

Research and development of new herbicide varieties based on pre herbicide

Xia Xuan Zhu Shan

Jiangxi Agricultural University, Nanchang

Abstract: taking some former herbicide varieties as examples, this paper discusses how to modify their structures and develop new herbicide varieties by using their metabolites as leading compounds in plants and soils.

Key words: pre-herbicide, metabolite

Received: 2019-08-01; Accepted: 2019-08-25; Published: 2019-09-08

基于前除草剂的新除草剂品种 研发

夏 宣 朱 山

江西农业大学，南昌

邮箱: xuanxia1821584@yeah.net, zhushan21969@21cn.com

摘 要：以若干前除草剂品种为例，讨论了其在植物体内及土壤中代谢产物作为先导化合物进行结构修饰与改过，开发除草剂新品种问题。

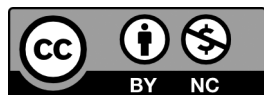
关键词：前除草剂，代谢产物

收稿日期：2019-08-01；录用日期：2019-08-25；发表日期：2019-09-08

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



在除草剂作用机制、特别是代谢与降解研究中发现，一些除草剂品种实际上是前除草剂（pro-herbicide），它们不具有杀草活性或活性较低，喷药后在植物体内或土壤中进行代谢，转变为高活性代谢产物而发生杀草作用，因此，在新品种创制中，以其活性代谢产物作为先导化合物进行结构修饰与改造将是发现新的高活性化合物的一种途径。

1 除草剂的代谢活化

虽然大多数除草剂被植物吸收后，在体内通过代谢降解而丧失活性，但也有一些除草剂本身不具备杀草活性而是在植物或土壤中通过酶或非酶催化的反应形成的代谢产物产生杀草作用。此种活化反应是除草剂产生活性的重要途径，70 年代发现的苯氧丁酸类化合物除草作用是这方面的典型事例：2，4-D 丁酸、2 甲 4 氯丁酸以及侧链碳原子为偶数的衍生物本身无除草活性，但被一些阔叶杂草吸收后在体内通过氧化作用转变为 2，4-D 或 2 甲 4 氯，从而产生除草作用，而大豆、三叶草、芹菜等作物的体内不存在 β -氧化作用或 β -氧化作用很差，故不受害。

在除草剂的代谢活化过程中,除了光诱导的联吡啶,邻位置换二苯酰、酰酰亚胺、三唑酮、恶唑啉二酮以及恶唑啉酮等除草剂以外,诱导活化反应的有双功能氧化酶、羧酸酯酶、酯酶、过氧化物酶及复合酶系统³ 其中羧酸酯酶与酯酶诱导的水解作用是许多前除草剂在植物体内代谢活化为具有除草活性化合物的重要途径,此代谢产物可能是新品种创制中的重要先导化合物。

2 芳氧苯氧丙酸

芳氧苯氧丙酸类除草剂品种的作用靶标是 AC-Case, 此类化合物的各品种均为酯类. 它们被吸收后在植物细胞内酯键水解为酸后, 传导至作用靶标而产生除草作用, 由于酸对 AC-Case 的抑制作用显著大于酯, 所以易于水解的酯类具有较高的除草活性。

将醛或卤甲基酮等这样的羰基引入此类化合物的酯烷基结构中. 由于其与酶的高度亲合性. 使化合物的除草活性提高; 同时, 在酯烷基结构中羰基的吸电子效应, 显著促进化合物在植物体内酯水解为活性酸的过程。

在一系列 2-[4-(3-氯 5-三氟甲基-2-吡啶氧基)苯氧基]丙酸衍生物中发现. 下列结构的化合物活性远高于吡氟氯禾灵 (haloxyfopmethyl); 几乎所有酰甲酯衍生物对禾本科杂草稗草与马唐的活性均高于吡氟氯禾灵, 特别是轻乙酰甲酯 (化合物 13) 与乙酰甲酯 (化合物 12) 的活性最高。

水解特性的研究表明, pH6.0 时, 化合物 12、13 与 14 的半衰期相应为 (小时) 24.11、4.73 与 29.26; pH7.0 时为 2.69、0.22 与 3.01; pH8.0; 7.20、1.43 与 13.07; 而吡氟氯禾灵为 77 小时, 2 天后仅水解 30%; pH6.0 时经 9 天仅水解 20%; 但化合物 12、13、14 的水解速度迅速, 特别是在 pH8.0 时, 1 小时内便水解 90% 以上; pH8.0 时, 化合物 12、13 与 14 的水解速度比吡氟氯禾灵快 100 ~ 1000 倍, 其中活性最高的化合物 13 水解为游离酸的速度最快; 因此. 在此类除草剂新品种创制中, 设计易于水解的化合物结构是值得重视的。

3 异恶唑草酮 (isoxaflutole)

异恶唑草酮是 Rhone-Poulenc 公司开发成功的一种全新结构的新除草剂。占

前与苗后早期处理防治玉米与甘蔗田阔叶与禾本科杂草，其作用靶标是 4-羟苯基丙酮酸双氧化酶 (HPPD)。此种酶诱导 4-羟苯基丙酮酸转变为尿黑酸 (2,5-二羟苯乙酸)。它包括 2-氧代酸侧链的氧化脱羧与苯环羟基化以及羧甲基的 1,2-移位；在转变作用中。两个分子氧渗入尿黑酸的 2-羟基与羧酸基中，2-氧代酸的功能是在反应机制中促使 HPPD 诱导有关 α -酮酸的二氧化酶，即脯氨酸 4-羟化酶、赖氨酸羟化酶、 γ -丁酸甜菜碱胸腺嘧啶 τ -羟化酶催化羟基化反应及 α -酮戊二酸的氧化脱羧作用。

植物吸收异恶唑草酮后，通过异恶唑环的开环迅速转变为一种二酮腈衍生物 [2-环丙基-3-(2-甲磺酰-4-三氟甲基苯基)-3-氧代丙烷腈]，此二酮腈衍生物进一步降解为苯甲酸衍生物 (2-甲磺酰-4-三氟甲基苯甲酸)；从异恶唑草酮转变为二酮腈的过程是一种非酶活化过程，而二酮腈进一步代谢为苯甲酸衍生物则是一种酶促失活过程；二酮腈衍生物实际上是潜在的与 HPPD 紧密结合的抑制剂，其溶解度与移动性强，利于根吸收。因此，以二酮腈化合物为先导化合物，进行结构改造，测定其对 HPPD 的抑制活性，以筛选新的高活性化合物。

4 萘丙胺与稗草胺

萘丙胺 (napmanilide) 是防治稻田阔叶与莎草科杂草的选择性除草剂，它本身不具有除草活性，而是在土壤中通过活化过程水解为 2-(萘氧基)丙酸 (JP) 而产生活性，此种水解作用主要是通过微生物的作用而实现的；NOP 在土壤中经过大约 10 天的停滞期以后，通过细菌 *pseudomonas sp* 的诱导，醚键裂解产生 2-萘酚，进一步水解产生萘二醇、2-羟基-1,4-萘醌，最终释放出 CO_2 。与萘丙胺近似，稗草胺 (clomeprop) 也是防治稻田阔叶及莎草科杂草的高效选择性除草剂。化和物本身无任何活性，而是在植物体内及土壤中酰基酰胺键水解产生的代谢产物 2-(2,4-二氯-3-甲基苯氧基)丙酸 (DMPA) 发挥除草作用；稗草胺的活性主要决定于其在土壤中水解代谢产物 DMPA 的浓度，而与其本身的浓度无关，这种水解作用是通过土壤微生物的降解作用进行的。由此可知，直接合成 DMPA 或以 DMPA 为先导化合物进行结构修饰可成为开发新品种的途径。

参考文献

- [1] 李海屏. 世界除草剂新品种开发进展及发展趋势 [J]. 中国农资, 2004 (2): 28-35.
- [2] 苏少泉. 除草剂品种开发的新靶标与前除草剂 [J]. 农药研究与应用 (06): 5-10.
- [3] 张一宾. 全球除草剂的特点、市场新研发品种及其合成和建议开发的品种 [J]. 精细化工中间体, 2016 (4).