◆ 开发与分析 ◆

丹皮酚腙类化合物的合成及其杀虫活性研究

王瑞光，魏如雪，李 岩，田月娥，车志平*

（河南科技大学园艺与植物保护学院，河南洛阳 471003）

摘要：为了研究3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类化合物和3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类化合物中具有潜在应用价值的杀虫先导化合物，进一步开发基于丹皮酚的绿色杀虫剂，在1 mg/mL质量浓度下，采用小叶碟添加法分别测定了21个3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类化合物（**1**～**21**）和18个3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类化合物（**22**～**39**）对三龄前期草地贪夜蛾的毒杀活性。结果表明，所测共计39个目标化合物中5个化合物（**12**、**13**、**30**、**32**和**34**）表现出最好的杀虫活性，其最终校正死亡率分别为75.0%、71.4%、71.7%、71.4%和70.4%，显著高于阳性对照川楝素（50.0%），特别是化合物**12**，表现出显著的杀虫活性，其最终校正死亡率达75.0%；整体而言，丹皮酚腙类化合物杀虫活性优于丹皮酚酰腙类化合物；在丹皮酚C-3、C-5位引入硝基或氯原子，在其羰基位引入席夫碱（即酰腙和腙），均能提高丹皮酚类衍生物的杀虫活性。

关键词：丹皮酚；腙类化合物；小叶碟添加法；杀虫活性；草地贪夜蛾

中图分类号：TQ 463 **文献标志码**：A doi：10.3969/j.issn.1671-5284.2023.06.007

Synthesis and Insecticidal Activity of Paeonol Hydrazone Compounds

WANG Ruiguang, WEI Ruxue, LI Yan, TIAN Yuee, CHE Zhiping*

(College of Horticultrue and Plant Protection, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: In order to study the insecticidal lead compounds with potential application value in 3/5 (3,5)- (di) nitro/chloropaeonol carbonyl hydrazone compounds and 3/5 (3,5)- (di)nitropaeonol hydrazine compounds, further develop green pesticides based on paeonol. Twenty-one 3/5(3,5)-(di)nitro/chloropaeonol carbonyl hydrazone compounds and eighteen 3/5(3,5)-(di)nitropaeonol hydrazine compounds were prepared and bio-evaluated for their insecticidal activity against the pre-third-instar larvae of Spodoptera frugiperda by the leaf-dipping method at the concentration of 1 mg/mL, respectively. Among the 39 target compounds tested, 5 compounds (**12**, **13**, **30**, **32** and **34**) showed the best insecticidal activity, and their final corrected mortality rates were 75.0%, 71.4%, 71.7%, 71.4% and 70.4% respectively, significantly higher than the positive control toosendanin (50.0%). Especially, compound 12 showed significant insecticidal activity, and its final corrected mortality reached 75.0%. Overall, the insecticidal activity of paeonol hydrazines was better than that of paeonol carbonyl hydrazones. In addition, the insecticidal activity of paeonol derivatives can be improved by introducing nitro or chlorine atoms at the C-3 and C-5 positions of paeonol, and introducing Schiff bases (namely acylhydrazone and hydrazone) at its carbonyl position.

Key words: paeonol; hydrazone compounds; leaf-dipping method; insecticidal activity; *Spodoptera frugiperda*

收稿日期：2023-04-19

基金项目：河南省高等学校青年骨干教师项目（2020GGJS080）

作者简介：王瑞光(2000—)，男，河南新乡人，硕士研究生，主要从事天然活性化合物结构优化研究。E-mail：ww1113779488@163.com

通信作者：车志平(1984—)，男，甘肃天水人，博士，教授，主要从事天然产物农药（天然活性化合物结构优化）研究。E-mail：zhipingche@163.com

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在国家大力倡导发展绿色农业的今天，积极研发高效、低毒、作用方式独特、具有自主知识产权的绿色农药是我国农业有害生物有效防控以及抗药性治理的迫切需求[1]。近年来我国在绿色农药创制领域取得了长足的发展，但在原创性农药活性化合物研发方面仍存在诸多短板[2]，发现结构和作用方式新颖、机理独特、易于合成与修饰的农药活性化合物是当前我国农药科学基础研究的核心内容之一。而以天然活性物质为先导进行结构优化是发现新型农药分子的一条重要途径，在绿色农药研发方面发挥着重要的作用[3]。

丹皮酚（Paeonol）是从毛茛科植物牡丹（*Paeonia suffruticosa*）的根皮和萝藦科植物徐长卿（*Cynanchum paniculatum*）的全株中提取、分离得到的一种酚酮类化合物，具有广泛的药理作用和农药生物活性[4-5]。丹皮酚农药生物活性广谱，如对水果与蔬菜具有保鲜作用；对植物病原卵菌、真菌、细菌、病毒具有抑制作用；对害虫具有胃毒、熏蒸及触杀作用，对其产卵有忌避作用；对植物寄生线虫具有较好的防效，且速效性好[4]。近年来，Che等[6-8]合成了系列丹皮酚类衍生物**I**～**V**，结构式见图1，进一步测定了其杀粘虫（*Mythimna separata*）活性，并发现了数个对鳞翅目（Lepidoptera）害虫具有显著毒杀活性的丹皮酚类化合物。

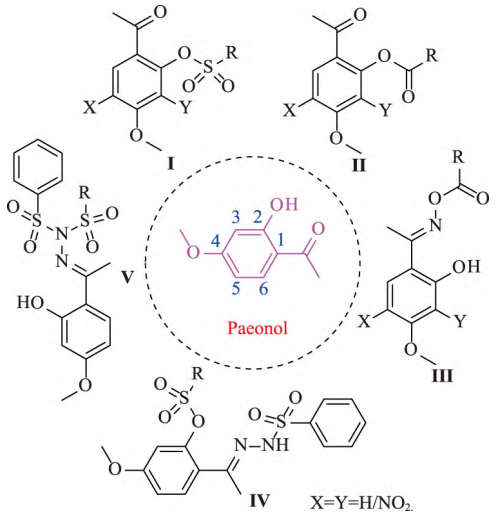


图 1　丹皮酚（Paeonol）及其衍生物（**I**～**V**）的化学结构

已有研究证明丹皮酚类化合物具有多种独特的生物效应以及在科学研究、临床医学、农业上的应用价值[4-5]，为丹皮酚可能开发成新型农药奠定了坚实的基础。生物效应主要体现在：①丹皮酚可作用于乙酰胆碱酯酶（AChE），显著影响突触部位神经冲动的正常传递[9]。②丹皮酚穿过血脑屏障（BBB）运转机制表明，其能主动通过H+/OC逆向转运器穿过BBB进入大脑[10-11]。③丹皮酚能使小麦纹枯病菌（*Rhizoctonia cerealis*）菌体可溶性蛋白和还原糖含量显著降低，几丁糖含量显著升高，严重影响菌体的正常生长[12]。④在不受酶的控制下，丹皮酚的活性羰基能与线虫角质层中的蛋白质发生美拉德反应（Maillard reaction），生成糖基化末端产物（AGEs），促使角质层裂解，导致线虫死亡[13-15]。⑤AGEs能够刺激机体产生活性氧（ROS），从而抑制线虫V-ATPase活性；细胞外基质（ECM）会因AGEs的增加而失去组织弹性，主要表现在胶原蛋白和弹性纤维的流失；糖化后的细胞内蛋白会失去原有的机能[13,16]。

以天然产物为先导创制具有自主知识产权的新农药是农药创新的有效途径之一，丹皮酚以其特有的结构与生物活性而备受关注。丹皮酚具有廉价易得（既可以从植物中提取，也可以全合成[17]）、化学性质稳定、结构易于修饰等优点，具备作为新型农药先导化合物的潜力。鉴于此，本文制备了21个3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类化合物和18个3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类化合物，在室内测定其对草地贪夜蛾（*Spodoptera frugiperda*）的毒杀活性，以期能发现具有潜在应用价值的化合物。

1　材料与方法

1.1　主要仪器与试剂

试验主要仪器有Bruker-AV 400 MHz型核磁共振仪，瑞士Bruker公司；X-4数字显示显微熔点测定仪，北京泰克仪器有限公司；质谱用LTQ Orbitrap Elite测定。

试验所用试剂均为分析纯，丹皮酚、酰肼、盐酸肼、浓盐酸、浓硝酸、浓硫酸和双氧水均购自阿拉丁试剂网（https://www.aladdin-e.com）；薄层层析和柱层层析硅胶购自青岛海洋化工有限公司。

1.2　供试昆虫

三龄前期草地贪夜蛾，由河南科技大学植物保护系害虫防治实验室提供。

1.3　化合物的合成

1.3.1　中间体5-硝基丹皮酚（**A**）和3-硝基丹皮酚（**B**）的制备

在100 mL烧瓶中加入丹皮酚（1，25 mmol）和H_2SO_4（20 mL），搅拌至完全溶解；将反应液置于低温恒温反应浴中冷却至−30℃，后缓慢滴加HNO_4（25 mmol），3～5 min滴毕；反应持续9 h，后将反应

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

液在搅拌下倒入冰水（200 mL）中，析出大量颗粒状固体，抽滤，水洗至中性，抽干，经硅胶柱层析分离，分别得到重要中间体5-硝基丹皮酚（**A**）和3-硝基丹皮酚（**B**），如图2所示。

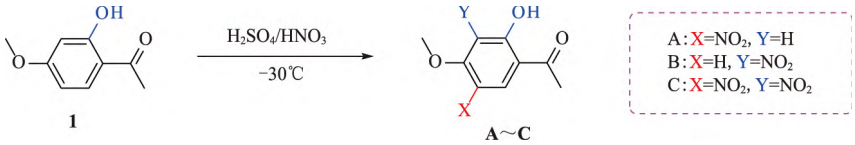


图 2　化合物 A～C 的合成路线

A：产率29%，浅黄色固体，m.p. 125～126℃。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：13.03（s，1H）、8.50（s，1H）、6.55（s，1H）、4.01（s，3H）、2.64（s，3H）。ESI-MS，m/z（%）210（$[M-H]^+$，100）。

B：产率13%，浅黄色固体，m.p. 132～133℃。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：13.06（s，1H）、7.83（d，J=8.8 Hz 1H）、6.58（d，J=9.2 Hz，1H）、3.97（s，3H）、2.61（s，3H）。ESI-MS，m/z（%）210（$[M-H]^+$，100）。

1.3.2　中间体3，5-二硝基丹皮酚（**C**）的制备

在100 mL烧瓶中加入丹皮酚（1，25 mmol）和H_2SO_4（20 mL），搅拌至完全溶解。将反应液置于低温恒温反应浴中冷却至−30℃，后缓慢滴加HNO_4（75 mmol），3～5 min滴毕；持续反应12 h，后将反应液在搅拌下倒入冰水（200 mL）中，析出大量颗粒状固体，抽滤，水洗至中性，抽干，用乙酸乙酯重结晶得重要中间体3，5-二硝基丹皮酚（**C**）。

C：产率74%，浅黄色固体，m.p. 129～130℃。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：13.43（s，1H）、8.62（s，1H）、4.09（s，3H）、2.74（s，3H）。ESI-MS，m/z（%）255（$[M-H]^+$，100）。

1.3.3　中间体5-氯丹皮酚（**D**）的制备

室温下，将丹皮酚（1，1 mmol）加入40 mL HCl（6.0 mol/L）溶液中；在15 min内，溶液从室温缓慢升温至45℃，然后加入30% H_2O_2（0.2 mL），将反应液在60℃下搅拌15 min。然后在冰浴中搅拌反应液直至充分产生沉淀，过滤沉淀，用石油醚洗涤并干燥，获得关键中间体化合物**D**，如图3所示。

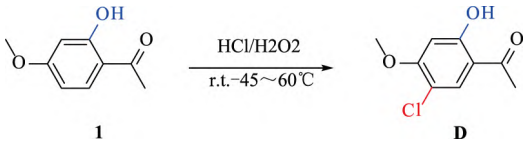
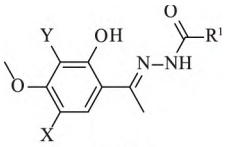


图 3　化合物 D 的合成路线

D：产率72%，浅黄色固体，m.p. 112～113℃。^{1}H NMR（400 MHz，$CDCl_3$）δ：12.65（s，1H）、7.69（s，1H）、6.47（s，1H）、3.92（s，3H）、2.55（s，3H）。ESI-MS，m/z（%）201（$[M+H]^+$，100）。

1.3.4　目标化合物**1**～**21**的制备

3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类化合物（**1**～**21**）的合成及其结构表征见文献[14]，结构式见图4。



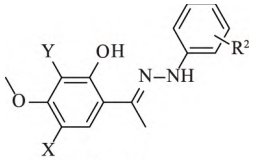
1～21

1：X=NO_2，Y=H，R^1=Me
2：X=NO_2，Y=H，R^1=n-butyl
3：X=NO_2，Y=H，R^1=n-heptyl
4：X=NO_2，Y=H，R^1=cyanomethylene
5：X=NO_2，Y=H，R^1=Ph
6：X=NO_2，Y=H，R^1=(*p*-OMe)Ph
7：X=NO_2，Y=H，R^1=(*o*-OH)Ph
8：X=NO_2，Y=H，R^1=(*p*-OH)Ph
9：X=NO_2，Y=H，R^1=(*p*-NH_2)Ph
10：X=NO_2，Y=H，R^1=(*p*-F)Ph
11：X=NO_2，Y=H，R^1=(*o*-Cl)Ph
12：X=NO_2，Y=H，R^1=(*p*-Cl)Ph
13：X=NO_2，Y=H，R^1=2-thienyl
14：X=NO_2，Y=H，R^1=3-Pyridyl
15：X=NO_2，Y=H，R^1=4-Pyridyl
16：X=H，Y=NO_2，R^1=Me
17：X=H，Y=NO_2，R^1=Ph
18：X=NO_2，Y=NO_2，R^1=Me
19：X=NO_2，Y=NO_2，R^1=Ph
20：X=Cl，Y=H，R^1=Ph
21：X=Cl，Y=H，R^1=(*p*-F)Ph

图 4　丹皮酚酰腙类化合物 1～21 的化学结构

1.3.5　目标化合物**22**～**39**的制备

3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类化合物（**22**～**39**）的合成及其结构表征见文献[15]，结构式见图5。



22～39

22：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=H
23：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=3-Me
24：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=4-Me
25：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=2-F
26：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=3-F
27：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=4-F
28：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=3,4-F（*E*/*Z*=4/1）
29：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=2-Cl
30：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=3-Cl
31：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=2-Br
32：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=3-Br
33：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=2-NO_2（E/Z=4/1）
34：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=3-NO_2
35：X=NO_2，Y=NO_2，R^2=4-NO_2（E/Z=3/2）
36：X=NO_2，Y=H，R^2=H
37：X=NO_2，Y=H，R^2=3-NO_2（E/Z=4/1）
38：X=H，Y=NO_2，R^2=H（E/Z=3/2）
39：X=H，Y=NO_2，R^2=3-NO_2

图 5　丹皮酚腙类化合物 22～39 的化学结构

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.4　杀虫活性测定

待测样品：川楝素（Toosendanin），购自阿拉丁试剂网（https://www.aladdin-e.com/zh_cn/），纯度大于等于98%。

测定方法：①试虫为三龄前期草地贪夜蛾，采用小叶碟添加法喂毒[18]，以川楝素为阳性对照，丙酮为空白对照，所测样品质量浓度为1 mg/mL；②每一样品设3个重复，每个重复挑选10头健壮、大小均一的三龄前期草地贪夜蛾，饲养于直径为9 cm的培养皿中，培养皿底部铺一层滤纸以保湿；③将新鲜玉米叶片剪成1 cm×1 cm的小叶碟，在预先配好的样品药液和对照药液中浸3 s，自然晾干后喂养试虫，待试虫吃完小叶碟后，及时添加小叶碟，饲养48 h后喂正常的叶片直至羽化；④饲养条件：温度为（25±2）℃，相对湿度为65%～80%，光照时间12 h，黑暗时间12 h；⑤定期记录试虫的取食量、活口数和表现症状等。试虫不同时期的校正死亡率计算公式为

$$\text{校正死亡率}/\%=\frac{\text{处理组死亡率}-\text{对照组死亡率}}{1-\text{对照组死亡率}}\times 100 \qquad (1)$$

2　结果与讨论

2.1　合成部分

如图2和3所示，①丹皮酚（**1**）与浓硝酸（HNO_3）在浓硫酸（H_2SO_4）作用下反应合成重要的中间体**A**、**B**和**C**；②丹皮酚（**1**）与浓盐酸（HCl）在30%双氧水（H_2O_2）的作用下反应合成重要中间体**D**；③在醋酸（AcOH）催化下，中间体**A**～**D**分别与各种酰肼和盐酸肼反应合成3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类化合物（**1**～**21**）和3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类化合物（**22**～**39**），所有化合物结构均通过^{1}H NMR、MS和m.p.表征正确。

2.2　杀虫活性

在1 mg/mL质量浓度下，采用小叶碟添加法测定化合物**1**～**21**和**22**～**39**杀草地贪夜蛾活性，商品化植物源杀虫剂川楝素为阳性对照。

由表1和表2可见，在丹皮酚C-3、C-5位引入硝基或氯原子，并在其羰基位引入席夫碱（即酰腙和腙），其对应衍生物杀虫活性显著提高，大多数衍生物活性均高于母体丹皮酚，相当一部分衍生物活性甚至高于川楝素。从结果看，在1 mg/mL质量浓度下，所有供试化合物中5个化合物（**12**、**13**、**30**、**32**和**34**）表现出最好的杀虫活性，最终校正死亡率分别为75.0%、71.4%、71.7%、71.4%和70.4%，其中致死率超过60%的有14个（包括上述5个化合物），相当或高于川楝素的达到26个（包括上述14个化合物）。整体而言，丹皮酚腙类化合物杀虫活性优于丹皮酚酰腙类化合物。从时间角度观察，与化学农药如有机磷、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类显著不同，该类化合物的杀虫活性均随着时间的推移呈逐渐上升趋势，完全符合植物源农药缓效的优点。

表 1　丹皮酚酰腙类化合物 1～21 杀草地贪夜蛾活性测定结果　%

化合物	校正死亡率[a]		
	10 d	20 d	35 d
1	16.7±4.7	20.7±4.7	42.9±4.7
2	20.0±0	44.8±9.4	53.6±4.7
3	26.7±9.4	37.9±0	39.3±4.7
4	20.0±0	44.8±9.4	67.9±0
5	23.3±4.7	27.6±0	53.6±9.4
6	13.3±4.7	34.5±4.7	42.9±4.7
7	26.7±4.7	31.0±4.7	39.3±4.7
8	26.7±9.4	31.0±4.7	64.3±4.7
9	10.0±0	31.0±4.7	35.7±0
10	23.3±4.7	34.5±4.7	64.3±4.7
11	10.0±0	31.0±4.7	35.7±0
12	26.7±4.7	44.8±9.4	75.0±4.7
13	23.3±4.7	58.6±0	71.4±4.7
14	23.3±4.7	44.8±4.7	50.0±4.7
15	10.0±8.2	10.3±4.7	39.3±9.4
16	6.7±4.7	10.3±9.4	28.6±4.7
17	20.0±0	27.6±0	35.7±0
18	10.0±0	20.7±4.7	39.3±4.7
19	10.0±8.2	20.7±4.7	50.0±4.7
20	10.0±0	17.2±0	25.0±0
21	13.3±9.4	31.0±9.4	57.1±0
[b]川楝素	10.0±0	32.1±4.7	50.0±4.7
空白对照	0±0	6.7±4.7	6.7±4.7

注：[a] 为3次重复；[b] 川楝素为阳性对照。

表 2　丹皮酚腙类化合物 22～39 杀草地贪夜蛾活性测定结果　%

化合物	校正死亡率		
	10 d	20 d	35 d
22	26.7（±3.3）	44.8（±3.3）	50.0（±3.3）
23	20.0（±5.8）	35.7（±5.8）	61.5（±6.7）
24	26.7（±3.3）	28.6（±3.3）	50.0（±3.3）
25	23.3（±3.3）	37.9（±0）	64.3（±3.3）
26	23.3（±3.3）	48.3（±0）	67.9（±0）
27	26.7（±3.3）	37.9（±0）	53.6（±3.3）
28	26.7（±3.3）	44.8（±3.3）	50.0（±3.3）
29	13.3（±3.3）	41.4（±3.3）	53.6（±3.3）
30	26.7（±3.3）	57.9（±3.3）	71.7（±3.3）

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

（续表 2）

化合物	校正死亡率		
	10 d	20 d	35 d
31	23.3（±3.3）	44.8（±3.3）	63.0（±3.3）
32	26.7（±3.3）	37.9（±0）	71.4（±3.3）
33	13.3（±3.3）	34.5（±3.3）	66.7（±0）
34	26.7（±3.3）	48.3（±5.8）	70.4（±3.3）
35	6.7（±3.3）	34.5（±3.3）	59.3（±3.3）
36	20.0（±0）	44.8（±3.3）	59.3（±3.3）
37	23.3（±3.3）	44.8（±3.3）	63.0（±3.3）
38	10.0（±5.8）	20.7（±3.3）	40.7（±3.3）
39	13.3（±3.3）	24.1（±3.3）	48.1（±3.3）
川楝素	10.0±0	32.1±4.7	50.0±4.7
空白对照	0±0	6.7±4.7	6.7±4.7

初步构效关系（structure-activity relationship，SAR）分析表明，就酰腙系列化合物**1**～**21**而言：①当X=NO_2，Y=H时，其对应化合物杀虫活性优于X=H，Y=NO_2和X=NO_2，Y=NO_2，对应化合物最终校正死亡率**1**（42.9%）大于**16**（28.6%）大于**18**（39.3%），**5**（53.6%）大于**17**（35.7%）大于**19**（50.0%）；相比较而言，杀虫活性均优于X=Cl，Y=H，即**5**（53.6%）大于**19**（50.0%）大于**17**（35.7%）大于**20**（25.0%）。②当R^1为苯环时，其苯环上的取代基在对位时杀虫活性优于邻位，如**8**（64.3%）大于**7**（39.3%），**12**（75.0%）大于**11**（35.7%）。③当R^1为杂环时，R^1=2-thienyl的杀虫活性优于R^1=3-Pyridyl和R^1=4-Pyridyl，其对应化合物和最终校正死亡率分别为**13**（71.4%）、**14**（50.0%）和**15**（39.3%）。④当R^1为适宜长度碳链时，其对应的化合物有助于提高杀虫活性，如**2**（53.6%）大于**1**（42.9%）大于**3**（39.3%），特别是R^1为氰亚甲基时，其对应化合物4的最终校正死亡率为67.9%。

就腙系列化合物**22**～**39**而言：①当X=NO_2，Y=NO_2和X=NO_2，Y=H时，其对应化合物杀虫活性优于X=H，Y=NO_2，对应化合物最终校正死亡率**36**（59.3%）大于**22**（50.0%）大于**38**（40.7%），**34**（70.4%）大于**37**（63.0%）大于**39**（48.1%）；②当R^2=F或NO_2时，其对应化合物杀虫活性表现为间位优于邻位和对位，即**26**（67.9%）大于**25**（64.3%）大于**27**（53.6%），**34**（70.4%）大于**33**（66.7%）大于**35**（59.3%）。③R^2=Cl和R^2=Br进一步证明了间位杀虫活性优于邻位，即**30**（71.7%）大于**29**（53.6%）和**32**（71.4%）大于**31**（63.0%）。④当R^2=Me时，其对应化合物杀虫活性表现为间位优于对位，即23（61.5%）大于24（50.0%）。

3　结论

为了发现具有潜在修饰价值的杀虫先导化合物，进一步开发基于丹皮酚的绿色杀虫剂，本文在1 mg/mL质量浓度下，采用小叶碟添加法测定了21个3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类化合物和18个3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类化合物对三龄前期草地贪夜蛾的毒杀活性。结果表明，所测共计39个目标化合物中5个化合物（**12**、**13**、**30**、**32**和**34**）表现出最好的杀虫活性，其最终校正死亡率分别为75.0%、71.4%、71.7%、71.4%和70.4%，显著高于阳性对照川楝素（50.0%）。特别是化合物**12**，其最终校正死亡率达到75.0%，表现出显著的杀虫活性；60%以上的目标化合物杀虫活性相当或高于川楝素。该研究为今后选择合成高杀虫活性的3/5(3,5)-(二)硝基/氯丹皮酚酰腙类衍生物和3/5(3,5)-(二)硝基丹皮酚腙类衍生物及其在农药创制方面的研究提供了一定的理论基础。

参考文献

[1] 杨光富. 化学生物学导向的绿色农药分子设计[J] . 中国科学基金, 2020(34): 495-501.

[2] 吴剑, 宋宝安. 绿色农药创新及靶标研究现状与思考[J]. 中国科学基金, 2020(34): 486-494.

[3] SPARKS T C, HAHN D R, GARIZI N V. Natural products, their derivatives, mimics and synthetic equivalents: role in agrochemical discovery[J]. Pest Management Science, 2017, 73: 700-715.

[4] 杨进明, 陈根强, 田月娥, 等. 丹皮酚类化合物及其生物活性研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(8): 776-786.

[5] WANG J L, WU G Y, CHU H P, et al. Paeonol derivatives and pharmacological activities: a review of recent progress[J]. Mini-reviews in Medicinal Chemistry, 2020, 20: 466-482.

[6] CHE Z P, GUO X L, LI Y H, et al. Synthesis of *paeonol* ester derivatives and their insecticidal, nematicidal, and anti-oomycete activities[J]. Pest Management Science, 2022, 78 (8): 3442-3455.

[7] CHE Z P, YANG J M, SUN D, et al. Combinatorial synthesis of a series of paeonol-based phenylsulfonyl hydrazone derivatives as insecticidal agents[J]. Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 2020, 23(3): 232-238.

[8] 陈根强, 杨进明, 孙迪, 等. 丹皮酚苯磺酰腙类衍生物的合成及杀粘虫活性研究[J]. 化学通报, 2020, 83(2): 139-143.

[9] XU H H, ZHANG N, CASIDA J E. Insecticides in chinese medicinal plants: survey leading to jacaranone, a neurotoxicant and glutathione-reactive quinol[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 2544-2547.

（下转第 63 页）

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从不同杂草防除效果来看，32%滴酸·草甘膦可溶液剂对白花鬼针草、阔叶丰花草、光头稗、牛筋草等大多数一年生和多年生杂草均有较好的防效，在试验药量下，用药30 d后总草防效达90%以上，这与黄文教等[11,13]的研究结果相一致。

3.2　中毒症状

分别用有效成分为1 215、1 822.5、2 430 g/hm^{2}的32%滴酸·草甘膦可溶液剂茎叶喷雾处理非耕地杂草，使用1～3 d后，不同杂草新生叶和生长点开始发黄，生长明显停止；用药后4～7 d，下部较老的叶片部分退绿，且部分杂草开始死亡；用药后8～10 d，多数杂草整株死亡。而对照药剂杂草中毒死亡时间比32%滴酸·草甘膦可溶液剂长，经有效成分为1 800 g/hm^{2}的30%草甘膦水剂处理后，多数杂草在药后10～15 d内死亡；有效成分为701.25 g/hm^{2}的60% 2,4-滴二甲铵盐药后15 d有2/3杂草死亡，说明试验药剂比对照药剂杀杂草更速效。

3.3　安全性评价

分别用有效成分为1 215～2 430 g/hm^{2}的32%滴酸·草甘膦可溶液剂茎叶处理防除非耕地杂草，用药后第3天、第15天和第30天观察药害，未发现试验药剂对其他非靶标生物及周围环境造成明显的不良影响。

4　结论

使用32%滴酸·草甘膦可溶液剂防除非耕地杂草，适宜施药时间为杂草旺盛生长期，适宜用药量为：有效成分1 215～1 822.5 g/hm^2，制剂量3 797～7 594 mL/hm^2，施药方法为茎叶喷雾法，兑水进行均匀喷雾。供试32%滴酸·草甘膦可溶液剂对非耕地禾本科杂草、阔叶杂草有较好的防除效果，持效期长，对非靶标生物及周围环境无明显不良影响，因此值得推广使用。

参考文献

[1] 高龙银, 马雪莉, 郭风法, 等. 几种化学除草剂对非耕地主要杂草防除效果的比较[J]. 农业灾害研究, 2014, 4(7): 25-27.

[2] 徐红梅, 冒宇翔. 70% 2,4滴二甲胺盐水剂对非耕地阔叶杂草的田间防除效果研究[J]. 现代农业科技, 2016(14): 111-117.

[3] 宋伟杰, 杨中学, 魏伟, 等. 乙羧草铵膦微乳剂的研制及对非耕地杂草防效[J]. 现代农药, 2017, 16(3): 10-13.

[4] 边强, 于淑晶, 寇俊杰, 等. 25%咪唑烟酸水剂对非耕地杂草和狗牙根的防除效果[J]. 农药, 2019, 58(3): 223-234.

[5] 王伟. 33%麦草畏·草甘膦AS防除非耕地杂草田间药效试验[J]. 安徽化工, 2019, 45(4): 68-72.

[6] 李卫, 张月, 贾浩然, 等. 20%辛酸乳油对非耕地杂草的田间防效[J]. 植物保护, 2020, 46(1): 285-288.

[7] 何咏华. 720 g/L 2,4-滴二甲铵盐水剂防除非耕地阔叶杂草的田间药效[J]. 安徽农学通报, 2020, 26(13): 97-98.

[8] 陈育民, 冯伟明, 郝东川, 等. 植保无人机喷施草铵膦防除非耕地杂草田间药效评价[J]. 杂草学报, 2021, 39(1): 61-66.

[9] 金立. 对草甘膦铵盐、草铵膦和三氟羧草醚钠盐混配对非耕地杂草的联合作用及田间防效研究[J]. 世界农药, 2021, 43(1): 50-56.

[10] DUKE S O, POWLESS S B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide[J]. Pest Management Science, 2008, 64(4): 319-325.

[11] 黄文教. 32%滴酸·草甘膦水剂防除芒果园杂草药效研究[J]. 植物保护学, 2016(14): 100-102.

[12] 李水雄, 邹妮, 曾祥, 等. 32%滴酸·草甘膦灭杀芒草等3种非目的植物试验研究[J]. 绿色科技, 2022, 24(3): 122-126.

[13] 李水雄, 邹妮, 曾祥, 等. 32%滴酸·草甘膦对园林大苗圃地非目的植物的灭杀试验[J]. 防护林科技, 2022(2): 46-51.

（责任编辑：高蕾）

（上接第 41 页）

[10] TAK J H, KIM H K, LEE S H, et al. Acaricidal activities of paeonol and benzoic acid from Paeonia suffruticosa root bark and monoterpenoids against Tyrophagus putrescentiae (Acari: Acaridae)[J]. Pest Management Science, 2006, 62: 551-557.

[11] GYAWALI A, KROL S, KANG Y S. Involvement of a novel organic cation transporter in paeonol transport across the blood-brain barrier[J]. Biomolecules & Therapeutics, 2019, 27: 290-301.

[12] 成玉梅, 康业斌. 牡丹丹皮酚对禾谷丝核菌菌丝体超微结构与主要成分含量的影响[J]. 中国农学通报, 2014, 30(27): 270-274.

[13] CABONI P, AISSANI N, CABRAS T, et al. Potent nematicidal activity of phthalaldehyde, salicylaldehyde, and cinnamic aldehyde against Meloidogyne incognita[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 1794-1803.

[14] CHEN G Q, ZHU L N, YANG J M, et al. Synthesis of novel 3/5(3,5)-(di)nitropaeonolhydrazone derivatives as nematicidal agents[J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2022, 24(1): 66-75.

[15] CHEN G Q, ZHU L N, XIA Y F, et al. Combinatorial synthesis of novel 3/5(3,5)-(di)nitro/chloropaeonol carbonyl hydrazone derivatives as nematicidal agents[J]. Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 2022, 25(6): 1031-1039.

[16] SEIDEL T, SCHOLL S, KREBS M, et al. Regulation of the V-type ATPase by redox modulation[J]. Biochemical Journal, 2012, 448: 243-251.

[17] 于曙光, 郑国生, 潘大仁. 丹皮酚合成过程中抑菌活性的变化研究[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(8): 56-58.

[18] 张兴, 赵善欢. 楝科植物对几种害虫的拒食和忌避作用[J]. 华南农学院学报, 1983, 4(3): 1-7.

（责任编辑：胡新宇）

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net