

烯草酮原药及其杂质的分离和结构分析研究

张远, 王月

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

Separation and Identification of Impurities in Clethodim Technical Material by HPLC-MS-MS

Zhang Yuan, Wang Yue (College of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: In this article, A HPLC-MS-MS method, taking program temperature was developed to separate and analyze clethodim and 6 impurities in clethodim technical material. The structure of clethodim and 6 impurities were identified and their molecular were confirmed and discussed, The content of clethodim and 6 impurities were also measured. The results showed a good repeatability and productivity.

Key words: clethodim; impurities; HPLC; MS

摘要: 本文采用高效液相色谱-质谱-质谱联用法对烯草酮样品进行分离分析。得到烯草酮及其6种杂质的一级、二级质谱图,并总结烯草酮各杂质的结构,计算准确分子量。有助于烯草酮杂质的分析,有利于控制烯草酮原药中的杂质。

关键词: 烯草酮; 杂质; 高效液相色谱; 质谱

中图分类号: S482.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2008)08-04-06

1 概述

烯草酮是内吸传导型茎叶处理除草剂,有优良选择性,用于阔叶作物防除禾本科杂草。英文通用名为Clethodim,化学名称为(RS)-2-[(E)-1-[(E)-3-氯烯丙氧基亚氨基]丙基]-5-[2-(乙硫基)丙基]-3-羟基环己-2-烯酮,在紫外光、高温及强酸、碱条件下不稳定。

原药外观为淡黄色黏稠液体,密度1.139 5(20),溶于大多数有机溶剂。使用高效液相色谱仪对样品进行分离和定量分析。使用质谱对主产品和其他杂质进行结构确证。

2 实验部分

收稿日期: 2008-05-23

2.1 仪器 液相-质谱-质谱联用仪: 美国应用生物系统公司 API 4000 LC/MS/MS system。

2.2 试样 烯草酮工业品原药,由某公司合成并提供。

2.3 试剂 二氯甲烷; 环己烷; 冰醋酸均为分析纯。

2.4 色谱条件 ODS色谱柱; 流动相: 45%甲醇, 55%甲酸水溶液(0.1%), 30min变为55%甲醇, 45%甲酸水溶液(0.1%), 50min变为80%甲醇, 20%甲酸水溶液(0.1%); 流速: 0.3mL/min;

2.5 质谱条件 电离方式(ESI); 检测离子(正离子); 一级质谱: DP(50V); IS(5500V); 二

级质谱: CE (24V); CXP (10V);

2.6 样品分析 称取试样0.085g (精确至0.000 2g) 于100mL容量瓶中, 加流动相溶解至刻度, 用移液管从中移取5mL于100mL容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 摇匀。使用美国应用生物系统公司 API 4000 LC/MS/MS质谱仪得到ESI-二级质谱图。

3 试验结果

3.1 烯草酮原药中各组分测定典型质谱图 对烯草酮原药质谱总离子流图中每个峰进行分析, 得到不同质谱图, 对这些质谱图进行综合分析, 推断出各组分的结构 (表1)。烯草酮原药及杂质质谱图 (图1-7)。

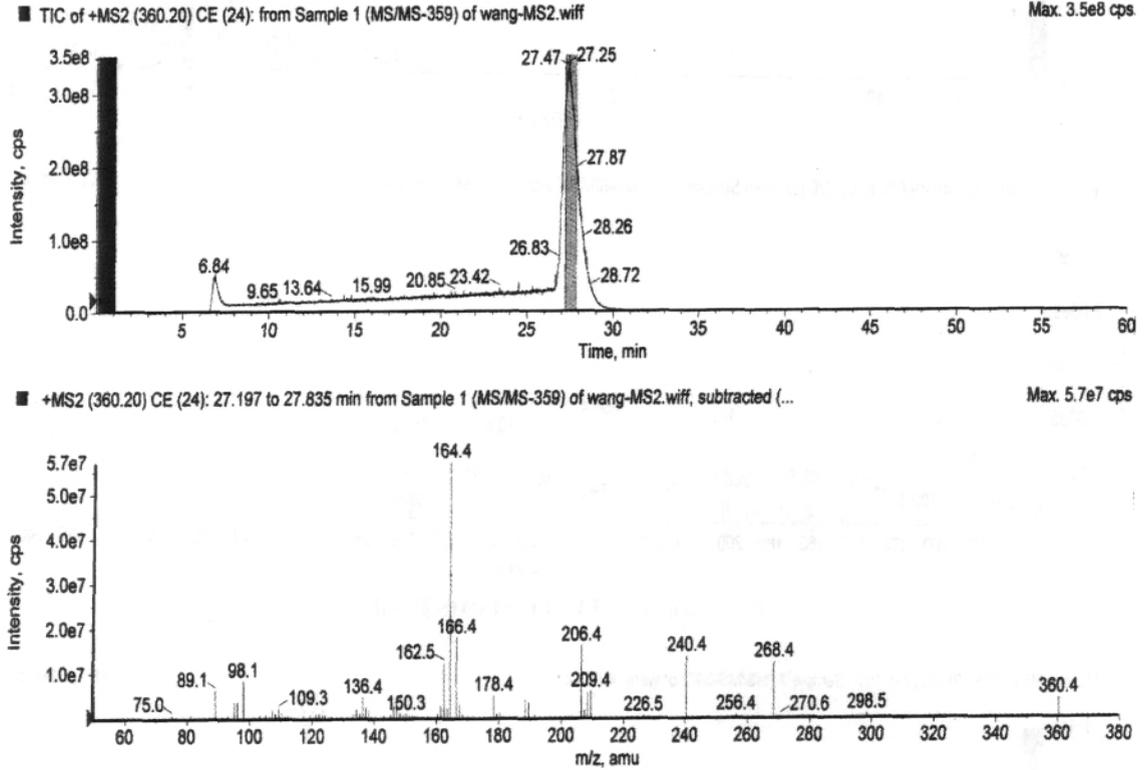


图1 烯草酮二级质谱图

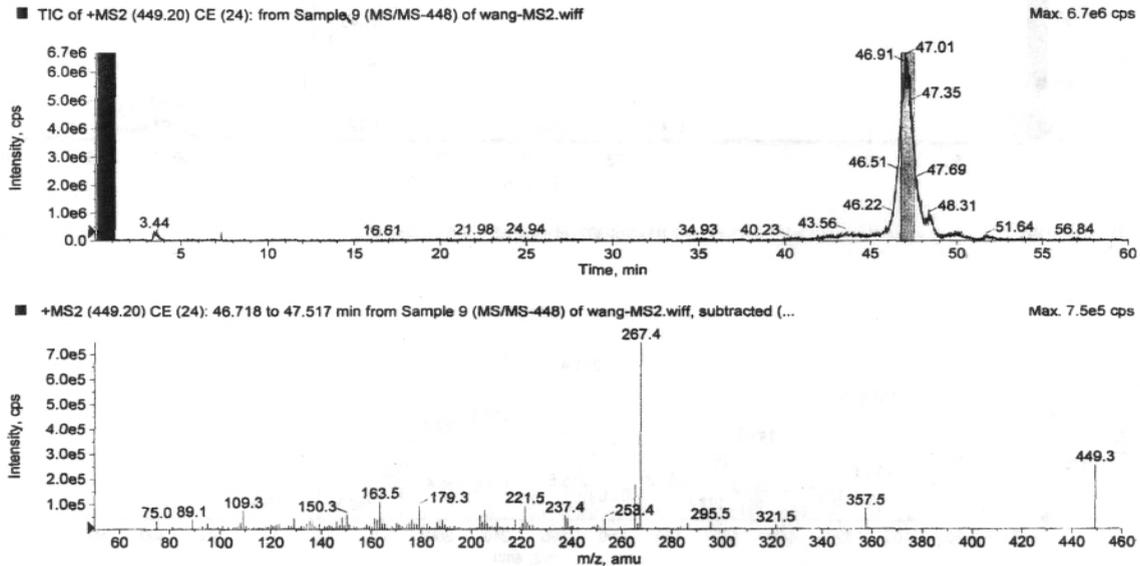


图2 烯草酮杂质A LC/MS/MS质谱图

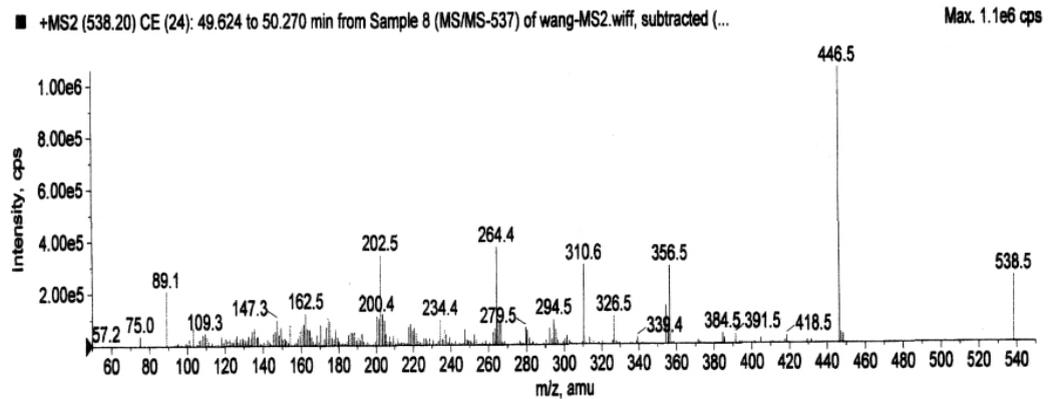
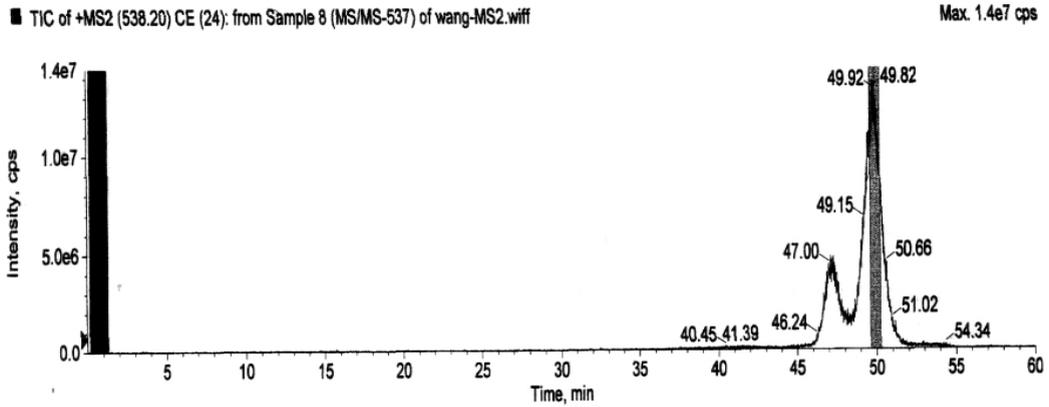


图3 烯草酮杂质B LC/MS/MS质谱图

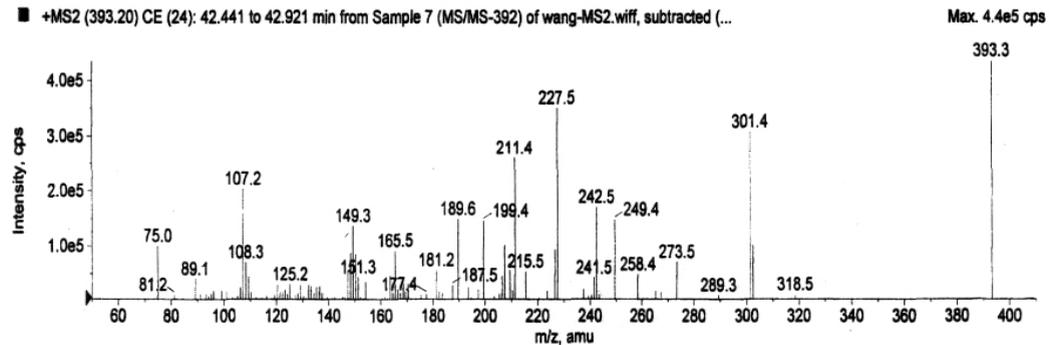
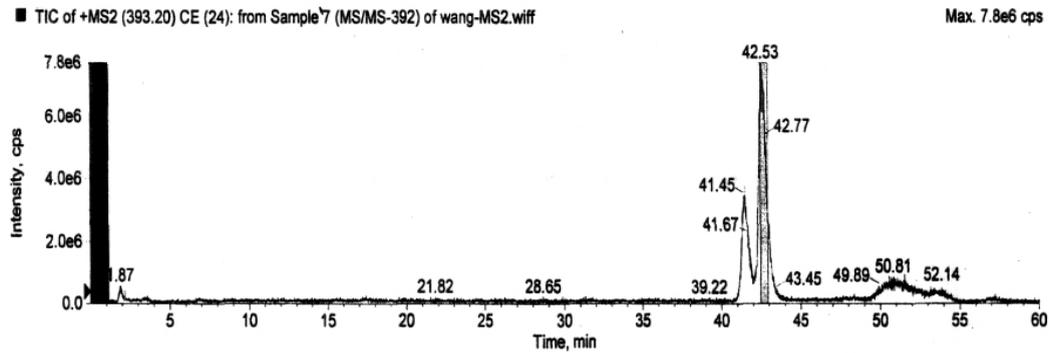


图4 烯草酮杂质C LC/MS/MS质谱图

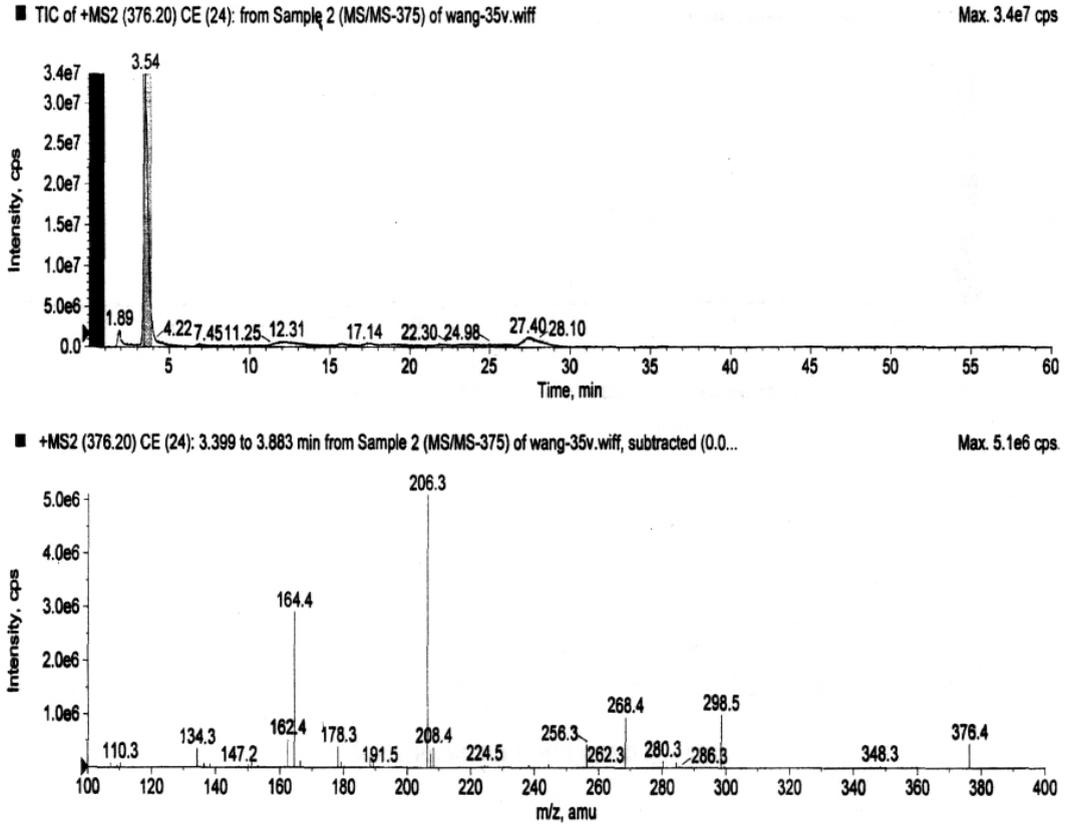


图5 烯草酮杂质D LC/MS/MS质谱图

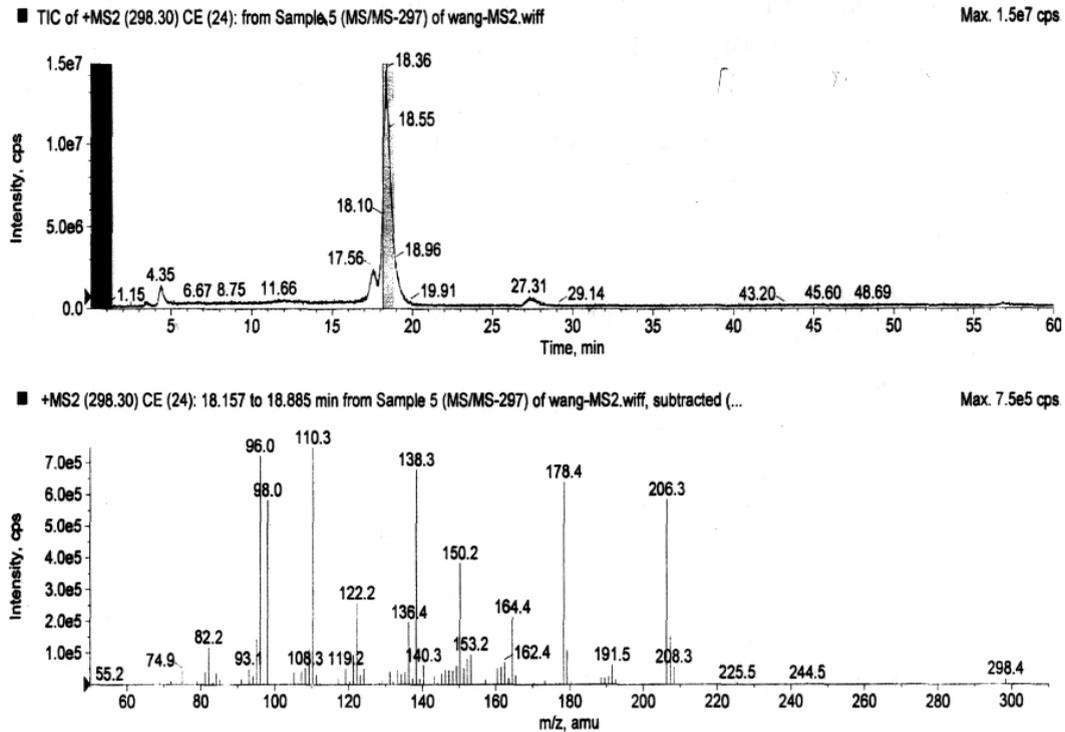


图6 烯草酮杂质E LC/MS/MS质谱图

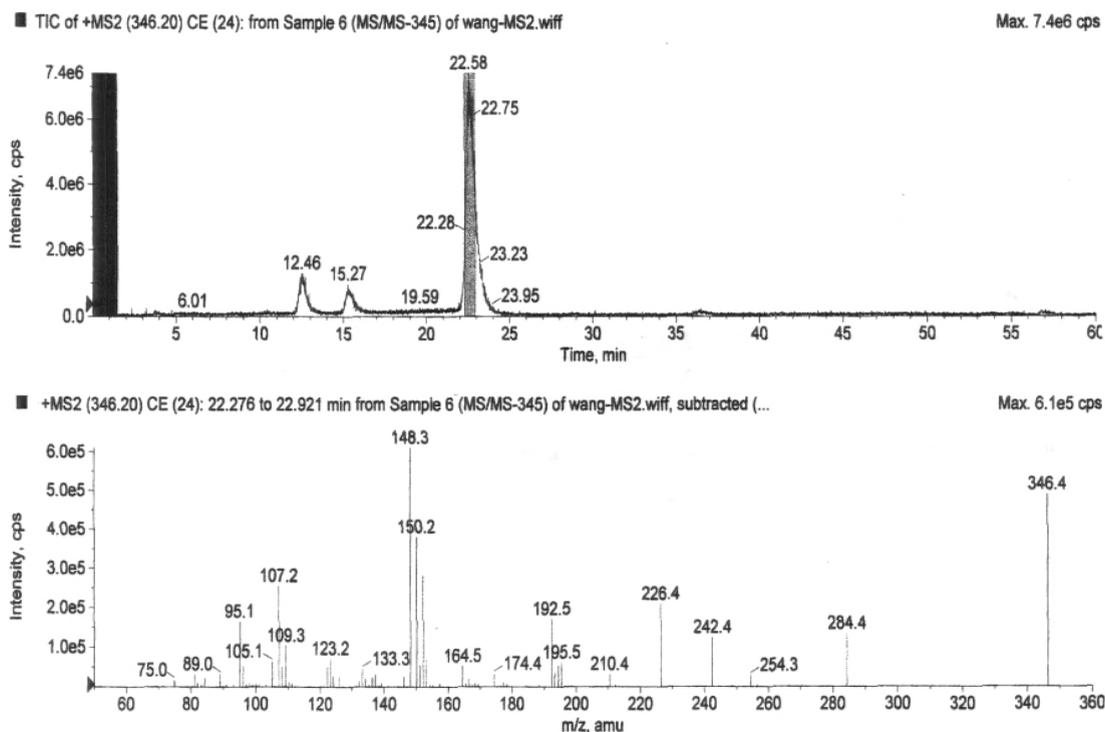


图7 烯草酮杂质F LC/MS/MS质谱图

3.2 烯草酮农药中杂质分析 在一级质谱中发现离子峰，算其丰度比值，确定该化合物中含有氮个数；一级质谱条件极易得到M+1峰，推断该

化合物准确分子量。根据氮率推断分子中含氮原子数为零或为奇（偶）数，结合合成工艺推断各杂质的结构（表1）。

表1 烯草柄及其杂质典型质谱碎片离子

序号 (图)	名称	典型碎片离子 (m/z)	M + 1峰 (m/z)	分子结构
1	烯草酮	360, 298, 268, 256, 240, 206, 178, 164, 136	360	
2	杂质A	449, 357, 267, 265, 237, 221,	449	
3	杂质B	538, 446, 356, 310, 264, 202	538	

表1 烯草酮及其杂质典型质谱碎片离子

序号 (图)	名称	典型碎片离子 (m/z)	M + 1峰 (m/z)	分子结构
4	杂质C	393, 301, 273, 258, 227, 227, 211, 107	393	
5	杂质D	376, 298, 268, 256, 206, 164	376	
6	杂质E	298, 257, 206, 178, 164, 150, 138, 136, 122, 109, 98, 96,	298	
7	杂质F	346, 284, 242, 226, 192, 150, 148	346	

4 讨论

4.1 烯草酮分子量为359, 在ESI电离源中易得到M+1峰 (M/Z=360)。烯草酮分子中N-O键易断裂, 得到碎片峰 (m/z=298, 268, 256, 240, 206, 178, 164, 136), 根据烯草酮的质谱图, 解析如下:

4.2 烯草酮其他杂质的结构推测, 是根据烯草酮合成工艺和分子量推测出的, 由于HPLC-MS没有谱库, 质谱图解析比较困难。仅根据一级质谱图推测杂质的分子结构更困难。实验中我们根据一级质谱图判断杂质分子中的氯原子和氮原子的数目; 二级质谱图可以进一步证明分子结构推断的正确性, 并解析部分基团的存在依据, 碎片峰的解析比较困难, 且ESI的电离机理也复杂。合成工艺和分子量是推断杂质结构的重要依据。

4.3 分析这些杂质产生过程, 易于分析和掌握合成过程所遇到的问题, 可以完善生产工艺, 提

高烯草酮合成收率及产品质量, 降低合成成本。

