

氰酸钠法合成磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆研究

顾小雨 (江苏瑞邦农化股份有限公司, 江苏 南通 226407)

摘要: 在除草剂的合成中, 磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆对于农药来说, 其有很大的比重, 这种除草剂的合成方法有很多种, 能够通过光气产生反应, 但不过因光气在常温下是一种气态, 若使其挥发会产生高剧毒, 导致制备、储存和运输相关工序的开展比较困难。而氰酸钠法的合成效果则有所不同, 本文将就氰酸钠法合成磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆进行深入研究, 并将 2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶和氰酸钠作为研究原料, 将乙腈作为溶剂, 在氰酸钠法的作用下合成除草剂磺酰脲苄嘧磺隆的新方法。其研究过程主要对催化剂用量、氰酸钠用量、反应时间和反应温度等因素对实验造成的影响进行具体分析。通过研究结果发现: 2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶、吡啶和氰酸钠的摩尔比为 1:1:1.2, 而将乙腈作为溶剂, 这种方法与光气法相比, 其安全性更高, 并没有剧毒光气形成, 且从一定程度上使工艺流程更加简便, 这种合成法对环境非常友好, 在实际操作中应得到大力的推广和应用。

关键词: 氰酸钠法; 磺酰脲; 除草剂

0 引言

苄嘧磺隆 (Bensulfuron-methyl), 其化学名称为 N-。这种除草剂于 1985 年经美国杜邦公司研制, 是一种广谱、高效、低毒的稻田磺酰脲类除草剂, 其自身特点在于超高效的活性, 其左右能够有效防治稻田中大部分阔叶杂草和莎草, 且其应用并不会对环境造成负面影响, 对于水稻的生长来说, 提供了安全性保障。现阶段, 这种除草剂的合成方法主要是引用氰酸钠合法。现在有 30 多种商品化品种, 而磺酰脲类除草剂作用能够形成乙酰乳酸合成酶 (ALS), 使大部分农作物具备优质的选择性。磺酰脲类除草剂优势明显, 其在实际应用中具备高校性, 其每公顷施药量只需几克与几十克, 就能够起到大面积杀草的作用, 而且毒性较低, 实际施行的时间较短, 且范围极广, 并不会对人畜造成生命危害, 还能够进行复配使用。其性能多且效果明显的特点越来越受社会群体的关注, 以此促进了其长期稳定的发展, 而经过氰酸钠法合成的磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆, 不仅使其功能更加优化, 且使用与现代化生态建设中, 有效降低了农药对环境的污染程度。

1 磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆基本概况

磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆 (nicosulfuron) 最初是日本石原株式会社研发而成, 这是新一代除草剂, 其具备广谱、低毒、低残留、高校以及高选择性的特点和优势。在乙草胺和莠去津抗性杂草中实施效果极佳, 其能为农作物提供良好的抗干旱能力。玉米在田芽后使用苄嘧磺隆, 能够防止其一年内或者多年内生禾本科杂草以及阔叶杂草, 从而保障了土地使用率, 其成分用量为 30~60g/hm²。现阶段的苄嘧磺隆类型多样, 常用的有油悬浮剂、可湿性粉剂以及水分散粒剂。我国作为农业大国, 据 2019 年年底数据统计, 玉米的种植面积目前已经超越稻谷类, 成为第一, 而有关除草剂需求和要求也在不断提升。随着苄嘧磺隆技术的应用, 其已成为农业可持续发展的前提条件, 目前, 国内相关企业正对其开展大力的推广和销售。

1.1 理化性质

磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆自身属于非挥发性弱酸, 蒸气压不会超过 10mmHg, 压力通常在 3~5kPa 这一范围内。而其酸性是由于与磺酰基相连的 N 上 H 电离磺酰脲类除草剂, 经芳环、磺酰脲桥和杂环结合而成, 其属于内吸传导型选择性除草剂。

1.2 特点

磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆主要有以下几个特点: ①不会对应用环境造成污染; ②毒性较低; ③活性较高且剂量较低; ④选择性多样化。

1.3 作用机理

磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆作用在于将植物体内乙酰乳酸合成酶 (ALS) 进行抑制, 从而导致底物 α -丁酮有所积累, 能够起到阻碍细胞分裂的效果, 防止相关农作物 DNA 的合成, 从而停止有丝分裂, 使其细胞不能够正常生长, 当杂草继续生长时, 会遭受此类除草剂作用从而致使其死亡, 其除草活性和抑制 ALS 的高度有着密切的关系。

2 氰酸钠合成法基本概况

氰酸钠合成法是通过合成芳磺酰基异氰酸酯, 再与杂环胺类化合物进行酰胺化反应, 从而才能合成目标产物。磺酰脲类除草剂中甲硫嘧磺隆、苯磺隆、苄嘧磺隆都是通过这种方法合成而来。但其还有另外一种合成方法, 是通过合成芳基磺胺, 之后与杂环取代异氰酸酯进行酰胺化反应, 然后合成氟嘧磺隆合烟嘧磺隆。随着科技的进步, 现阶段这种合成方法应用越来越广泛, 特别是对于除草剂的合成来说, 其能够为除草剂合成相关工作的开展提供有效保障。

3 实验操作

3.1 实验仪器和药品

开展本次实验主要使用的仪器有: Bruker Vector22 红外光谱仪, x-4 型数字显示熔点测定仪和 LC-9A 高效液相色谱仪。其中药品, 氯嘧磺隆含量为 98%, 氰酸钠含量 95%, 2-氨基-4-氯-6-甲氧基嘧啶含量也是

95%，其余原料很久国产试剂进行使用。

3.2 合成方法

首先在有搅拌器、温度计、冷凝器以及滴液漏斗1000mL的四口反应瓶中加入氰酸钠 96.18g、催化剂正丁基异氰酸酯 0.82mol 三乙胺 254mol 二甲苯，将温度升至 115℃，再将溶解滴加在 246mL 的二甲苯中 49.9g BTC，将其在 120℃保温瓶中进行反应，时间为两个小时，之后就可将其温度升至 128℃，在间真空减压，通过这一方法蒸出 256mL 的二甲苯，之后在入同一容量的二甲苯，再将温度升至 95℃，之后投入 64g 2-氨基-4-氯-6-甲氧基嘧啶，将其在 95℃温度下保温 3-4 个小时，然后即可进行降温，取出反应物质。最后再通过用无水乙醇进行洗涤和干燥处理，最终获得白色结晶产物。将其进行过滤后，采取晾干的方式，最终得到苄嘧磺隆 22.5g，含量为 92.12%，收率是 86.7%。

4 结果与讨论

4.1 反应物配比对实验的影响

反应的配比时间为两个小时其反应温度控制在 120℃以内，而氰酸钠：催化剂=1:0.005，经过长时间的观察反应物配比对实验的影响，得出结果见表 1，经过对表 1 的分析得出：当氰酸钠增大：BTC 配比，其收率不会出现明显增长。若想使其出现明显增长现象，需将氰酸钠：BTC=1:0.4 才能形成最佳效果。

表 1 反应物配比对实验影响的数据图表

氰酸钠:BTC	产物含量 %	收率 %
1:0.2	89.5	95.8
1:0.3	91.3	96.1
1:0.4	97.8	96.4
1:0.5	80.3	96.6
1:0.6	89.7	96.7

4.2 温度对实验的影响

氰酸钠：催化剂（摩尔比）=1:0.005，反应时间与反应物配比相同，具体结果见表 2。根据表 2 的数据发现：温度对该实验影响较大，若温度低，则反应效果不好，不能完全进行反应，且收率和产品含量都比较低。若温度高，反之，收率和产品含量都会有所提升，不过当温度超过 100℃时，会增加反应副产物，与之相关的收率和产品含量也会出现降低的情况，根据分析得出结论，温度应当控制在 90℃~95℃范围内。

表 2 反应温度对实验的影响数据图表

反应温度 /℃	产品含量 /%	收率 /%
60	87	82.7
80	92	94.1
95	97.8	96.4
100	97.4	96.3
110	97.5	96.1

4.3 催化剂用量对实验的影响

观察催化剂用量对实验的影响，其温度为 120℃，反应时间也是两个小时，催化剂用量氰酸钠：催化剂的摩尔比的影响，结果见表 3，由表 3 可看出：催化剂用量大，则收率高，不过其产品含量较低。出现这一情况

的最大原因是因催化剂用量较大，有部分物质还遗留在产品中，从而影响了其含量，若催化剂使用量小，则不能起到良好的催化作用，不仅不能得到较高的产品含量，其收率也无法得到保障。

表 3 催化剂用量对实验的影响数据图表

催化剂用量 %	产品含量 %	收率 %
0.2	96.5	97.8
0.3	96.7	97.2
0.4	97.1	96.5
0.5	97.8	96.4
0.6	96.9	96.1
0.7	95.3	94.3

4.4 时间对实验的影响

氰酸钠：催化剂（摩尔比）=1:0.005，反应温度为 90℃，分析时间对实验的影响，具体数据可见表 4，表 4 中体现出反应时间对反应的影响较低这一情况。若反应时间为 3-4 个小时，发现对整个实验不会造成影响，不过随着时间的增长，反应物颜色会出现变化，不过只是影响其外观，对于产品含量和收率不会造成影响。

表 4 反应时间对实验的影响数据图表

反应时间 /h	产物含量 /%	收率 /%
1-2	97.7	96.0
2.5-3.5	97.5	96.3
3.5-4.5	97.8	96.4
4.5-5	97.6	96.1
5-6	97.2	95.9

5 结语

经过上述研究发现，磺酰脲类除草剂合成路线选择多样，且除草剂种类较多，氰酸钠合成法越来越受到重视，其对于磺酰脲类除草剂苄嘧磺隆的合成能够为其除草剂形成和投入使用提供有效保障。这种合成方法对于农药化学发展来说是里程碑式的成功，其合成得到的除草剂具备较强活性，能够起到低用量高回报的效果，其杀草谱广选择性强，目前在我国已得到广泛的应用。对于除草剂的研究相关部门和有关专家学者仍持续开展，目的在于为我国农业发展助力，为农产品生产提供更加良好的除草剂，从而促进国家农业经济长期温蒂的发展，对于农业化学相关行业来说，也是为其实现可持续发展的重要条件。在未来很长一段时间内，关于氰酸钠合成磺酰脲类除草剂还会有更大的进步，将继续致力于研发出铺广、高校、低毒的除草剂工农业人员使用。

参考文献：

- [1] 苏少泉. 烟嘧磺隆在我国的应用 [J]. 农药, 2003, 42(7): 5-8.
- [2] 翁建全, 谭成侠, 沈德隆. 高效除草剂烟嘧磺隆的合成综述 [J]. 浙江化工, 2003, 34(4): 5-6.
- [3] 苏少泉. 玉米田除草剂新品种与应用 [J]. 农药研究与应用, 2009, 13(1): 1-6.

作者简介：

顾小雨 (1980-), 男, 江苏东台人, 毕业于盐城师范学院化学系应用化学专业, 学士, 工程师, 主要从事农药化学产品生产与研发。