

氨基甲酸酯类农药荧光分析研究

王忠东^{1,2}, 王玉田¹

1. 燕山大学电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004

2. 大庆石油学院分院, 河北 秦皇岛 066004

摘要 分析了西维因、克百威、残杀威等几种常用的氨基甲酸酯类农药的分子结构并揭示了它们的荧光特性, 利用稳态荧光光谱仪对西维因和克百威标准溶液进行了荧光光谱实验, 结果表明, 氨基甲酸酯类农药在一定的溶剂条件下能够受激发产生荧光, 而且荧光光谱清晰、分辨率高, 受干扰较小, 利用荧光光谱分析法对它们进行检测是可行的。

主题词 氨基甲酸酯类农药; 分子结构; 荧光机理

中图分类号: S482.3, O621.2 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2005)10-1645-03

引言

氨基甲酸酯类农药是广泛使用的杀虫剂农药, 主要有西维因、涕灭威、呋喃丹、叶蝉散、克百威、巴沙等。目前, 氨基甲酸酯类农药的测定主要应用生物传感器技术、免疫检测技术、色谱技术(高效液相色谱法、气相色谱法)、分光光度技术等。这些方法具有检测限低、准确性好等优点。但常常因为前期处理烦琐、使用的仪器价格昂贵、需专人使用等缺点使其普及应用受到限制。而荧光分析法以灵敏度高、操作简便、快速等优点在众多的分析方法中独树一帜^[1]。我们通过对氨基甲酸酯类农药的化学结构特点及其结构与荧光性质的关系研究, 为进一步研究氨基甲酸酯类农药荧光检测技术提供一定的理论依据。

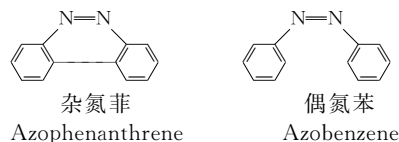
1 荧光产生与分子结构的关系

文献^[2]报道荧光强度与分子结构关系一般具有如下普遍规律。

(1) 荧光通常是发生在那些带有延伸的 π 电子轨道的分子或带有共轭双键体系的有机分子中, 这种体系中的 π 电子共轭度越大, 能量越低, 离域 n 电子越容易激发, 荧光越易产生, 而且荧光光谱将向长波方向移动。物质具有芳环或杂环, 芳环越大, 其荧光峰越移向长波方向(红移), 荧光强度也越强^[3]。

(2) 具有强烈的荧光有机分子, 应具有刚性的、不饱和

的、平面型的多烯体系。如果一个有机分子具有共轭双键的非刚性链, 并且存在着重叠的原子轨道, 而使其分子处于非平面构型, 那么这样的有机分子大多不会发射荧光。例如杂氮菲具有平面结构, 所以是一个强荧光物质, 但是偶氮苯与其结构相似(结构图见 Scheme 1), 由于在苯之间没有—C—C—键, 不易保持平面, 所以不发射荧光。



Scheme 1 Molecular structure

(3) 在芳香化合物的芳香环上, 进行不同基团的取代, 对该化合物的荧光强度和荧光光谱将产生很大的影响。

(4) 给电子取代基 当化合物中含有—NH₂, —NHR, —NR₂, —OH, —OR, —CN—OCH₃, O—C₂H₅ 等给电子基团时, 这些基团上的 n 电子可通过共轭效应(+E)向芳环离域, 使共轭体系中电子云密度增大, 分子基态激发能降低, 故能增强分子的荧光。但要注意的是, 这类基团的 n 电子容易与极性溶剂生成氢键, 荧光强度相应变弱。

(5) 吸电子取代基 当化合物中含有 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{matrix}$, —CHO, —COOH, —NO₂ 和重氮类等基团时, 由于吸电子基的诱导效应(-I), 使共轭体系中 n 电子云的密度降低, 削弱了分子的荧光。这类基团也含有 n 电子, 对溶剂的极性和酸碱度敏感。

(6) 取代基的位置 邻位及对位取代基对荧光影响较大,

收稿日期: 2004-06-26, 修订日期: 2004-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(60272027)和黑龙江省自然科学基金(F0312)资助

作者简介: 王忠东, 1968年生, 燕山大学电气工程学院博士研究生, 副研究员

间位取代基影响不大,两种性质不同的取代基共存时,其中一个取代基起主导作用。

有机分子能否发荧光不仅与它们的化学结构有关,而且与它们所处的环境条件有很大关系,在不同的环境条件下会发生不同的化学或物理变化。有机物分子溶于某些溶剂中后将与溶剂中的水分子形成氢键,从而增加分子的平面性,则荧光加强。例如苯甲酸虽不发生荧光,但羟基苯甲酸却会发生荧光。另外有的物质在碱性条件下发荧光,而在酸性条件下不发荧光;或者是与其他物质反应,由原本不发荧光的物质转变为强荧光的物质。

了解荧光和分子结构的关系,可以帮助我们如何将非荧光物质转化为荧光物质,或将荧光强度不大,选择性不高的荧光物质转化为荧光强度大、选择性高的物质,以提高分析效果。

2 氨基甲酸酯类农药的化学结构特点

氨基甲酸酯类农药的主要成分可分为: N-甲基氨基甲酸酯类和 N,N-二甲基氨基甲酸酯类两大类。前者杀虫谱广,作用强,以此类发展的农药品种尤多。根据与氨基甲酸酯部分联接的基团的性质, N-甲基氨基甲酸酯类又分为芳基氨基甲酸酯类和肟基氨基甲酸酯类。它们的分子结构简式如图 1 所示。

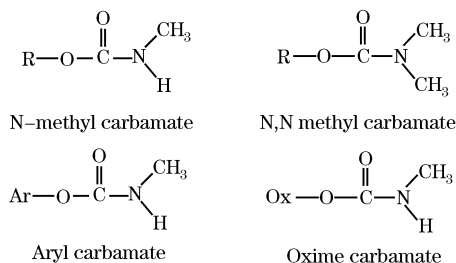


Fig. 1 The simple molecular formulae of carbamate pesticides

氨基甲酸酯农药常用的有速灭威,化学名为间甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯;残杀威,化学名为 2-异丙氧基-苯基-N-甲基氨基甲酸酯;西维因,化学名为 1-萘基-N-甲基氨基甲酸酯;克百威,化学名为 2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并咪唑基-N-甲基氨基甲酸酯;叶蝉散,化学名为邻异丙基苯基甲基氨基甲酸酯。它们的分子结构简式如图 2 所示。

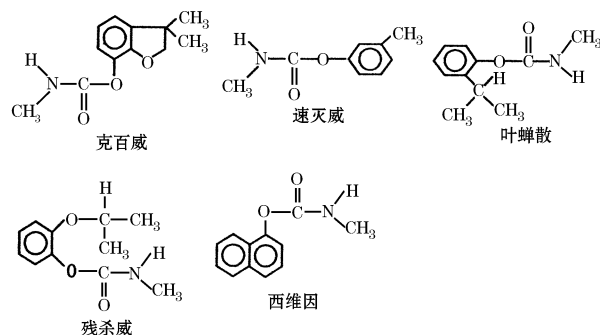


Fig. 2 The simple molecular formulae of common carbamate pesticides

从它们的分子结构式中看出,基本骨架是氨基甲酸酯部分,与之相联的取代基团不同,形成了性质各异物质。因而该类化合物的荧光性质取决于其骨架氨基甲酸酯部分及其不同的取代基(芳基)的荧光性质。氨基甲酸酯部分发荧光,是由于 $\text{C}=\text{O}$ 结构为双键平面结构^[4],因而氨基甲酸酯可能发荧光,但所发荧光很弱。氨基甲酸酯农药发荧光主要取决于其芳香取代基是否能发荧光。从分子结构看出它们的取代基的主体是芳香族的苯基和萘基。而苯和萘是具有闭环共轭体系的平面刚性结构,是能够发荧光的物质^[5]。当苯基化和苯环上带有直链时,吸收和荧光峰波长增长而且增强荧光。苯环数增加,或共轭双键增多荧光会增强。

克百威,是苯并咪唑上的 H 原子被甲基和氨基甲酸酯所取代。而苯并咪唑本身是不发荧光的,但当苯上的 H 原子被其他基团取代后,能发出具有足够强度的荧光^[6]。

速灭威,是氨基甲酸酯和 $-\text{CH}_3$ 分别取代了苯上的两个 H。它能发出很强的荧光^[7]。

残杀威,是由氨基甲酸酯基和异丙氧基取代而成。该有机物也具有很强的荧光特性。

叶蝉散,是由氨基甲酸酯基团与异丙基团取代了其上的 H 原子生成。叶蝉散同样具有荧光性质。

西维因,是萘基与氨基甲酸酯的结合产物,萘属于稠环芳香化合物,是由两个苯环构成,其荧光强度增强更多些。

3 讨论

通过以上分析,可知上述 5 种氨基甲酸酯类农药具有发荧光的基本化学结构,其荧光特性主要取决于芳香取代基团。利用稳态荧光光谱仪对西维因和克百威标准溶液进行了荧光实验,它们在甲醇中的荧光光谱图如图 3 和图 4 所示。

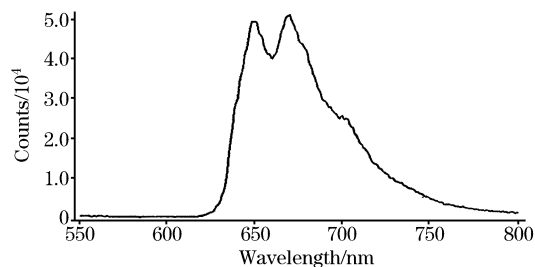


Fig. 3 Carbaryl fluorescence spectrum

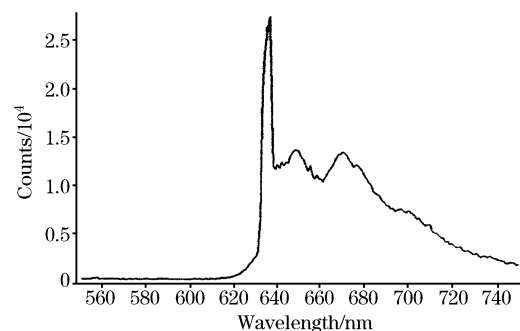


Fig. 4 Carbofuran fluorescence spectrum

实验结果表明,氨基甲酸酯类农药在一定的溶剂条件下是能够发荧光的,而且光谱波峰清晰、荧光强度大、分辨率高,干扰较小,是可以通过荧光分析方法对它们进行分析检测。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Cheng-gui, WANG Chuan-huai, YUAN Yu-sun(张承圭, 王传怀, 袁玉荪). Biochemistry Instrument Analysis and Technology (生物化学仪器分析及技术). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1990. 58.
- [2] WANG Zhao-ci(王肇慈). Grain and Oil Sanitation Detection(粮油食品卫生检测). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2001.
- [3] GUO De-ji, SUN Hong-fei(郭德济, 孙洪飞). Spectroscopic Analysis(光谱分析法). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1999.
- [4] XU Shou-chang(徐寿昌). Organic Chemistry(有机化学)(Second Edition)(第 2 版). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1993.
- [5] LU Zhou-shun, ZHU Li-zhong, LIU Ze-ju, et al(陆州舜, 朱利中, 刘泽菊, 等). Advances in Environmental Science(环境科学进展), 1995, 3(3): 7.
- [6] SU Yu, LIAO Xian-wei, LI Shu-wei, LIANG Xiao-qin, ZOU Qin, LI Hui(苏宇, 廖显威, 李树伟, 梁晓琴, 邹勤, 李辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 137.
- [7] Hehre W J, et al. *Ab Initio* Molecular Orbital Theory. John Wiley and Sons, inc., 1986. 227.

Study on Fluorescence Analysis for Carbamate Pesticides

WANG Zhong-dong^{1, 2}, WANG Yu-tian¹

1. Institute of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China
2. Division of Daqing Petroleum Institute, Qinhuangdao 066004, China

Abstract In the present paper the basic theory that an organic substance can emit fluorescence as it is excited by ultraviolet rays is described and the relationships between the molecular structures of organic substances and fluorescence generation are studied. According to this theory, the molecular structures of a few common carbamate pesticides such as carbaryl, carbofuran and propoxur etc. are analyzed, their fluorescence characteristics are shown, and the mechanism of fluorescence generation of carbamate pesticides is ascertained. It provides a theoretic basis for further detecting carbamate pesticides by means of a fluorescence analytical method. Moreover a steady-state fluorescence spectrograph is applied to conduct fluorescence spectrum experiments with standard carbaryl solution and carbofuran solution. The results indicate that carbamate pesticides may emit fluorescence as excited by UV under the condition of a certain solvent, and that their fluorescence spectra are distinct and have fine resolution and less interference. It is feasible to detect carbamate pesticides by fluorescence spectral analysis.

Keywords Carbamate pesticides; Molecular structures; Fluorescence generation mechanism

(Received Jun. 26, 2004; accepted Sep. 28, 2004)