148.6 (7.3)	114.1	51.3 (4.9)	47.8 (4.9)	39.8	197.3		52.5	25.5				
13	164.6 (4.9)	130.4	125.4	136.4	119.0 (9.8)	151.0 (6.1)	116.2 (2.4)	49.0 (4.9)	50.3 (4.8)	42.0		169.2	112.9	143.0				

(续表 3)

<b>14</b>	163.5 (4.9)	130.5	125.5	136.6	118.7 (10.9)	150.6 (7.3)	115.9	53.9 (4.9)	50.5 (4.9)	1.0	145.9	151.8					
<b>15</b>	u <sup>a</sup>	130.5	125.5	136.6	119.0 (9.8)	u	u	49.1 (4.9)	51.0 (4.9)	1.6	168.8	112.9	143.1				
<b>16</b>	161.5 (3.7)	130.7	124.9	136.0	118.6 (8.5)	150.7	116.2 (2.4)	51.8 (6.1)	66.8 (6.1)	15.6 (6.1)		113.3	127.0	121.0	125.1	140.4	126.4
<b>17</b>	160.4	128.7	124.0	134.9	117.2 (9.8)	149.2 (10.9)	115.9 (2.4)	49.9 (7.3)	64.1 (6.1)	14.1 (6.1)	143.2	117.9	120.9	121.6	110.0	131.5	141.1
<b>18</b>	161.9	130.4	125.1	136.1	118.6 (8.6)	151.7 (9.8)	117.6 (2.4)	54.9 (7.3)	66.2 (6.1)	15.5 (6.1)	145.2		151.7				
<b>19</b>	160.8	129.3	124.4	135.3	117.7 (8.6)	150.1 (10.9)	116.6 (3.9)	51.6 (7.3)	64.6 (6.1)	14.5 (7.3)	137.2	118.7	128.0				
<b>20</b>	162.5	130.6	125.3	136.2	118.9 (9.8)	150.9 (9.8)	117.5 (2.4)	54.6 (6.1)	67.0 (6.1)	16.0 (7.3)	198.6	54.8	27.7				
<b>21</b>	162.8 (3.7)	130.3	125.1	136.0	118.7 (8.6)	151.1 (9.8)	117.4 (3.7)	50.2 (7.3)	66.8 (6.1)	15.7 (6.1)	168.8	113.0	142.1				
<b>22</b>	164.9 (4.9)	130.7	124.8	136.0	119.0 (8.5)	150.8 (7.3)	116.9 (3.6)	50.5 (3.6)	37.5 (6.1)		190.9	113.1	127.4	121.1	125.0	140.9	126.0
<b>23</b>	163.8	130.6	124.9	136.2	118.9 (9.8)	151.4 (8.5)	116.6 (2.4)	50.4 (6.1)	37.0 (4.9)		144.0	120.4	123.0	123.8	110.7	133.4	142.8
<b>24</b>	163.6 (3.7)	130.0	124.7	135.9	118.9 (9.8)	150.9 (8.5)	116.3 (2.4)	54.2 (8.5)	37.1 (6.1)		145.3		151.3				
<b>25</b>	163.4 (3.7)	130.3	124.9	136.1	118.9 (9.8)	151.3 (9.8)	116.5 (3.6)	51.9 (6.1)	37.0 (6.1)		133.1	119.9	126.9				
<b>26</b>	164.6 (6.1)	130.3	124.8	136.0	119.5 (9.8)	151.1 (7.3)	117.2 (3.6)	53.0 (3.6)	37.5 (4.8)		199.1	54.8	27.2				
<b>27</b>	164.7 (4.9)	129.8	124.5	135.7	119.1 (9.8)	150.9 (8.3)	116.5 (2.4)	48.1 (7.3)	36.8 (6.1)		168.7	112.5	142.3				

a 溶剂: **4, 7, 12, 17, 19** CDCl<sub>3</sub>-DMSO-d<sub>6</sub>, 其余均为 CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{TMS}}=0$ ; b 括号内为磷-碳偶合常数; c u 未观测出。

**$^{31}\text{P}$  NMR 谱** 表 2 也列出了  $^{31}\text{P}$  化学位移值, 它主要取决于磷酰基  $\text{P}^{\text{V}}(\text{X})$  中的 X 是氧还是硫, 前者比后者有更强的  $\text{p}\pi\text{-d}\pi$  反馈键作用, 磷周围的电荷密度更高, 故  $\delta_{\text{P}=\text{O}} < \delta_{\text{P}=\text{S}}$ , 相应化合物约差 66 ppm.

对于  $\text{P}(\text{X})\text{OR}$  和  $\text{P}(\text{X})\text{NR}_2$  型化合物, 氧或氮与磷之间也存在有  $\text{p}\pi\text{-d}\pi$  反馈键作用, 前者比后者强, 故有  $\delta_{\text{P}(\text{X})\text{N}} > \delta_{\text{P}(\text{X})\text{O}}$  的关系, 相应化合物约有 9 ppm (或 4 ppm) 的差别.

**$^{13}\text{C}$  NMR 谱**  $^{13}\text{C}$  信号归属是通过偏共振去偶, 偏共振宽带去偶, 磷-碳偶合常数, 取代基效应和已知类似化合物确定的, 所测系列化合物的  $^{13}\text{C}$  化学位移和磷-碳偶合常数列于表 3,  $^2J(\text{PC})$  为 0—7.3 Hz,  $^3J(\text{POCC})$  较大, 在 8.5—10.9 Hz 之间变化, 而  $^3J(\text{PNCC})$  很小或观测不出来.

### 参 考 文 献

- [1] Harrison, J. M.; Inch, T. D.; Lewis, G. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1975**, 1, 1892.
- [2] White, D. W.; Gibbs, D. E.; Verkade, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1937.
- [3] Roca, C.; Kraemer, R.; Majoral, J. -P.; Navech, J.; Brault, J. F.; Savingnac, P., *Org. Magn. Reson.* **1976**, 8, 407.
- [4] Becker, E. D., "High Resolution NMR Theory and Chemical Application", 2nd Edn., Academic press, New York, **1980**, p. 149.

## Nuclear Magnetic Resonance of Organophosphorus Compounds

### I. $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ and $^{13}\text{C}$ NMR Spectra of 1, 3, 2-Benzoxazaphosphorin-4-one Derivatives

Zhang Dian-Kun

(Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin)

#### Abstract

The  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR parameters of 1, 3, 2-benzoxazaphosphorin-4-one derivatives have been studied. Effects of chiral phosphorus atom on  $^1\text{H}$  spectra of these compounds are discussed. Chemical shifts and coupling constants  $J(\text{PNCH}_\text{A})$ ,  $J(\text{PNCH}_\text{B})$  of the AB part of ABX spin systems are calculated.