

用 ^{31}P NMR研究硫代磷酸酯水解反应历程

张秋禹 严宝珍* 郭洪猷 王作新 徐广智

(北京化工学院应化系, 北京 100029)

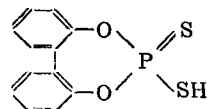
(中国科学院 化学所)

关键词: 水解反应历程 ^{31}P NMR 硫代磷酸酯

磷酸酯的水解反应是一类较为重要的反应, 了解这类反应历程及机理对研究农药的毒性、环境保护、及指导农药的生产与合成具有十分重要的意义。

^{31}P NMR 灵敏度高, 化学位移范围宽, 偶合常数大^[1]。 ^{31}P NMR 的化学位移对于分子中磷原子的价态、与磷原子直接相连的原子或基团的类型、数量、性质及构型的变化十分敏感。是研究有关含磷化合物结构问题的有效手段之一, 因此本文采用 ^{31}P NMR 方法研究了硫代磷酸酯的水解反应历程。

本文所研究的化合物是一种新合成的含七元环的二硫代磷酸酯。其结构式如下:



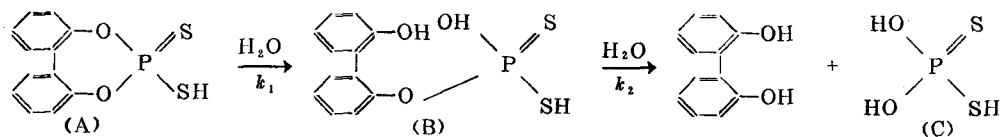
1 实验部分

^{31}P NMR 谱的测定在 Bruker 公司 AC-80 NMR 波谱仪上进行。 ^{31}P 的共振频率为 32.442 MHz, 波谱宽度为 5154.6 Hz, 脉冲宽度为 5.8 μs 。文中所测的磷酸酯的 ^{31}P 化学位移均以质量分数为 0.85 H_3PO_4 的 D_2O 溶液作外标而得。遵从 IUPAC 通用规则^[2] 高场的位移值为负, 低场的位移值为正。

配制硫代磷酸酯的饱和二氧六环溶液进行 ^{31}P NMR 测试。向核磁管中加入 D_2O , 启动自编自动程序, 开始自动定时测定。

2 结果与讨论

2.1 硫代磷酸酯水解反应历程的初步推测



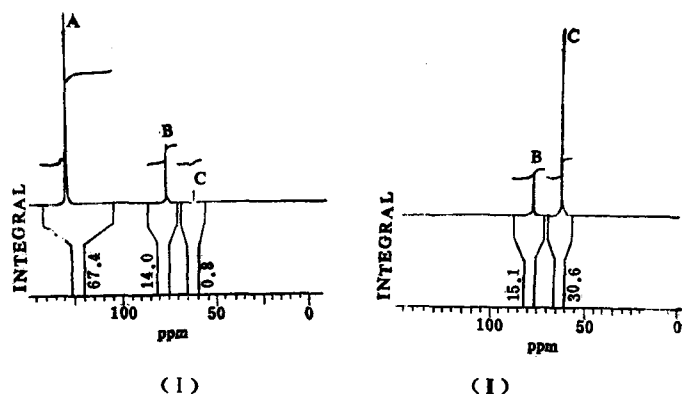
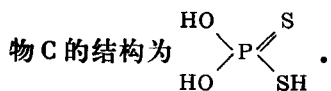


图1 分别为A化合物在108分 (I) 和50小时 (II), 在二氧六环溶液中水解时的 ^{31}P NMR谱
 Fig.1 32.442MHz ^{31}P NMR spectra observed during hydrolysis process of (A) in dioxane solution after 108min (I) and 50hr (II), respectively

从谱图1可以很清楚地看到, 随着反应的进行 ^{31}P NMR谱中峰的数量发生了变化, 各个峰的积分高度也相应地发生了变化。在谱图中A的单峰强度很大, 随着反应的进行, B峰强度逐渐增强, C峰也出现了。到反应进行相当长的时间后, A峰几乎完全消失, B峰也变得很小, 只有C峰强度很大。由此我们可以得出如下结论:

加入水后, 水解反应即开始进行, 在较短的时间内, 就生成了产物B, 随着水解的继续进行, B又继续水解为C, 即整个水解过程分两步进行。这就证实了前面关于水解步骤的推断。

未进行水解反应前的原始物A在二氧六环水溶液中的 ^{31}P 化学位移为128ppm。中间产物B的 ^{31}P 化学位移值为75.8ppm。最后产物C的化学位移值为60.7ppm。从文献中查得 ^{31}P [S₂PO₂]³⁻中 ^{31}P 的化学位移为61ppm, 与我们产物C的化学位移值相吻合。因此最后一步产



中间产物B的化学位移较原始物A向高场移动。从理论上讲, 可遵照Ietcher和Vanwazer提出的下列公式来计算 ^{31}P 的化学位移^[2]。

$$\Delta\delta = -C\Delta\chi_x + K\Delta n_\pi + A\Delta\theta$$

式中, $\Delta\chi_x$ 是P-X键电负性的变化, Δn_π 是 π 电子重叠的变化, $\Delta\theta$ 是 σ 键角的变化。C, K, A为常量。对于磷酸酯化合物A来说, 当水解时, 七元环开裂, -OH取代-OPh接在P上, 致使 σ 键之间的夹角增大。同时, 与P直接相连的键的基团电负性减小, 这一切皆使水解产物B较A在高场。实验结果完全证实了前文关于水解反应历程的推断。A的 ^{31}P 化学位移为128ppm, 而B的 ^{31}P 化学位移值仅为75.8ppm。

当加入高氯酸作催化剂后, 水解反应过程的速度明显加快了。从而可以得到有关水解反应速度的信息。

2.2 硫代磷酸酯的 ^{31}P NMR溶剂效应

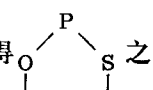
表1为硫代磷酸酯在不同介质中随水解进行的化学位移。

表1 在不同介质中水解进程 (A) 的化学位移

Table 1 The chemical shift during hydrolysis process of (A) in different media

solution	chemical shift (ppm)		
	t_1 (0.5hour)	t_2 (4 hours)	t_3 (8 hours)
dioxane	99.1	99.1	99.1
dioxane + H ₂ O (pH≈7)	128.6	127.2	125.0
dioxane + HCl (pH≈3)	122.5	120.4	120.4
dioxane + NaOH (pH≈10)	130.2	131.7	131.8

从表1可知, 当向硫代磷酸酯的六环溶液中加入水后, 由于H₂O与-SH

形成氢键, 使得  之

间的键角变小, 化学位移向低场位移。随着水解过程的进行, H₂O量逐渐减小, 这

种作用趋于降低, 所以化学位移又稍向高场移动。在酸性条件下, 由于H⁺更易与H₂O形成氢键, 所以使得-SH与H₂O形成的氢键机会减小。化学位移的变化没有中性条件下明显。而在碱性条件下, OH⁻更容易与-SH形成氢键, 此时A的化学位移处在最低场, 可达到131.8ppm。

氢键的形成, 不但能引起磷酸酯分子中某些键角的变化, 而且还可以引起P核周围电子云密度的变化, 从而改变³¹P的化学位移值^[4]。为此我们测定了硫代磷酸酯在几种不同溶剂中的³¹P NMR谱, 实验结果如表2所示。从表2数据可以看出, 能够与A形成氢键的溶剂, 象H₂O和CH₃CN, 都使得³¹P的化学位移加大, 而不能形成氢键的溶剂对³¹P的化学位移影响不大。

3 结论

用³¹P NMR方法可以很直观地得到反应历程的信息, 且较其它方法方便, 可靠。

参 考 文 献

- 1 David G G. Phosphorus-31 NMR principles and application. s. l., Academic press, 1984. 167
- 2 Fast C, Schmidt K J. Phosphoraureaster in chemie der pflanzenschutz undschadlingsbekämpfungsmittel, Wegler R Ed. Berlin, Springer-Verlag. 1970. 246
- 3 Crutchfield M M, Dungan C H, Letcher J H, Mark V and Van Wazer J R. Top. Phosphorus. Chem., 5, "P-31 NMR". N.Y., Interscience published., 1967. 1-487
- 4 Lerner D B, Kearns D R. *J. Am. Soc.*, 1980, 102, 7611

STUDIES ON THE HYDROLYSIS MECHANISM OF THIOPHOSPHATE BY ^{31}P NMR

Zhang Qiuyu Yan Baozhen* Guo Hongyou Wang Zuoxin

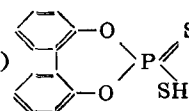
(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

Xu Guangzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

^{31}P NMR spectra during the hydrolysis process of thiophosphate (A) in neutral, acid and basic media were recorded. By analyzing the ^{31}P NMR data obtained, hydrolysis mechanism was confirmed. Information of hydrolysis rate in different media was also obtained. In addition, the solvent effects of ^{31}P NMR of thiophosphate were investigated in detail.



Keywords: Hydrolysis mechanism, ^{31}P NMR, Thiophosphate