

HPLC 测定 N-(3-溴苯基)-2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧)苄胺

叶美君^{1,2}, 张培志², 谭成侠¹, 吴 军³

(1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;

2. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023;

3. 浙江大学 理学部, 杭州 310027)

摘 要: 建立了测定 N-(3-溴苯基)-2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧)苄胺(BDM)水解反应的高效液相色谱分析方法。采用 Hypersil ODS-C₁₈ 反相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-水(85:15), 检测波长 249 nm, 流速为 1 mL/min, 外标法定量测定。结果表明, BDM 质量浓度在 5~100 mg/L 范围内与峰面积呈良好的线性关系, 加标准品的回收率为 101.83%~105.70%, RSD 1.50% (n=6), 并具有较好的精确度和重现性, 该方法可用于测定该化合物的水解反应。试验证明 BDM 在酸性介质及较高的温度条件下能迅速水解, 例如在 50 °C, pH 值为 1.3, 反应 24 h 后 BDM 完全水解。

关键词: 高效液相色谱; 嘧啶; 苄胺; 水解

中图分类号: TQ457.2; TQ450.7

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2011)06-0469-04

Determination of N-(3-bromophenyl)-2-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine by HPLC

YE Mei-jun^{1,2}, ZHANG Pei-zhi², TAN Cheng-xia¹, WU Jun³

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology,

Hangzhou 310014, China; 2. School of Biological and Chemical Engineering,

Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China;

3. Faculty of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A method for determination of N-(3-bromophenyl)-2-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine(BDM) was studied by HPLC with Hypersil ODS chromatographic column

收稿日期: 2011-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071720); 浙江省自然科学基金项目(D3080282)

作者简介: 叶美君(1986—), 女, 浙江省丽水人, 硕士研究生, 研究方向为农药化学。

通讯作者: 张培志, 教授, 主要从事有机化学及应用化学的教学和研究。

(C_{18} 4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m), methanol/water (85 : 15, V/V) as mobile phase, UV-249 nm as detector and flow rate as 1.0 mL/min. Experimental results showed that linear relationship and repeatability are good in the range from 5 to 100 mg/L. The recovery is at the range of 101.18%–105.70% with the RSD 1.50% ($n=6$). It has been applied to analysis of the reactant concentration in the hydrolysis. It was found that rapid reaction of BDM was observed in the acid medium at higher temperatures and complete hydrolysis of BDM was achieved in pH 1.3 at 50 $^{\circ}$ C after 24 h.

Key words: HPLC; pyrimidine; benzylamine; hydrolysis

2-嘧啶氧基-N-芳基苄胺类衍生物是一类具有高效除草活性的农药先导化合物,其中的个别化合物,如 ZJ0777,能防除油菜田的主要杂草,对作物安全,是一正在开发的除草剂新品种^[1-8]。N-(3-溴苯基)-2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧)苄胺(简称 BDM)的结构与 ZJ0777 类似(图 1),也具有良好的生物活性。本文报道该化合物的检测方法及用于水解反应的研究。

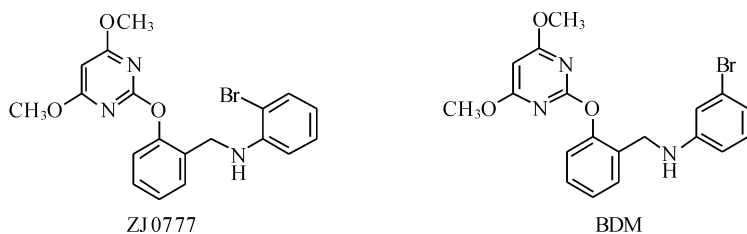


图 1 ZJ0777 和 BDM 分子结构式

Fig. 1 Structure of ZJ0777 and BDM

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

高效液相色谱仪(waters 1525 Binary HPLC pump, waters 2996, Photodiode Array Dtector), SPX-100B-Z 生化培养箱, AL204 型电子天平, KQ-100 型超声波清洗器。

BMD 标准品, 自制^[4], 经多次纯化处理, 纯度达 98% 以上。

标准储备液的制备: 准确称取 BDM 标准品 0.050 0 g(精确到 0.000 1 g), 置于 100 mL 容量瓶中, 甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 配置成 500 mg/L 备用。

水解样品的制备: 将加有适量酸的反应液的试管(浓度已知)放入恒温箱内, 进行水解。定时取出样品, 经 NaOH 溶液中和、定容(冷冻以中止反应), 样品经 0.45 μ m 有机滤膜过滤, 在色谱工作条件下测定 BDM 及水解产物。

甲醇为色谱纯, 实验所用试剂均为分析纯, 水为娃哈哈纯净水。

1.2 色谱条件

Hypersil ODS- C_{18} 反相色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m), 流动相为甲醇-水(85 : 15), 检测波长 249 nm, 流速为 1 mL/min, 进样量 20 μ L, 柱温 25 $^{\circ}$ C。

1.3 稳定性试验

将 BDM 标准品溶于甲醇, 室温放置一个月, 或中性水解样品放置冰箱冷冻一个月, 定期测试, 均未发现 BDM 浓度的变化, 说明化合物性质稳定, 样品在中性冷冻条件下几乎不水解。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

在酸性条件下,BDM 的水解反应产物单一,化合物及其水解产物的紫外最大吸收波长分别为 249.3 nm 和 274.1 nm。综合考虑基线、峰形、信号强弱,以及水解产物在所选波长下不干扰测试等因素,选取 249 nm 作为分析波长,BDM 响应明显,有利于样品分析。

2.2 流动相的选择

考察不同比例的甲醇-水混合溶液作为流动相对样品分离的影响。试验表明甲醇-水配比为 85 : 15 时的峰形和洗脱时间等为最佳(图 2)。

2.3 线性及线性范围

准确量取 BDM 储备液,加甲醇稀释,分别配置质量浓度为 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 mg/L 等溶液。取 20 μ L 按上述色谱条件分别进样,以峰面积(y)对质量浓度(x)进行线性回归,在质量浓度 5~100 mg/L 范围内, $y=53\ 087x+52\ 335,R^2=0.999\ 9$,线性良好。实验测得精密度和重复性试验的 RSD 分别为 1.44 %和 1.45 %($n=6$)。

2.4 定量限和检测限试验

取标准样品溶液,用甲醇稀释,测得定量限和检测限分别为 1 mg/L 和 0.33 mg/L。

2.5 加标回收率试验

将一定量的标准品加入至已知浓度的水解样品中进行回收率试验,结果见表 1。

2.6 水解反应测定

在色谱条件下对实际水解样品进行测定,以峰面积计算反应物 BDM 的浓度,跟踪不同反应时间内的反应进程。在 25 $^{\circ}$ C,pH 1.3,按试验方法取水解反应时间分别为 2,4,8,12,18,24 h 等的水解产物进行分析,以外标法计算其含量,BDM 的降解率分别为 6.9 %,14.3 %,29.7 %,39.9 %,58.0 %,63.8 %。在 50 $^{\circ}$ C,pH 12.7 介质中反应 24 h 后,BDM 降解率为 37.3 %,而 pH 值为 1.3 时反应 24 h 的 BDM 已检测不到,即完全转化。

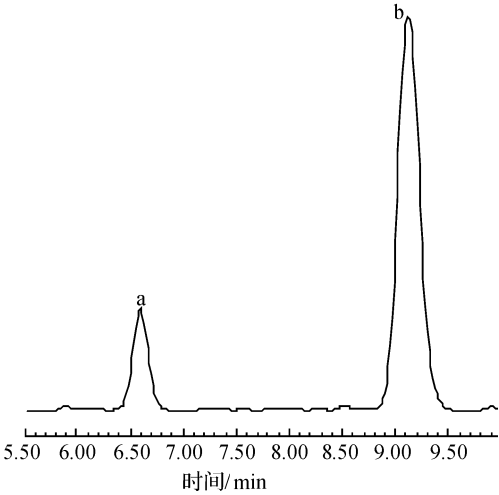


图 2 BDM(a)及其水解产物(b)液相色谱图
Fig. 2 HPLC chromatograms of BDM (a) and its product (b)

表 1 回收率测定结果($n=6$)
Table 1 Results of recovery rate ($n=6$)

加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/%
40	42.11	105.28	1.50
50	52.85	105.70	
60	61.47	102.45	
70	72.63	103.76	
80	81.47	101.83	
90	94.26	104.73	

3 结 语

试验发现,酸度和温度对水解反应影响明显,强酸性体系更有利于化合物的水解,与 ZJ0777 水解反应有所不同^[7],可能是取代基溴的位置对水解反应影响所致。本实验中 BDM 水解产物单一,样品后处理简单,操作方便。此外,本方法还用于测定化合物水解反应速率,了解反应动力学和表观活化能,并已得到一

系列有意义的结果,这对除草剂开发过程中构效关系的研究及目标分子的设计具有重要意义,结果将另文报道。

参考文献:

- [1] 吕龙,吴军,陈杰,等. 2-嘧啶氧基苄基取代苯基胺类衍生物:中国,ZL00130735.5[P]. 2002-05-15.
- [2] 何乾坤,吴军,陈杰. 新型除草剂 ZJ0777 的合成和生物活性研究[J]. 浙江大学学报:理学版,2005,32(5):567-569.
- [3] WU J, CHEN J, LU L. N-(2-bromophenyl)-2-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine, a new selective postemergent herbicide for weed control in winter oilseed rape [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2006, 54(16):5954-5957.
- [4] WU H F, ZHANG P Z, WU J. A facile synthesis of 2-aryloxypyrimidine derivatives via a tandem reductive amination/intermolecular SNAr sequence[J]. Journal of Zhejiang University-SCIENCE B,2010,11(2):94-101.
- [5] WU J, ZHANG P Z, YU Q S, et al. N-(2-bromophenyl)-2-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine[J]. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online,2003,59(9):O1393-1394.
- [6] LIU D, QIN D M, JI R. Dissipation and residues of N-(2-bromophenyl)-2-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy) benzylamine residues in rape and soil under field conditions[J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology,2009,83(3):359-362.
- [7] 张培志,俞远志,张艳萍,等. 高效液相色谱法测定新型除草剂 ZJ0777 及其水解产物[J]. 理化检验:化学分册,2009,45(11):1329-1330,1333.
- [8] 夏雨. 20%溴嘧草醚悬浮剂的液相色谱分析[J]. 农药科学与管理,2007,25(3):5-7.

~~~~~

(上接第 455 页)

## 4 结 语

本文利用文献[4]的方法,给出了受分数布朗运动驱动的 Black-Scholes 模型所满足的随机微分方程,并对已有部分结论做了推广。

#### 参考文献:

- [1] ELLIOT R J, VAN DER HOEK J. A general white noise theory and applications to finance[J]. Math Finance,2003, 13(2):301-330.
- [2] HU Y, OKSENDAL B. Fractional white noise calculus and applications to finance[J]. Infin Dimens Anal Quantum probab Relat,2003,6(1):1-32.
- [3] SATTAYATHAM P, INTRARASIT A, CHAIYASENA A P. A fractional-Black-Schole with jumps[J]. Vietnam Journal of Mathematics,2007(35):1-15.
- [4] THAO T H. An approxiamte approach to fractional analysis for finance[J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2006(7):124-132.
- [5] SHREVE S E. Stochastic Calculus for Fianace II [M]. Berlin: Springer,2004.
- [6] 梅正阳,杨玉礼. 基于鞅方法的分数 Brown 运动模型的期权定价[J]. 应用数学,2008,21(4):727-730.