

有機リン化合物の ^{13}C -核磁気共鳴化学シフト及び ^{31}P - ^{13}C スピン結合定数の図表化と構造解析への応用

佐藤 宗衛^{®*}, 田中 誠之^{**}

(1982 年 10 月 6 日受理)

^{13}C -核磁気共鳴 (NMR) スペクトル法による有機リン化合物の構造解析法を新たに検討するため、各種タイプの有機リン化合物の ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。リン原子に対する α 位炭素の ^{13}C -化学シフト及び ^{31}P - ^{13}C スピン結合定数 ($J_{\text{P-C}}$) をリン化合物の構造タイプ及び炭素の種類に類別して ^{13}C -化学シフト図表及び $J_{\text{P-C}}$ 値図表を作成し、構造とこれら各値との相関性を考察した。 ^{13}C -化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値は有機リン化合物の構造のタイプ及び炭素の種類によって特徴的な分布を示し、これらの図表はこの種化合物の構造解析に有用であることが分かった。又、データ数の多い化合物については、隣接基効果を考慮した更に詳細な化学シフト図表及び $J_{\text{P-C}}$ 図表も作成した。これらの図表を巧みに併用することにより、実際の試料に含まれる有機リン化合物の構造解析が可能であることが分かった。

1 緒 言

有機リン化合物は化学構造の多様さにより各種の生物化学的、物理化学的性質を有している。工業的にはそれらの性質を利用して各種の石油添加剤、プラスチックの添加剤、農薬、水処理剤などに広く用いられ、わが国にも多量の有機リン化合物が輸入されている。有機リン化合物は化学構造及び組成により関税面での取り扱いが異なるため、輸入の際には化学構造及び組成の確認が必要となっている。

従来、これら有機リン化合物の構造解析には、実用性の点から赤外分光法 (IR 法)¹⁾²⁾、プロトン核磁気共鳴法 (^1H -NMR 法)²⁾が一般的に用いられている。この中で、IR 法は P=O 結合や P-O-C 結合など結合様式によっては有効な知見が得られるが、 P-C 結合に関しては吸収強度が弱いこともあって直接的な情報を得るのが困難であった。

又、これらリン化合物の製品には水溶液の形態も存在し、そのような試料のスペクトルは水の強い吸収とともに、水とリン化合物との相互作用により吸収帯が広幅化するため解析が困難であった。 ^1H -NMR 法は後述するように試料の性状、化学構造によっては利用しにくい面

がある。

^{13}C -NMR 法は有機化合物の骨格構造に関してより直接的な知見が得られるため構造解析の有力な手段となっており、特に、最近の各種官能基別化学シフト図表の作成³⁾もあって、各種化合物の構造解析に広く利用されている。しかし、有機リン化合物の ^{13}C -NMR スペクトルは一部の化合物について、Storthers⁴⁾や戸田ら⁵⁾の成書に、あるいは Mann⁶⁾、Gray⁷⁾、Albright ら⁸⁾により断片的には報告されているが、分析化学的見地からこれら化合物のデータを系統的に分類整理した報告は見られない。

著者らは、 ^{13}C -NMR 法の有機リン化合物の構造解析への応用という観点から、各種タイプの有機リン化合物のスペクトルを測定するとともに、文献^{4)6)~9)}からのデータをも補充して、 ^{13}C -化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値を分類整理し、これら各値と化学構造との相関性について考察した。

2 実験方法

2.1 試 料

本研究で取り扱った有機リン化合物は、無機リン酸エステルとして、オルトリン酸エステル (トリ、ジエステル) の 20 種、亜リン酸エステル (トリ、ジエステル) の 21 種 (うち文献⁴⁾⁹⁾からのデータ 8 種)、一方、 P-C 結合を有する有機リン化合物として、ホスフィン誘導体の 18 種 (うち文献⁴⁾⁶⁾⁹⁾からのデータ 12 種)、ホスホ

* 東京税関輸入部分析室：東京都港区港南 5-5-30

** 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷 7-3-1

ニウム塩の 25 種 (うち文献^{7)~9)}からのデータ 15 種), ホスホン酸エステルの 25 種 (うち文献⁷⁾⁹⁾からのデータ 8 種)である. 測定試料はいずれも試薬一級以上又はそれと同等の規格を有するもので, 東京化成工業(株)製, Aldrich 社及び Strem 社製のものを使用した.

2.2 装置及び測定法

^{13}C -NMR スペクトルの測定は日立 R-26 型 FT- ^{13}C -NMR 専用装置 (10 MHz, 分解能: 2 Hz) を用い, 試料濃度 (20~40)% に調製した重クロロホルム又は重水溶液についてプロトンデカップリング法で行った. ^1H -NMR スペクトルは日立 R-40 ^1H -NMR 装置 (90 MHz) を用い, 試料濃度 10% に調製した重クロロホルム溶液について測定した. 化学シフトはテトラメチルシラン (TMS) 又は 2,2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸塩 (DSS) からのシフト値を測定した. 二次基準として, ベンゼンの 128.5 ppm, ジオキサンの 67.4 ppm のシグナルを用いた. TMS 基準以外のデータはすべて TMS 基準に換算した. なお, シグナルの帰属はオフレゾナンスデカップリング法, シグナル強度及び類似化合物のデータを併用して行った.

3 結果及び考察

3.1 有機リン化合物の NMR スペクトル

有機リン化合物の NMR スペクトルにおいて対象となる核種は ^1H , ^{13}C 及び ^{31}P である. この中で, ^{31}P -NMR 法は既に各種リン化合物について ^{31}P -化学シフト図表が作成され利用しやすくなっている²⁾. しかし, ^{31}P -NMR 法は情報の質的な面からみると, リン原子を囲む局所的構造に関する知見を得るには有用と考えられるが, 有機リン化合物の骨格構造に関する知見を得る方法としては実用的でない面もみられる.

Fig. 1 に有機リン化合物の一例として, リン酸トリ *n*-ブチルの ^1H -NMR 及びプロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルを示した. ^1H -NMR スペクトルはプロトン間のスピン結合による分裂に更に ^{31}P とのスピン結合が加わるためブチル基のような炭素数の多いアルキル基をもつ化合物ではシグナルが複雑に重複し, 各シグナルの帰属が困難となる. 一方, プロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルでは ^{13}C と ^{31}P とのスピン結合によりリン原子に対して α 位炭素 (P-O-*C), β 位炭素 (P-O-C-*C) のシグナルに分裂が観測されるが, シグナル間の分離も良好であるため, ブチル基のようなアルキル基をもつ有機リン化合物でも各シグナルの帰属が容易である. 又, リン・炭素スピン結合定数 $J_{\text{P-C}}$ も化合物のタイプで異なることが予想されるので, 特にこの種の化合物の構造解析には化学シフトとともに有用な情報になり得るものと考えられる.

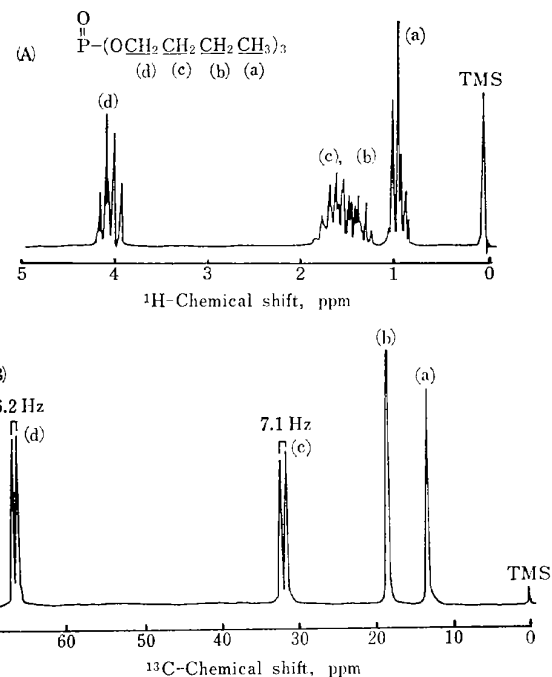


Fig. 1 ^1H - and ^{13}C -NMR spectra of tributyl phosphate

(A) ^1H -NMR spectrum (90 MHz), 10% CDCl_3 solution; (B) Proton decoupling ^{13}C -NMR spectrum (10 MHz); Concentration: 20% CDCl_3 solution; Spectral width: 2000 Hz; Puls interval: 2 s; Puls angle: 45° ; Scan transients: 1024

3.2 ^{13}C -化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ の図表化

有機リン化合物の構造解析を容易にするため, 実用的な ^{13}C -化学シフト図表及び $J_{\text{P-C}}$ 値図表を作成した^{4)~9)}.

まず, 有機リン化合物を P-O-C 系列と P-C 系列の化合物に大別し, 次に両系列をそれぞれ, リンの原子価により構造別に分類した. 前者の系列にはオルトリン酸エステル及び亜リン酸エステルの無機リン酸エステルが, 後者の系列にはホスフィン誘導体, ホスホニウム塩及びホスホン酸エステルを含めた. そして, これら化合物のリン原子に対する α 位炭素 (P-O-C 系列については P-O-*C 炭素, P-C 系列については P-*C 炭素) の ^{13}C -化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値をアルカン炭素, アルケン炭素, 芳香環炭素, アルキン炭素ごとに類別整理した. その結果を Fig. 2~Fig. 4 に示した. 又, データ数の多い系列の化合物については β 位官能基の種類を考慮した一層詳細な α 位炭素化学シフト図表及び $J_{\text{P-C}}$ 値図表を作成し, Fig. 5 及び Fig. 6 に示した.

3.2.1 P-O-C 系列の ^{13}C -化学シフトと $J_{\text{P-C}}$

P-O-C 系の有機リン化合物の ^{13}C -化学シフトは電気陰性度の大きい酸素原子が介在するために, P-C 系のものに比較して全体的に低磁場側で共鳴する. すなわち,

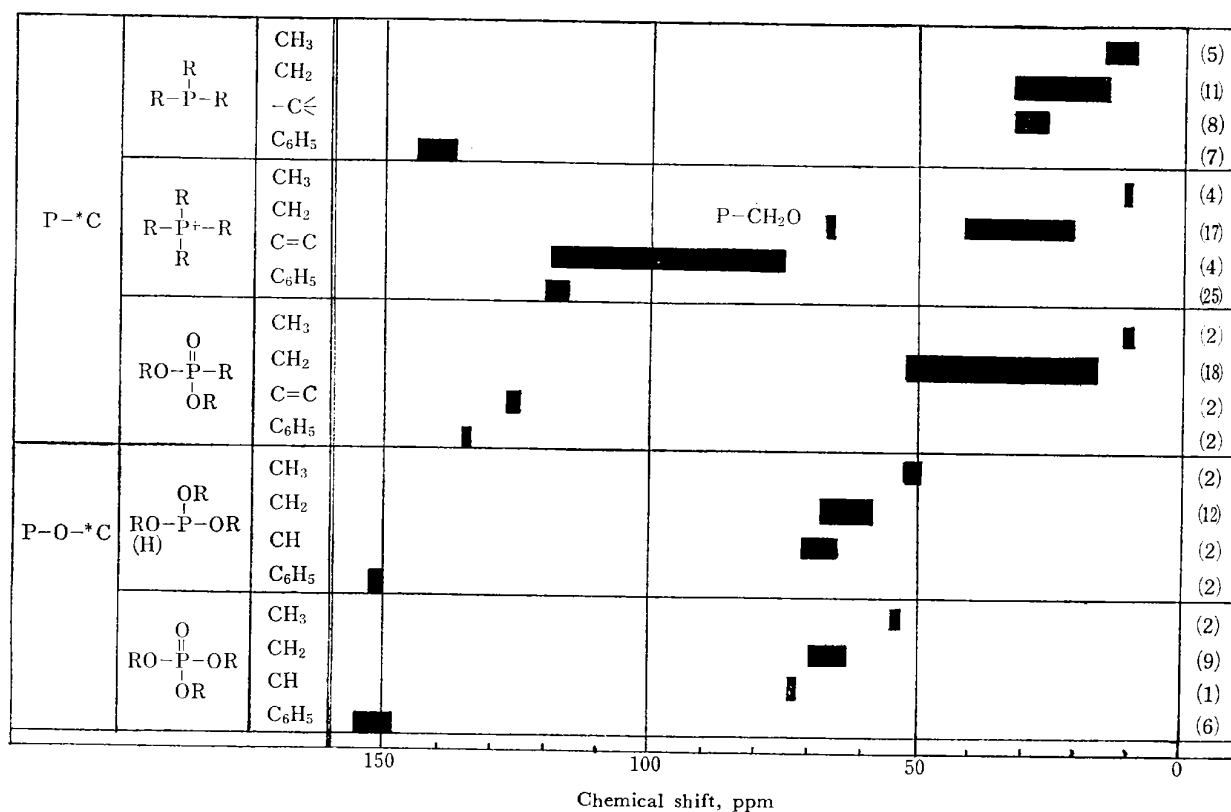


Fig. 2 Graphic representation of the ¹³C-chemical shifts classified according to the structural types of organophosphorus compounds

The figures in parentheses denote the numbers of data.

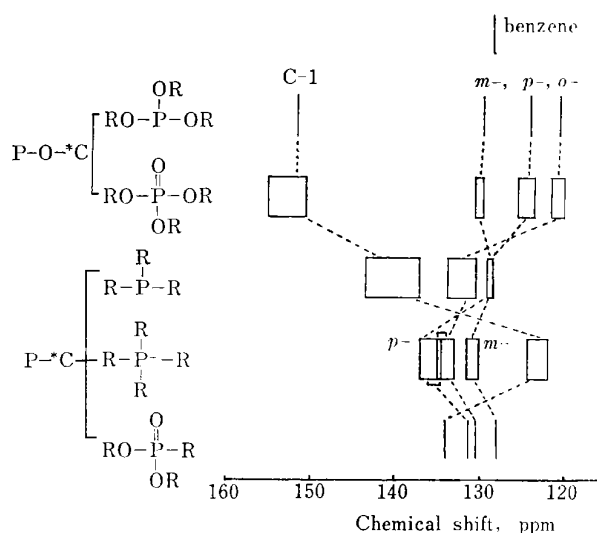
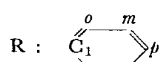


Fig. 3 ¹³C-Chemical shifts of aromatic ring carbons in organophosphorus compounds



P-C^{*}では (115~145) ppm の範囲にある。一方、これらの化学シフトの差は主として、リン原子と炭素原子間の酸素原子の有無によって生じるので、P-C 系でも炭素原子に別の酸素原子やハロゲンなどの電気陰性原子や官能基が隣接した場合 (P-C-X) には P-O-C 炭素の化学シフトと類似するため、両者のタイプの判別が困難となるが、その場合には 3・2・2 に記述したように J_{P-C} 値が有力な情報となることが分かった。

次に、アルカン炭素では CH₃, CH₂, CH 炭素の順に高磁場から低磁場側にシフトするので、この図表より炭素の級別分類が可能である。リン酸エステルと亜リン酸エステルは最大トリエステルまでとり得る。この図表には示していないが、亜リン酸エステルの場合、同一置換基ではジエステルの P-O-C 炭素がトリエステルのものに比較して約 (4~5) ppm ほど低磁場側で共鳴する傾向を示すのに対し、リン酸エステルタイプではトリエチルとジエチル並びにトリ *n*-ブチルとジ *n*-ブチルとでは、ほぼ同じ化学シフトを示すため、置換度による化学シフトに有意差がないように思われた。又、同一置換度 (トリエステル) で両者のタイプを比較すると、亜リン酸トリエチルの P-O-C 炭素が 49.0 ppm で共鳴するのに対し、リン酸トリエチルの場合は 53.5 ppm, 亜リン酸トリエチルが 58.0 ppm であるのに対し、リン酸トリエチ

P-O-C 系列のアルカン炭素は (50~70) ppm 付近で共鳴するのに対し、P-C 系のアルカン炭素はほぼ 50 ppm より高磁場側で共鳴する。又、芳香環炭素も P-O-C^{*}が (148~155) ppm 付近に化学シフトを示すのに対し、

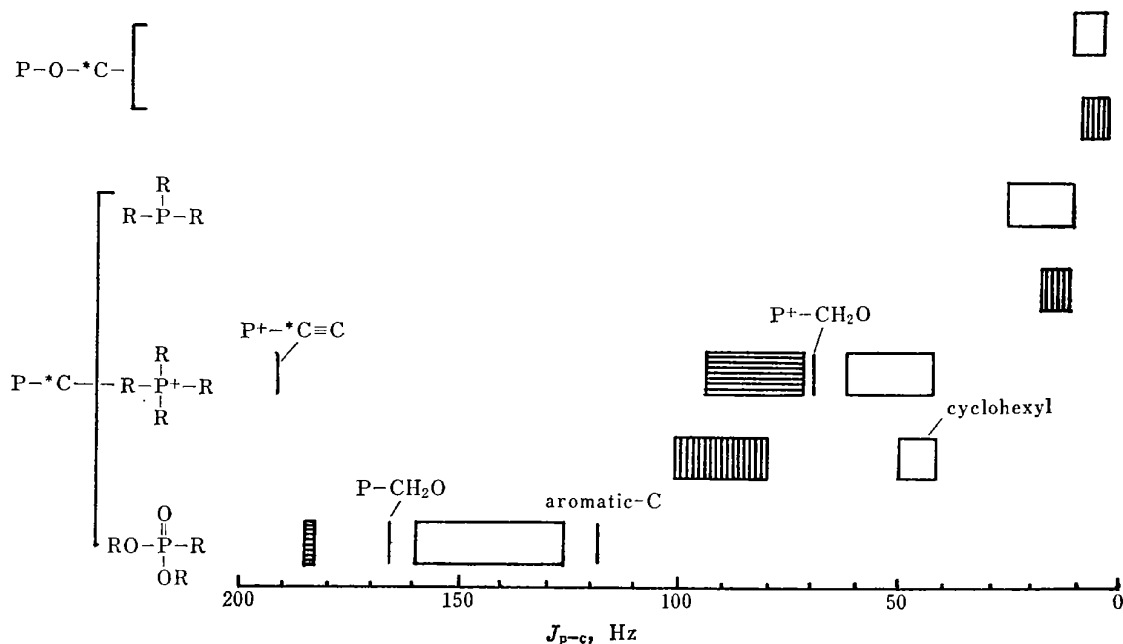


Fig. 4 Graphic representation of the spin coupling constants (J_{P-C}) classified according to the structural types of organophosphorus compounds

□ : Alkane; ▨ : Alkene; ▩ : Aromatic ring

R	Chemical shifts	J_{P-C}
CH_3		
CH_2CH_3		
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
Cyclo- $\text{C}_3(-\text{CH})$		
$\text{C}_4(-\text{CH})$		
$\text{C}_5(-\text{CH})$		
$\text{C}_6(-\text{CH})$		
$\text{C}_7(-\text{CH})$		

Fig. 5 ^{13}C -Chemical shifts and spin coupling constants (J_{P-C}) of α -carbon for alkyl groups or cycloalkyl groups in triphenyl alkyl phosphonium salts (C_6H_5)₃P⁺-R

p -位, o -位炭素の化学シフトがベンゼン炭素より高磁場側にシフトしているのは P-O 基と環との共役により, 環の p -位, o -位炭素の電子密度が高くなるためと考えられる。

次に, これらリン化合物の構造解析をよりの確に行うために, ^{13}C と ^{31}P とのスピン結合定数 J_{P-C} を化学シフトと同様に構造別に分類して J_{P-C} 値図表を作成し, Fig. 4 に示した. J_{P-C} 値も化学シフトと同様, 構造タイプによって規則的に分布している. この中で, P-O-C 系の J_{P-O-C} はリン酸エステル, 亜リン酸エステルの化合物の種類によらず, (5~10) Hz の比較的小さいほぼ一定の値を示し, P-C 系の J_{P-C} 値が構造のタイプ, 炭素の種類により著しく変化するのは異なっている。

3.2.2 P-C 系列の ^{13}C -化学シフトと J_{P-C} P-C 系の ^{13}C -化学シフトは P-O-C 系のものに比較して相対的に高磁場側で共鳴し, 又, アルカン炭素, アルケン炭素, 芳香環炭素の化学シフトが構造のタイプの違いにより差がみられる. 特に, ホスホニウム塩とホスホン酸エステルのアルケン炭素, 芳香環炭素の化学シフトの差は顕著である. 例えば, アルケン炭素の場合, 4 価のリン化合物であるホスホニウム塩の P⁺-C= の化学シフトが (75~120) ppm 付近であるのに対し, 5 価の原子価をとるホスホン酸エステルの P⁺-C= の化学シフトは (125~127) ppm 付近と比較的低磁場側で共鳴する。

又, この系列における芳香族リン化合物の化学シフト

ルでは 63.6 ppm となり, リン酸エステルタイプの P-O-C 炭素が亜リン酸エステルタイプのものに比較して約 (4~6) ppm ほど低磁場側で共鳴する傾向がみられた. これは両者の構造において, リン酸エステルの P=O 結合が P-O-C の炭素に対して反遮蔽的に作用するためと考えられる。

Fig. 3 は芳香族リン化合物 (芳香環に他の置換基がない場合) の構造の違いによる環炭素の化学シフトを示したものである. この中で, P-O-C 系の C-1 炭素 (P-O-C¹) は他の環炭素及び P-C 系の環炭素より低磁場で共鳴する. この系列の他の環炭素の化学シフトは低磁場側から m -位, p -位, o -位の順になっており,

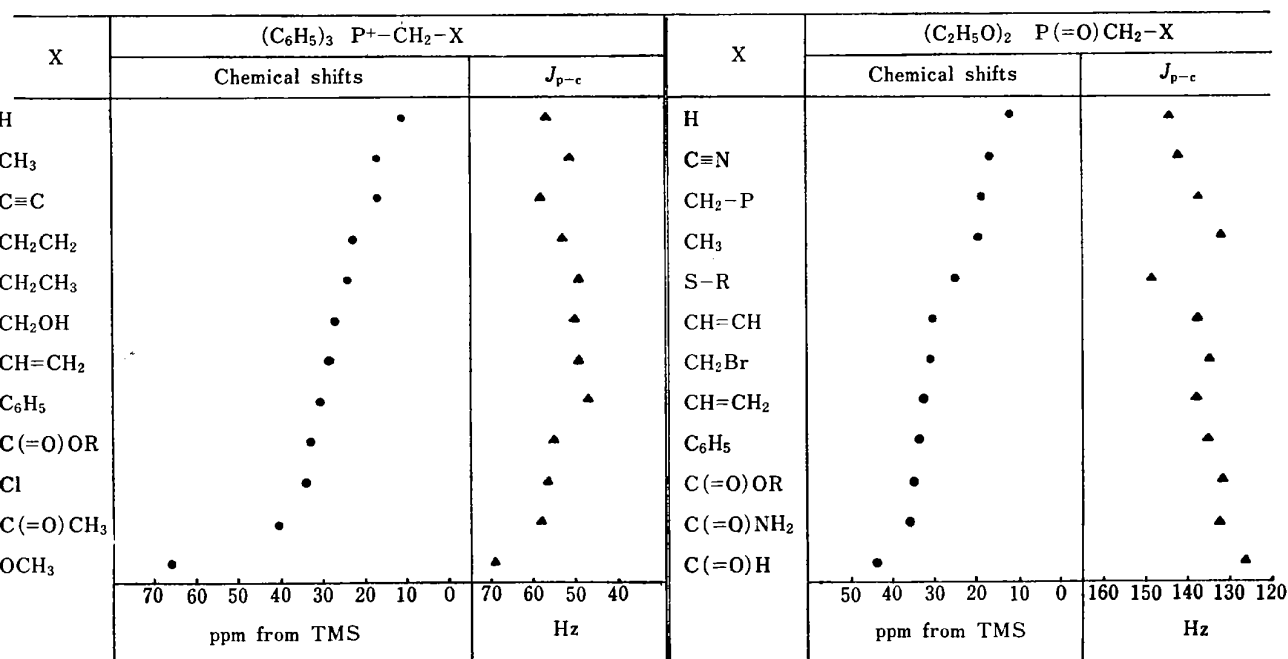


Fig. 6 β -Substituents effect on the ^{13}C -chemical shifts and spin coupling constants (J_{p-c}) of CH_2 carbon in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{P}^+-\text{CH}_2-\text{X}$ or $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{X}$

を Fig. 3 に示した。リン原子に直結した芳香環炭素 ($\text{P}-\text{C}^{\text{芳}}$, C-1 炭素) 及び他の環炭素の化学シフトがいずれも P-O-C 系列の C-1 炭素 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}^{\text{芳}}$) よりも高磁場側にあり、C-1 炭素の化学シフトより P-O-C 系列と P-C 系列の判別が可能である。次に、同じ P-C 系列でも構造の違いにより、これら環炭素の化学シフトに差がみられる。すなわち、C-1 炭素の化学シフトは、低磁場側からホスフィンタイプ、ホスホン酸エステル、ホスホニウム塩の順に高磁場側にシフトする。一方、これら化合物における *o*-位、*m*-位、*p*-位の他の環炭素の化学シフトはいずれもほぼ同じ領域に存在するが、Fig. 3 に示すようにシフトの順序に差がみられる。この化学シフトの差は、同じ P-C 系列でもリン原子の周りの構造の違いにより環炭素に及ぼす効果が異なるために生じるものと考えられる。

従って、環に他の置換基がないこれら芳香族リン化合物では、この図表より、その構造のタイプ及び環炭素の帰属が可能と考えられる。

次に、P-C 系の J_{p-c} はホスフィンタイプのアルカン炭素、芳香環炭素の比較的小さい J 値からホスホン酸エステルのアルケン炭素まで非常に広範囲に分布し、P-O-C 系のものとは異なっている。すなわち、ホスフィンタイプではアルカン炭素、芳香環炭素の J 値がいずれも (20~30) Hz とほぼ同程度の J 値を示し、P-O-C 系のものに近接しているが、ホスホニウム塩タイプでは、アルカン炭素、アルケン炭素、芳香環炭素、アルキ

ン炭素の順に、又、電気陰性原子が隣接すると大きくなる傾向を示している。これは既に報告されているアルカン炭素の $^1J_{C-H}$ ¹⁰⁾ にみられる傾向と類似している。ホスホン酸エステルの J 値は芳香環炭素、アルカン炭素、アルケン炭素の順に大きくなる。

Fig. 2 及び Fig. 4 から明らかなように、P-C 系列の ^{13}C -化学シフト及び J_{p-c} 値では隣接基の種類により著しく変化するので、隣接基の種類の豊富なホスホニウム塩及びホスホン酸エステルについては本法の実用性という点から隣接基効果を含めた一層詳細な化学シフト図表及び J_{p-c} 値図表を作成した。

Fig. 5 はトリフェニルアルキルホスホニウム塩のアルキル基の炭素の級別及びシクロアルカンの環の種類による P-C 炭素の化学シフトと J_{p-c} 値を示したものである。Fig. 5 から明らかなように、この系列における α 位炭素の化学シフト及び J_{p-c} 値はアルキル基の炭素の級別、シクロアルカンの環の種類により、各々特徴的に分布しているので、この図表を用いることにより、この系列のアルキル基の炭素の種類、シクロアルカンの環の種類の識別が可能と考えられる。

なお、この図表の中で、三員環の J_{p-c} 値が異常に大きいのは、シクロアルカン炭素の $^1J_{^{13}\text{C}-^{1}\text{H}}$ 値¹¹⁾¹²⁾ に類似しており、結合角のひずみによるものと思われる。

Fig. 6 にアルキルトリフェニルホスホニウム塩 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{P}^+-\text{CH}_2\text{X}$ 及びアルキルホスホン酸ジエチルエステル $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{X}$ 系列における CH_2 炭

素の化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値と β 位置換基 (X) との関係を示した. Fig. 6 から, これらの系列の CH_2 炭素の化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値は β 位置換基の種類により著しく変化することが明らかである. 従って, 各系列の α 位 CH_2 炭素の化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値を知ることにより, β 位隣接基の種類の推定が可能と考えられる.

又, アルキルホスホン酸ジエチルにおける CH_2 基に及ぼす β 位隣接基効果は, 全体的にみると, 硫黄原子などの少数を除き, CH_2 炭素の化学シフトの低磁場シフトに伴い J 値を減少させる傾向がみられる. これは, P-CH_2 炭素を低磁場側にシフトさせる β 位置換基が水素原子に比較してより電気陰性的であるので, CH_2 炭素の電子密度を減少させ, その結果, 電子を介しての ^{13}C - ^{31}P 間のスピン相互作用が弱められ J 値が減少するのではないかと考えられる.

なお, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_2\text{-X}$ において, P-CH_2 炭素の化学シフト及び $J_{\text{P-C}}$ 値はアルコキシ基の種類によっては影響されないことも分かった.

3.3 実際試料への応用

3.2 で得られた知見を水処理剤としてわが国に輸入された有機リン化合物の構造解析に応用した. Fig. 7 は輸入品試料の赤外吸収及び ^{13}C -NMR スペクトルを示

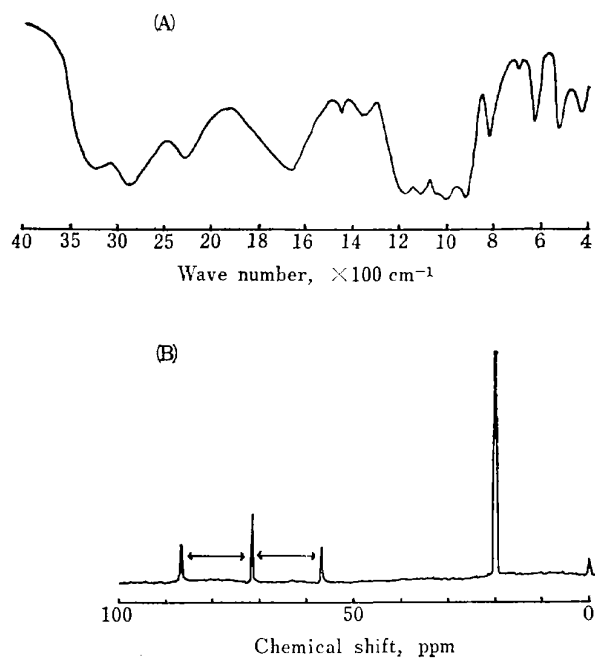
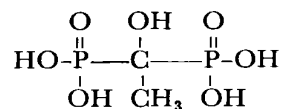


Fig. 7 Infrared and ^{13}C -NMR spectra of organophosphorus compound imported as a water conditioning agent

(A) : Infrared spectrum; (B) : ^{13}C -NMR spectrum, Proton decoupling method

したものである. 輸入品試料は水溶液となっているため, 赤外吸収スペクトルは乾燥したものについて測定したが, ^{13}C -NMR スペクトルは輸入品試料そのものを溶媒に溶かして測定した. 又, この試料からは元素定性分析の結果, 窒素, 硫黄及びハロゲン原子類は検出されていない. 赤外吸収スペクトルは P-OH と残存する付着水により幅広い吸収帯を示し, 個々の吸収帯が不明りょうなため解析が困難であり, その化学構造に関する有用な知見を得るのが困難であった. 一方, プロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルでは 19.5 ppm, 56.5 ppm, 71.5 ppm 及び 86.5 ppm にシグナルが観測される. 19.5 ppm のシグナルはオフレゾナンスデカップリング下では4本のシグナルに分裂するため CH_3 炭素と考えられるが, 直鎖アルカンの CH_3 炭素の化学シフトに比較して低磁場側にあるため, 電気陰性な原子や官能基が隣接又は近接していることが推定される. 一方, (56~87) ppm 付近に観測される相対強度比 1:2:1 の3本のシグナルは, 化学シフトから考えると, 電気陰性度の大きい酸素原子に隣接する炭素と考えられ, 又, これらのシグナルはオフレゾナンスデカップリング下で測定しても, いずれも ^1H とのスピン分裂が観測されないため四級炭素及びそれに関連するシグナルと考えられる. これらのことから, この3本のシグナルのうち, 56.5 ppm と 86.5 ppm 付近の2本のシグナルは強度が等しく, かつ, 71.5 ppm のシグナルを中心としてシフト値が等しいため, これらのシグナルは同一炭素が等価な2個の ^{31}P とのスピン結合 (^{31}P - ^{13}C - ^{31}P) により分裂したものと考えられる. 従って, $J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}}$ 値は約 150 Hz となり, これは Fig. 4 に示したようにホスホン酸タイプの P-C 結合に相当する. これらの知見より, この試料の化学構造は次のように推定される.



(1-Hydroxy ethylidene)-1,1-diphosphonic acid

なお, 本試料の ^1H -NMR スペクトルは水の強い OH プロトンシグナルにより, 一部のシグナルが妨害されるが, ^{13}C -NMR スペクトルは水の影響を受けない.

4 結 語

有機リン化合物の構造解析法として ^{13}C -NMR 法を検討し, 実用的な ^{13}C -化学シフト図表及び $J_{\text{P-C}}$ 値図表を作成した. これらの図表を相補的に利用することにより, 有機リン化合物の構造解析が容易に行える. これらの知見を実際の輸入試料に応用したところ, 本法が非

常に有用であることが分かった。

最後に、本研究を行うに当たり、 ^{13}C -NMR 装置の使用などについて種々御助言、御配慮下さいました大蔵省関税中央分析所の関係各位の方々に深く感謝します。又、本研究を発表するに当たり、御配慮下さいました東京税関輸入部関係各位の方々に深く感謝します。

(1980 年 11 月, 第 16 回応用スペクトロメトリー東京討論会において一部発表)

文 献

- 1) L. C. Thomas: "Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds", 1974 (Heyden & Sons, Amsterdam).
- 2) 稲本直樹, 秋葉欣哉, 山田紘一: "有機リン化合物", 現代有機合成シリーズ 5, 有機合成化学協会編, p. 259 (1971), (技報堂).
- 3) 田中誠之編著: "有機化合物の構造決定法", p. 33 (1979), (産業図書).
- 4) J. B. Stothers: "Carbon-13 NMR Spectroscopy", p. 164, 402 (1972), (Academic Press, New York).
- 5) 戸田英三夫, 大島時生: " ^{13}C -NMR データブック", p. 174 (1981), (三共出版).
- 6) B. E. Mann: *J. Chem. Soc., Perkin*, **1975**, 30.
- 7) G. A. Gray: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2132 (1971), **95**, 7736 (1973).
- 8) T. A. Albright, W. J. Freeman, E. F. Schweizer: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2942, 2946 (1975).
- 9) Sadtler Research Laboratories: "Sadtler ^{13}C -NMR Standard Spectra", Vol. 1~25 (1972~1981).
- 10) G. E. Maciel, J. W. McIver, Jr., M. S. Ostlund, J. A. Pople: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1, 11 (1970).
- 11) K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish: *Tetrahedron*, **21**, 2749 (1965).
- 12) K. Wuthrich, S. Meiboom, L. C. Snyder: *J. Chem. Phys.*, **52**, 230 (1970).

☆

Graphic representation of ^{13}C -chemical shifts and ^{31}P - ^{13}C spin coupling constants of organophosphorus compounds and its application to the structural analysis Soei SATO* and Shigeyuki TANAKA** (*Tokyo Customs Laboratory, 5-5-30, Ko-

nan, Minato-ku, Tokyo; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

A new method for the structural analysis of organophosphorus compounds was examined by ^{13}C -NMR spectrometry. The ^{13}C -NMR spectra for organophosphorus compounds of various types such as orthophosphoric ester compounds, phosphorous ester compounds, phosphine derivatives, phosphonium salts, and phosphonic ester derivatives were measured. In addition, the spectra related to these compounds were collected from the reference spectra and the literature. The ^{13}C -chemical shifts of α -carbon adjacent to phosphorus atom in organophosphorus compounds and spin coupling constants ($J_{\text{P-C}}$) between the carbon atom and the phosphorus atom were classified according to the structural types of the compounds and classes of carbon atoms of alkane, alkene, and aromatic ring types, and the graphic representation for each of these values was carried out in order to the structural analysis of these compounds. Based on the results, the correlations between these values and their chemical structures were also discussed. The chemical shifts of the carbons for P-O-C types in inorganophosphorus ester compounds were observed at lower-field range than that of P-C types in organophosphorus compounds, because the carbons in the former were attached to more electronegative oxygen atom than phosphorus atom. On the other hand, the $J_{\text{P-C}}$ values for the P-O-C types compounds were almost constant in a range of about (5~20) Hz in both the alkane and aromatic types, but those for the P-C types compounds were distributed in a wide range of (20~180) Hz according to their structural types including a kind of adjacent groups. For a series of compounds which have many kinds of β -groups adjacent to α -carbon, detailed graphic representations including adjacent groups were made up. From these results, it was found that this method was useful to the structural analysis of organophosphorus compounds in real samples.

(Received Oct. 6, 1982)

Keyword phrases

graphic representations; structural analysis; ^{13}C -NMR chemical shifts; ^{31}P - ^{13}C spin coupling constants; organophosphorus compounds.