

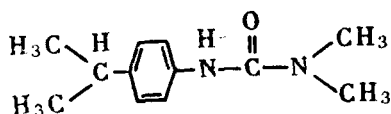
新除草剂异丙隆及其异构体的质谱研究

李益圩* 严素云 杨 洁

(宁夏回族自治区测试中心)

〔摘要〕 本文报道了用高分辨质谱计和亚稳扫描技术研究新除草剂异丙隆及其邻位异构体, 还给出异丙隆的裂解途径, 利用“邻位效应”解释邻、对位两种异构体谱图的差异, 为鉴别提供依据。

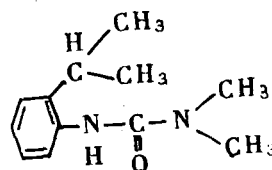
七十年代初, 法国Rhône-poulenc、瑞士Ciba-Geigy以及西德Hoeshst等公司相继开发新除草剂异丙隆^[1], 它是取代脲化合物, 用于防治旱田一年生杂草, 药效显著, 已在西欧及美国推广应用。化学名称为N,N-二甲基-N'-4-异丙基苯基脲。合成路线采用异丙苯为起始原料, 先经硝化, 还原成胺, 光气化成异氰酸酯, 再与二甲胺加成等步骤^[2]。未经分离的硝基化产物就有邻、间及对位的三种异构体, 其中邻、对位体共占总量的93%, 两者约为1:2.5^[3]。所以, N,N-二甲基-N'-2-异丙基苯基脲是主要的异构体(即邻位体)。



异丙隆

CA代号(34123-59-6)

C₁₂H₁₈N₂O



邻位体

CA代号(70214-90-3)

M = 206

关于各种取代脲除草剂的质谱特性已有专著^[4]详述。然而, 新颖结构的异丙隆尚未进行过系统的质谱研究。本文就异丙隆及其邻位异构体的质谱特性作了探讨, 还利用“邻位效应”解释两者的差异。

结 果 和 讨 论

异丙隆及其邻位异构体的高分辨质谱数据列在表1中。异丙隆的分子离子及主要碎片联

1984年7月2日收

* 李益圩现在浙江省测试技术研究所。

表1 异丙隆及其邻位异构体的高分辨质谱数据

元素组成	异 丙 隆			邻 位 体		
	精确质量	误差mmu	强度%	精确质量	误差mmu	强度%
C ₂ H ₆ N	44.0509	0.9	13.71	44.0513	1.3	13.40
C ₂ H ₇ N	45.0587	0.8	12.42	45.0591	1.2	8.44
C ₂ H ₈ N	46.0662	0.5	5.63	46.0669	1.2	12.20
C ₂ H ₂ NO	56.0137	0.0	1.39	56.0150	1.4	1.47
C ₅ H ₅	65.0394	0.2	2.13	65.0392	0.1	2.61
*C ₃ H ₆ NO	72.0454	0.5	100.0	72.0449	-0.1	100.0
C ₇ H ₇	91.0546	-0.1	5.62	91.0557	1.0	5.32
C ₈ H ₉	105.0695	-0.9	0.34			
C ₉ H ₁₀				118.0800	1.8	0.99
C ₉ H ₆ N	128.0501	0.1	4.55	128.0498	-0.2	9.03
C ₉ H ₁₂ N	134.0967	-0.3	4.97	134.0966	-0.4	22.64
C ₉ H ₈ NO	146.0606	0.0	30.25	146.0612	0.6	21.85
C ₁₀ H ₁₂ N	146.0951	-1.8	0.26			
C ₁₀ H ₁₁ NO	161.0834	-0.7	8.96	161.0846	0.5	41.97
C ₁₀ H ₁₃ N ₂				161.1097	1.8	0.24
C ₁₁ H ₁₅ N	161.1203	-0.1	0.54			
C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O	191.1186	0.2	21.18	191.1190	0.5	0.98
C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.1434	1.5	34.62	206.1412	-0.7	25.24
(M ⁺)						

动亚稳扫描数据列见表2。质谱图如图1所示。

Wallnofer, P. R. 等^[4]曾研究过非草隆(C₆H₅NHCON(CH₃)₂)、敌草隆(3,4-Cl₂C₆H₃NHCON(CH₃)₂)、灭隆草(4-ClC₆H₄NHCON(CH₃)₂)和伏草隆(3-CF₃C₆H₄NHCON(CH₃)₂)。

表2 异丙隆分子离子及主要碎片的亚稳数据*

E/B联动扫描		E/B ² 联动扫描	
母离子	子 离 子	子离子	前 驱 离 子
206	191, 161, 146, 134	72	191, 206
191	161, 146, 121	91	105
161	146, 134, 121		
146	128		
91	65		
72	56		

* E/B和E/B²联动扫描分别为第一无场区母找子和子找母

$(\text{CH}_3)_2$ 等N-芳基-N',N'-二甲脲除草剂的质谱。通常,它们裂解成N,N-二甲基异氰酸酯 $((\text{CH}_3)_2\text{NCO})^+$ (m/z 72)和 $((\text{CH}_3)_2\text{N})^+$ (m/z 44);此外,相应的取代苯基异氰酸酯也是强特征离子。Buse, H. 和Grolimund, K.^[5]对非草隆及N'-苯基-N-甲氧基-N-甲基脲进行GC-MS分析研究表明 $((\text{CH}_3)_2\text{NCO})$ (m/z 72)同样是质谱的基峰。

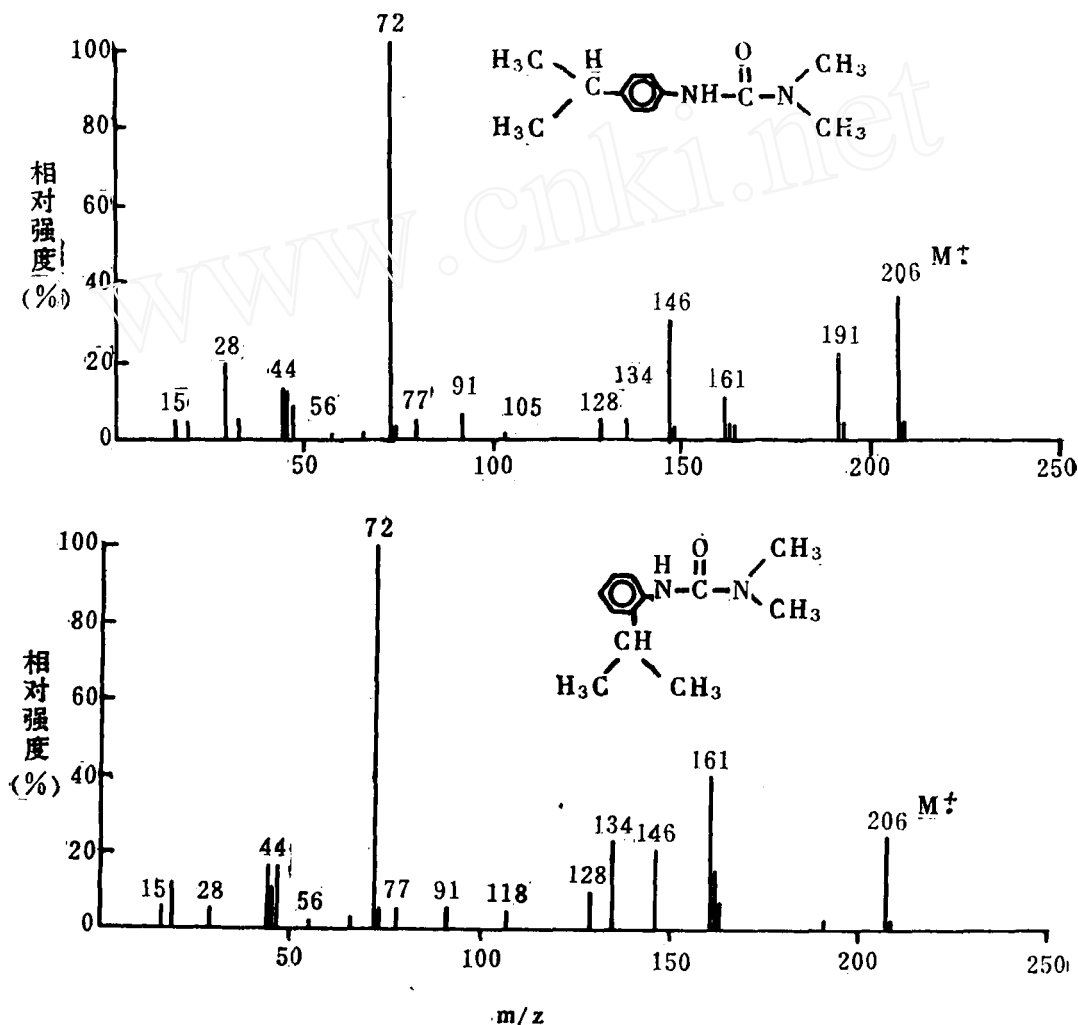


图1 异丙隆及其邻位异构体的质谱图

异丙隆的分子两端共有四个甲基,分别归属于两种类型:脂肪胺或烷基,其谱形有以下特点:

- (1) 具有较强的分子离子峰。
- (2) 异氰酸酯 $((\text{CH}_3)_2\text{NCO})^+$ (m/z 72)和 $((\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NCO})^+$ (m/z 161)是强峰,且前者是基峰。这是芳基取代脲的一般特征峰。
- (3) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (m/z 191)是强峰,这个离子可以设想为两种可能的结构:一是遵循A的裂解方式(图2)失去异丙基的端甲基形成(I);另一种则经B途径裂解失去与氮原子相连的端甲基形成(II)。C—C键和C—N键的键能分别为83~85及69—75千卡/摩尔^[6],仅从键能的角度来看,C—N键较易断裂,一般认为(II)是必然产物,但处于一定

电子能量水平的离子源中, A, B 两种裂解方式都有可能发生, 它们可以不同的比例各自进行裂解反应。 $((\text{CH}_3)_2\text{NCO})^+$ 的存在以及亚稳扫描发现 m/z 191 $\rightarrow$ 72 是 (I) 存在的有力佐证; 而 $((\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NCO})^{++}$ 的存在以及亚稳裂变 m/z 191 $\rightarrow$ 161 则证实了 (II) 的存在。

(4) $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})^+$ (m/z 146) 和 $((\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4-\text{NH})^+$ (m/z 134) 是两个重要的碎片离子。由亚稳数据证实, 它们分别由分子离子及 (II), (III) 裂解而成。 $(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})^+$ (m/z 128) 的生成途径尚不清楚。

(5) m/z 72 以下的低质量区表现出 m/z 44、45、46 等是特征峰, 它们相应于 $(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)^+$ 、 $(\text{HN}(\text{CH}_3)_2)^+$ 和 $(\text{N}(\text{CH}_3)_2)^+$ 。

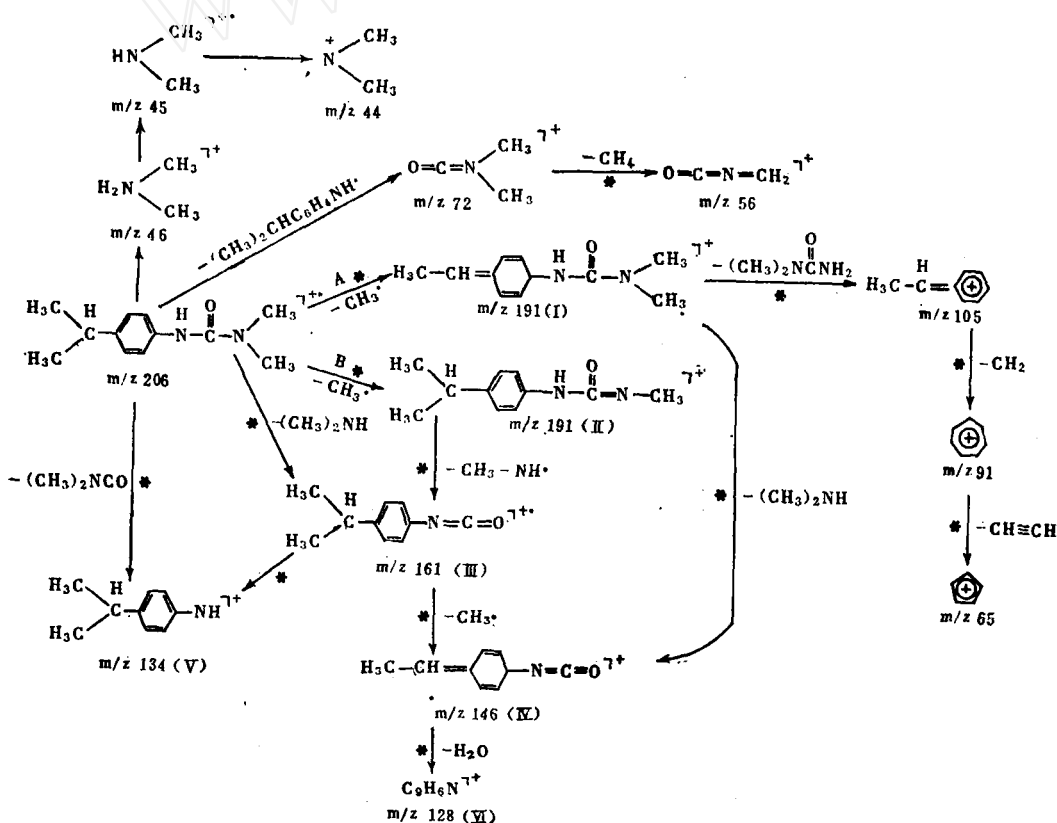
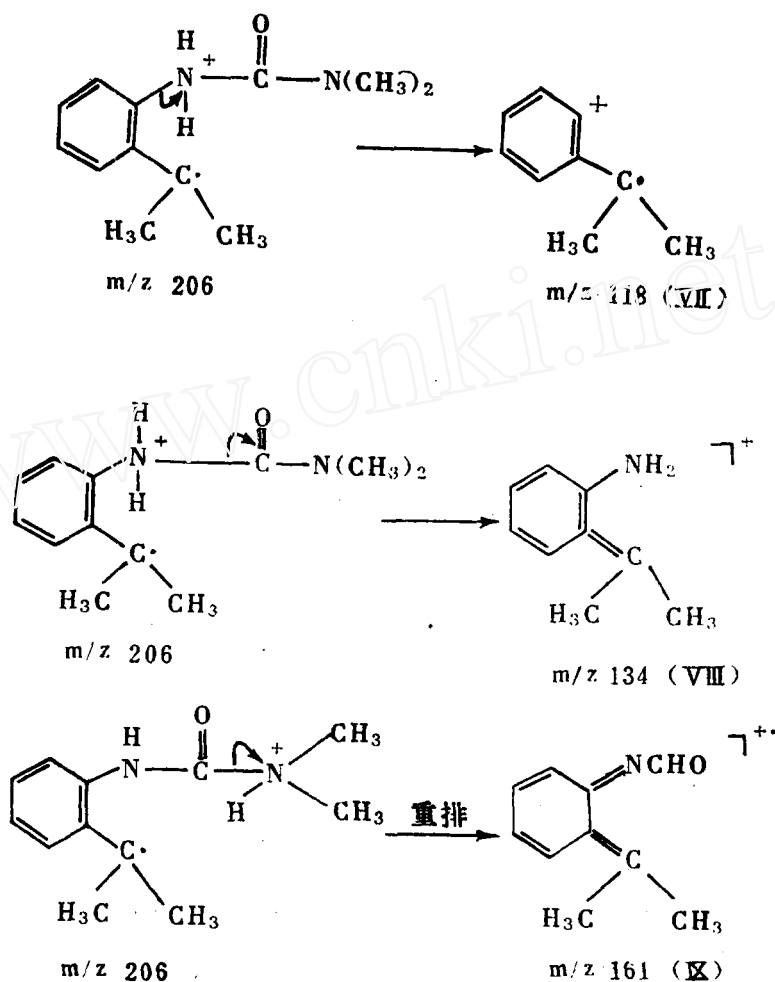


图2 异丙隆的主要裂解途径 (* 为经亚稳证实)

异丙隆的主要裂解途径如图2所示。

从表1和图1可见, 邻、对位异构体的谱形在 m/z 134后的高质量区发生明显的差异, 尤其是 $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ (m/z 191) 最为显著。就邻位异构体而言, 这个离子几乎不存在, 又 m/z 161和134却比对位体有大得多的丰度。“邻位效应”⁽⁷⁾使苯环上异丙基的次甲基氢与氮原子之间产生相互作用, 氢原子特殊迁移, 导致下面的裂解:



与此同时, 分子中的甲基无论归属何种类型, 脱甲基生成 $(M-\text{CH}_3)$ ($m/z\ 191$) 的过程也受邻位效应而变得极其困难。邻位体质谱图中 $m/z\ 161$ 和 134 峰明显, 191 峰极弱, 恰恰反映出它的特征, 可以作为混合物中邻、对位异构体的鉴别和定量的依据。

实 验

本文所列数据在 Finnigan MAT 312/S188 双聚焦磁质谱计上测得。EI 方式, 电子能量 70 电子伏特, 离子源温度 200°C , 发射电流 1 毫安, 直接汽化进样, 样品蒸发温度 100°C 左右, 分辨本领 10,000, 亚稳数据是在第一无场区采用联动扫描技术求得的。异丙隆及其邻位异构体为实验室合成标样。

本工作承蒙陈耀祖教授热忱指导, 张友杰同志多处给予有益的讨论, 宁夏化工所肖永芳同志提供合成标样, 在此一并致谢。

参 考 文 献

1. 《农药译丛》, №4, 58 (1981)
2. 肖永芳等, 《宁夏化工》, №1, 33 (1983)
3. 李益圩, 《农药工业》, №2, 28 (1980)
4. S. Safe, O. Hutzinger, *Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants*, p. 147, (1973), Canada.
5. Buser Hansueli, Grolimund Karl, *Journal of AOAC*, 57(6), 1294~1298 (1974)
6. J. 马奇著, 陶慎熹、赵景旻译 《高等有机化学》, 第19页, 人民教育出版社, (1982)
7. 阿尔伯托·费里格里奥著: 《质谱法概要》, 第52页, 化学工业出版社, (1981)

Mass Spectrometric Research for New Herbicide Isoproturon and its Isomer

Li Yiyu*, Yan Suyun, Yang Jie

(The Measuring Center, Ningxia Hui Autonomous Region)

(Received I, July 1984)

Abstract

In this paper, the mass spectra of a new herbicide, Isoproturon, and its ortho isomer have been reported. The fragmentation mechanism has been studied by means of high resolution mass spectrometry and metastable ion link-scanning technique, and interpreted with "ortho effect".

* Li Yiyu is now in The Institute of Measuring Technology, Zhejiang Province.