

氘标记苯基膦酸二苯酯的 γ 辐解和质谱研究

盛怀禹 何永海 陈耀焕 屠铁城* 董继荣*

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘要 本文报道[2, 3, 4, 5, 6- $^2\text{H}_5$]苯基膦酸二苯酯(d_5 -DPPP)的制备及其 γ 辐解。采用气相色谱-微波等离子体发射光谱(GC-MPES)测定 d_5 -DPPP辐解低沸产物的氘含量(D%)及氘碳比(D/C), 依此估算出C—P及C—O键的断键几率。低温(77 K)及常温 γ 辐照后DPPP的顺磁共振谱与三苯基膦酸酯及苯基膦酸 γ 辐照后的ESR谱图极相似, 都是三重的三线峰。同时亦对DPPP、 d_5 -DPPP及其它一些芳基磷(膦)酸酯的质谱图作了比较, 并讨论它们在质谱条件下的断键规律。

关键词 苯基膦酸二苯酯, 辐解, 顺磁共振谱, 质谱

前文中^[1]曾报道苯基膦酸二苯酯(DPPP)对TBP的辐射保护效应($\alpha = 5.48$)比其它一些辐射保护剂(苯^[2]、TOA^[3]、DBBP^[4]及DBPP^[5])更好, 关于DPPP的 γ 辐射降解尚无文献报道, 本文应用氘同位素标记^[6]、ESR及MS等测试方法研究其降解反应, 并对苯基膦酸二苯酯、烷基膦酸单酯、苯基膦酸单酯在质谱条件下各类键的相对稳定性作了讨论。

实验方法

1. 试剂制备

苯基膦酸二苯酯: 按文献[7]合成, 产率50%, m.p. 61—62 $^{\circ}\text{C}$, b.p. 180—182 $^{\circ}\text{C}/13.3\text{ Pa}$ 。经元素分析、 ^1H NMR及MS鉴定, 证明符合指定结构。

[2,3,4,5,6- D_5]-苯基膦酸二苯酯(d_5 -DPPP)的制备: 2 ml 氘代苯(C_6D_6) (氘丰度99.5原子%)置于小蛋形瓶内, 加入3.5 g无水 AlCl_3 和8.0 g PCl_3 , 搅拌回流3.5 h, 在-10 $^{\circ}\text{C}$ 下滴加9 g SOCl_2 , 回流3.5 h后, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下减压蒸除过量 SOCl_2 。搅拌下滴加6.0 g  (溶于10 ml CCl_4 中), 90 $^{\circ}\text{C}$ 下反应2.5 h, 反应液倒入大量冰水中, 加盐酸酸化后, 用氯仿萃取, 有机相水洗后用无水硫酸钠干燥, 减压蒸除溶剂, 残留物真空蒸馏, 得产物5.0 g, 产率76.3%, b.p. 182—184 $^{\circ}\text{C}/20.0\text{ Pa}$ 。元素分析: P(%): 计算值9.82; 分析值9.64。 δ_{H} : 7.1—7.2 ppm(m), m/z: 315(M^+), 314, 313, 222, 221, 175, 170, 94, 82, 77, 65, 54, 51。

2. 测试仪器

SG-1型气相色谱-微波等离子体发射光谱仪(GC-MPES), 系中科院兰州化学所和北京第二光学仪器厂协作研制。顺磁共振系用Varian E-112 ESR仪, 质谱系用Finnigan MAT 4021 GC/MS/DS质谱仪, 电子轰击源。

3. 样品辐照

辐照系在中科院上海原子核研究所的 $4.44 \times 10^{15}\text{ Bq}$ ^{60}Co 源中进行。DPPP及 d_5 -DPPP样品

* 中国科学院上海原子核研究所

辐照前均经用真空冷冻脱气,操作方法同前文^[8]。吸收剂量为 $5 \times 10^5 \text{ Gy}$ 。剂量率为 $1.14 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ 。

4. 辐照样品分析

(1) 低沸液体辐解产物分析: DPPP 及 d_5 -DPPP 样品经 γ 辐照后启封的辐照管联结在高真空系统上,驱尽辐解气体产物,于 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 及在油浴温度为 120°C 时进行冷冻转移,低沸液体辐解产物接收在盛有液氮冷阱的接收管中,低沸物经气体层析鉴定,只含苯及五氘代苯。

(2) d_5 -DPPP 及其辐解低沸物的氘含量分析: 氘的定量测定,是以已知氘丰度(99.5%D)的氘代苯 C_6D_6 (或氘代氯仿 $CDCl_3$)以称量法与溶剂(苯或氯仿)配制成不同氘浓度含量的样品作基准,进行 GC-MPES 色谱条件分析,并用该有机物的 C 元素作为内标,分别测量 C 和 D 元素的峰高,求得 D/C 比。将 D/C 比与不同氘含量样品 D% 作图,绘制工作曲线(色谱条件: 2%OV-17 柱,柱长 2 m,柱温 90°C ,载气 He 1.17 kg/cm^2 , O_2 1.24 kg/cm^2 ,微波功率 80—90 W)。

(3) d_5 -DPPP (未辐照)的氘含量测定: 须先将 d_5 -DPPP 进行高温裂解,样品在管式炉中(温度 650°C ,时间 30s)裂解所得产物经用色-光法分析(色-光法分析条件: 采用 DNP SCOT 柱 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$,柱温 118°C ,进样温度 180°C ,载气 He 2 kg/cm^2 ,微波功率 80—90 W),由此测得 d_5 -DPPP 制品中 $D/C = 1.30$,从工作曲线可查出这化合物的氘含量为 33%(理论值为 33.3%),折算成氘丰度为 99.1%D,符合于合成 d_5 -DPPP 的原料 C_6D_6 的 D 丰度(99.5 原子%)。

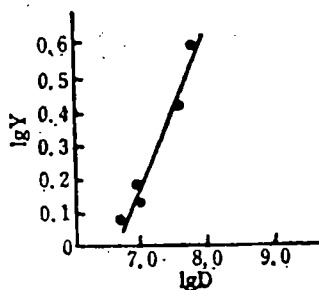


Fig. 1. Variation of $\lg Y$ of low boiling compounds in γ irradiated DPPP with $\lg D$

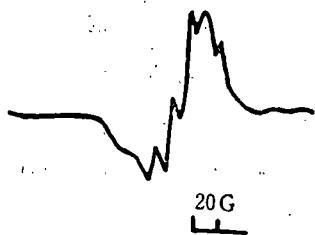


Fig. 2. ESR spectra of phenyl group in irradiated diphenyl-phenylphosphonate at 77 K

结果与讨论

为了解 γ 射线作用下 DPPP 的各类键特别是 $C_{芳基}-P$ 及 $C_{芳基}-O$ 键的相对稳定性,本工作合成氘代苯基膦酸二苯酯 $C_6D_5PO(OC_6H_5)_2$,拟通过测定其 γ 辐解物中 d_5 -苯及苯的含量比,估算 $C-P$ 及 $C-O$ 断键的几率,及通过 MS 分析观察 d_5 -DPPP 及 DPPP 在电子轰击下各类键的断裂规律。此外,文中利用 ESR 对辐解中间体进行了检测和定性比较。从图 1 可以看出 DPPP 辐解低沸物产量(mg/g DPPP)随吸收剂量(5×10^5 — $5 \times 10^6 \text{ Gy}$)增加而增大,呈线性关系: $Y = aD^b$,此处 Y 为低沸物产量, a、b 均为特征常数, D 为吸收剂量。用 GC 测定 DPPP γ 辐照低沸物,发现在上述剂量范围内低沸物均仅含苯。 d_5 -DPPP γ 辐照后低沸物用 GC-MPES 谱测定 D% 为 0.65%,则可求得 d_5 -DPPP 经受 $C-P$ 断键形成五氘代苯的几率为 0.013,表明 $C_{芳基}-P$ 键的辐射稳定性远较 $O-C_{芳基}$ 键为高。

DPPP 的 ESR 谱尚未见文献报道,本工作进行低温(77K) γ 辐照及低温 ESR 测定,发现与在常温辐照及常温测试的 ESR 谱图不同。低温 γ 辐照至吸收剂量达到 $3 \times 10^4 \text{ Gy}$ 时测定的 ESR 谱中,出现芳基自由基的特征谱峰(见图 2)与 Vacek^[9]报道三苯基磷酸酯低温辐照所得 ESR 谱相

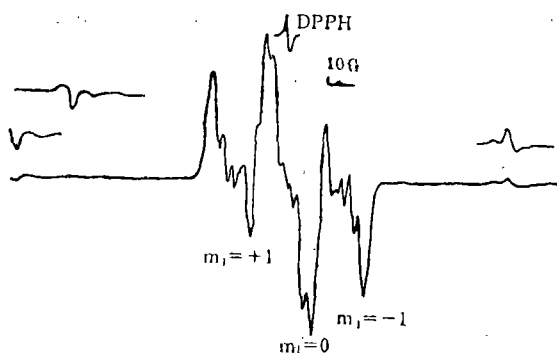


Fig 3. ESR spectra of phenyl group in irradiated diphenyl-phenylphosphonate at room temperature

似, 后者苯自由基只能是 $O-C_2$ 断键产生。此谱峰在升温后渐消失。而 DPPP 在室温 γ 辐照至吸收剂量为 $1 \times 10^5 \text{ Gy}$ 后常温测定的 ESR 谱峰则与上述低温辐照所得 ESR 谱又很不相同 (见图 3)。与 Symons 等^[10]报道的常温 γ 辐照 $C_6H_5PO(OH)_2$ 相似, 均具环己二烯型自由基的特征峰, Campell 及 Turner^[11]报道的各类取代苯 (包括 $(C_6H_5)_3P$) 常温辐照所得之峰亦均被指认为环己二烯型自由基峰。从图 3 中看出 DPPP 常温辐照谱中具有一个大的带有多组分的三重峰, 这归属于特征的环己二烯自由基峰, $a_{(CH_2)} = 50 \text{ G}$, $a_H = 12.5 \text{ G}$, 环己二烯自由基的

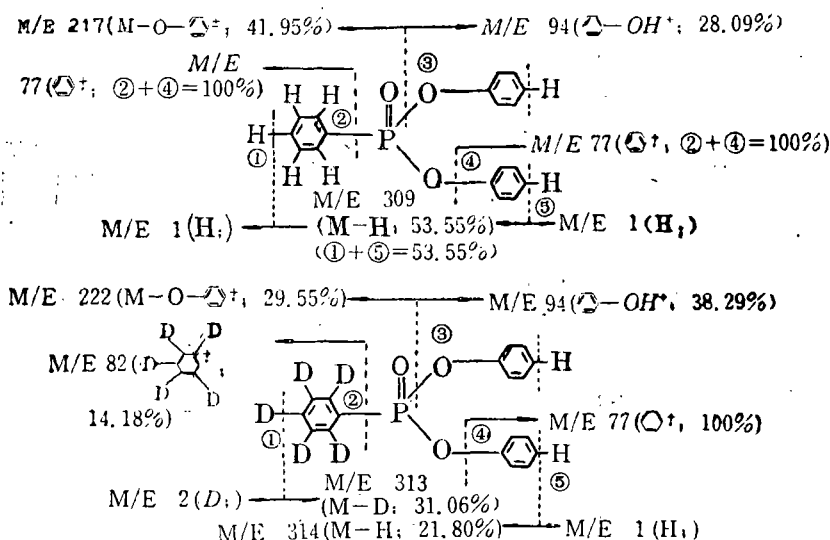
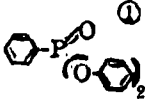
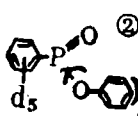
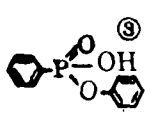
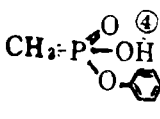
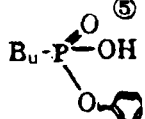
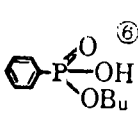
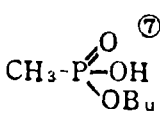
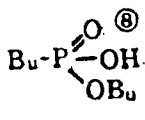


Fig 4. Mass spectrum patterns of deuterated DPPP.

形成系 DPPH 辐解所产生的 $H\cdot$ 在苯环上的加成反应, 这与 $(C_6H_5)_3P$ 文献[11]及 $C_6H_5PO(OH)_2$ 文献[10]辐解产生环己二烯自由基情况相同。图中看亦到边外峰, 可参照 Symons 等^[12]的解释, 暂将其归属 $PO_2\cdot$ 或 $PO(OH)\cdot$ 。

DPPP 各类键的相对稳定性亦可从质谱分析获得信息, 从图 4 可以看出 d_5 -DPPP 与 DPPP 在 70 eV 电子电离化裂解方式相同。 $O-C_{\text{芳}}$ 键的裂解④所得 M/E 77 峰都是最强的峰, 在非标记 DPPP (a) 中, $P-C_{\text{芳}}$ 键的裂解②亦给出 M/E 77 的苯离子峰, 而在 d_5 -DPPP (b) 中, $P-C_{\text{芳}}$ 键裂解②给出 M/E 82 d_5 -苯离子峰, 它的相对强度仅为 14.18%, 远低于 $O-C_{\text{芳}}$ 键裂解④所得的 M/E 77 苯离子峰的相对强度 (100%), 由此也可看出 $O-C$ 及 $P-C$ 断键几率相差很大。另一值得注意的是 d_5 -DPPP 及 DPPP 质谱中 $P-O$ 键断裂③所产生的 M/E 94 (苯酚离子峰), M/E 170 (二苯醚离子峰), M/E 175 (d_5 -二苯醚离子峰) 都有一定的峰强, 因此, 在质谱条件下裂解③亦是一个重要过程。标记及非标记 DPPP 质谱中裂片离子的相对强度不同则归结于氘取代引致的同位素效应。

Tab 1. Relative stability of Bonds in phosphonic acid mono-ester and arglphosphonates

phosphonic esters $Q-PO(OR)_2$	C-P fission $M/E(RA\%)$	P-O fission $M/E(RA\%)$	O-C fission $M/E(RA\%)$	dimerized products	
				2 M-OR $M/E(RA\%)$	2 M + 1 $M/E(RA\%)$
 ①	$Q = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(100%)	$M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 217(41.59%)	$R = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(100%)	$2 M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 527(0.83%)	
 ②	$Q = \text{C}_6\text{H}_4\text{d}_5$ 82(14.18%)	$M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 222(29.55%)	$R = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(100%)	$2 M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 537(0.42%)	
 ③	$M-\text{C}_6\text{H}_5$ 157(0.48%) $Q = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(34.98%)	$M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 141(6.17%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 94(100%)	$M-\text{C}_6\text{H}_5$ 157(0.48%) $R = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(34.98%)	$2 M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 375(0.86%)	
 ④	$M-\text{CH}_3$ 157(0.46%)	$M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ + 2 H 81(93.41%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 94(100%)	$M-\text{C}_6\text{H}_5$ 95(9.79%) $R = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(9.37%)	$2 M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 250(1.31%)	
 ⑤	$M-\text{C}_4\text{H}_9 + 2 \text{H}$ 159(19.58%) $Q = \text{C}_6\text{H}_5$ 57(2.51%)	$M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 121(0.90%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 94(100%)	$M-\text{C}_6\text{H}_5$ 1.37(0.18%) $R = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(16.19%)	$2 M-O-\text{C}_6\text{H}_5$ 335(1.54%)	
 ⑥	$Q = \text{C}_6\text{H}_5$ 77(29.66%)	$M-OC_4H_9$ 141(42.53%)	$R = \text{C}_4\text{H}_9$ 57(1.65%) $M-\text{C}_4\text{H}_9$ 159(100%)	$2 M = O\text{Bu}$ 355(0.37%)	429(5.02%)
 ⑦	$M-\text{CH}_3$ 137(1.61%)	$H-OC_4H_9$ 79(43.76%)	$R = \text{C}_4\text{H}_9$ 57(5.85%) $M-\text{C}_4\text{H}_9$ 97(100%)	$2 M-O\text{Bu}$ 231(0.32%)	305(2.68%)
 ⑧	$M-\text{CH}_2-\text{H}$ 139(100%) $Q = \text{C}_4\text{H}_9$ 57(12.65%)	$M-OC_4H_9$ 121(15.08%)	$R = \text{C}_4\text{H}_9-\text{H}$ 139(100%) $R = \text{C}_4\text{H}_9$ 57(12.65%)	$2 M-O\text{Bu}$ 315(0.21%)	389(7.93%)

在膦酸酯辐射降解中酸性膦酸酯 $R-PO(OR')(OH)$ 是主要辐解产物, 表 1 列出六种酸性膦酸酯(化合物 3—8)在质谱条件下各类键的相对稳定性, 从表 1 可以看出取代基对膦酸酯的断键有很大影响。讨论结果如下:

(1) 在所有化合物(1—8)质谱中, $C_{芳基}-P$ (或 $C_{烷基}-P$) 断键所产生的 R^+ 离子峰相对强度都低于 $O-C_{芳基}$ (或 $O-C_{烷基}$) 断键产生 R' 离子峰的相对强度。(2) 在化合物 3—5 [$RPO(OH)(OC_6H_5)$] 中, 由 $P-O$ 断键而形成的苯酚离子峰都是最强峰 (M/E 94, RA 100%), 化合物 3 ($R=C_6H_5$) 的 $C_{芳基}-P$ 及 $O-C_{芳基}$ 断键产生 $R^+=R'^+=$ 苯离子峰相对强度都大于化合物 4 ($R=CH_3$) 及化合物 5 ($R=C_4H_9$) $O-C_{芳基}$ 断键产生苯离子峰的相对强度。(3) 在化合物 6—8 [$R-PO(OH)(OC_4H_9)$] 中, 由 $O-C_{烷基}$ 断键而产生的 $M-C_4H_9$ 峰都是最强峰 ($RA=100\%$)。

参 考 文 献

- [1] 盛怀禹, 何永海, 王执中, 陈耀焕, 有机化学, 8, 311 (1988)。
- [2] 向才立, 李方琳, 曹炽明, 盛怀禹, 原子能科学技术, 294 (1980)。
- [3] 陈建海, 王文清, 北京大学学报 (自然科学版), 29 (1984)。
- [4] 吴季兰, 哈鸿飞, 袁荣尧, 核化学与放射化学, 19 (1979)。
- [5] 吴季兰, 袁荣尧, 哈鸿飞, 核化学与放射化学, 17 (1980)。
- [6] 陈 璞, 王执中, 陈耀焕, 胡振元, 稳定同位素, 50 (1988)。
- [7] 袁承业, 叶伟贞, 葛明娟, 周莉影, 化学学报, 5, 458 (1964)。
- [8] 盛怀禹, 向才立, 李渝青, 陆惠宝, 原子能科学技术, 7, 603 (1965)。
- [9] K. D. Haase, D. Schulte-Frohlinde, P. Kourim and K. Vacek, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 351 (1973)。
- [10] S. P. Mishra and M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Perkin II, 21 (1976)。
- [11] D. Campbell and D. T. Turher, Can. J. Chem., 45, 881 (1967)。
- [12] D. Campbell, M. C. R. Symons and G. S. P. Verma, J. Chem. Soc. (A), 2480 (1969)。

(稿件收到日期: 1990年3月26日)

THE RADIOLYSIS OF DEUTERIUM LABELED DIPHENYL PHENYLPHOSPHONATES (d_5 -DPPP)

Sheng Huaiyu, He Yonghai, Chen Yaohuan, Tu Tiecheng* and Dong Jirong*
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The present paper reports the synthesis and gamma-radiolysis of diphenyl 2, 3, 4, 5, 6- D_5 -phenylphosphonate. The deuterium concentration $D\%$ of the radiation products was determined by GC-MPES method, the probability of bond-breaking of $C-P$ bond was 0.013, and of $O-C$ bond was 0.987. The ESR spectra measured after γ -irradiation of DPPP samples at ambient temperature dominated by that for cyclohexadienyl-type radicals, while the spectra of low-temperature (77 K) irradiated DPPP were characteristic of phenyl radicals. The MS spectra of DPPP and d_5 -DPPP were measured and compared.

KEYWORDS Diphenyl phenylphosphonate, Radiolysis, ESR, MS

* Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica