

精喹禾灵的合成与单晶结构

宋 准 王非非 谢 晴 李晓甜 王旭凤
(山东京博控股集团有限公司)

摘 要: 精喹禾灵是日产化学工业株式会社 20 世纪 80 年代开发的芳氧苯氧丙酸类除草剂, 由于其超高效、持效长、对哺乳动物毒性低等特点应用于大豆、花生、棉花、马铃薯、绿豆、西瓜、油菜等阔叶作物田防除禾本科杂草, 深受农业部门的欢迎。本文主要介绍了精喹禾灵的合成方法、单晶结构及其在农业中的应用, 旨在为相关领域的研究和应用提供参考。

关键词: 精喹禾灵; 合成; 单晶结构

1. 精喹禾灵的定义与性质

精喹禾灵, 作为一种具有独特化学结构的化合物, 其定义与性质在化学领域中具有重要地位。精喹禾灵, 化学式为 $[C_{12}H_{11}ClN_2O_4]$, 是一种高效的除草剂, 主要通过抑制植物体内乙酰乳酸合成酶的活性来阻止支链氨基酸如缬氨酸、异亮氨酸和亮氨酸的生物合成, 从而起到除草作用。其分子结构中的氯原子和氮原子赋予了它独特的化学性质, 使其能够在多种环境条件下保持稳定。

精喹禾灵以其高效、低毒的特性在农业领域得到了广泛应用。使用精喹禾灵处理的农田, 杂草控制率高达 90% 以上, 且对作物生长无明显不良影响。此外, 精喹禾灵还具有较长的持效期, 一次处理可持续控制杂草生长数周甚至更久, 大大降低了农民的劳动强度和成本。

精喹禾灵的性质也使其在环境科学领域受到关注。其低毒性和环境友好性使得它在使用过程中对土壤和水体的污染较小。然而, 随着使用量的增加, 其环境行为及生态风险仍需进一步研究和评估。

2. 精喹禾灵合成方法

如图 1 所示, 为精喹禾灵的合成路线。

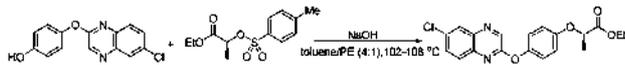


图 1 精喹禾灵的合成路线

2.1 试剂与仪器

6-氯-2-(4-羟基苯氧基)喹啉、(S)-对甲苯磺酰基乳酸乙酯(实验室自制), 甲苯、石油醚、氢氧化钠(天津渤化学试剂有限公司)。日本理学 Rigaku saturn 衍射仪上用石墨单色 MoK α 辐射($\lambda=0.710$ 73 Å)在 113 K 下测量 X 射线强度数据。

2.2 精喹禾灵的合成

合成路线如图 2: 6-氯-2-(4-羟基苯氧基)喹啉(180 g, 1.00 mol)溶解于甲苯和石油醚混合溶剂(2.4 L, 体积比 4 : 1), 搅拌条件下滴加质量浓度 30% 氢氧化钠溶液(1.20 mol), 滴加完毕后, 升温至 102-108 $^{\circ}$ C, 回流脱水反应 2 h 后, 滴加(S)-对甲苯磺酰基乳酸乙酯(336 g, 1.15 mol)。滴加结束后, 继续反应 2 h, 反应混合物经水洗、蒸馏、旋干、重结晶处理后得精喹禾灵, 产率 93.3%。

2.3 单晶衍射

化合物精喹禾灵晶体在二氯甲烷溶液中通过缓慢蒸发得到。挑选其晶体尺寸 0.200 mm \times 0.180 mm \times 0.120 mm 用于 X 衍射。在 113(2) K 条件下, Rigaku saturn 衍射仪上测量其晶体。其单晶结

构用 SHELXL7 直接求解结构。

3. 结果与分析

精喹禾灵晶体结构如图 2 所示, 其信息如表 1。非氢原子的热力学参数与原子坐标如表 2。选定的键长与键角见表 3、表 4。氢键的信息见表 1。

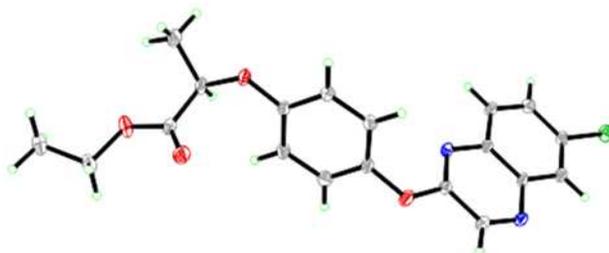


图 2 精喹禾灵的晶体结构

3.1 单晶生长的条件与优化

单晶生长是精喹禾灵研究中至关重要的一环, 其条件与优化的探索对于提升晶体质量和性能具有决定性作用。在单晶生长过程中, 温度、压力、溶液浓度和 pH 值等参数均对晶体生长速度和形态产生显著影响。例如, 在特定温度下, 晶体生长速度可能达到最佳, 而过高或过低的温度都可能导致晶体生长缺陷。因此, 通过精确控制这些条件, 我们可以有效优化单晶生长过程。

以溶液法生长单晶为例, 溶液的浓度和纯度直接关系到晶体生长的均一性和完整性。通过采用高纯度的原料和精确的浓度控制, 我们可以显著提高单晶的质量和纯度。此外, pH 值的调节也是单晶生长过程中的关键步骤。适当的 pH 值可以确保溶液中的离子处于最佳的生长状态, 从而得到高质量的单晶。

在优化单晶生长条件方面, 科学家们采用了多种方法。其中, 生长动力学模型的应用为单晶生长条件的优化提供了有力支持。通过构建生长动力学模型, 我们可以深入了解晶体生长过程中的各种因素如何相互作用, 从而找到最佳的生长条件。此外, 随着科技的发展, 现代仪器分析技术如 X 射线衍射、扫描电子显微镜等也为单晶生长条件的优化提供了有力手段。

3.2 单晶结构与性能的关系

单晶结构对于精喹禾灵的性能具有至关重要的影响。通过深入研究单晶结构, 我们可以更深入地理解精喹禾灵的物理和化学性质, 以及其在不同应用领域的表现。例如, 单晶结构中的分子排列和堆积方式会直接影响精喹禾灵的溶解性、稳定性和生物活性。通过优

化单晶结构, 我们可以提高精喹禾灵的溶解度和稳定性, 从而增强其在实际应用中的效果。

以精喹禾灵在农药领域的应用为例, 单晶结构的稳定性对于其药效的持久性至关重要。通过精确控制单晶生长条件, 我们可以获得具有优异稳定性的单晶结构, 从而提高精喹禾灵在农田中的持久药效。这不仅有助于减少农药的使用量, 降低环境污染, 还能提高农作物的产量和质量。

表 1 精喹禾灵的晶体信息

实验式	C ₂₅ H ₆ Cl N ₀ O ₆
分子质量	335.70
温度	113(2) K
波长	0.710 73 Å
晶系, 晶群	Monoclinic, P2(1)
晶胞大小	$a=10.085(3)$ Å $\alpha=90^\circ$ $b=4.2956(10)$ Å $\beta=94.48(4)^\circ$ $c=20.470(5)$ Å $\gamma=90^\circ$
体积	884.1(4) Å ³
单位晶胞中所含分子个数	2
晶体密度计算值	1.261 mg/m ³
吸收系数	0.218 mm ⁻¹
单胞中电子的数目	334
晶体尺寸	0.200 mm × 0.180 mm × 0.120 mm
θ角的范围	1.996°~27.847°
数据收集时的密勒指数范围	-13 ≤ h ≤ 13, -5 ≤ k ≤ 5, -26 ≤ l ≤ 24
衍射点收集	8 629 / 3 977 [R(int) = 0.068 3]
Completeness to θ = 25.242	99.5%
吸收校正	Semi-empirical from equivalents
最大和最小光谱透射率	1, 0.389 5
精修方法	Full-matrix least-squares on F ²
数据限制性参数	3 977 / 1 / 239
基于 F ² 的 GOOF 值	1.021
对于可观测衍射点的残差因子 R 值	R ₁ =0.052 3, wR ₂ =0.127 5
对于全部衍射点的残差因子 R 值	R ₁ =0.064 0, wR ₂ =0.135 8
结构参数绝对值	-0.05(11)
消光系数	0.075(10)
精修后残余电子密度的峰、谷值	0.347, -0.296 e.Å ⁻³

4. 精喹禾灵合成与单晶结构研究的挑战与展望

4.1 当前研究面临的挑战与问题

当前精喹禾灵合成与单晶结构研究面临的主要挑战之一是合成方法的优化。尽管传统合成方法已被广泛应用, 但其产率低、环境污染严重等问题限制了其进一步发展。新型合成方法的研究虽然取得了一定进展, 但仍存在反应条件苛刻、操作复杂等问题。因此, 如何开发出高效、环保、操作简便的合成方法成为当前研究的重点。

此外, 单晶结构的制备与表征也是当前研究的难点之一。单晶生长条件的优化、单晶结构的稳定性与可靠性等问题都需要进一步深入研究。同时, 单晶结构与性能之间的关系也需要更加深入地探讨, 以便为单晶结构的优化提供理论支持。

针对这些问题, 研究者们正在不断探索新的解决方案。例如, 通过引入新型催化剂、优化反应条件等手段来提高合成效率; 通过改进单晶生长技术、完善表征手段等方法来提高单晶结构的稳定性与可靠性。同时, 随着计算化学、材料科学等领域的不断发展, 也为精喹禾灵合成与单晶结构研究提供了新的思路和方法。

4.2 未来研究的方向与趋势

随着科学技术的不断进步, 精喹禾灵合成与单晶结构研究正面临着前所未有的机遇与挑战。未来研究的方向与趋势将更加注重新颖性和实用性, 旨在推动精喹禾灵在农药和材料科学等领域的应用发展。

在合成方法方面, 未来研究将致力于开发更加高效、环保的合成路线。例如, 利用绿色化学原理, 通过催化剂的设计和优化, 实现精喹禾灵的高效合成, 同时减少副产物的生成和废弃物的排放。此外, 随着人工智能和机器学习等技术的发展, 合成方法的智能化也将成为研究热点, 通过数据分析和模型预测, 优化合成条件, 提高产物的纯度和收率。

在单晶结构研究方面, 未来研究将更加注重单晶生长条件的精确控制和优化。通过深入研究单晶生长机理, 探索新型生长方法, 实现单晶尺寸的增大和质量的提升。同时, 随着表征技术的不断发展, 如 X 射线衍射、扫描电子显微镜等, 单晶结构的表征将更加精确和细致, 为深入研究单晶结构与性能的关系提供有力支持。

此外, 未来研究还将关注单晶结构在农药和材料科学等领域的应用拓展。例如, 通过优化单晶结构, 提高精喹禾灵的稳定性和生物活性, 进一步拓展其在农药领域的应用范围。同时, 利用单晶结构的特殊性质, 开发新型功能材料, 如光电材料、磁性材料等, 为材料科学领域的发展贡献力量。

结语:

综上所述, 精喹禾灵作为一种高效、低毒的除草剂, 在我国农业生产中具有重要地位。其合成方法的研究和单晶结构的解析, 对于进一步优化合成路线、降低生产成本、提高农药活性等方面具有重要意义。在未来, 随着科学技术的不断发展, 精喹禾灵合成与单晶结构研究将呈现出以下趋势: 高效、环保的合成方法将得到广泛应用, 绿色化学原理和人工智能技术将在合成方法研究中发挥重要作用; 单晶生长条件的精确控制和优化将成为研究重点, 以提高单晶尺寸和质量; 单晶结构在农药和材料科学等领域的应用将得到拓展, 为我国农业生产和材料科学领域的发展做出更大贡献。

参考文献:

- [1]张帆, 刘克, 杨辉斌, 等. 手性哌啶并咪唑啉二酮类化合物的除草活性研究[J]. 世界农药, 2023, 45(3): 43-48.
- [2]谢伟彬, 周康伦, 胡华海等. 精喹禾灵的合成与单晶结构[J]. 世界农药, 2023 (8).