

# 三酮类除草剂磺草酮与硝磺酮的作用特性与使用

苏少泉

(东北农业大学 哈尔滨 150030)

摘要 简要阐述了三酮类除草剂磺草酮与硝磺酮的开发、结构与活性、作用特性、剂型与使用。

关键词 三酮类 磺草酮 硝磺酮

## 1 开发简况

来自澳大利亚的桃金娘科 (*Myrtaceous*) 植物的挥发油纤精酮 (*Leptospermon*) 对若干阔叶与禾本科杂草具有除草活性, 敏感杂草产生白化症状,

其后缓慢死亡, 以此为开端合成了若干衍生物并于 1980 年取得专利。1982 年最先合成出第 1 个品种磺草酮 (*sulcotrione*), 1991 年开始销售, 与此同时, 其姊妹品种——活性更高的化合物硝磺酮 (*mesotrione*) 也迅速开发成功并推广使用。

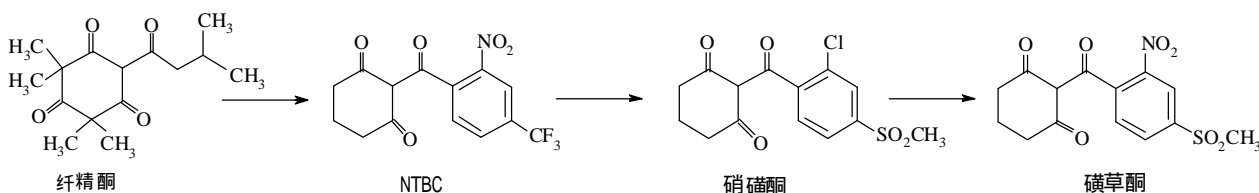


图 1 三酮类除草剂的开发过程

## 2 结构与特性

三酮类除草剂的合成途径有二, 其一有两步反应, 即环己烷二酮与苯甲酰氯反应生成相应的烯醇酯, 再经烯醇酯重排, 生成苯甲酰环己烷二酮; 其二是环己烷二酮与苯酰氯直接酰化制备苯甲酰环己烷二酮<sup>[7]</sup> (图 2)。

三酮类除草剂的化学结构分为两部分, 即苯甲酰与二酮 (图 3), 在苯甲酰部分中, 苯环第 2 位的取代基对于化合物除草活性是绝对需要的, 在第 4 位另有取代基可进一步增进活性。

三酮类化合物是弱酸, 其酸性与除草活性之间有良好的相关性, 酸性最强的化合物其除草活性最高。苯甲酰基团第 2 位取代基的吸电子特性对于其具有高度内能是重要的, 而第 4 位的吸电子基在促进植物吸收与传导所需酸性方面则是必须的。环己烷二酮环所含取代基的功能在于阻断植物的代谢位点, 使化合物的除草活性增强, 因为环己烷二酮第 4 位羟基化及苯甲酰基裂解是其主要代谢途径, 但是, 随着环己烷二酮的取代基促使化合物代谢作用下降的同时, 也造成化合物对玉米的选择性丧失及土壤残留增强<sup>[7]</sup>。

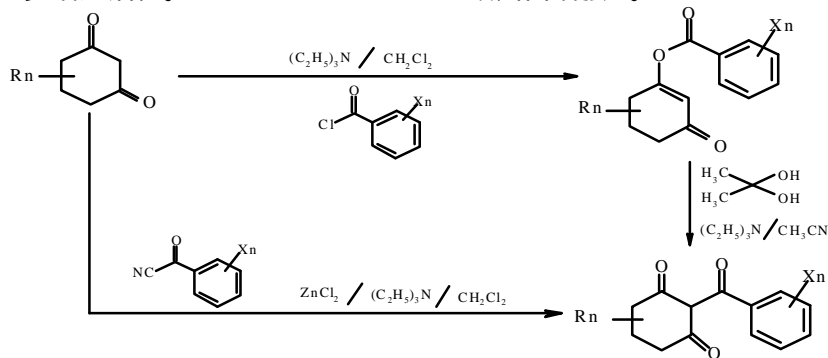


图 2 三酮类除草剂的合成 (Mitchell G.等, 2001)

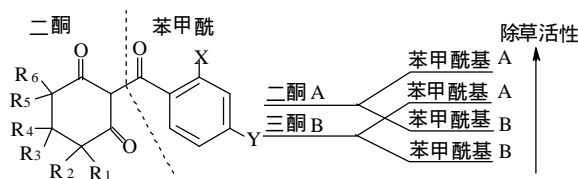


图 3 三酮类除草剂的结构组成 ( Mitchell G.等, 2001 )

### 3 品种物理化学特性

目前,三酮类除草剂中已开发成功的主要有两个重要品种,即磺草酮与硝磺酮,前者由捷利康公司开发,后者由先正达公司开发。

#### 3.1 磺草酮 ( Sulcotrione )<sup>[2]</sup>

ISO 通用名 Sulcotrione, 试验代号 ICI-A0051, SC-0051; 制剂为 300g/L 的乳油; 商品名 Galleone、Mikado。纯品外观为浅褐色固体, 熔点 139, 蒸汽压  $4 \times 10^{-8}$  mm Hg ( 25 ), 水中溶解度 164mg/L ( 25 ), 溶于丙酮与氯苯, 水溶液在 80、日光下稳定。

#### 3.2 硝磺酮 ( mesotrione )<sup>[8][12]</sup>

ISO 通用名 mesotrione, 试验代号 ZA1296。以商品名 Callisto 于 2001 年在欧洲销售。原药为暗色固体, 熔点 165, 蒸汽压  $4.27 \times 10^{-8}$  mm Hg ( 20 ), 它是一种弱酸, 解离系数 ( pKa ) 3.12 ( 20 ), 离子化程度因 pH 而异 水中溶解度是 pH 依赖型 ( 20 ): pH4.8~2.2g/L, pH6.9~15g/L, pH9.0~22g/L。硝磺酮在灭菌条件下于广泛 pH 范围内比较稳定, 25 时经 30 天仅分解 10% 以下, 水溶液光解半衰期 84 天。

磺草酮与硝磺酮的最大优点是: (1) 水溶液的贮存稳定性强, 不易挥发与光解; (2) 与其它除草剂的物理相容性好, 这为开发适宜的混合制剂提供了良好的条件; (3) 弱酸性除草剂, 便于植物吸收。

### 4 作用原理

1985 年发现 HPPD (对-羟苯基丙酮酸双氧化酶) 可能成为除草剂的新的作用靶标, 1992 年 Lindstedt S 等人<sup>[6]</sup>首次报导, 三酮类抑制 HPPD, 此种酶存在于不同有机体内并催化植物体内质体醌与生育酚合成的起始反应, 而作为质体醌与生育酚前体物质尿黑酸的生物合成包括一个脱羧阶段、双氧化作用与丙酮酸侧链重排作用, 这种复合反应由 HPPD 诱导 (图 4)<sup>[5]</sup>。HPPD 在磷酸缓冲液中的最适 pH 为 7.3, 肝脏中这种酶的最适 pH 也如此, 但活性 pH 范围较广。温度从 23 提高至最适温度 30 时活性提高 2 倍, 与哺乳动物肝脏一样, 玉米体内 HPPD 的分子质量为 43Kda, 其活性需有还原剂谷胱甘肽或二氯酚与抗坏血酸, 当存在坏血酸时, 玉米体内此种酶的活性可提高 2 倍 ( Barta I.Cs. & P. Böger, 1996 )<sup>[1]</sup>。

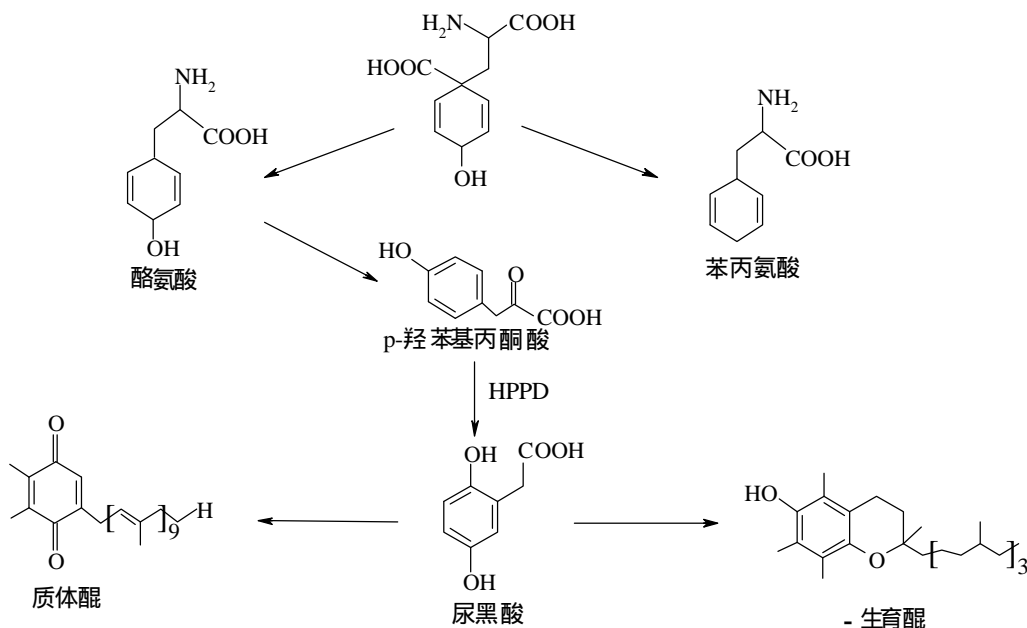


图 4. 质体醌与 -生育酚生物合成与三酮类除草剂作用靶标 ( Lee D.L.等, 1997 )

植物体内 HPPD 是控制质体醌与  $\beta$ -生育酚生物合成中的一种重要酶<sup>[9]</sup>，而质体醌则是八氢番茄红素去饱和酶的一种关键辅因子 (Norris S.R. 等, 1995)<sup>[9]</sup>，因此，它的衰竭便造成类胡萝卜素减少而导致白化症状。

此类除草剂的最终除草效应可能是对光合作用中电子传递间接抑制的结果，试验表明，它引起光合系统 II 量子迅速下降进而类囊体中 2,6-二氯酚醌下降，这说明三酮类除草剂是希尔反应的有效抑制剂。因此，三酮类除草剂的主要除草效应在成熟的绿色组织中是通过质体醌下降而间接抑制光合

作用电子传递的结果 (图 5)<sup>[4]</sup>。

三酮类除草剂引起植物的典型药害症状是白化与坏死，但其药害是缓慢发生的，从植株出现受害症状至死亡需要一定时间。

玉米等抗性作物的抗性原因是：(1) 玉米吸收药剂比杂草缓慢，喷药 6 小时，杂草吸收硝磺酮总量的 75%~90%，而玉米吸收数量则少 50%；(2) 单子叶植物如小麦体内 HPPD 对药剂的敏感性比阔叶杂草低数百倍；(3) 玉米能迅速将药剂代谢为无活性产物、特别是通过 P-450 催化的 4-羟基化作用 (Hawkes T.R. 等, 2001)<sup>[3]</sup>。

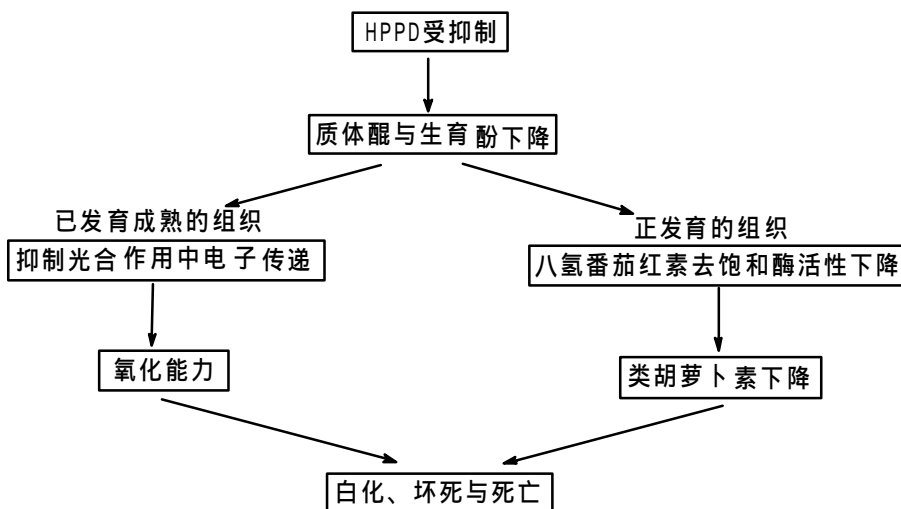


图 5. 三酮类除草剂对不同发育阶段植物的作用机制 (Kim T.S. 等, 2001)

### 5 剂型与使用

三酮类除草剂磺草酮与硝磺酮是防治玉米、甘蔗与冬小麦田杂草的广谱除草剂，磺草酮于 1993 年第一次注册销售，在欧洲各国玉米田广泛使用，也是我国一些农药企业关注的一个重要品种，可芽前土表处理也可苗后应用，每公顷用量 250~1000g，主要防除一年生阔叶杂草并兼治禾本科杂草。品种总收率可达 65%~70%，估算原料成本每吨约 8 万元人民币。按照用药量计算，单位面积成本过高，有一定推广难度，如何通过剂型加工以降低用量是此品种开发的关键问题。

硝磺酮是三酮类除草剂的第二个品种，2001 年在德国与奥地利等国销售，由于对环境互容性好，最近已取得美国环保局批准销售。此品种生物活性更高，每公顷用量 100~225g 进行芽前土壤处理，苗后茎叶喷雾用量为 70~150g<sup>[10]</sup>。

磺草酮与硝磺酮的化学结构、应用方法与防治对象等近似，故在剂型加工与使用中遇到的问题是一致的。

#### 5.1 混合制剂的开发

芽前土壤处理时，可与乙草胺、异丙甲草胺、异丙草胺、甲草胺等氯代乙酰胺除草剂品种制成混合制剂以提高并扩大防治禾本科杂草的效应；也可与低剂量莠去津、氰草津加工成混合制剂，以减轻残留、提高对后茬作物安全性并降低对地下水的污染。苗后应用时，可与烟嘧磺隆、莠去津 (0.28kg/ha) 等加工成混剂。

#### 5.2 增效剂的使用

酯化植物油对于三酮类除草剂的增效作用十分显著，通常可以降低用药量三分之一以上，按喷液量 0.5% 计算加于制剂中，并代替一部分溶剂与乳化剂，此外，也可作成姊妹包装，在使用时随混随用。

(下转第 8 页)

#### 4 结束语

以上两种优化结构的手段具有新颖性和较大的实用性,可以预计,通过这两种方法推出的产品将在未来的农业生产中发挥很大的作用。植物激素发展到今天,已成为农业增产增收中一个不可缺少的科学手段,对于这一类特殊农药的研究和应用更需有科学性和严谨性,而它具有的一些神奇性能引起研究者兴趣,但往往开发难度也较大一些,但也正是由于这些因素,植物激素创制研究还有很大的空间。利用一些老品种做结构修饰,对于我国才起步的创制工作具有现实的意义,同时也可以借鉴和学习别人的创新思路,给我们增加灵感,活跃思维,创制出更好更新的化合物。

#### 参考文献

- 1 片山 正人. 植物的化学. 1991, 26 (1) :11~24
- 2 Birkhäuser Verlag, CH-4010 Basel/Switzerland, *Experientia*, 43,

1987,1237~1239

- 3 Masato Katayama, *J. Pesticide Sci.* 23, 1998, 289~295
- 4 Jane L. Ward, *Phytochemistry*. Vol. 48, 4, 1997, 811~8160

#### Chemically Structural Modification of Plant Hormones

Huang Huaqiang

(Jiangsu Pesticide Research Institute, Nanjing 210036)

**Abstract:** The paper introduced two methods for modifying some of plant hormones. Some of natural and synthetic plant hormones are used in new way by modification of their chemical structures. The synthesis of 5,6-dichlorindole-3-acetic acid and 4,4,4-trifloroindolebutyric acid, and their biological activities in the radication and pigmentation are described. The caged plant hormones were prepared and can be converted to the corresponding free acids by photolysis after loading into plant cells.

**Keywords:** plant hormone, 5,6-dichloroindol-3-acetic acid, 4,4,4-trifloroindolebutyric acid, caged plant hormone

(上接第 3 页)

#### 参考文献

- 1 Barta I.Cs. & P. Böger. Purification and characterization of 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase from maize, *Pestic. Sci.* 1996,48: 106 ~ 116
- 2 Hatzios K.K.. 1998, *Herbicide Handbook*. Supplement to Seventh Edition. Weed Science Society of America
- 3 Hawkes T.R. et al.. Mesotrione: Mechanism of herbicidal activity and selectivity in corn. The BCPC Conference-Weeds 2001. 2001, vol. 2: 563 ~ 568
- 4 Kim T.S. et al.. Mechanism of action of sulcotrione in nature plant tissues. The BCPC Conference-weeds 2001. 2001, vol.2:557 ~ 562
- 5 Lee D.L. et al.. The discovery and structural requirements of inhibitors of p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase, *Weed Sci.*, 45:601 ~ 609
- 6 Lindstedt S. et al.. Treatment of hereditary tyrosinaemia type I by inhibition of 4- hydroxyphenylpyruvate dioxygenase, *Lancet* 1992, 340:813 ~ 817
- 7 Mitchell G. et al.. Mesotrione:a new selective herbicide for use in maize. *Pest Manag Sci.* 2001,57:120 ~ 128
- 8 Mueller J.C.. Mesotrione:a new mode of action for weed control in

maize. The BCPC Conference-Weeds 2001. 2001,vol.2:621 ~ 624

- 9 Norris S.R., T.R.Barrette and D.DellaPenna. Genetic dissection of carotenoid synthesis in arabadopsis defines plastoquinone as an essential component of phytoene desaturation. *Plant cell.* 1995,7:2139-2149
- 10 Rouchaud J. et al.. Sulcotrione soil persistence and mobility in summer maize and winter wheat crops. *Weed Res.* 1998, 38:361 ~ 371
- 11 Secor J.. Inhibition of barnyardgrass 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase by sulcotrione. *Plant Physiol.* 1994, 106:1429 ~ 1433
- 12 Wichert R.A. et al.. Technical review of mesotrione, a new maize herbicide. The 1999 Brighton Conference-Weeds. 1999, 105 ~ 110

#### The Characterization and Application of Triketones Herbicide Sulcotrione and Mesotrione

Su Shaoquan

(Northeast Agricultural University, Harbin 150030)

**Abstract:** This paper discussed the development、 structure and activity、 mode of action, characterization of the triketones herbicides sulcotrione and mesotrione , and gives some suggestions of formulation and application.

**Keywords:** triketone, sulcotrione, mesotrione