

報 文

^{13}C - FT - NMR スペクトル法による有機りん化合物の分析 - 輸入品分析への応用 -

佐 藤 宗 衛, 大 野 幸 雄*

^{13}C - FT - NMR スペクトル法により, 輸入される無機りん酸エステル(P-O- ^{31}P タイプ)と有機系りん化合物(P- ^{31}P タイプ)との鑑別を検討した。各種添加剤として輸入されたこれらりん化合物の ^{13}C - NMR スペクトルを測定し, 得られた化学シフトおよび $J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ 値を, 先に作成した構造タイプ別シフト図表および $J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ 値表に適用することにより, これらりん化合物のタイプ別分析の可能なことを示した。本法は, 輸入される各種有機りん化合物の分析法として有用であることが判明した。

1 緒 言

有機合成の触媒, 農薬, 石油添加剤, プラスチックの添加剤や水処理剤等の用途で我国に輸入される各種有機りん化合物は, 化学構造, 組成および用途により関税率表上の取り扱いが異なる。この中で, 単一の化合物の場合は分子中にりん原子と炭素原子が直接結合した P-C 結合の有無により取り扱いが異なる。すなわち, りん酸エステルや亜りん酸エステル等の P-C 結合を有しない化合物(以下、無機りん酸エステルと呼ぶ)はその種類により税番 29.19 号または 29.21 号に分類されるが, ホスホン酸エステルやホスフィン等の分子中に P-C 結合を有する化合物(以下、有機系りん化合物と呼ぶ)は 29.34 号に分類されることになっている。したがって, これらりん化合物の輸入に際しては組成分析とともに構造確認が必要となる。

従来, この種の化合物の構造解析は, 主に, 赤外吸収スペクトル法および ^1H - NMR スペクトル法を用いて行われてきた。この中で, 赤外吸収スペクトル法は $\text{P}=\text{O}, \text{P}-\text{O}-\text{C}$ 結合に関する知見は得やすいが, P-C 結合に関する直接的知見を得ることは困難であり, また, これらの試料の中には水溶液のものもあって赤外吸収

スペクトル法の利用を困難にしている。 ^1H - NMR スペクトル法も後述するように, 試料の性状, 化学構造によって利用しにくい面が多く見られる。

^{13}C - NMR スペクトル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, 構造解析の手段として有力になりつつあり, 最近の官能基別シフト図表の集成¹⁾にともない利用度も急激に増加してきた。しかし, 有機りん化合物の ^{13}C - NMR スペクトルに関しては, Gray^{2), 3)} や Albright^{4), 5)}らを中心としたグループにより構造化学的見地から断片的には報告されているが, 実用分析を目的として系統的に整理された報告は見られない。

著者らは, ^{13}C - NMR スペクトル法の有機りん化合物の分析への応用という観点から, 各種りん化合物の ^{13}C - NMR スペクトルを測定するとともに, 関連化合物のスペクトルを収集し, それらの ^{13}C - 化学シフトおよび $J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ 値を構造タイプ別に分類したところ, これらの情報がこの種の化合物の構造解析に際し, 有力な知見を提供することを知った⁶⁾。

ここでは, これらの知見を利用して実際の輸入品分析に応用したところ, 従来困難であったこの種化合物の構造解析が ^{13}C - NMR スペクトル法により容易に行うことができたので報告する。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実験方法

2・1 試 料

本研究を通じて取り扱った標準有機りん化合物の種類は無機りん酸エステル(P-O-³¹Cタイプ)として、りん酸エステルおよび亜りん酸エステル類、また、有機系りん化合物(P-³¹Cタイプ)として、ホスホン酸エステル、ホスフィン誘導体およびホスホニウム塩等で、総数約85種の化合物である。さらに、輸入品の応用例として、水処理剤、石油添加剤およびプラスチック添加剤の輸入品7種類ほど用いた。また、輸入品の中で混合物のものは必要に応じてGPC法により分離、分取した成分を用いた。

2・2 装置および測定法

スペクトルの測定には日立R-26型パルス励起FT-¹³C-NMR装置(10MHz)を用いた。この装置には4Kの記憶容量を有するコンピューターが内蔵されている。¹³C-NMRスペクトルは試料濃度20~40%に調製したCDCl₃またはD₂O溶液について、プロトンデカップリング法で測定した。化学シフトはTMSまたはD.S.Sからのシフト値を用いた。二次基準として、ベンゼンの128.5ppm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。磁場ロック法には重水素化物による内部ロック法を採用した。また、シグナルの帰属等必要に応じオフレゾナンスデカップリング法による測定も行った。

3 結果および考察

3・1 有機りん化合物のNMRスペクトル

有機りん化合物の一例として、トリ-n-ブチルホスフェートの¹H-NMRスペクトルおよびプロトンデッカッピング¹³C-NMRスペクトルをFig. 1に示した。

Fig. 1に示すように、有機りん化合物の¹H-NMRスペクトルは¹H-¹H間のスピン結合に、さらに³¹P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によるりん化合物の¹H-NMRスペクトルではシグナルが複雑に重複し帰属が困難である。一方、トリブチルホスフェートのプロトンデッカッピング¹³C-NMRスペクトルでは¹³Cと³¹Pとのスピン結合により、32ppmおよび67ppm付近に分裂線が観

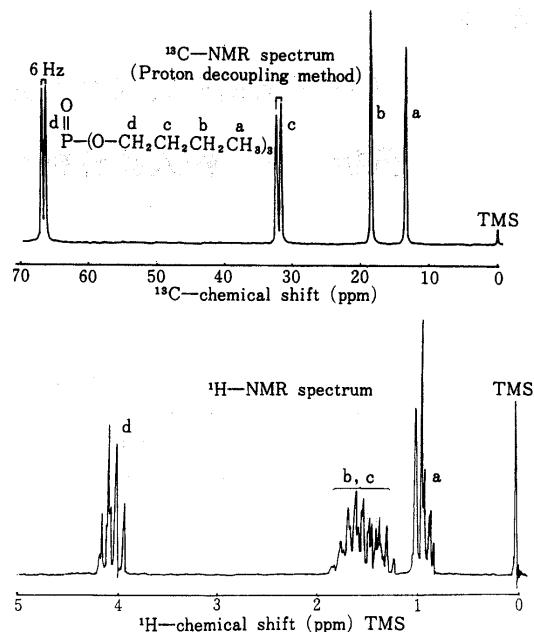


Fig. 1 ¹³C and ¹H-NMR spectra of tri-n-butyl phosphate.

測されるが、線幅が鋭いためシグナルの分離が良好であり、ブチル基のような比較的長鎖アルキル基を有する有機りん化合物でも各シグナルの帰属が容易である。また、J¹³C-³¹P値もこれら化合物のタイプに応じて異なることが予想されるため、化学シフトとともに分析の情報源として有望である。

そこで、これらりん化合物を先ず、P-O-CタイプとP-Cタイプとに大別し、各タイプをさらに化合物タイプ別に分類し、各タイプごとに¹³C-化学シフトおよびJ¹³C-³¹P値を整理した。その概要をFig. 2に示した。Fig. 2に示すように、P-O-C炭素とP-C炭素との¹³C-化学シフトは、前者が電気陰性度の強い酸素原子を介在するため後者のものに比較して全体的に低磁場側で共鳴し、両者のタイプの¹³C-化学シフトには明らかに差がみられる。また、J¹³C-³¹P値は、P-O-Cタイプでは5~10Hzと比較的小さい値を示すのに対し、P-Cタイプではごく少数のホスフィン系化合物のJ値を除き、20~180Hzと大きく、かつ広範囲な値を有し、化合物のタイプ、炭素の種類および隣接原子により大きく異なっている。このことは、¹³C-化学シフトおよ

報文 ^{13}C -FT-NMR スペクトル法による有機りん化合物の分析 - 輸入品分析への応用 -

び $J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ 値の両者を併用することにより、無機りん酸エステル(P-O-C タイプ)と有機系りん化合物(P-C タイプ)との鑑別が可能であることを示唆している。

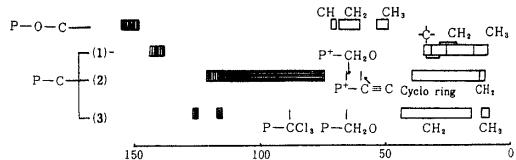
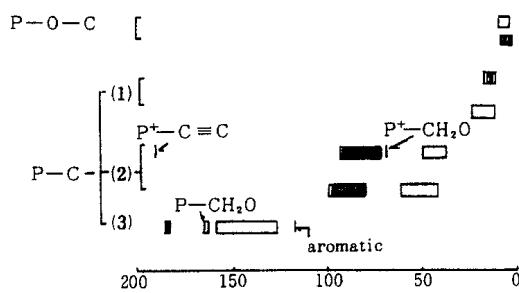
Fig. 2 - (1) ^{13}C - Chemical shift (ppm)

Fig. 2 - (2) Spin coupling constant (Hz)

(1) Phosphine type, (2) Phosphonium salts, (3) Phosphonic esters
□ Alkane, ■ Alkene, ▨ Aromatic

3・2 輸入品分析への応用

次に、3・1 で得られた知見を利用して実際の輸入品分析に応用した。

3・2・1 水処理剤への応用

産業用水にはそれぞれの使用目的に応じて、各種水処理剤（硬度成分沈殿剤、浮遊物凝集剤あるいは金属イオン封鎖剤等）により水質の管理された水が使用されている⁷⁾。有機りん化合物も水処理剤の一種として使用されている。水処理剤として我国に輸入された有機りん化合物は水溶液または粉末の水溶性化合物が多い。

Fig. 3 は水溶液の試料から水分を除き乾燥したもののが赤外吸収スペクトルである。赤外吸収スペクトルはいずれも P-OH と吸湿または残存する水によりブロードな吸収帯を示し、個々の吸収帯が不明瞭なためこれら試料の化学構造に関する知見を得るのは困難と考えられる。一方、プロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルでは、Fig. 4 に示すようにいずれもシグナルパターンが単純なために解析が容易である。

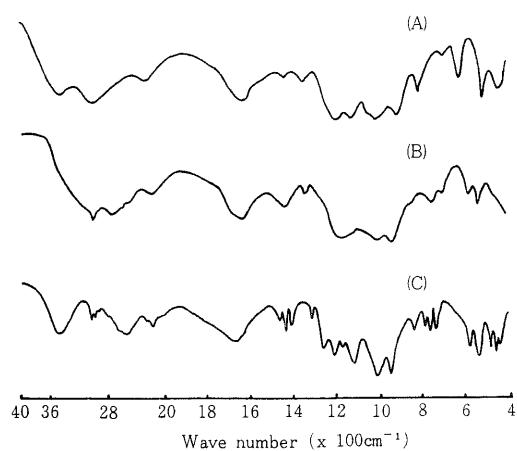
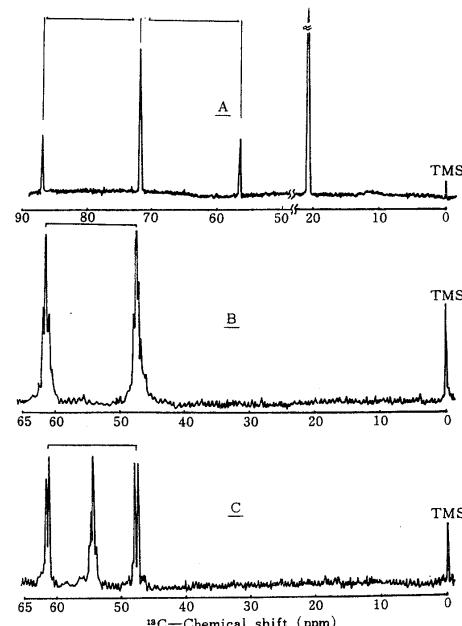


Fig. 3 Infrared spectra of organophosphorus compounds imported as water conditioning agents.

(A), (B):Sandwich method,

(C):KBr disc method

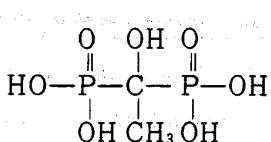
Fig. 4 Proton decoupling ^{13}C -NMR spectra of organophosphorus compounds imported as water conditioning agents.

A,B,C : Samples imported

Solvent : D₂O, Concentration : About 40% solution,

Pulse interval : 2sec., Pulse angle : 50°, Resolution : 2Hz.

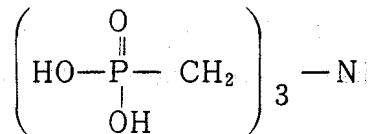
すなわち 試料 A の ^{13}C -NMR スペクトルは 20 ppm 付近に singlet, 56.5 ppm, 71.5 ppm および 87 ppm 付近にシグナルが観測される。20 ppm 付近のシグナルはオフレゾナンスデカップリング下では 4 本のシグナルに分裂するため CH_3 炭素と考えられるが、通常の直鎖アルカンの CH_3 炭素の化学シフトに比較して低磁場側にあるため、直鎖アルカンの CH_2 炭素より電気陰性の原子や官能基が隣接または近接していることが予想される。しかし、本試料ではりん原子は検出されるが、窒素原子、イオウ原子およびハロゲン類は検出されない。次に、57 ~ 87 ppm 付近に観測される 3 本のシグナルは化学シフトからみると電気陰性度の強い酸素原子に隣接する炭素と考えられる。また、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、4 級炭素およびそれに関連するシグナルと考えられる。一般的に、プロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルにおけるシグナル強度は NOE がすべての炭素に対して同一に寄与しないこと、および分子内で異なる環境下の炭素核はスピン-格子緩和時間(T_1)が異なるために、炭素数とシグナル強度が対応しないとされている。しかし、類似の環境下における炭素核同志はこれらの要因も同程度と考えられるので、シグナル強度はほぼ等しいとされている⁸⁾。このような関係を利用するとこの 3 本のシグナルのうち、57 ppm と 87 ppm 付近の 2 本のシグナルは強度が等しく、かつ、72 ppm 付近のシグナルからの J 値が等しいため、これら 3 本のシグナルは同一炭素が ^{31}P とのスピン結合($^{31}\text{P} - ^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$)により生じたためと考えられる。したがって、この炭素の化学シフトは 71.5 ppm となる。一方、 $J^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ 値は約 150 Hz と大きな値を示し、これは Fig. 2 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、試料 A の化学構造は次のように推定される。



1 - Hydroxy ethylidene - 1,1 - diphosphonic acid

試料 B の ^{13}C -NMR スペクトルは 47 ppm 付近と 61 ppm 付近にシグナルが観測される。化学シフトから推定すると、これらのシグナルを与える炭素核には隣接

原子の一種として、電気陰性度の強いヘテロ原子が隣接していることが考えられる。本試料では元素成分としてりん原子および窒素原子が検出されるので、隣接原子は窒素原子と考えられる。次に、両シグナルは強度および分裂の様子がよく類似しているので、異なる炭素種ではなく、同一炭素がりん原子とのスピン結合によって分裂したものと推定される。また、各シグナルの線幅は、同じ条件下で測定して得られた他の化合物のシグナルより広く、微細分裂しているのが観測される。これは、一つの要因として、 ^{14}N (核スピン数 I = 1)の核四極子緩和^{9), 10)}と ^{13}C 核との相互作用による微細分裂が考えられる。すなわち、この 2 本のシグナルは炭素核が ^{31}P によって分裂し、さらに ^{14}N によって微細分裂したものと考えられるため、その $J^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ 値は約 144 Hz で、化学シフトは 54 ppm となる。この J 値は P-C タイプの中でホスホン酸タイプのものに相当し、また、化学シフト 54 ppm は $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ に帰属できる。これらの知見から、試料 B は次のような構造を有することが判明した。

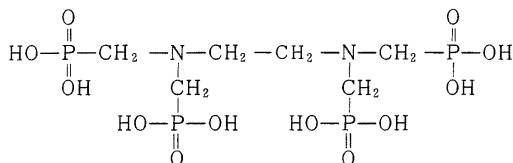


Nitrilo - tris (methylene) - triphosphonic acid

試料 C の ^{13}C -NMR スペクトルは 48 ppm 付近、56 ppm および 63 ppm 付近に 3 本のシグナルが観測される。この試料からはりんおよび窒素原子が検出された。これらのシグナルはいずれも微細分裂していることから炭素原子に窒素原子が隣接していることが推定される。49 ppm および 64 ppm 付近のシグナルは分裂の様子および強度から同一炭素核が P 原子によりスピン分裂したものと考えられる。その結果、この 2 本のシグナルの $J^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ 値は約 140 Hz となるので、これはホスホン酸タイプの J 値に相当する。また、この炭素は化学シフト 56.5 ppm から $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ に帰属した。次に、56 ppm のシグナルも同様に窒素原子が隣接した炭素核と考えられるが、この炭素のシグナルには対応するシグナルが認められないで、P 原子とスピン結合する炭素ではなく、化学シフトから $\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{N}$ の CH_2 炭素と帰属した。ここで、通常のプロトンデカップリング ^{13}C -NMR スペクトルでは、一般的にはシグナル強度の定量性が成立し難いことから CH_2 の数の推定が困難

報文 ^{13}C -FT-NMR スペクトル法による有機りん化合物の分析 - 輸入品分析への応用 -

であるが、 ^1H -NMR スペクトル法における $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ と $\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}$ の積分強度比がほぼ 2:1 であったので、 CH_2 の数は 2 と推定された。これらの知見から、C 試料の化学構造を次のように推定した。

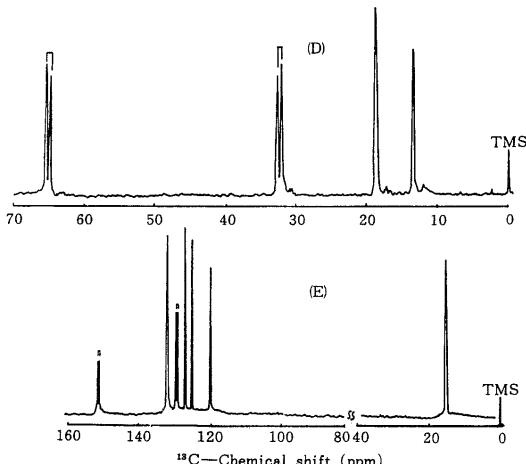


Ethylene diamine (tetra methylene phosphonic acid)

3・2・2 石油添加剤への応用

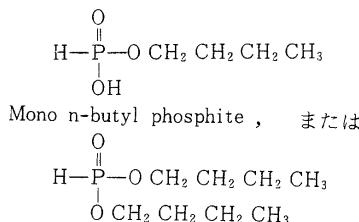
燃料油および潤滑油には機能の改善、向上を目的として、用途に応じ各種の石油添加剤が添加されており、我国にも多種多様の石油添加剤が輸入されている。有機りん化合物は防錆剤、清浄分散剤および極圧添加剤等の原料または調製品として輸入事例が多い。

Fig. 5 は石油添加剤の原料として輸入されたいつかの試料の ^{13}C -NMR スペクトルを示したものである。

Fig. 5 Proton decoupling ^{13}C -NMR spectra of organophosphorus compounds imported as petroleum additives.

試料 D の ^{13}C -NMR スペクトルは、13.3 ppm, 18.7 ppm に singlet, 32.3 ppm および 64.7 ppm に doublet のシグナルを示す。13.3 ppm および 18.7 ppm のシグナルはオフレゾナンスデカップリング下でそれぞれ 4 本と

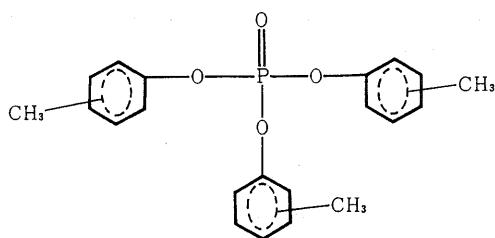
3 本に分裂することから、 CH_3 および CH_2 炭素と帰属される。一方、32 ppm および 65 ppm 付近の doublet のシグナルは J 値が約 6 Hz であるため、 ^{13}C と ^{31}P とのスピン結合 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$ タイプ) によって分裂したシグナルと推定され、後者のシグナルは $J^{13\text{C}} \cdot {}^{31\text{P}}$ 値および化学シフトより $\text{P}-\text{O}-{}^*\text{CH}_2 \cdot$ に、前者のシグナルは $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2 \cdot$ $\text{CH}_2 \cdot$ の CH_2 炭素にそれぞれ帰属される。したがって、本試料の炭素の種類は $\text{P}-\text{O}-{}^*\text{CH}_2 \cdot$, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2 \cdot {}^*\text{CH}_2 \cdot$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot$ および ${}^*\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot$ となり、また、本試料の赤外吸収スペクトルで 2430cm^{-1} 付近に $\text{P}-\text{H}$ による吸収が認められることなどを考慮すると、試料 D の化学構造は次のように考えられる。



D1 n-butyl phosphite

試料 E は極圧添加剤として輸入されたものの ^{13}C -NMR スペクトルを示したものである。シグナルは化学シフトから推定すると、アルカン領域に 1 本、120 ~ 150 ppm 付近の芳香核炭素領域に分裂線を含めて 6 種観測される。129 ppm と 150 ppm 付近の各シグナルは同じ強度でそれぞれ 2 本に分裂しているため、 ^{31}P とスピン結合した炭素と考えられる。次に、本試料をオフレゾナンスデカップリング法で測定すると、これらのシグナルの中で、16 ppm 付近のシグナルは 4 本に、120 ppm 付近のシグナルは 2 本に、125 ~ 130 ppm 付近のシグナルは複雑に重複するが、150 ppm 付近のシグナルには変化が見られないため、H を有しない置換核炭素と考えられる。したがって、16 ppm 付近のシグナルは CH_3 炭素に、120 ppm 付近のシグナルは CH 核炭素に帰属される。一方、150 ppm 付近の 2 本の弱いシグナルは Fig. 2 のシフト図表および J 値表から $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ の核炭素 ($\text{P}-\text{O}-{}^*\text{C}$) と考えられる。また、一般に、プロトンデカップリング法における ^{13}C 核のシグナル強度は、緩和時間との関係もあるが、NOE のため H を結合した炭素では H の結合していない炭素に比較して強度が強くなると考えられることから、129 ppm 付近のシグナルは CH_3 基の結合した置換核炭素、

120ppm, 125ppm, 127ppm および 132ppm 付近のシグナルは CH 核炭素と推定される。これらの知見から、試料 E は石油添加剤として一般的に知られている次のような構造を有するものと推定される。



Tri cresyl phosphate

3・2・3 プラスチック添加剤への応用

有機りん化合物はプラスチックの可塑剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤等に広く用いられ¹¹⁾、近年のプラスチックの需要の多様性からこれら各種添加剤が多数我が国に輸入されている。

Fig. 6 に難燃剤として輸入された商品の ^{13}C -NMR スペクトルを示した。

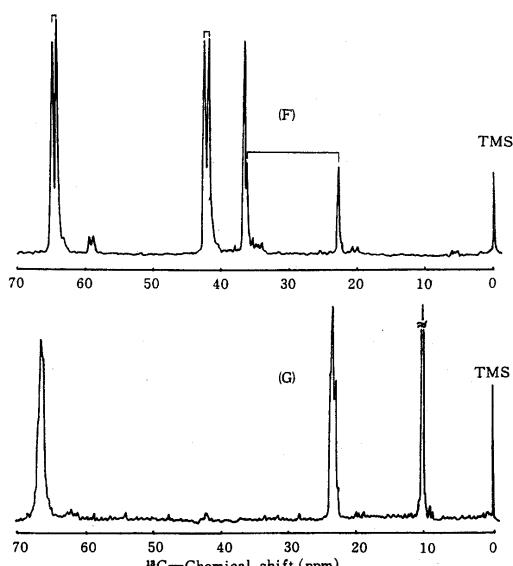
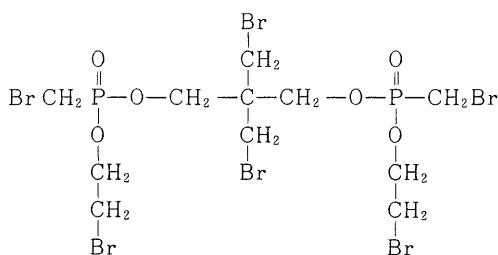


Fig. 6 Proton decoupling ^{13}C -NMR spectra of organophosphorus compounds imported as polymer additives.

試料 F はポリウレタンフォームおよび繊維の難燃剤として輸入されたもので、元素分析により P 原子と Br 原子が検出された。 ^{13}C -NMR スペクトルのシグナルはいずれもアルカン炭素領域に観測される。化学シフトおよび J 値の大きさから 65ppm 付近のシグナルは P-O- $^*\text{CH}_2$ 炭素と推定され、42.5ppm の doublet のシグナルは P 原子とのスピン結合により生じた CH_2 炭素と推定されるが J 値(約 5 Hz)の大きさから P に直結した CH_2 ではなく、P-O- $^*\text{CH}_2\text{Br}$ と帰属される。また、この化学シフト 42.5ppm は、 CH_2 炭素としては通常のアルカンの CH_2 炭素の化学シフトに比較して低磁場側にシフトしているので、Br 原子が隣接していると考えられる。60ppm 付近の弱い doublet のシグナルは、強度およびオフレゾナンスデカップリング法で測定してもシグナル数が変わらないので第 4 級炭素と考えられ、化学シフトおよび J 値(5 Hz)より P-O に対して 位炭素と推定される。37ppm 付近のシグナルには 2 種類の炭素の化学シフトが近接し、重複している。強い方のシグナルはオフレゾナンスデカップリング法では 3 本のシグナルに分裂するため CH_2 炭素と考えられるが、プロトンデカップリング法で singlet であるため P 原子とのスピン結合が起こりにくい位置に結合していると考えられる。また、この CH_2 炭素の化学シフトは通常のアルカンの CH_2 炭素のそれに比較して低磁場側にシフトしているため、Br 原子が隣接していると考えられる。このようなことから、37ppm 付近の強いシグナルは $\Rightarrow\text{C}-^*\text{CH}_2\text{Br}$ と推定した。23ppm 付近のシグナルはオフレゾナンスデカップリング法で測定すると、 $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ 間および $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 核とのスピン結合の復活により複雑に分裂したシグナルを示すが、 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ のスピン結合による 3 本の分裂線が認められるので、 CH_2 炭素と推定される。さらに、このシグナルは 37ppm 付近の弱い方のシグナルと強度がほぼ等しいので、両シグナルは同一炭素が P により分裂したものと考えられる。その結果、この CH_2 炭素の化学シフトは 30ppm となり、また、J $^{13}\text{C}-^3\text{P}$ 値は約 140Hz 程度で、これはホスホン酸タイプのものに相当する。したがって、この CH_2 炭素は化学シフトおよび J 値より P- $^*\text{CH}_2\text{Br}$ と推定される。以上の結果から、試料 F の炭素の種類は P-O- $^*\text{CH}_2\text{C} \leqslant \text{P-O-CH}_2^*\text{CH}_2\text{Br}$, P-O- $^*\text{CH}_2-\text{C} \leqslant \text{P-CH}_2^*$ Br および $\Rightarrow\text{C}-^*\text{CH}_2\text{Br}$ となり、本試料は次のような化学構造を有するものと推定した。



試料 G は F と同様に難燃剤として輸入された有機りん化合物である。この試料の ¹³C-NMR スペクトルは 10 ~ 70 ppm のアルカン炭素領域に 3 本のシグナルが観測される。シグナルの特徴として、24 ppm および 64 ppm 付近のシグナルの線幅が、11 ppm 付近のシグナルの線幅に比較してブロードである。オフレゾナンスデカップリング下では、11 ppm のシグナルは 4 本に分裂し、CH₃ 炭素と帰属されるが、一方、24 ppm および 64 ppm 付近のシグナルには明瞭な分裂線が認められない。64 ppm 付近のシグナルは Fig.2 の化学シフト図表から推定すると P-O-^{*}CH₂- に相当する。しかし、P-O-^{*}CH₂- 炭素の場合、炭素核が ³¹P とのスピン結合により 5 ~ 10 Hz の J 値を有する 2 本のシグナルに分裂することが予想されるが、広い線幅で ³¹P とのスピン分裂は明瞭でない。この現象について、現段階では明らかにし得ないが、本試料から窒素原子が検出されることを考慮すると、¹³C と ³¹P とのスピン結合が ¹⁴N の核四極子緩和作用により何らかの影響をうけている

ためと考えられる。24 ppm のシグナルは化学シフトから P-O に対する位 CH₂ 炭素と推定される。このシグナルも ¹⁴N の影響をうけているものと思われる。これららの知見から、試料 G の化学構造は次のような基本骨格をもつものと推定した。



なお、本試料は GPC 法により分離した結果、分子量範囲の広い高分子的性格を有する難燃剤であることが判明した。

4 要 約

標準の有機りん化合物の ¹³C-NMR スペクトルを用いて作成した ¹³C-化学シフト図表および J-¹³C-³¹P 値表を主な情報源として、実際に輸入されるこれらりん化合物の分析に適用した。¹³C-NMR スペクトル法では、赤外吸収スペクトル法で分析困難な無機りん酸エステル(P-O-C タイプ)と有機系りん化合物(P-C タイプ)の化学シフトおよび J 値が明らかに異なるので、¹³C-NMR スペクトル法により両者の判別が可能である。さらに、この方法は、これら化合物の炭素骨格に関する知見を直接得ることができるために有機りん化合物の分析法として有用である。

文 献

- 1) 田中誠之編著：“有機化合物の構造決定法”，33，産業図書（1979）。
- 2) G. A. Gray : J. Am. Chem. Soc., 93, 2132 (1971).
- 3) G. A. Gray : J. Am. Chem. Soc., 95, 7736 (1973).
- 4) T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer : J. Am. Chem. Soc., 97, 2942 (1975).
- 5) T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer : J. Am. Chem. Soc., 97, 2946 (1975).
- 6) 佐藤宗衛, 大野幸雄, 田中誠之: 第 16 回応用スペクトロメトリー東京討論会 (1980) 講演要旨集 p150.
- 7) 豊田環吉：“工業用水とその水質管理”，31, 59, 昭光堂 (1961).
- 8) 桑田信一郎：本誌, 20, 123 (1980).
- 9) 湯川泰秀：実験化学講座 12, 核磁気共鳴, 436 日本化学会編, 丸善 (1965).
- 10) 竹内敬人, 石塚英弘(共著), 藤原鎮男(監修)：“C-¹³NMR 基礎と応用” 講談社 (1976).
- 11) 後藤邦夫, 神原周, 井本稔: プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧, 化学工業社 (1972).

Analysis of Organophosphorus Compounds by ^{13}C - FT - NMR Spectrometry Application to the Analysis of Organic Chemicals Imported

Soei SATO and Yukio OHNO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

A new method by ^{13}C - FT - NMR spectrometry was investigated for the discrimination between the inorganophosphorus ester type compounds ($\text{P} - \text{O} - {}^*\text{C}$) and organophosphorus type compounds ($\text{P} - {}^*\text{C}$), and was applied to the analysis of practical samples imported. The ^{13}C -chemical shifts and the $J^{^{13}\text{C}} - {}^{31}\text{P}$ values were classified according to the structural type, ie., $\text{P} - \text{O} - {}^*\text{C}$ type or $\text{P} - {}^*\text{C}$ type, and the graphic representation of each of these values were made up. This method was applied to the analysis of various organophosphorus compounds imported as water conditioning agents, petroleum additives and plastic additives.

It was found that this spectrometric method was useful for the structural analysis of organophosphorus compounds.

- Received Sep. 16, 1980 -