

SPEKTROMETRIA MASOWA ORAZ INNE METODY SPEKTROSKOPOWE
W ZASTOSOWANIU DO IDENTYFIKACJI PESTYCYDÓW
KARBAMINOWYCH

Krzysztof Nagraba, Stanisław Stobiecki, Leonard Ogierman
Instytut Ochrony Roślin, Oddział w Sośnicowicach

W Instytucie Ochrony Roślin w Sośnicowicach podjęto badania związane z opracowaniem metody oznaczania pestycydów z grupy N-metylo i N-arylo-karbaminianów za pomocą chromatografii gazowej. W tym celu zastosowano metodę polegającą na metylacji w fazie gazowej w warunkach analizy chromatograficznej. Metoda ta wymagała syntezy wzorcowych spodziewanych produktów identyfikując je metodami spektralnymi. Badania wykonano w ramach współpracy ze Środowiskowym Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych UJ w Krakowie.

Analiza chromatograficzna szeregu substancji organicznych jest możliwa w przypadku przeprowadzenia ich w lotne i trwałe pochodne. Klasycznym przykładem jest estryfikacja wyższych kwasów tłuszczowych [4, 5] lub herbicydów z grupy kwasów fenoksyalkilowych [3]. Metody te w większości przypadków polegają na wstępnym przygotowaniu odpowiednich pochodnych i analizowaniu ich techniką chromatografii gazowej.

Z praktycznego punktu widzenia bardziej korzystne jest prowadzenie reakcji w fazie gazowej bezpośrednio w komorze odparownika chromatografu. Sposób ten zastosowano z powodzeniem dla otrzymania pochodnych metylowych barbituranów [1]. W analizie pestycydów zastosowali go Wien i Tanaka [6, 7] dla oznaczenia herbicydów mocznikowych i niektórych insektycydów karbaminowych. Dotyczyło to zarówno oznaczania zawartości substancji aktywnych w formach użytkowych,

jak również pozostałości. W niniejszej pracy wykorzystano również tę metodę.

Przedmiotem badań były następujące pestycydy: N-/2-benzimidazo-
lo/- metylokarbaminian (karbendazym), 2-izopropoksyfenylo-N-metylo-
karbaminian (propoksur) oraz 3-metoksykarbaminofenylo-N-/3-metylo-
fenylo/-karbaminian (fenmedifam). Należą one do N-arylo lub N-alki-
lokarbaminianów zawierających w części estrowej grupę alkilową bądź
arylową. Poddano je metylacji jodkiem metylu w temperaturze 55° w
roztworze czterohydrofuranu, w obecności wodoru sodowego. Otrzy-
mane związki oczyszczono za pomocą preparatywnej chromatografii cien-
kwarstwowej. Dla każdego z otrzymanych produktów, jak również dla
substancji wyjściowych wykonano widma MS, NMR, IR oraz UV. W bada-
niach posłużono się:

- spektrometrem masowym LKB 9000 S, energia 70 eV, temperatura
źródła jonów 250°C, wlot bezpośredni;
- spektrometrem magnetycznego rezonansu jądrowego, Tesla 80 MHz,
wzorzec TMS, rozpuszczalnik deuteriochloroform i deuterioaceton;
- spektrofotometrem w zakresie podczerwieni Unicam SP-200, pas-
tylki KBr lub CS₂ - CCL₄;
- spektrofotometrem w zakresie ultrafioletu Unicam SP-1800, roz-
puszczalnik etanol.

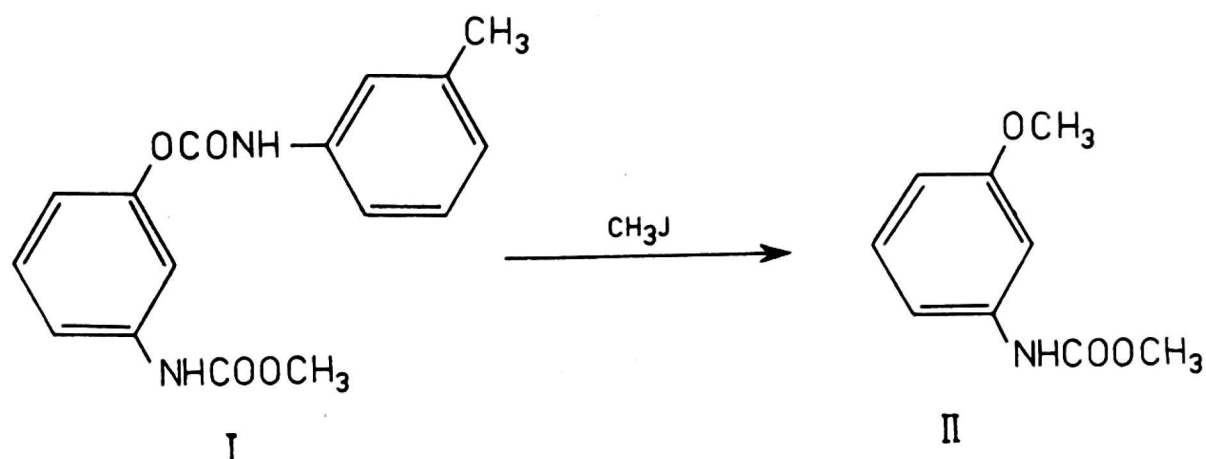
WYNIKI I WNIOSKI

W kolejnych tabelach i na rysunkach przedstawiono widma masowe
badanych związków wraz z ich fragmentacją oraz dane spektralne w
postaci tabelarycznej uzyskane z widm NMR, IR i UV. Szczegółowa
analiza danych spektralnych wskazuje na zaproponowane kierunki rea-
kcji.

1. Fenmedifam i jego pochodne (rys. 1)

W przedstawionym widmie masowym fenmedifamu (rys. 2) daje się
zauważyć brak piku molekularnego. Obecne są natomiast dwa intensyw-
ne piki odpowiadające izocyjanianowi m-tolilowemu m/z 133 (100%) i
m-N-hydroksy-fenylo/-karbaminianowi metyłowemu m/z 167 (47%). Tak
więc widmo masowe jest sumą fragmentów obydwu tych związków. Domi-
nują w nim reakcje rozpadu charakterystyczne dla izocyjanianów ary-

lowych. Wynika to również z łatwości rozpadu (z wydzieleniem alkoholu metylowego) powyższego jonu m/z 167 i powstania odpowiedniego rodnikojonu izocyjanianu *m*-hydroksyfenylowego m/z 135. Brak pików molekularnego spowodowany jest zarówno małą stabilnością termiczną fenmedifamu, jak i rozpadem wywołanym przez bombardujące elektrony, co znajduje potwierdzenie w obecności pików metatrwałego, odpowiadającego reakcji jon molekularny - jon izocyjanianu *m*-tolilowego.



Rys. 1. Fenmedifam (I) i produkt (II) jego metylacji

Zgodnie z oczekiwaniem pochodna fenmedifamu (rys. 3) wykazuje większą trwałość jonu molekularnego ulegając najpierw rozpadowi odpowiadającemu odszczepieniu alkoholu metylowego dając pasmo główne m/z 149. Dalsza fragmentacja tego jonu jest zgodna z rozpadem charakterystycznym zarówno dla eterów arylo-alkilowych, jak i dla izocyjanianów.

Widmo NMR dla fenmedifamu (tab. 1) charakteryzuje absorpcja protonów grupy metylowej łańcucha *N*-arylokarbaminowego w zakresie 3,68 ppm (singlet) oraz protonów z dwóch grup imidowych *N*-H w zakresie 8,82 i 9,12 ppm. Jego pochodna (tab. 2) wykazuje charakterystyczną dla grupy metoksylovej absorpcję protonów w zakresie 3,72 ppm (singlet) oraz protonów jednej pozostałej grupy imidowej w zakresie 8,62 ppm (singlet).

W podczerwieni obserwuje się charakterystyczne pasmo absorpcyjne pochodzące od walencyjnego drgania rozciągającego *N*-H w zakresie $3320\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$. Intensywność pasma dla fenmedifamu jest dużo większa niż w przypadku jego pochodnej (tab. 1 i 2). Wynika to z obecności w fenmedifamie dwóch grup *N*-H. To samo zjawisko obserwuje się dla pasma pochodzącego od deformacyjnego drgania *N*-H (w płaszczyźnie) przy około 1610 cm^{-1} . Dla obydwu związków silne pasmo odpowiadające grupie karbonylovej występuje przy częstotliwości $1700\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$.

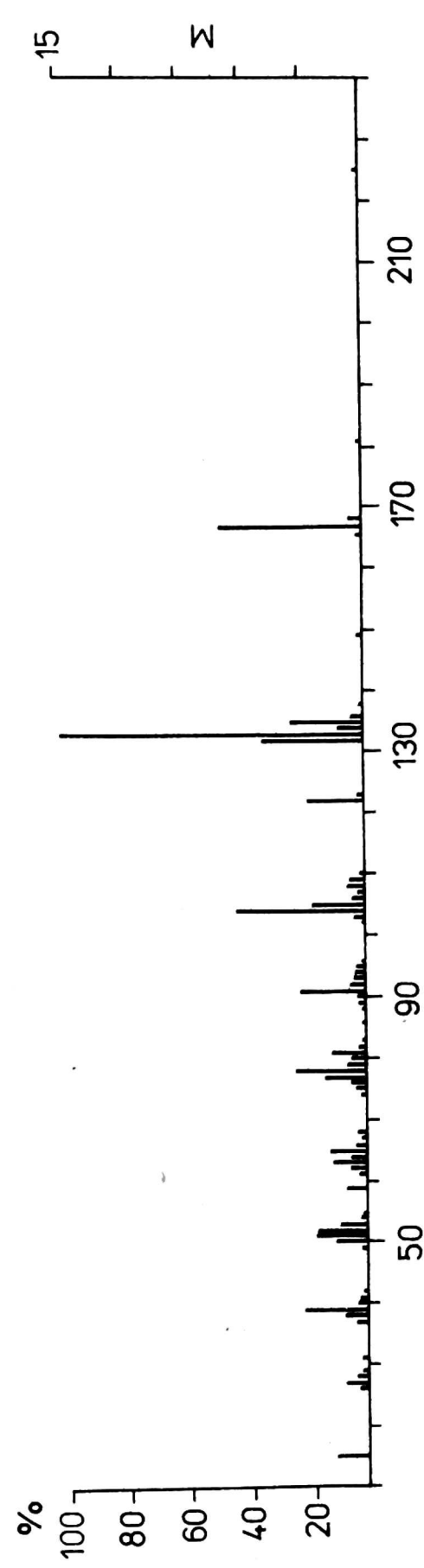
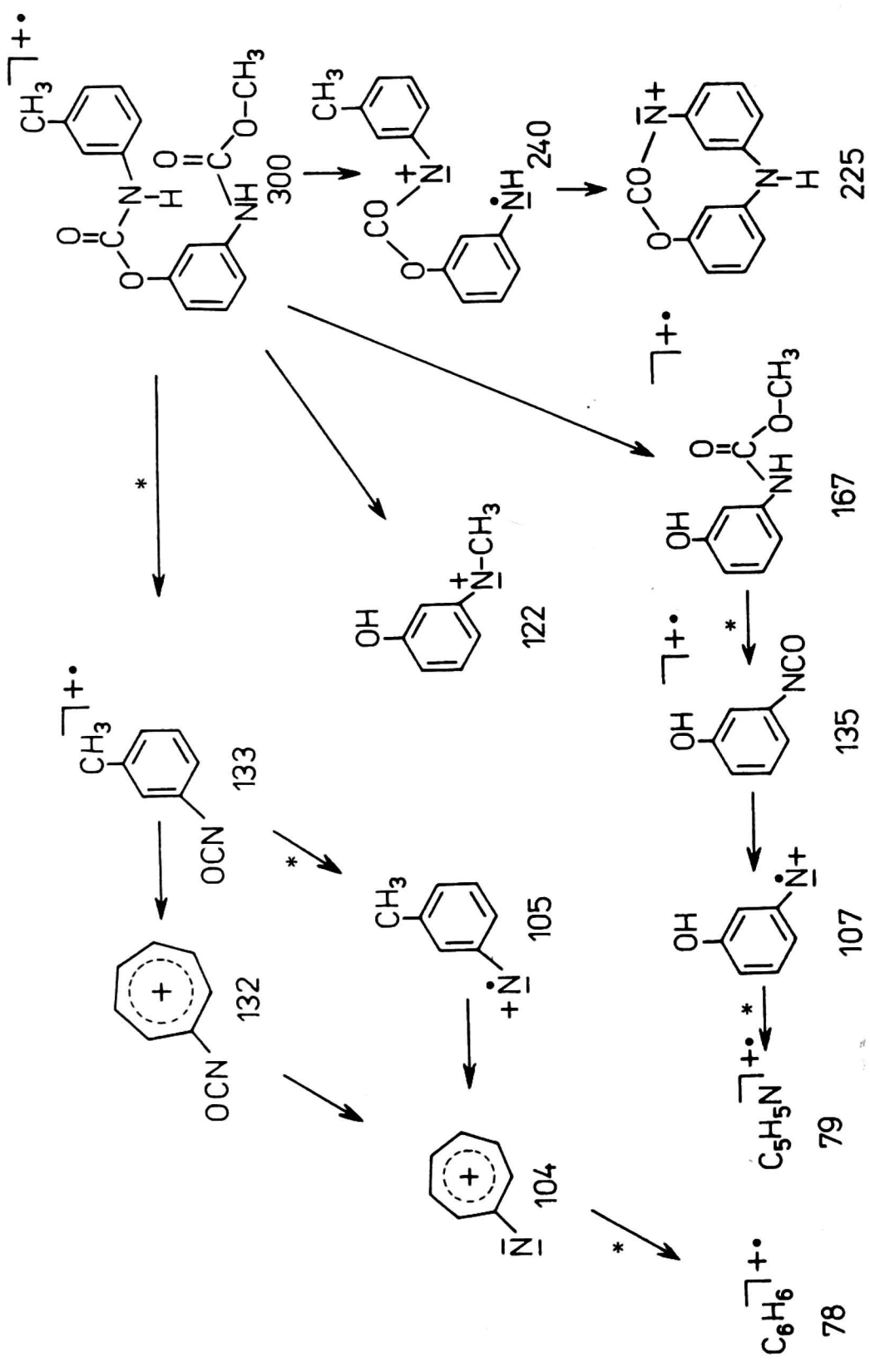
Dane spektralne dla fenmedifamu (I)

NMR		IR		UV		etanol
(ppm)	(cm^{-1})	KBr	(nm)	λ max	ϵ max	
2,27 Ar - CH_3 singlet	s 3320	$\bar{\nu}/(\text{NH})/$				
3,68 COO - CH_3 singlet	w 2930, 3005	$\bar{\nu}/(\text{CH}_3)/, \bar{\nu}(\text{=CH})$		210	52409	
6,82- 7,52 arom. multiplet	s 1700	$\bar{\nu}/(\text{C=O})/$		238	37951	
8,82 NH singlet	s 1608	$\delta/(\text{NH})/$		steżenie:		
9,12 NH singlet	s 1540, 1500, 1460	$\bar{\nu}/(\text{C=C})/, \delta_{\text{as}}/(\text{CH}_3)/$		1,66 x 10 ⁻⁵	mol/l	
	s 1240	$\bar{\nu}/(\text{C-O-C})/, \bar{\nu}(\text{=C-O})$				
	s 660	$\delta/(\text{NH})/$				

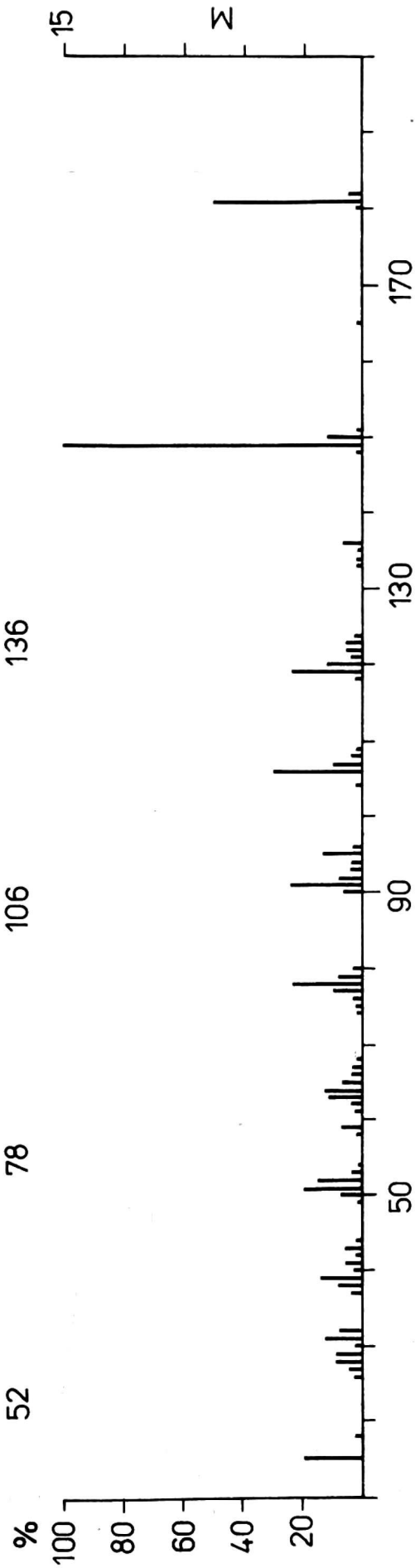
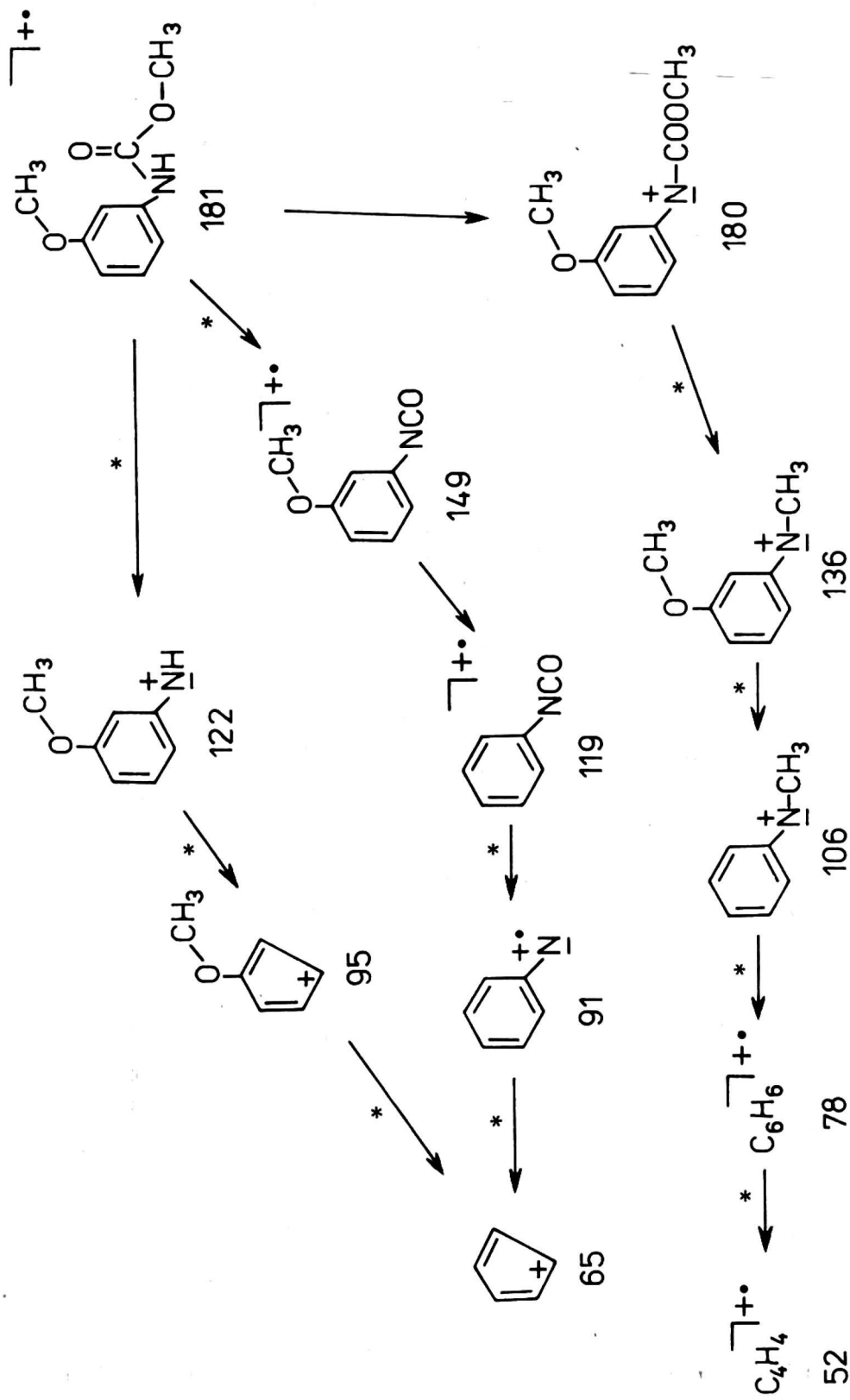
s - Silne drgania, m - średnie drgania, w - słabe drgania; as - asymetryczne;
sym - symetryczne.

Dane spektralne dla produktu metylacji fenmedifamu (II)

(ppm)	NMR	IR		UV	
		(cm^{-1})	$\text{CS}_2 - \text{CCL}_4$	(nm)	etanol
3,67	COOCH_3 singlet	w 3450	$\bar{\nu}(\text{NH})$	λ_{max}	ϵ_{max}
3,72	ArOCH_3 singlet	w 2920	$\bar{\nu}(\text{CH}_3)$	212	40000
6,47-6,62	arom. multiplet	s 1735	$\bar{\nu}(\text{C=O})$	237	11273
7,07-7,28	arom. multiplet	s 1610	$\delta(\text{NH})$		
8,62	NH singlet	m 1470, 1505, 1540	$\bar{\nu}(\text{C=C}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	stężenie:	
		s 1220	$\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	$2,75 \times 10^{-5}$	mol/l
		s 1168	$\bar{\nu}_{\text{sym}}(\text{C-O-C})$		



Rys.2. Widmo masowe ferredifenamu i drogi jego reakcji

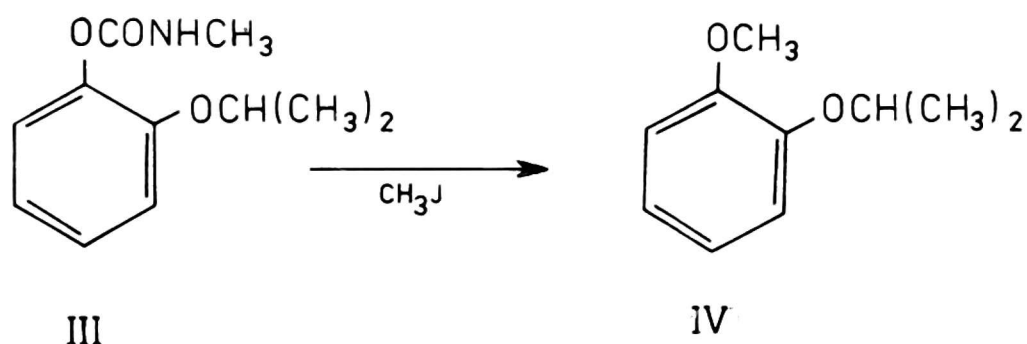


Rys. 3. Widmo masowe produktu metylacji fenmedifamu i drogi jego reakcji

Widmo IR dla fenmedifamu wykonano techniką pastylkowania w KBr, natomiast dla pochodnej w roztworze, techniką $\text{CS}_2 - \text{CCl}_4$. Przy przejściu od KBr do $\text{CS}_2 - \text{CCl}_4$ w przypadku pasma karbonylowego obserwuje się jego przesunięcie około 35^{-1} w kierunku wyższych częstości. Związane to jest z utratą możliwości tworzenia wiązania wodorowego - O...H...N -. O jego obecności w fenmedifamie świadczy również kształt pasma N-H przy 3320 cm^{-1} , (szerokie) w porównaniu z ostrym pikiem N-H przy 3450 cm^{-1} dla pochodnej. Przesunięcie pasma karbonylowego dla pestycydów karbaminowych opisał Chen [2].

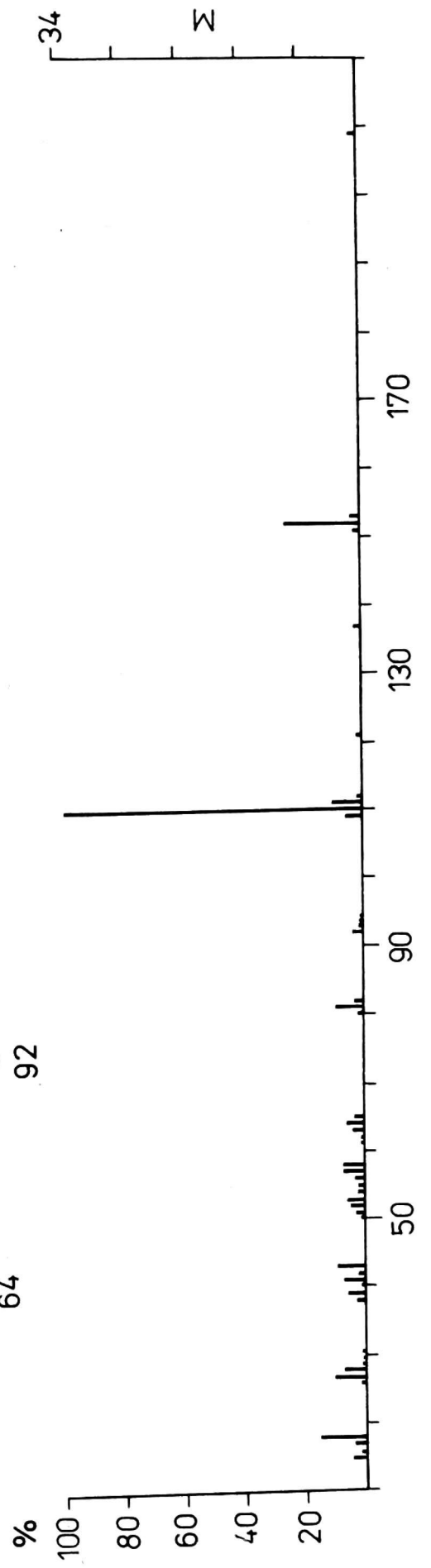
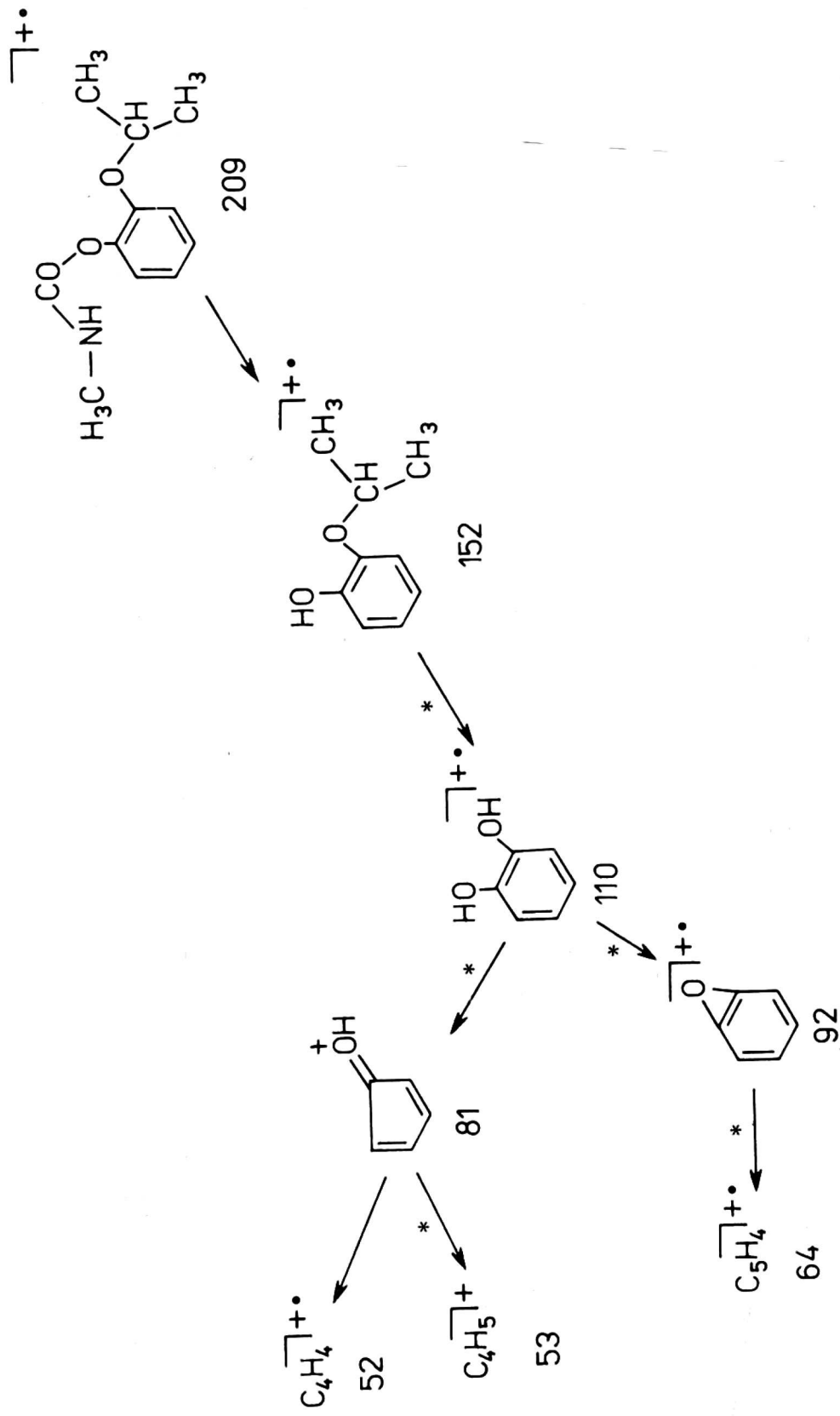
Obserwowane dwa pasma absorpcyjne w zakresie ultrafioletu pochodzą od podstawionego chromoforu benzenowego. Dla produktu metylacji (tab. 2) obserwuje się przesunięcie batochromowe ($\lambda_{\text{max}}(\text{II}) = 212 \text{ nm}$) w stosunku do $\lambda_{\text{max}}(\text{I}) = 210 \text{ nm}$.

2. Propoksur i jego pochodne (rys. 4)

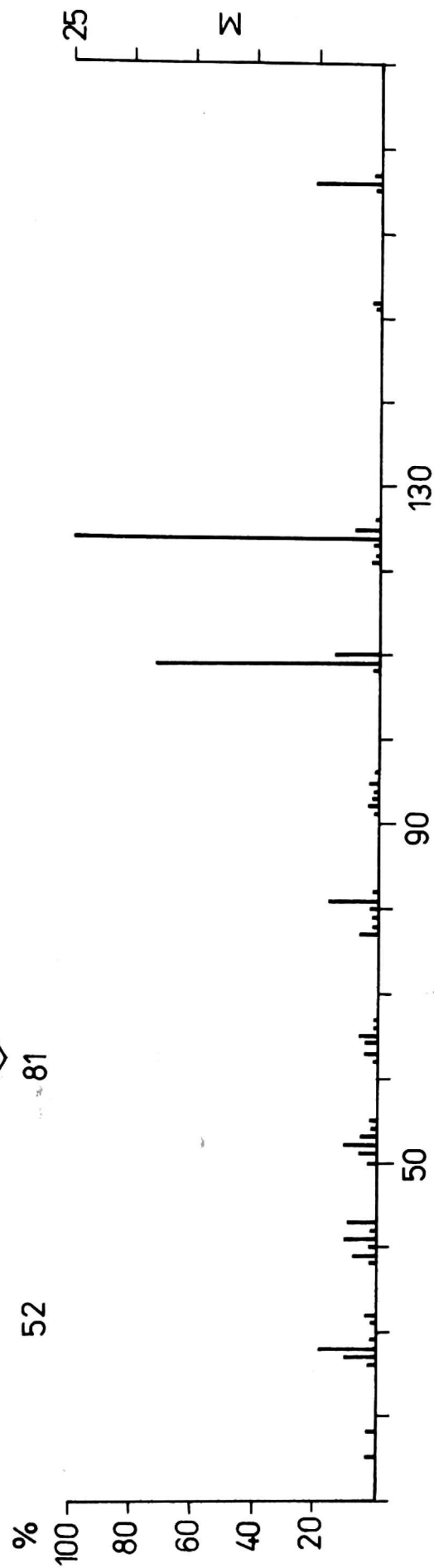
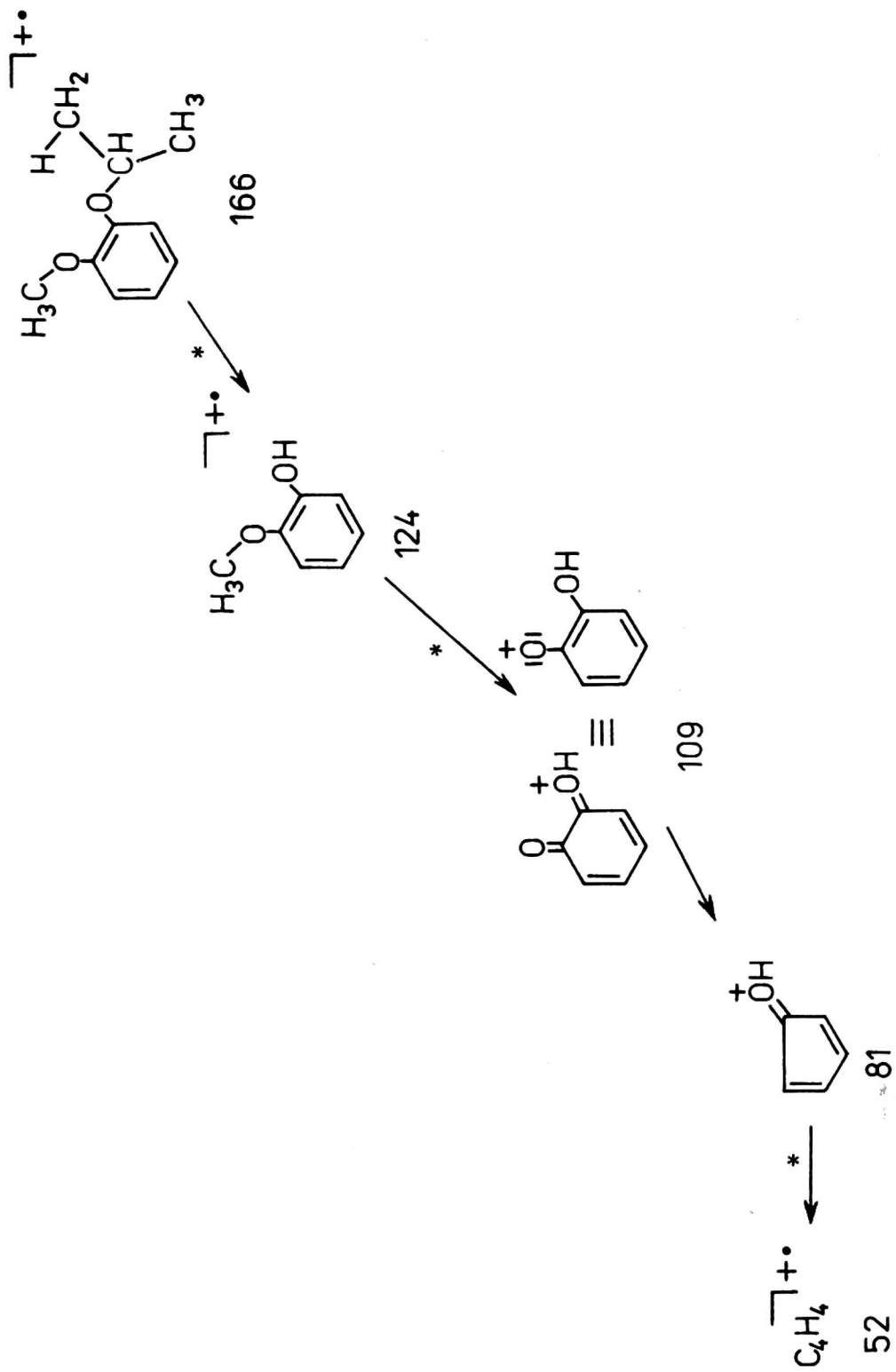


Rys.4. Propoksur (III) i produkt (IV) jego metylacji

Widmo masowe propoksuru (rys. 5), aczkolwiek niezbyt bogate, dobrze potwierdza strukturę związku. Małe (1,2%) pasmo macierzyste jest obecne. Charakterystyczna droga fragmentacji prowadzi przez odszczepienie izocyjanianu metylowego do odpowiedniego o-izopropoksyfenolu. Ten z kolei ulega rozpadowi z wydzieleniem propenu do o-dwuhydroksybenzenu, którego jon daje główne pasmo w widmie. Dalsza fragmentacja jest charakterystyczna dla fenoli, przy czym intensywność pików fragmentacyjnych nie przekracza 15%. Zastąpienie grupy N-metylokarbonylowej rodnikiem metylowym zwiększa trwałość jonu molekularnego u pochodnej propoksuru (rys. 4 i 6) do około 20%. Odszczepienie propenu prowadzi do powstania jonu, który jest odpowiedzialny za pik główny w widmie, a będący rezultatem trwałego



Rys. 5. Widmo masowe propoksuru



Rys.6. Widmo masowe produktu metylacji propoksuru

Dane spektralne dla propoksuru (III)

NMR (ppm)	IR		UV	
	(cm^{-1})	$\text{CS}_2 - \text{CCl}_4$	(nm)	etanol
1,25 CH_3 singlet	w 3470	$\bar{\nu}$ (NH)	λ_{max}	ϵ_{max}
1,32 CH_3 singlet	w 2900, 2970	$\bar{\nu}$ (CH_3), $\bar{\nu}$ (=CH)	222	7479
2,76-2,82 CH_3 (N) dublet	s 1740	$\bar{\nu}$ (C=O)	272	1933
4,45-4,75 CH multiplet	w 1602	δ (NH)		
5,25 NH singlet	s 1500, w 1460	$\bar{\nu}$ (C=C), δ as (CH_3)	steżenie:	
6,87-7,10 arom. multiplet	s 1260	$\bar{\nu}$ as (C-O-C)	1,19 x 10^{-4} mol/l	
	s 1195	$\bar{\nu}$ sym (C-O-C)		

Dane spektralne dla produktu metylacji propoksuru (IV)

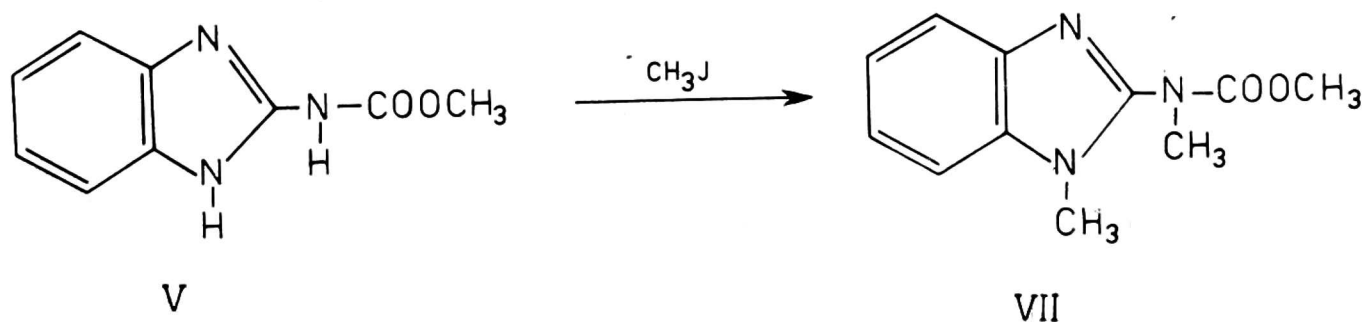
(ppm)	NMR	IR		UV	
		(cm^{-1})	$\text{CS}_2 - \text{CCL}_4$	(nm)	etanol
1,27	CH_3 singlet	w 2900, m 2950	$\bar{\nu}(\text{CH}_3), \bar{\nu}(=\text{CH})$	λ_{max}	ϵ_{max}
1,36	CH_3 singlet	s 1510, m 1465	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{C}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	225	7733
3,78	ArOCH_3 singlet			277	2400
4,32-4,62	CH multiplet	s 1258	$\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$		
6,75-6,93	arom. multiplet	m 1180	$\bar{\nu}_{\text{sym}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$		
				steżenie: $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	

rodnikojonu o-metoksyfenolu m/z 124. Również dalszy rozpad, jakim jest utrata rodnika metylowego daje stosunkowo trwałe jon m/z 109. Kolejna fragmentacja nie przejawia się powstaniem wybitnych pasm, z wyjątkiem charakterystycznego odszczepienia grupy karbonylowej, co obserwuje się w postaci pików m/z 81.

W widmie NMR propoksuru (tab. 3) absorpcja protonów grupy metylowej łańcucha N-metylokarbaminowego występuje w zakresie 2,76-2,82 ppm w postaci dubletu, a protonów grupy imidowej w zakresie 5,25 ppm. Produkt metylacji (rys. 6, tab. 4) wykazuje charakterystyczne pasmo absorpcji protonów grupy metoksylowej w zakresie 3,78 ppm (singlet), przy równoczesnym braku absorpcji protonów z grupy imidowej.

Widma propoksuru i jego pochodnej w podczerwieni są bardzo dobrym potwierdzeniem struktury produktu metylacji. W widmie jego pochodnej nie obserwuje się pasm pochodzących od drgań walencyjnych rozciągających i deformacyjnych grupy N-H. Pasma te są wyraźne dla widma propoksuru, natomiast brak pasma pochodzącego od grupy karbonylowej u jego pochodnej (tab. 3 i 4). W ultrafiolecie obserwuje się także przesunięcie batochromowe dla produktu metylacji. Pasma te są wynikiem absorpcji przez podstawiony chromofor benzenowy.

3. Karbendazym i jego pochodne (rys. 7)



Rys.7. Karbendazym (V) i jego dwumetylowa pochodna (VII)

Analizując widma masowe karbendazymu (rys. 8, tab. 5) i jego mono- (rys. 9) i dwumetylowych (rys. 10) pochodnych obserwuje się duże podobieństwo widm tych ostatnich, w porównaniu ze związkiem niepodstawionym. Pozwala to na pewne umiejscowienie rodnika mety-

lowego u pochodnej monometylowej przy atomie azotu związanym z grupą karboksymetylową. Bowiem związki VI i VII dają intensywne piki (w obu przypadkach 100%) odpowiadające odszczepieniu grupy karboksymetylowej.

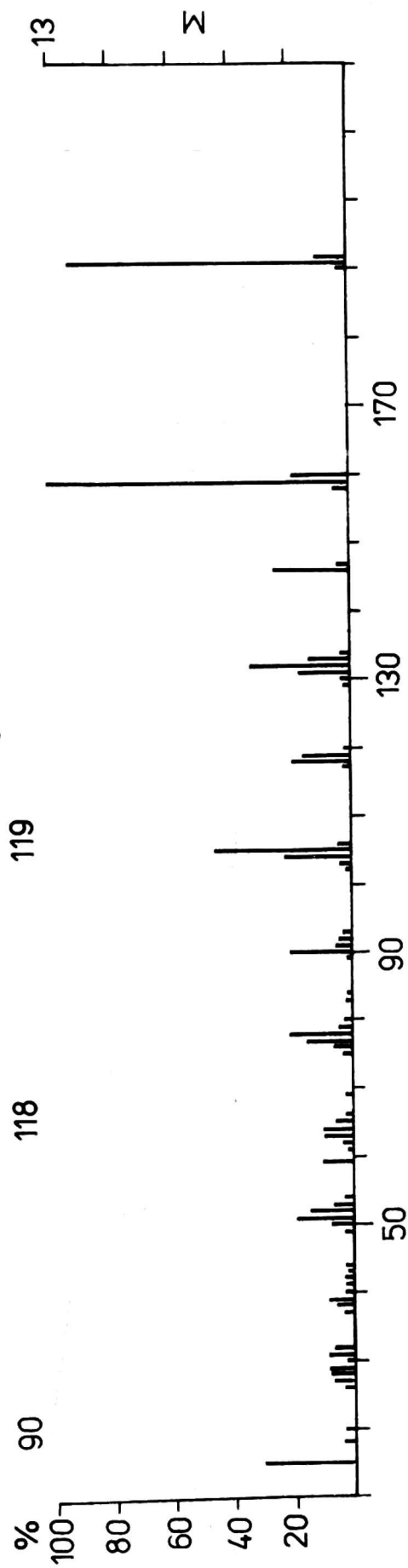
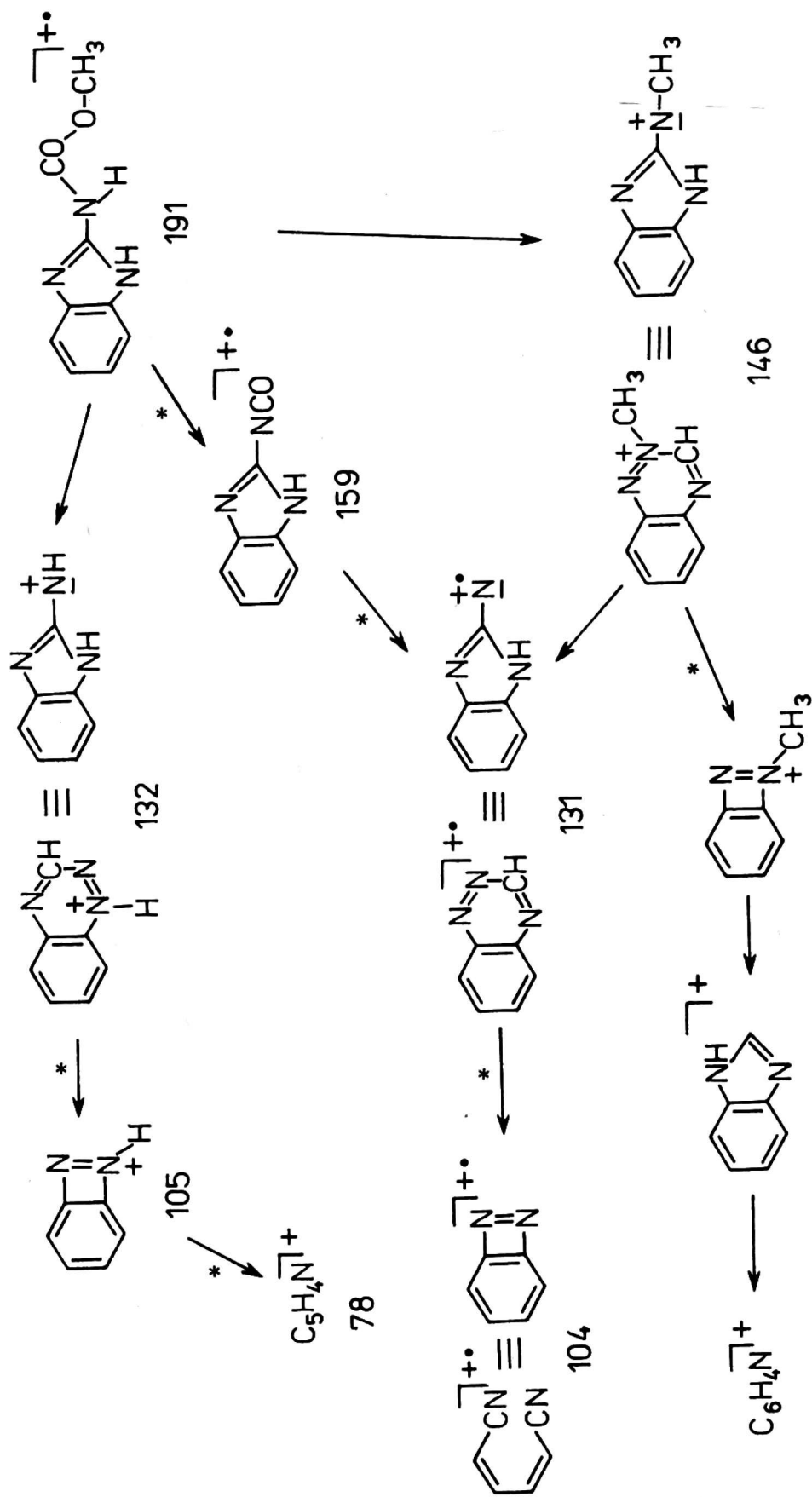
T a b e l a 5

Dane spektralne dla karbendazymu (V)

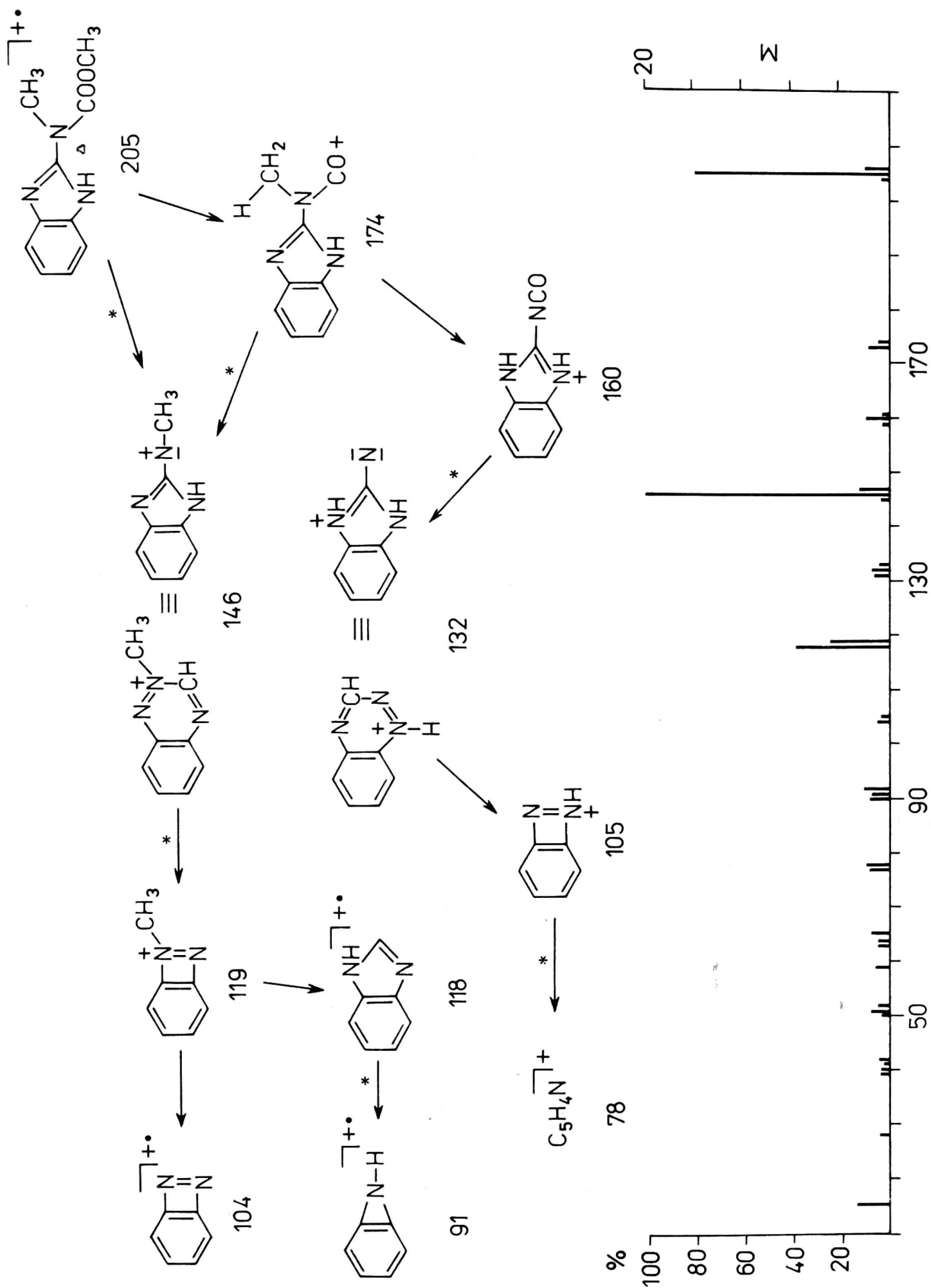
IR		UV	
(cm^{-1})	KBr	(nm)	etanol
s 3330	ν (NH)	λ max	ϵ max
s 2950	ν (CH_3), ν (=CH)	244	12045
s 1705	ν (C=O)	281	-
s 1620	δ (NH)	288	14340
s 1483, 1452	ν (C=C), δ_{as} (CH_3)	stężenie:	
s 1230	ν_{as} (C-O-C)	$5,23 \times 10^{-5}$ mol/l	
s 1200	ν_{sym} (C-O-C)		

Sam karbendazym ulega przede wszystkim fragmentacji z wydzielaniem alkoholu metylowego, co prowadzi do pasma głównego m/z 159 (rys. 8, tab. 5). Piki potomne leżące przy m/z niższych od pasm głównych (dla wszystkich trzech związków) potwierdzają swoją intensywnością oraz położeniem możliwość tworzenia w procesie fragmentacji trwałych i ulegających skomplikowanym przemianom jonów posiadających strukturę benzotriozyn. Zostało to przedstawione na proponowanych schematach fragmentacji.

Monometylowa pochodna karbendazymu (rys. 9 i tab. 6) charakteryzuje się absorpcją protonów grupy imidowej z podstawnikiem metylowym w zakresie 3,55 ppm (singlet) oraz grupy imidowej z pierścienia imidazolowego w zakresie 3,62 ppm (singlet). Widmo NMR dwumetylowej pochodnej (rys. 10, tab. 7) charakteryzuje absorpcja protonów grupy metylowej azotu imidowego w zakresie 3,36 ppm (sin-



Rys.8. Widmo masowe karbendazymu i drogi jej reakcji



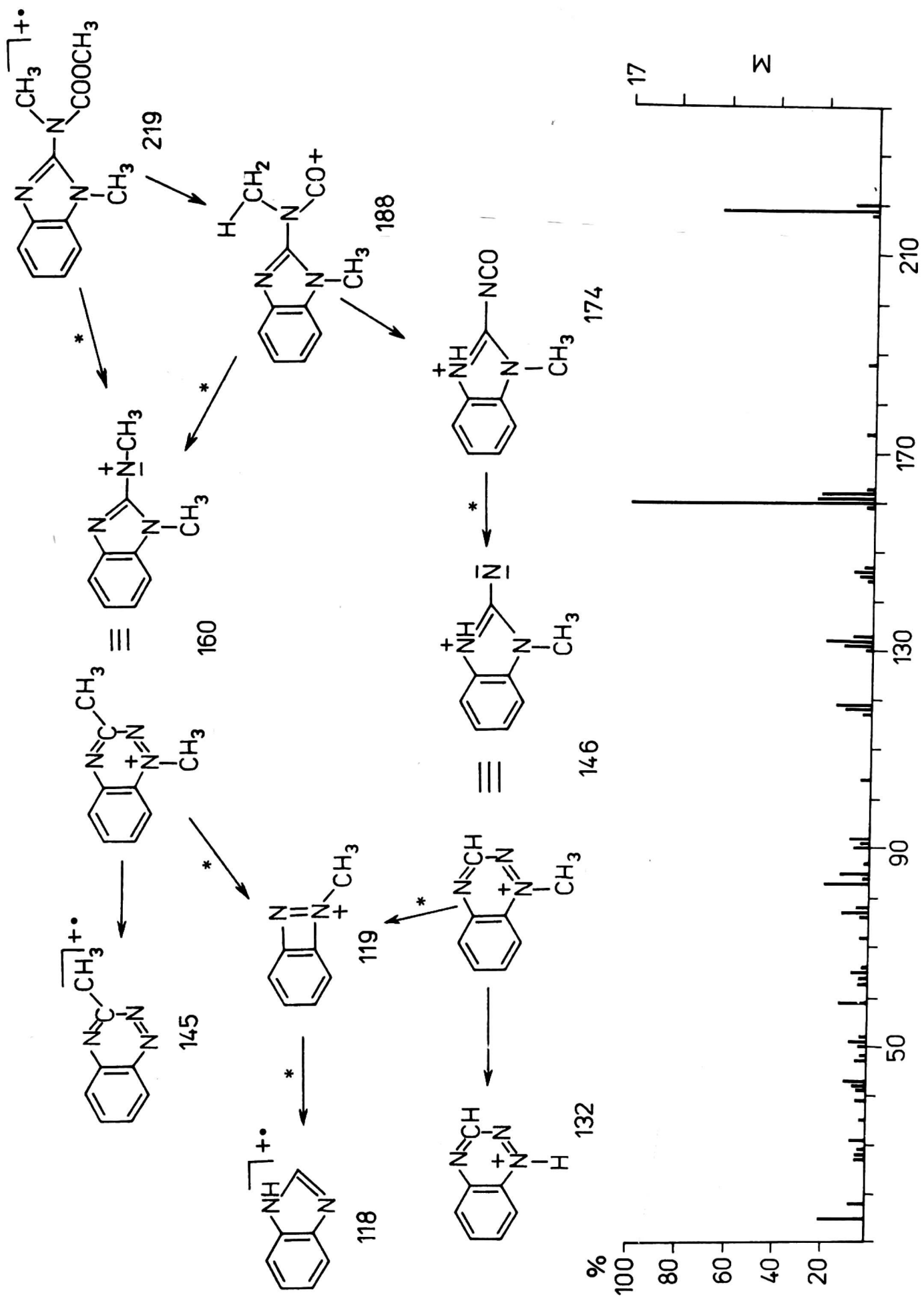
Rys. 9. Widmo masowe monometylowej pochodnej karbendazymu i drogi jej reakcji

Dane spektralne dla produktu metylacji karbendazymu (metylokarbendazym) (VI)

NMR (ppm)	IR (cm^{-1})	IR		UV	
		KBr	(cm^{-1})	(nm)	etanol
3,55 NCH_3 singlet	s 3400	$\bar{\nu}$ (NH)		λ_{max}	ϵ_{max}
3,62 NH singlet	s 1690	$\bar{\nu}$ (C=O)		246	10677
3,87 COOCH_3 singlet	s 1620	δ (NH)		282	-
7,02-7,13 arom. multiplet	s 1500, 1460	$\bar{\nu}$ (C=C), δ as (CH_3)		288	12525
7,42-7,53 arom. multiplet	m 1238	$\bar{\nu}$ as (C-O-C)			
	s 1200, 1168	$\bar{\nu}$ sym (C-O-C)			

Dane spektralne dla dwumetylowej pochodnej karbendazymu (VII)

NMR	IR		UV	
	(cm^{-1})	KBr	(nm)	etanol
3,36 N-CH ₃ singlet	m 2920, 3000	$\bar{\nu}$ (CH ₃), $\bar{\nu}$ (=CH)	λ_{max}	ϵ_{max}
3,62 COOCH ₃ singlet			251	5701
3,82 N/Ar/CH ₃ singlet	s 1718	$\bar{\nu}$ (C=O)	277	-
6,97-7,62 srom. multiplet	s 1485, 1458	$\bar{\nu}$ (C=C) 6 as (CH ₃)	285	4166
	m 1260	$\bar{\nu}$ as (C-O-C)	steżenie:	
	s 1200, 1175	$\bar{\nu}$ sym (C-O-C)	4,56 x 10 ⁻⁵ mol/l	



Rys.10. Widmo masowe dwumetylowej pochodnej karbendazymu i drogi jej reakcji

glet) oraz protonów grupy metylowej związanej z azotem pierścieniowym w zakresie (singlet).

Potwierdzeniem struktury związków VI i VII są widma w podczerwieni (tab. 6 i 7). Dla związku VII nie obserwuje się pasma pochodzącego z grupy N-H przy $3300-3400\text{ cm}^{-1}$. Wymienione piki obserwuje się dla V i VI. Drgania walencyjne C = O dla V; VI i VII występują w zakresie $1690-1718\text{ cm}^{-1}$.

Pasma w ultrafiolecie pochodzą od chromoforu aromatycznego oraz grupy C = N sprzężonej z tym układem. Podstawienie grup metylowych powoduje batochromowe przesunięcie piku położonego przy $\lambda_{\text{max}} = 244$ dla V; w przypadku VI - λ_{max} przesunięte o 2 nm a VII - λ_{max} przesunięte o 7 nm.

Można przyjąć, że kierunek reakcji metylacji zależy od rodzaju rodnika (alkilowy bądź aryłowy) w części estrowej karbaminianu. W przypadku rodnika aromatycznego reakcja prowadzi do odpowiedniego eteru metylowoarylowego, natomiast w przypadku rodnika alkilowego do pochodnych N-metylowych karbaminianu. Uzyskane wyniki badań pozwalają na traktowanie otrzymanych związków jako substancji wzorcowych w ilościowej analizie wybranych pestycydów metodą chromatografii gazowej. Pozwalają również na przewidywanie przebiegu procesu metylacji dla innych związków o zbliżonej strukturze chemicznej.

LITERATURA

1. Brochman-Hanssen E., Oke T.O.: J.Pharm. Sci., 58, 370, 1969.
2. Chen J.Y.T., Benson W.R.: J. Ass. Offic. Anal. Chem., 49, 412, 1966.
3. Devine J.M., Zweig G.: J. Ass. Offic. Anal. Chem., 52, 187, 1969.
4. Metcalfe L.D., Smitz A.A.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 33, 361/1961.
5. Metcalfe L.D., Smitz A.A., Pelka J.R.: Anal. Chem., 38, 514, 1966.
6. Wien R.G., Tanaka F.S.: J. Chromatogr., 87, 85, 1973.
7. Wien R.G., Tanaka F.S.: Ibid. 130, 55, 1977.

К. Награба, С. Стобецки, Л. Огерман

МАССОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ И ДРУГИЕ СПЕКТРОСКОПОВЫЕ МЕТОДЫ
ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДО ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАМИНОВЫХ ПЕСТИЦИДОВ

Р е з ю м е

Используя массовый спектрофотометр ЛКБ 9000 С, магнетический спектрометр Тесла 80 мгз и спектрометры Уникам СП-200 и Уникам СП-2000 представлено обширные характеристики фенмедифаму, пропоксуру, карбендазиму и их производных.

K. Nagraba, St. Stobiecki, L. Ogierman

MASS SPECTROMETRY AND OTHER SPECTROSCOPIC METHODS USED FOR
IDENTIFICATION OF CARBAMATE PESTICIDES

S u m m a r y

Using mass spectrometer LKB 9000 S, magnetic spectrometers Tesla 80 MHz, and spectrophotometers Unicam SP-200 and Unicam SP-2000 several characteristics were given for phenmedipham, propoxur, carbendazime and their derivatives.