

试论有机合成在农药中应用的几点体会

王栋

江苏正大清江制药有限公司 江苏 淮安 223001

[摘要] 作为化学合成手段, 有机合成被广泛应用于农药领域。对于农业生产来说, 农药起到了及其重要的作用, 关系着农业生产的质量和效率, 因而, 我国对于农药合成的问题也十分重视, 关于有机合成在农药中的应用具有很大的研究价值。根据反应类型和机理, 可以将有机合成成分五类。本文分析了有机合成应用于农药的不同反应类型, 列举实例对有机合成的效应进行了效用。

[关键词] 有机合成; 农药; 合成反应

[DOI] 10.18686/yxj.v1i3.1085

我国是农业大国, 农药的应用也较为广泛, 为了保障农业安全, 需要对农药进行研究, 提高其安全性, 以促进农业的高效发展。有机合成在农药的应用较为广泛, 基于单质经化学反应的机理作用, 实现单一化合物向有机物的转化, 使简单易得的原料转变为具有特定功能和结构的化合物。有机合成对于农药的研发具有积极意义, 能够满足时代发展对于农药提出的新需求。

1 取代反应

取代反应的应用范围较广, 相关的研究较多, 积累了丰富的实验材料。尤其是农药中间体的合成, 取代反应的应用分为两种, 包括亲核取代反应和亲电取代反应。

1.1 亲核取代反应

亲核取代反应的代表是辛硫磷, 黄色液体, 蒸馏易分解, 熔点为熔点 5-6°C, 水中溶解度为 7 mg/L, 在有机溶剂中易溶, 包括芳烃、醚、醇、酮等。辛硫磷是一种广谱杀虫剂, 能够起到触杀和胃毒的作用^[1]。受高选择毒性特征的影响, 辛硫磷对哺乳动物的毒性小, 对地老虎、蚜虫、叶蝉等效果更佳, 合成过程如图 1 所示, 亲核取代反应发生在第 (2) 步。

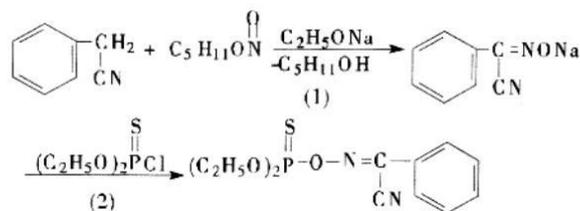


图 1 辛硫磷的合成过程

1.2 亲电取代反应

1.2.1 亲电取代反应的典型代表是哒菌酮。这种无色结晶状固体的溶解度为丙酮 3.40 g/L、甲醇 2.00 g/L、水 0.74 g/L, 熔点为 250.5-253.5°C。哒菌酮是一种杀菌剂, 具有治

疗和保护性作用, 在推荐剂量下, 对于草坪、花生、水稻等植物具有较高的应用安全性, 合成流程如图 2, 亲电取代反应发生在第 (3) 步。

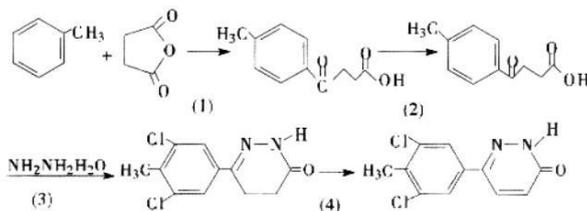


图 2 辛硫磷的合成过程

1.2.2 敌稗也是亲电取代反应的一种。敌稗为无色无嗅固体, 在不溶溶剂中的溶解度分别为甲苯 50~100 g/L、二氯甲烷和异丙醇 >200 g/L, 在水中的溶解度为 0.13 g/L, 熔点为 91.5°C^[2]。敌稗是一种触杀型苗后除草剂, 具有高度选

择性的特征, 可用于部分作物的田中的阔叶杂草, 如直播田、本田、水稻秧田等, 也可用于防除狗尾草、稗草、旱稻田马唐、鸭禾草等禾本科杂草。敌稗的合成过程如图 3 所示, 亲电取代反应发生在第 (1) 步。

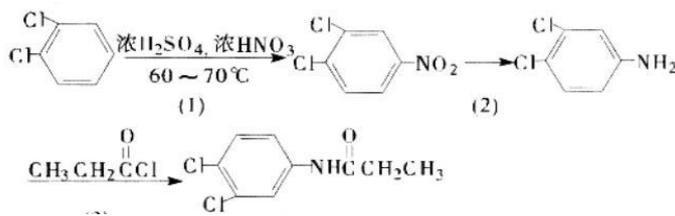


图 3 敌稗的合成过程

2 加成反应

加成反应在理论上、实际上都是重要的反应类型,在农药中间体合成的应用较为广泛,主要应用于成环和新型杂环农药的合成^[3]。加成反应包括亲核加成反应、亲电加成反应以及加成消去反应。

2.1 亲核加成反应

2.1.2 亲核加成反应的代表是甲基硫菌灵。作为一种杀菌剂,甲基硫菌灵呈无色晶体状,可溶于有机溶解物,溶解

度分别为乙酸乙酯 11.9 mg/kg、丙酮 58.1mg/kg、甲醇 29.2 mg/kg、环己酮 43.0mg/kg、氯仿 26.2 mg/k,不溶于水,其熔点为 172℃。甲基硫菌灵是具有预防隔和治疗作用的内吸性苯并咪唑类、广谱类的杀菌剂。甲基硫菌灵能够影响细胞分裂,应用范围较广,包括果树花卉的黑星病和白粉病、水稻的稻瘟病和纹枯病、油菜菌核病、番茄叶霉病、麦类的赤霉病、瓜果白粉病^[4]。甲基硫菌灵的合成过程如图 4 所示,亲核加成反应发生在第 (2) 步。

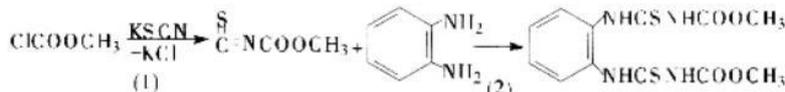


图 4 甲基硫菌灵的合成过程

2.1.2 亲核加成反应的另一种表现是甲磺隆。甲磺隆是无色结晶固体,可溶于有机溶液,溶解度分别为二氯甲烷 121.00 g/L、丙酮 36.00 g/L、甲醇 7.30 g/L, pH 值为 5、7、9 时,水中溶解度分别为 0.55 g/L、2.79 g/L、213.00 g/L,

熔点为 158℃。作为内吸性广谱高效除草剂,甲磺隆适用于碎米芥、麦娘、大马蓼等。合成流程如图 5 所示,亲核加成反应发生在第 (2) 步。

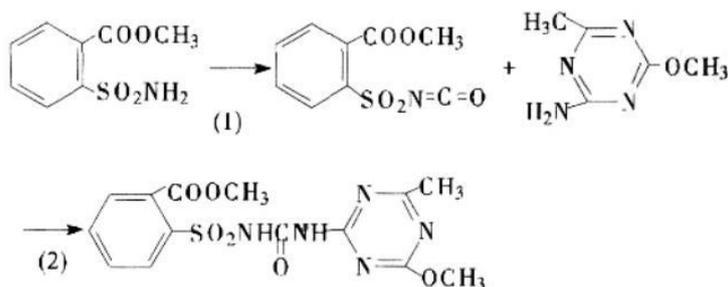


图 5 甲磺隆的合成过程

2.2 亲电加成反应

呋喃丹作为一种杀虫剂,纯品为白色晶体,可溶于急性有机溶剂,水中的溶解度为 250-700 mg/kg,熔点为 153-154℃。呋喃丹也具有触杀、胃毒的作用,是一种内吸广谱杀虫剂,效用较高,适用于咀嚼口害虫、刺吸口害虫。对于花生、玉米、水稻、马铃薯、棉花等作物来说,呋喃丹能够有效对害虫^[5]。呋喃丹的合成过程如图 6 所示,亲电加成反应发生在第 (3) 步。

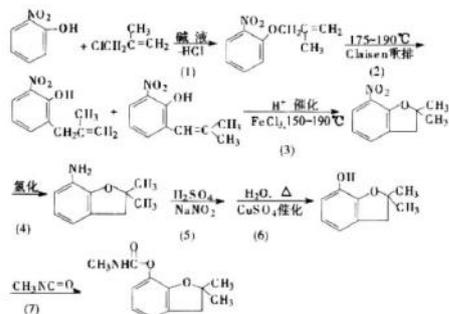


图 6 呋喃丹的合成过程

2.3 加成消去反应

戊菌隆是脲类杀菌剂,无色无嗅结晶状固体,水中的溶解度为 0.30 mg/L,可溶于有机溶剂,溶解度分别为正己烷 0.12 g/L、甲苯 20.00 g/L、二氯甲烷 270.00 g/L,熔点为 128℃。作为非内吸的保护性杀菌剂,戊菌隆能够持续发挥药性,其特效主要针对立枯丝核菌,适用于棉花、水稻、甘蔗、蔬菜和花卉。戊菌隆的合成过程如图 7 所示,加成消去反应发生在第 (1) 步。

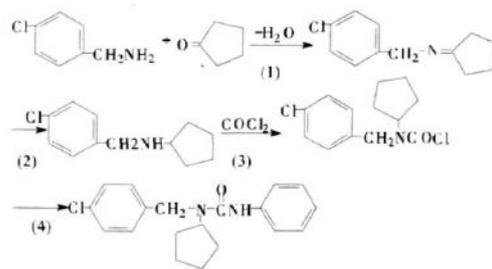


图 7 戊菌隆的合成过程

3 重排反应

在有机合成中,分子重排具有多种类型,是特殊的反应。在农药合成过程中,Claisen 重排的应用较多,Claisen 重排指的是丙烯基苯基醚、丙烯基乙烯基醚的[3,3]热迁移反应^[6]。已知的重排反应还包括硫代 Claisen 重排、氮杂 Claisen 重排。如图 6 所示,呋喃丹合成过程中,重排反应发生在第(2)步。

4 氧化反应

在有机合成反应中,氧化反应十分重要,但在农药合成

过程中,氧化反应的应用不多。福美双是氧化反应的表征之一。福美双纯品为无色结晶固体,可溶于有机溶剂,溶解度分别为正己烷 0.04 g/L、二氯甲烷 170.00g/L、异丙醇 0.70 g/L、甲苯 18.00 g/L,水中溶解度为 18 mg/L,熔点为 155-156℃。作为一种杀菌剂,福美双具有保护作用,在种子和土壤的处理过程中效果显著,可防治的病害包括立枯病、霜霉病、炭疽病、禾谷类黑穗病、疫病,适用作物包括葡萄、花椰菜、水稻、番茄、甘蓝、大麦、莴苣、玉米等。福美双的合成过程如图 8 所示,在第(2)步中,目标产物经由硫酸与氧化剂 H₂O₂、I₂、O₂发生氧化反应所得。

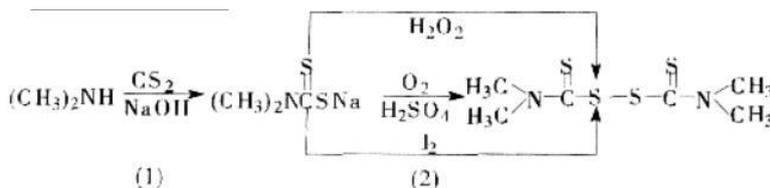


图 8 福美双的合成过程

5 偶联反应

偶联反应在农药合成的过程中应用较少,属于自由基反应。这些有机自由基的形成是由碳氢键于其他自由基或原子反应而来的。以百草枯为例,其纯品是无色结晶固体,难以与多数的有机溶剂相溶,水中溶解度为 620 mg/L,熔点为 340℃。百草枯是一种兼具内吸作用与灭生性的触杀型的除

草剂。落入土壤后,百草枯会失去杀草活性,与土壤进行结合,发生钝化,不会有残留^[7]。在油菜、茶园、免耕麦田、休闲园、桑园等作物的播前除草等方面,除草剂的应用性较强,同时,除草剂也可应用于棉花、玉米、蔬菜、大豆的行间除草。百草枯的合成过程如图 9 所示,偶联反应发生在第(1)步。

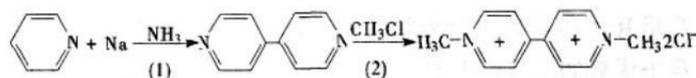


图 9 百草枯的合成过程

结束语

有机合成在农药中具有广泛的应用,通过上述具体应用可知,在有机合成应用于农药的过程中,需要结合物化特征,对应用范围进行确定,在遵从客观规律的基础上,提升农药的有效性。通过农药的科学合成于使用,对病虫害进行控制,从而促进农业在不威胁人类健康的基础上实现可持续发展。

参考文献:

- [1]郭会华,陈刚,马玖彤,等.微孔有机聚合物固相微萃取纤维的制备及在有机氯农药检测中的应用[J].色谱,2017,35(3):318-324.
- [2]董海妹.试论有机合成在农药中的应用[J].化工设计通讯,2017,43(9):178-178.

- [3]熊晶晶,李慧珍,马雪,等.极性有机物整合采样技术在监测水环境中农药的应用[J].生态毒理学报,2017,12(4):2-14.
- [4]陈依兰.循证护理学在有机磷农药中毒患者急救中的应用与体会[J].中国社区医师,2017,33(12):110-111.
- [5]王丽娟,张骊.不同负载形式的纳米二氧化钛在水中有有机磷农药痕量分析的应用[J].农药,2017(6):429-433.
- [6]孟佩俊,李淑荣,和彦苓,et al.土壤中有有机氯农药的分布特征及健康风险评估研究进展[J].包头医学院学报,2017,33(6):130-135.
- [7]杨国忠,郭婷婷,董璞,等.邻羟基苯乙酸在有机合成中的应用[J].山东化工,2016,45(23):27-28.

稿件信息:

收稿日期:2019年7月28日;录用日期:2019年8月14日;发布日期:2019年8月26日

文章引文:王栋.试论有机合成在农药中应用的几点体会[J].医学研究.2019,1(3).<http://dx.doi.org/10.18686/yxyj.v1i3>.

知网检索的两种方式

- 1.打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD> 下拉列表框选择:[ISSN],输入期刊 例如:ISSN:2661-359X/2661-3603,即可查询
- 2.打开知网首页 <http://cnki.net/> 左侧“国际文献总库”进入,输入文章标题,即可查询 投稿请点击: <http://cn.usp-pl.com/index.php/yxyj/login> 期刊邮箱: xueshu@usp-pl.com