

## 磷化氢与直链烯烃反应的原位 $^{31}\text{P}$ NMR 研究

宋焕玲\* 夏春谷 李达刚

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000)

本文应用加压原位核磁共振技术, 在反应温度  $50\sim 70^\circ\text{C}$ 、反应压力  $1.0\sim 2.0\text{ MPa}$ , 氘代苯为溶剂、偶氮二异丁腈为引发剂的条件下, 考察了磷化氢与直链烯烃 1, 4-戊二烯, 1, 7-辛二烯及 1-十八烯的反应. 实验结果表明, 磷化氢与 1, 4-戊二烯可以生成 6 员磷杂环己烷, 与 1, 7-辛二烯不易生成 9 员磷杂环壬烷, 与 1-十八烯主要生成伯磷产物. 原位  $^{31}\text{P}$ NMR 谱的研究也表明, 磷化氢与直链烯烃反应为串行机理.

**关键词:** 磷化氢, 直链烯烃, 原位 NMR.

三价有机磷的合成方法很多, 有格氏法、还原法、加成法等, 常用的氯化磷与 Grignard 试剂的反应<sup>[1]</sup>, 一般生成叔磷较多, 且收率低. 本文采用磷化氢<sup>[2]</sup>与烯烃的加成反应路线, 可得各级磷衍生物, 反应速度较快, 收率较高. 由于磷化氢及其衍生物多为空气敏感性物质, 毒性很大, 给提纯和结构测定带来较大困难, 至今对该反应机理的研究报道甚少<sup>[3]</sup>.  $^{31}\text{P}$ NMR 是研究磷的有效手段之一, 曾报道了在低温下的  $^{31}\text{P}$  NMR 研究.<sup>[4]</sup>本文是利用原位核磁共振技术,<sup>[5]</sup>测试了在反应条件下的磷化氢与直链烯烃反应的原位  $^{31}\text{P}$  NMR 谱, 考察了磷衍生物的生成速度, 对其机理进行了初步探讨.

### 实 验

**仪器**  $^{31}\text{P}$  NMR 测试在 Varian FT-80A 型核磁共振仪上进行. GC 分析在日本岛津 GC-9A 型色谱仪上进行.

**测试条件** 工作频率为 32.203 MHz, PD 为 1 s, PW 为  $5\mu\text{s}$ , SW 为 8000 Hz, 外标采用 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**反应条件** 压力  $1.0\sim 2.0\text{ MPa}$ ; 温度  $50\sim 70^\circ\text{C}$ .

**操作** 在原位核磁管中加入磷化氢(按文献[2]制备, 过量),  $0.5\text{ mL } d_6\text{-苯}$ , 引发剂: 偶氮二异丁腈(AIBN,  $70^\circ\text{C}$  时半衰期为 5 h), 及烯烃, 烯烃: 引发剂 = 1:0.15(mol). 在加压原位核磁装置上抽空, 用氮气置换, 充入磷化氢( $0.5\sim 1.0\text{ MPa}$ ), 升温装置或由谱仪直接加热, 测试  $^{31}\text{P}$  NMR 谱. 核磁管与普通核磁管不同, 其结构见图 1. 它是在  $10\text{ mm}$  核磁管上安装一可充、卸气的耐压封帽, 在  $150^\circ\text{C}$  下耐压可达  $5.0\text{ MPa}$ , 反应物装在核磁管中, 该管既可作为一微型高压反应器, 同时又作为一核磁样品测试管, 可直接得到反应条件下的反应液谱图(图 1).

### 结果与讨论

1. 按实验部分所述条件, 本文考察了磷化氢与 1, 4-戊二烯、1, 7-辛二烯及 1-十八烯反应

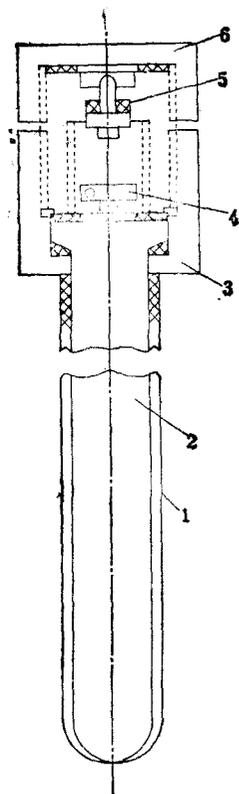


图1 风动式加压原位核磁管结构图  
1—样品管；2—样品空间；3—阀座；  
4—阀针；5—阀体；6—上阀座

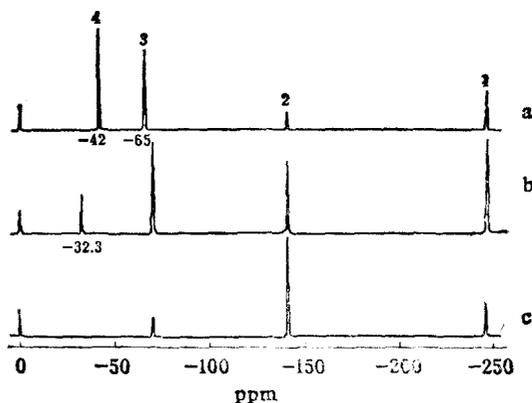


图2 磷化氢与烯烃反应的原位<sup>31</sup>P NMR谱  
(1.0 MPa, 50~70°C, 反应时间3h)  
a. 1, 4-戊二烯；b. 1, 7-辛二烯；c. 1-十八烯  
\* 1. PH<sub>3</sub>(-243 ppm, 文献值-245.5 ppm<sup>[8]</sup>)

的原位<sup>31</sup>P NMR谱图, 实验结果见图2.

由图2a可知, 磷化氢与1, 4-戊二烯反应后, 得到了三种产物的<sup>31</sup>P NMR信号, 分别为伯磷(-139 ppm, 文献值-138 ppm<sup>[6]</sup>)、仲磷(-65 ppm, 文献值-71 ppm<sup>[7]</sup>)、叔磷(-42 ppm, 文献值-31.8 ppm<sup>[6]</sup>). 并通过各峰的积分比得到三种产物分别占总生成物的相对百分含量, 伯磷为11.4%, 仲磷为28.6%及叔磷为60%. 由测得的化学位移值可看出, 伯磷与文献值较吻合, 而仲磷和叔磷与文献值相差甚远, 又根据三价磷的<sup>31</sup>P化学位移计算模式<sup>[9]</sup>说明生成的不是直链取代的仲磷和叔磷. 反应液又进行了色谱分析及<sup>1</sup>H NMR测试(δ=4.4 ppm, 3.9 ppm)也表明生成的可能是六员磷杂环己烷. PH<sub>3</sub>与1, 4-戊二烯进行自由基加成反应时, 首先生成伯磷, 进一步被引发后, 与分子内另一双键加成得磷杂环己烷, 故一取代的伯磷转化为磷杂环己烷可能是较快的, 而它又可与另一分子1, 4-戊二烯反应生成磷杂环己烷的叔磷.

PH<sub>3</sub>与1, 7-辛二烯反应也生成了三种产物, 其NMR信号(见图2b)分别为: 伯磷(-139 ppm)、仲磷(-69.7 ppm)、叔磷(-32.3 ppm), 各产物的相对百分含量分别为: 38%, 42%和20%. 化学位移与文献值吻合, 表明生成直链取代的磷. 1, 7-辛二烯的两个双键相隔碳数较多, 故不易进行分子内加成而得九员磷杂环壬烷, 有可能生成两个双键均被加成的双磷, 但因其<sup>31</sup>P NMR信号(-139.7 ppm<sup>[10]</sup>)与单磷重合, 谱图上分辨不出.

PH<sub>3</sub>与1-十八烯反应只有两种产物(见图2c). 因其碳链较长, 难以生成叔磷, 只生成伯磷(-139 ppm)及仲磷(-69.7 ppm), δ<sub>P</sub>也与文献值相吻合, 相对百分含量分别为88%和12%.

由上述结果可知, 碳数越高, 生成的伯磷含量越高, 叔磷含量越低。

2. 考察了磷化氢与直链烯烃反应的产物生成速度. 将产物各峰的积分值对反应时间作图, 得到图 3~5.

由图 3 可见, 伯磷和仲磷的 NMR 信号强度随反应时间达到极值后呈降低趋势, 而叔磷的 NMR 信号强度却一直随反应时间增强, 60 min 后, 趋于平缓, 即伯、仲磷的信号强度降低的同时, 叔磷在增强, 说明伯、仲磷向叔磷转化, 并且伯磷信号比仲磷降低快, 表明了伯→仲→叔磷的转化关系. 图 4 的实验结果与图 3 呈相似规律. 图 5 由于 1-十八烯, 不易生成仲磷和叔磷, 伯磷的 NMR 信号增长很快, 而仲磷增长较慢, 平衡产物中以伯磷为主.

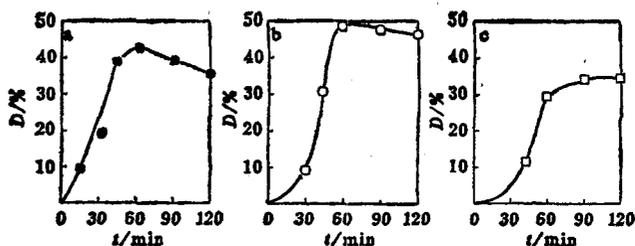


图 3  $\text{PH}_3$  与 1, 4-戊二烯反应的原位  $^{31}\text{P}$  谱产物积分曲线 (50°C, 1.0MPa)

a—伯磷; b—仲磷; c—叔磷

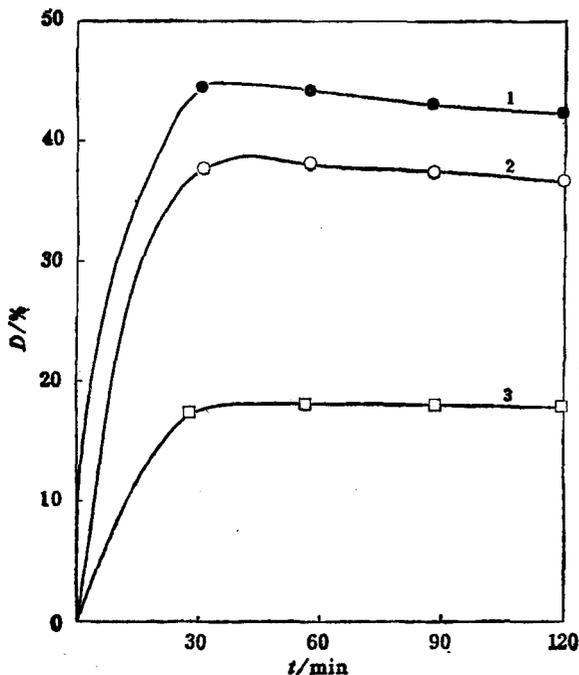


图 4  $\text{PH}_3$  与 1, 7-辛二烯反应的原位  $^{31}\text{P}$  谱产物积分曲线 (70°C, 1.0MPa)

1—伯磷; 2—仲磷; 3—叔磷

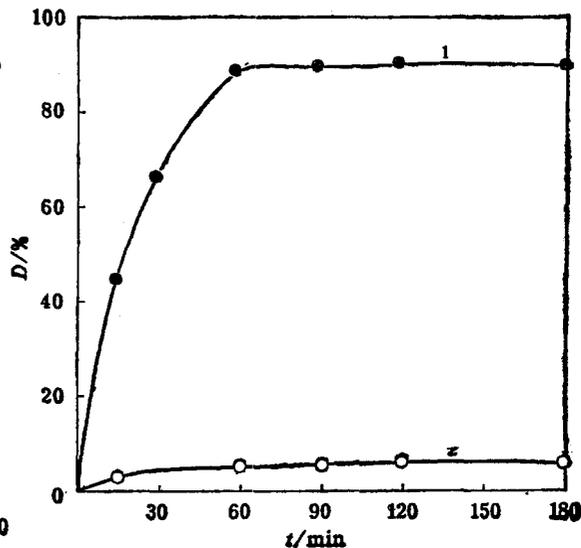
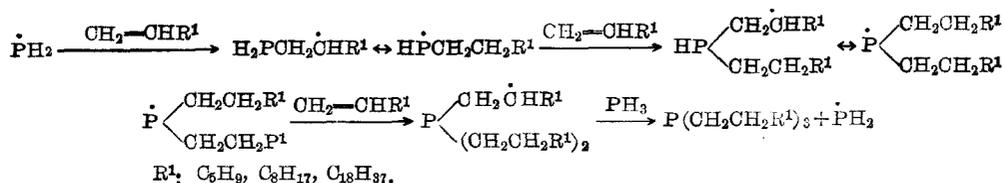


图 5  $\text{PH}_3$  与 1-十八烯反应的原位  $^{31}\text{P}$  谱产物积分曲线 (70°C, 1.0MPa)

1—伯磷; 2—仲磷

综上所述, 磷化氢与直链烯烃的自由基加成反应速度较快, 反应 2h 后, 产物基本稳定并达极值, 烯烃的转化率达 90% 以上. 由上述实验结果可初步认为:  $\text{PH}_3$  与直链烯烃的反应为串行机理:

- a. 引发剂(AIBN)分解为自由基  $\text{R}\cdot$ .
- b.  $\text{R}\cdot$  自由基引发  $\text{PH}_3$ :  $\text{R}\cdot + \text{PH}_3 \longrightarrow \dot{\text{P}}\text{H}_2 + \text{RH}$
- c.  $\dot{\text{P}}\text{H}_2$  与烯烃加成:



## 参 考 文 献

- [1] Stepanov, B. I.; Bokanov, A. I.; Kudryavtsev, A. B.; Plyashkevich, Yu. G., *J. Gen. Chem. (USSR)* **1975**, *44*, 2312.
- [2] Wold, A.; Ruff, J. K., 申泮文译, “无机合成”, 科学出版社, 北京, **1980**, 第1页.
- [3] Kochi, Jay K., “*Free Radicals*”, Vol. 2, Wiley, New York, **1973**, p. 91.
- [4] Fethermann, S. I.; Quin, L. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 1699.
- [5] (a) 李达刚, 夏春谷, 孙衍文, 实用新型发明专利, 第23312号, **1989**.  
(b) 夏春谷, 李达刚, 杨薇曼, 孙衍文, 杨天香, 化学学报, **1990**, *48*, 890.
- [6] Maier, L., *Helv. Chim. Acta.*, **1966**, *49*, 1718.
- [7] Fontal, B.; Goldwhite, H., *Tetrahedron*, **1966**, *22*, 3275.
- [8] Batchelor, Raymond; Birchall, Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 674.
- [9] Grim, S. O., *Nature*, **1965**, *208*, 995.
- [10] Maier, L., *Helv. Chim. Acta.*, **1966**, *49*, 842.

### *In-situ* <sup>31</sup>P NMR Study on the Reactions of Linear Olefins with Phosphine

Song, Huan-Ling\* Xia, Chun-Gu Li, Da-Gang

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academic Sinica, Lanzhou, 730000)

## Abstract

Under the following reaction conditions: temperature 50~70°C, pressure 1.0~2.0 MPa, solvent C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, initiator AIBN, the reactions of 1, 4-pentadiene, 1, 7-octadiene and 1-decaoctene with PH<sub>3</sub> were studied by using the pressurized *in-situ* NMR technique. Experimental results indicated that the six-membered phosphorinane is formed by the addition of PH<sub>3</sub> to 1, 4-pentadiene, phosphonane can't be obtained by 1, 7-octadiene, and primary phosphine is the predominant product in the reaction of PH<sub>3</sub> with 1-decaoctene. The results obtained by *in-situ* <sup>31</sup>P NMR spectra also indicated that the reactions of PH<sub>3</sub> with linear olefins proceed with a sequential mechanism.