

成光辉,杜春华. 对氟邻烯丙基苯酚的合成、表征及抑菌活性[J]. 江苏农业科学,2015,43(5):135-137.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.045

# 对氟邻烯丙基苯酚的合成、表征及抑菌活性

成光辉,杜春华

(青岛农业大学化学与药学院/山东省农业仿生应用工程技术研究中心,山东青岛 266109)

**摘要:**以 4-氟苯酚为原料,经醚化和 Claisen 重排制备对氟邻烯丙基苯酚,并用 IR、 $^1\text{H}$  NMR 表征其结构。以苹果腐烂、葡萄白腐、棉花枯萎、白菜灰霉、柑橘炭疽、小麦全蚀病菌为供试病菌,采用菌丝生长速率法测其抑菌活性。IR、 $^1\text{H}$  NMR 分析与目标化合物一致,烯丙基体系特征明显。该化合物对苹果腐烂、葡萄白腐、白菜黑斑、柑橘炭疽病菌的  $\text{EC}_{50}$  分别为 8.64、8.09、18.61、17.09 mg/L,对其他 2 种病菌的  $\text{EC}_{50}$  也均在 100 mg/L 以下。由此可见,对氟邻烯丙基苯酚具有广谱高效的杀菌活性,值得进行深入开发。

**关键词:**对氟邻烯丙基苯酚;抑菌活性;烯丙基体系;红外光谱;核磁共振氢谱

**中图分类号:**TQ124.3;S482.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2015)05-0135-02

酚类化合物是洋葱、泽漆、苦皮藤、银杏、大黄等植物产生的重要次生代谢物质,常显示出抑菌、杀虫、除草等农用生物活性,其修饰改性和应用开发一直受到关注<sup>[1]</sup>。孟昭礼等以银杏提取物白果酚为模板开发了以邻烯丙基苯酚为活性成分的仿生杀菌剂银果<sup>[2]</sup>。氟原子电负性大、半径小,所形成的 C—F 键能要比 C—H 键能大得多。当含氟基团导入活性化合物后,由于含氟取代基的电子效应、阻断效应、伪拟效应、渗透效应协同作用产生了复杂的生理活性,若基团及位置合适可能使活性倍增<sup>[3-4]</sup>。笔者所在课题组合成了系列含氟烯丙基苯酚,且发现对氟邻烯丙基苯酚具有广谱高效的杀菌活性。本研究用多种表征手段确证其结构,并测定其对 6 种有代表性植物病原真菌的抑制活性。由于目标化合物属烯丙基体系,可给出 IR、 $^1\text{H}$  NMR 的特殊结构信息,其表征具有较好的理论和应用参考价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料、试剂与仪器

对氟苯酚、氯丙烯等为分析纯试剂。

苹果腐烂病菌(*Valsa mali* et Yamada)、葡萄白腐病菌(*Coniothyrium diplodiella*)、棉花枯萎病菌(*Fusarium oxysporum*)、柑橘炭疽病菌(*Colletotrichum gloeosporioides*)、白菜灰霉病菌(*Botrytis cinerea* Pers. Ex Fr)、小麦全蚀病菌(*Gaeumannomyces graminis*)由山东省农业仿生应用工程技术研究中心提供。

应用 Nicolet Avatar330 FT-IR 型红外光谱仪,以盐窗液

膜法进行红外光谱分析。应用 JNM ECP-600 型核磁共振波谱仪,以 TMS 为内标,CDCl<sub>3</sub> 为溶剂进行  $^1\text{H}$  NMR 分析。应用 SW-OJ-2F 型无菌操作平台、HP1000GS-B 型全智能人工气候箱实施杀菌活性测定。

### 1.2 合成

**1.2.1 醚化** 在装备有回流冷凝器的三口瓶中加入对氟苯酚 3.36 g (0.03 mol)、氢氧化钾 2.02 g (0.036 mol)、水 4 mL、乙醇 16 mL,升温至 45 ℃,搅拌下缓慢滴加氯丙烯 3.44 g (0.045 mol),滴毕,回流反应;反应中 TLC 跟踪反应进度;反应结束后蒸除溶剂,用乙酸乙酯(50 mL×3)萃取,经无水硫酸钠干燥,过滤,滤液浓缩得淡黄色液体。

**1.2.2 Claisen 重排** 200 ℃回流 4 h;经硅胶柱层析(洗脱剂为  $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=15:1$ ),得到淡黄色液体 3.05 g,总得率 66.8%。

### 1.3 抑菌活性的测定

参照菌丝生长速率法<sup>[5]</sup>测定,在无菌条件下,称取适量待测化合物用丙酮溶解,加入到融化并冷却至 50 ℃左右的 PDA 培养基中摇匀,共制成 5 个浓度梯度带毒培养基,倒入 60 mm 的灭菌培养皿中,冷却凝固后分别接种生长一致、直径为 4 mm 的供试菌饼,以等量的丙酮作对照,每处理设 3 次平行。在 27 ℃恒温培养箱内培养。当对照组组长至培养皿的 4/5 至刚刚长满时进行测量,用十字交叉法测量菌落直径 2 次,以其平均值代表菌落大小,以式(1)、式(2)计算抑菌率,然后用 DPS 软件,以浓度( $x$ )的对数-抑菌概率( $y$ )求出毒力回归直线方程及  $\text{EC}_{50}$  值。

菌落扩展直径(mm)=菌落平均直径(mm)-菌饼直径(mm);  
抑菌率=[(对照菌落扩展直径-处理菌落扩展直径)/对照菌落扩展直径]×100%。

## 2 结果与分析

### 2.1 目标化合物的结构确证

**2.1.1 IR 光谱数据** 红外光谱是研究分子中各原子间振动与转动的分子光谱,通过分析其谱图可获得反映分子所带官能团的信息。烯丙基( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ )的特征是亚甲基

收稿日期:2014-12-15

基金项目:山东省高校科技计划(编号:J11LC21);山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(编号:BS2009NY006);青岛农业大学高层次人才基金(编号:630714)。

作者简介:成光辉(1989—),男,山东邹平人,硕士研究生,主要从事精细有机合成研究。

通信作者:杜春华,副教授,硕士生导师,主要从事天然源生理活性物质开发、精细化学品及绿色化学工艺研究。E-mail: dch1218@163.com。

和烯基相连,在三键区(4 000 ~ 2 500 cm<sup>-1</sup>)、双键及单键区(1 900 ~ 400 cm<sup>-1</sup>)均有其特征表现<sup>[5-9]</sup>。所制化合物的红

外光谱与目标化合物结构吻合,分析结果见表 1。

表 1 化合物的红外表征情况

吸收峰位置 (cm <sup>-1</sup> )	峰特点	归属基团	振动类型
3 443	强	缔合—OH	伸缩振动
3 081	尖	=CH <sub>2</sub>	伸缩振动
2 912	尖	—CH <sub>2</sub> —	反对称伸缩振动
2 846	尖	—CH <sub>2</sub> —	伸缩振动
1 639	尖,强	末端 C=C	伸缩振动
1 603、1 505、1 440	尖	苯环的 C=C	骨架振动
1 221	尖,强	C—O	面内弯曲振动
997、920	尖,中强	末端—CH=CH <sub>2</sub> 的 C—H	面外弯曲振动
869、811	尖,中强	1,2,4 取代的苯环的 C—H	面外弯曲振动
1 180	尖,强	C—F	伸缩振动

2.1.2 <sup>1</sup>H NMR 谱分析结果 通过 3 个单键和 1 个双键的偶合为丙烯型偶合<sup>[6-9]</sup>。目标化合物分子的氢类型如图 1 所示。

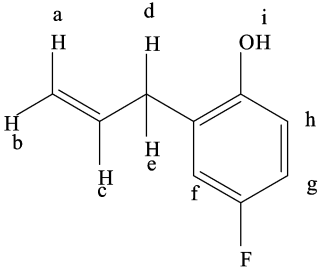


图1 对氟邻烯丙基苯酚的平面结构

所制化合物 <sup>1</sup>H NMR 谱积分比例从高场到低场为 2 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1。δ = 3.37 (d, 2H), 归属于 H<sub>d</sub> 和 H<sub>e</sub>, 因受 H<sub>c</sub> 的耦合, 裂分为两重峰 (J = 6.06)。δ = 5.13 ~ 5.18 的氢归属于 H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub>, 因位移值相近, 发生部分重叠, 粗看似不太规则的多峰。δ = 5.15 (dd, <sup>1</sup>H), 归属于 H<sub>a</sub>, 因受反式 H<sub>c</sub> 的耦合裂分为两重峰 (J<sub>ac</sub> ≈ 15.96); 每个峰受同碳质子 H<sub>b</sub> 的耦合裂分为两重峰 (J<sub>ab</sub> = 1.62)。δ = 5.17 (dd, <sup>1</sup>H), 归属于 H<sub>b</sub>, 因受顺式 H<sub>c</sub> 的耦合裂分为两重峰 (J<sub>bc</sub> 约为 8.22); 每个峰受同碳质子 H<sub>a</sub> 的耦合裂分为两重峰 (J<sub>ab</sub> = 1.62)。δ = 5.98 (ddt, <sup>1</sup>H), 归属于 H<sub>c</sub>, 因受反式 H<sub>a</sub> 的耦合裂分为两重峰 (J<sub>ac</sub> ≈ 15.96); 每个峰再受到顺式烯氢 H<sub>b</sub> 的耦合裂分为两重峰 (J<sub>bc</sub> ≈ 8.22) 形成 dd 峰; 每个峰再受 H<sub>d</sub> 和 H<sub>e</sub> 的耦合, 裂分为三重峰 (J<sub>ed</sub> ≈ J<sub>ce</sub> = 6.06), 形成一个复杂的 ddt 峰。δ = 6.72 ~ 6.84 的谱线积分比例为 1 : 1 : 1, 归属为苯环上的 3 个氢。δ = 6.73 (dd, <sup>1</sup>H), 归属为 H<sub>h</sub>, H<sub>h</sub> 受邻位 H<sub>g</sub> 的耦合 (J<sub>hg</sub> = 8.22); H<sub>h</sub> 受间位 F 的耦合 (J<sub>h-mF</sub> = 4.98)。δ = 6.79 (dd, <sup>1</sup>H), 归属为 H<sub>f</sub>, H<sub>f</sub> 受邻位 F 的耦合 (J<sub>f-of</sub> = 8.28); HH<sub>f</sub> 受间位 HH<sub>g</sub> 的耦合 (J<sub>hg</sub> = 2.70)。δ = 6.81 ~ 6.84 (m, <sup>1</sup>H), 归属为 HH<sub>g</sub>, HH<sub>g</sub> 受邻位 HH<sub>h</sub> 和 F 以及间位 H<sub>f</sub> 的耦合。综上分析, 所制化合物的 <sup>1</sup>H NMR 与目标化合物结构吻合。

2.2 抑菌活性

采用菌丝生长速率法进行测试的结果 (表 2) 表明, 目标化合物对 6 种供试病原菌均有一定的抑制作用, 其对苹果腐烂病菌、葡萄白腐、白菜灰霉病菌和柑橘炭疽病菌的抑制活性

较好, 其 EC<sub>50</sub> 分别为 8.64、8.09、17.09、18.61 mg/L, 明显优于其他 2 种病菌。对棉花枯萎病菌和小麦全蚀病菌的 EC<sub>50</sub> 也均在 100 mg/L 以下。

表 2 化合物对 6 种病原菌的抑制活性

病原菌	回归方程	χ <sup>2</sup>	EC <sub>50</sub> (mg/L)
苹果腐烂病菌	y = 2.11 + 3.081 3x	1.10	8.64
葡萄白腐病菌	y = 2.22 + 3.058 9x	1.49	8.09
棉花枯萎病菌	y = 2.71 + 1.41x	0.29	41.88
柑橘炭疽病菌	y = 3.37 + 1.28x	0.26	18.61
白菜灰霉病菌	y = 2.27 + 2.21x	1.94	17.09
小麦全蚀病菌	y = 2.78 + 1.16x	0.29	81.30

3 结论与讨论

抑菌活性测试结果表明, 该化合物对这 6 种供试菌种均有较好的抑制作用。初步试验结果还表明, 其在 25 mg/L 的剂量下对水稻纹枯、烟草赤星等植物病原菌抑制率在 70% 以上。为应对抗性发展, 产业急需新作用机制的杀菌剂出现。该化合物抑菌谱广, 未见含氟酚类化合物的抑菌机制研究报道, 将其开发为杀菌剂, 或作为先导化合物筛选更优秀的化合物具有较好前景, 相关研究正在深入展开。

以 4-氟苯酚为原料, 经醚化和 Claisen 重排制备了对氟邻烯丙基苯酚, IR、<sup>1</sup>H NMR 分析结果与目标化合物一致, 烯丙基体系的特征明显。该化合物对苹果腐烂、葡萄白腐、白菜黑斑、柑橘炭疽病菌等植物病原菌具有优良的抑制作用, 值得深入开发。

参考文献:

[1] Ohno T. Oxidation of phenolic acid derivatives by soil and its relevance to allelopathic activity[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(5): 1631-1635.  
[2] 孟昭礼, 尚 坚, 史全文, 等. 人工模拟化合物邻丙烯基苯酚及其合成方法和用途: 中国, 97121045.4[P]. 1999-04-21.  
[3] 杨吉春, 吴 峤, 刘允萍, 等. 含氟农药开发的新进展[J]. 农药, 2011, 50(4): 289-295.  
[4] 杜春华, 张文玉, 彭 鹏. 含氟生理活性物质的特性及创制[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(20): 15-18, 26.

达爱斯,温丽娜,谢道燕,等. 云南玉溪烟区烟草蚜虫对植物源农药的敏感性及其解毒酶活力比较[J]. 江苏农业科学,2015,43(5):137-140.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.05.046

# 云南玉溪烟区烟草蚜虫对植物源农药的敏感性及其解毒酶活力比较

达爱斯<sup>1</sup>, 温丽娜<sup>2</sup>, 谢道燕<sup>1</sup>, 戴 勋<sup>3</sup>, 田育天<sup>2</sup>, 夏玉珍<sup>3</sup>, 何成兴<sup>2</sup>,  
吴文伟<sup>2</sup>, 柴建萍<sup>1</sup>, 胡保文<sup>3</sup>, 王正旭<sup>3</sup>, 杨 泽<sup>3</sup>, 罗雁婕<sup>1</sup>, 林 莉<sup>2</sup>

(1. 云南省农业科学院蚕桑蜜蜂研究所, 云南蒙自 661101; 2. 云南省农业科学院农业环境资源研究所, 云南昆明 650205;  
3. 红塔烟草(集团)有限责任公司, 云南玉溪 653100)

**摘要:**应用喷雾法测定了采自云南省玉溪市新平县新化乡和峨山县岔河乡的烟草蚜虫种群对 6 种植物源杀虫剂的毒力,并比较了 2 个烟蚜种群的 3 种主要解毒代谢酶活力、乙酰胆碱酯酶活力。结果表明,峨山县岔河乡烟蚜对植物源杀虫剂的敏感性高于新平县新化乡的烟蚜,其中 0.5% 藜芦碱可溶液剂、1.5% 苦参碱可溶液剂、0.3% 苦参碱水剂、1% 苦皮藤素水乳剂、2% 除虫菊素水乳剂、除虫菊浸膏对新平县新化乡和峨山县岔河乡烟蚜的毒力比分别为 1.820、76.842、2.115、1.056、1.897、32.037;在高浓度处理下,6 种植物源杀虫剂对峨山县岔河乡、新平县新化乡烟蚜的室内盆栽药效存在显著性差异;0.5% 藜芦碱可溶液剂、2.0% 除虫菊素水乳剂、1.5% 苦参碱可溶液剂、1.0% 苦皮藤素水乳剂、0.3% 苦参碱小剂在浓度不低于 1 125 mL/hm<sup>2</sup> 时,可有效防治峨山县岔河乡烟蚜,0.5% 藜芦碱可溶液剂、2.0% 除虫菊素水乳剂在浓度不低于 2 250 mL/hm<sup>2</sup> 时,可有效防治新平县新化乡烟蚜;2 个地区烟蚜的谷胱甘肽 S-转移酶比活力有显著差异,而羧酸酯酶、细胞色素 P450 单加氧酶、乙酰胆碱酯酶的比活力差异不显著。由结果可知,云南省玉溪市峨山县岔河乡和新平县新化乡烟蚜对 6 种植物源杀虫剂的敏感性存在显著差异,但羧酸酯酶、P450 单加氧酶和乙酰胆碱酯酶 3 种解毒酶差异不显著,研究结果可为使用植物源杀虫剂防治烟蚜提供科学依据。

**关键词:**烟蚜;植物源杀虫剂;谷胱甘肽 S-转移酶;羧酸酯酶;细胞色素 P450 单加氧酶;乙酰胆碱酯酶

**中图分类号:** S435.72 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)05-0137-04

烟蚜(*Myzus persicae*)别称桃蚜,属同翅目蚜科瘤蚜属,是一种重要的烟草害虫,也是烟草病毒病的传播介体<sup>[1-2]</sup>。烟蚜以刺吸式口器吸收烟株叶、茎、花等部位的汁液,使被害烟株生长迟缓、叶片薄,严重时叶片向背面卷缩、变形,烟叶组织被破坏,而且烟蚜分泌蜜露污染烟叶,烘烤后的烟叶缺乏光泽,容易破碎,严重影响产量和品质<sup>[3-4]</sup>。化学防治是防治烟蚜的主要措施之一,然而长期使用化学防治,致使烟蚜的抗药性不断增强及再猖獗发生,且使烟叶农药残留增加。因此,低毒、低残留、不易产生抗药性的植物源杀虫剂日益受到了国内外的重视。

植物源杀虫剂是植物与病虫害的长期斗争中产生的具有

选择性杀虫、杀菌活性的一系列次生代谢物<sup>[5]</sup>。植物源杀虫剂具有选择性,且对非靶标生物安全,能维护生态平衡,在自然界中更易降解而使其农药残留的危害降低,对自然环境产生的影响较小<sup>[6]</sup>。玉溪市是云南省具有悠久历史的烟叶重要产区,也是种植规模最大的地、州、市级烟区之一,对烟草病虫害的防治极为重视。本研究为筛选适于防治烟蚜的植物杀虫剂,并明确峨山县岔河乡和新平县新化乡烟蚜的抗药性及其对不同植物源杀虫剂的敏感性,比较了 0.5% 藜芦碱可溶液剂、1.5% 苦参碱可溶液剂、0.3% 苦参碱水剂、1.0% 苦皮藤素水乳剂、2.0% 除虫菊素水乳剂、除虫菊浸膏 6 种植物源杀虫剂对玉溪市新平县新化乡和峨山县岔河乡烟蚜的室内毒力及其防治效果,并比较了 2 个烟区烟蚜解毒酶的比活力,以期对上述烟区使用植物源杀虫剂防治烟蚜提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1.1.1 供试虫源 新平县新化乡烟蚜种群采自云南省玉溪市新平县新化乡大寨常委会的烟株上,峨山县岔河乡烟蚜种

收稿日期:2014-06-04

基金项目:云南省“十二五”科技计划(编号:2011BB014);红塔集团科研项目(编号:K-12001.08)。

作者简介:达爱斯(1985—),女,云南蒙自人,研究实习生,主要从事植物保护研究。E-mail:daaisi@163.com。

通信作者:吴文伟,研究员,主要从事病虫害防控及农药新药剂研发。E-mail:kmny2000@163.com。

[5] 张传清,张 雅,魏方林,等. 设施蔬菜灰霉病菌对不同类型杀菌剂的抗性检测[J]. 农药学报,2006,8(3):245-249.

[6] 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用[M]. 上海:上海交通大学出版社,1993.

[7] 朱为宏,杨雪艳,李 晶. 有机波谱及性能分析法[M]. 北京:化

学工业出版社,2007.

[8] 邓芹英,刘 岚,邓慧敏. 波谱分析教程[M]. 2 版. 北京:科学出版社,2007.

[9] Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C. 波谱数据表——有机化合物的结构解析[M]. 荣国斌,译. 上海:华东理工大学出版社,2013.