

除草剂二甲戊灵的合成研究进展

张 頔

(常州工程职业技术学院化学工程技术系, 江苏 常州 213000)

摘 要: 二甲戊灵是一种非常重要的选择性除草剂, 具有活性高、杀草谱广、低毒低残留、对人畜安全性高等特点。本文针对二甲戊灵的合成工艺路线研究现状作了总结, 分析指出了其三种合成路线(如3,4-二甲基硝基苯路线、3,4-二甲基卤苯路线和3,4-二甲基苯酚路线)存在的优缺点。

关键词: 除草剂; 二甲戊灵; 合成

中图分类号: O6-1

文献标识码: A

文章编号: 1001-9677(2012)16-0047-03

Process in the Synthesis of Herbicide Pendimethalin

ZHANG Di

(Department of Chemical Engineering, Changzhou Institute of Engineering Technology, Jiangsu Changzhou 213000, China)

Abstract: Pendimethalin was one of the most important selective herbicides with many characteristics of high activity, wide weed control spectrum, low toxicity, low residue and high security. The synthesis of pendimethalin was summarized and the advantages and disadvantages of three synthesis methods including 1,2-dimethyl-4-nitrobenzene route, 3,4-bromo-1,2-dimethylbenzene route and 3,4-dimethylphenol route were analyzed.

Key words: herbicide; pendimethalin; synthesis

二甲戊灵(pendimethalin), 旧称二甲戊乐灵, 商品名有施田补、除芽通、除草通、胺硝草、杀草通、菜草通等, 化学名称为N-(1-乙基丙基)-2,6-二硝基-3,4-二甲苯胺, 是由原美国氰胺公司开发的苯胺类除草剂。二甲戊灵原药为桔黄色结晶, 不溶于水, 大鼠急性经口毒性 $LD_{50} = 1050 \text{ mg/kg}$, 家兔经皮毒性为 $LD_{50} > 5000 \text{ mg/kg}$, 对鸟类、蜜蜂低毒。

二甲戊灵具有活性高、杀草谱广、低毒低残留、对人畜安全性高等特点, 又因为土壤对其吸附性强, 不易淋溶, 在土壤中移动性小, 对环境友好^[1]。它不仅能有效防除一年生禾本杂草, 而且对某些一年生阔叶杂草同样有效, 芽前芽后及移栽前均可使用; 持效期长达45~60天, 一次施药可解决作物整个生育期的杂草危害。二甲戊灵使用方式灵活, 可播前混土、播后芽前或作物移栽前施用; 也可以和多种其它除草剂混合使用, 扩大杀草谱, 提高杀草效果。该品可用于水、旱田大田作物除草, 可用于水、旱田大田作物, 如谷类、玉米、水稻、棉花、马铃薯、大豆、花生、烟草等; 也可用于烟草防除吸根、抑芽; 在我国还被广泛用于众多的蔬菜、瓜果田除草, 一般使用剂量为每亩30~90克有效成分, 使用方式为喷雾或混土。二甲戊灵符合国家关于发展高效、无公害农药的产业政策^[2]。目前, 二甲戊灵是世界第3大除草剂, 销售额仅次于灭生性除草剂草甘膦、百草枯, 也是世界上销售额最大的选择性除草剂^[3]。

1 合成方法

从二甲戊灵的结构式(图1)来看, 该化合物的苯环上有烷

基、硝基、氨基等官能团, 故其合成主要涉及硝化、还原烷基化和亲核取代等反应。

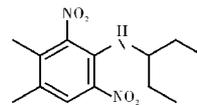


图1 二甲戊灵结构式

综合国内外文献报道, 根据所采用的起始原料来划分, 二甲戊灵合成主要有三条路线, 分别为: (1) 3,4-二甲基硝基苯路线; (2) 3,4-二甲基卤苯路线; (3) 3,4-二甲基苯酚(醚)路线。

1.1 3,4-二甲基硝基苯路线

国内外二甲戊灵原药现行生产方法以3,4-二甲基硝基苯为原料, 经氢化、烷基化、硝化制得(图2)。

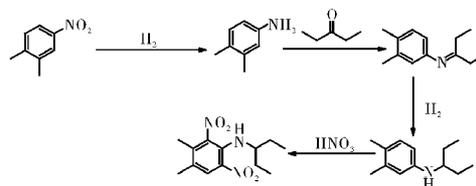


图2 3,4-二甲基硝基苯路线合成二甲戊灵

该工艺路线步骤简短, 建设投资少, 工艺收率较高, 原料价

谦易得,生产成本低,不仅在国外普遍采用,也是国内生产厂家唯一的生产方法。以3,4-二甲基硝基苯计,工艺总收率达80%,粗原药含量在80%,精制后可达95%以上。但该工艺在最后一步3,4-二甲基苯胺硝化时,生成的二甲戊灵会进一步硝化,产生亚硝胺(N-亚硝基二甲戊灵)副产物(图3),最高时可达20%以上^[4]。

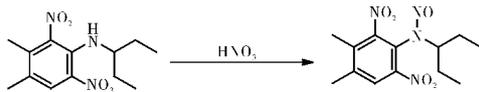


图3 现行生产工艺中亚硝胺副产物

N-亚硝基二甲戊灵副产物不仅毒性高,诱突变,而且因其量大,导致硝化率下降,严重影响生产成本,必须使其还原降解,因此,该工艺增加纯化精制工序。尽管纯化采用酸解和热裂两种方法脱除^[5],但最终产品中仍有0.01%以上的残留。

由于亚硝胺化合物对大多数哺乳动物有致癌作用,对二甲戊灵的生产、销售、使用都存在安全隐患。早在2000年,美国食品与医药管理局(FDA)就制定限制标准,规定进入美国的二甲戊灵原药中亚硝胺的含量不能超过135 mg/kg。近年来,随着人们对食品安全重视,世界各国对二甲戊灵原药中亚硝胺的限制日趋严格。2008年,欧盟在原FDA标准的基础上,又将二甲戊灵原药中亚硝胺的含量规定为低于60 mg/kg。这一标准现被世界各国认同,成为该产品世界贸易中常用标准。

以3,4-二甲基硝基苯为起始原料的生产工艺无法在低成本下将亚硝胺含量降到规定值以下,生产和销售都受到影响,严重制约出口。同时,该工艺生产中硝化和精制二步工序产生大量酸性废水,该废水可生化性较差,难以治理降解,排放严重污染环境。因而,开发新的无亚硝胺副产物的合成工艺成为该产品研究的热点。

目前现行的生产原理可以说是“先胺化,后硝化”工艺,按照有机化学基本理论,芳香胺在硝化过程中,必然会产生副产物N-亚硝基化合物;要避免N-亚硝基化合物的产生,应当在硝基取代后再胺化,即“先硝化,后胺化”。因此,国内外都围绕着后胺化原理进行研究,采用的起始原料是3,4-二甲基卤代苯或3,4-二甲基苯酚(醚)。

1.2 3,4-二甲基卤代苯路线

采用3,4-二甲基卤代苯为起始原料的研究开始的比较早,反应步骤也少,生产工艺简单,反应经硝化、胺化后合成二甲戊灵(图4)。

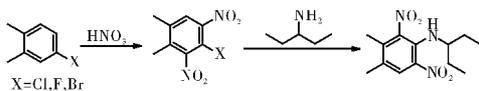


图4 3,4-二甲基卤代苯路线合成二甲戊灵

1975年,Aibert. W. L.等^[6]报道了一种采用3,4-二甲基硝基苯为起始原料,经先硝化、后胺化制备二甲戊灵的方法,可彻底杜绝产品中N-亚硝胺的产生。1987年,Goryunov等^[7]采用3,4-二甲基硝基苯为起始原料经先硝化、后胺化合成二甲戊灵的方法,同样杜绝了N-亚硝胺的产生。2010年,王军华等^[8]报道采用3,4-二甲基硝基苯,经先硝化后胺化的方法,同样避免了N-亚硝胺问题。但是,原料3,4-二甲基卤代苯不易制备,来源是此路线的关键问题。目前3,4-二甲基卤代苯是通过邻二甲苯卤化制备,但得到的目标产物3,4-二甲基卤代苯与异构体2,3-二甲基卤代苯几乎等量,还有部分二卤代物,因此粗产品需

要精制纯化,故成本较高。而且在硝化时,由于卤原子定位能力弱,硝基定位力强,硝化选择性差,二硝基物可生成三种异构体;另外,卤原子对苯环钝化,二硝化需要使用混酸,产生的酸性废水量很大。

1.3 3,4-二甲基苯酚(醚)路线^[9]

以3,4-二甲基苯酚为起始原料的胺化法工艺也是一种无N-亚硝胺产生的新合成方法。该路线反应主要以3,4-二甲基苯酚为原料,经硝化、甲基化、胺化反应,得到目标产物N-(1-乙基丙基)-2,6-二硝基-3,4-二甲基苯胺(图5)。

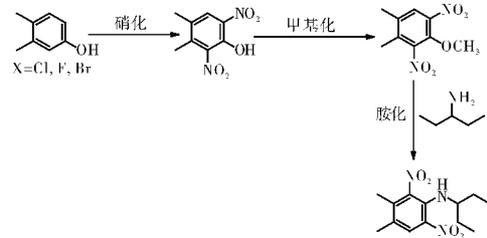


图5 3,4-二甲基苯酚路线合成二甲戊灵

然而该路线中中间体2,6-二硝基-3,4-二甲基苯酚的合成比较困难。众所周知,酚类在硝化时极易被氧化,形成粘稠油状物,难以分离,反应硝化选择性不高,使得其反应收率不高。1981年,Lawrence J等^[10]采用60%浓硝酸直接硝化3,4-二甲基苯酚,获得的二硝化产物收率不足60%;1997年,Sarel等^[11]通过对上述方法进行改进,使二硝化收率提高到75%。1998年,萨比拉等^[12]提出采用ZnCl₂做催化剂,无机酸做辅助催化剂,在有机溶剂中可使二硝化收率达到90%。2003年,国内张之行等^[13]报道用二氯乙烷作溶剂,用盐酸稀释硝酸后硝化3,4-二甲基苯酚,二硝化收率也达到90%。

对于第二步反应3,4-二甲基苯基烷基醚的制备,1998年,萨比拉等^[12]提出使用环氧乙烷进行烷基化,但收率不高。2003年,张之行等^[13]报道将3,4-二甲基苯酚与硫酸二甲酯进行烷基化,收率高,条件温和,但硫酸二甲酯毒性大,容易产生酸性废水,对环境不友好。2005年,Heravi等^[14]提出改用毒性较小的二甲硫醚,收率也很高,但二甲硫醚具有强烈的恶臭气味,令人难以忍受。2009年,徐振元等^[15]报道用3,4-二甲基溴苯与甲醇钠在高温高压下烷基化制备的方法,原料易得,收率较高,但反应条件苛刻,且原料3,4-二甲基溴苯昂贵、不易制备。

2 结语

综上所述,二甲戊灵作为世界上销量最大的选择性除草剂,其合成方法已经受到了广泛的研究与注意,这方面的研究工作具有巨大潜在的应用前景。但目前经典的合成路线存在或多或少的缺陷:3,4-二甲基硝基苯路线产生毒性高的N-亚硝胺致癌物,该路线将被逐渐淘汰;3,4-二甲基卤代苯和3,4-二甲基苯酚路线虽然能够解决N-亚硝胺问题,但3,4-二甲基卤代苯路线原料来源复杂,3,4-二甲基苯酚硝化过程中容易氧化难于分离。目前为止,国内厂家仍以3,4-二甲基硝基苯路线为主生产二甲戊灵,产品出口亚非拉国家;不过也有厂家为了将二甲戊灵出口美国及欧盟,尝试着按3,4-二甲基苯酚路线进行小规模生产。相信随着研究工作的深入,更加有效的合成方法将会不断涌现。

(下转第68页)

0.5FeTi (x=0.2, 0.4, 0.6) 合金的硬度随着 B 含量的增加不断增加。

由图 4 得到合金的腐蚀电流和腐蚀电位, 相比较于 Fe, AlB0.6CrCu0.5Fe 高熵合金具有较高的腐蚀电位和较低的腐蚀电流。根据腐蚀速率计算公式: $V = 3.73 \times 10^{-3} \cdot A \cdot i_{\text{corr}} / n$ (A: 相对原子质量, i_{corr} : 腐蚀电流, n: 价数) 可知, 由于 Fe 与 AlB0.6CrCu0.5Fe 合金具有相近的价数。

表 2 各元素的原子尺寸

元素	Al	B	Cr	Cu	Fe	Ti
原子尺寸/Å	1.82	1.17	1.85	1.57	1.72	2.00

表 3 两种元素的混合焓^[10]

元素	ΔH_m /(kJ·mol ⁻¹)	元素	ΔH_m /(kJ·mol ⁻¹)	元素	ΔH_m /(kJ·mol ⁻¹)
Cu-Fe	13	Fe-Cr	-1	Cr-Al	-10
Cu-Cr	12	Fe-Ti	-17	Cr-B	-31
Cu-Ti	-9	Fe-Al	-11	Ti-Al	-30
Cu-Al	-1	Fe-B	-26	Ti-B	-58
Cu-B	0	Cr-Ti	-7	Al-B	0

且合金的相对原子质量为 45.67, 低于 Fe 的相对原子质量 55.84, 合金的腐蚀电流为 Fe 的 26.89%, 可估算 Fe 的腐蚀速率约为 AlB0.6CrCu0.5Fe 合金的五倍。既在 3.5wt% 的 NaCl 标配溶液条件下测得合金 AlB0.6CrCu0.5Fe 的耐腐蚀性能较为优良。

3 结论

AlB_xCrCu_{0.5}FeTi 高熵合金的铸态组织是典型的树枝晶, 具有简单的体心立方 (BCC) 和面心立方 (FCC) 结构, 合金的晶体衍射峰的衍射强度较弱。合金具有较高的硬度, 随着 B 含量的

增加, 合金的晶格常数不断增大, 硬度不断地增加, 这是合金的晶体结构、晶格畸变和固溶强化等因素作用的结果。通过 Fe 与 AlB0.6CrCu0.5FeTi 合金的极化曲线进行对比分析, 合金独特的晶体结构及合金简单的 BCC 与 FCC 相使得合金具有较为优良的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 欧子义, 王春伟, 唐建江. 高熵合金的最新研究进展 [J]. 材料热处理技术, 2010, 22: 43-45.
- [2] 郭娜娜, 孙宏飞, 牛占蕊, 等. 优异特性的集合体——多主元高熵合金 [J]. 新材料产业, 2011, 01: 65-68.
- [3] Ker-Chang Hsieh, Cheng-Fu Yu, Wen-Tai Hsieh, Wei-Ren Chiang, Jin-Son Ku, Jiun-Hui Lai, Chin-Pan T, Chih-Chao Yang. The microstructure and phase equilibrium of new high performance high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008(8): 118.
- [4] 郭卫凡. 多主元高熵合金的研究进展 [J]. 金属功能材料, 2009, 16(1): 49-53.
- [5] 叶均蔚, 陈瑞凯, 刘树均. 高熵合金的发展概况 [J]. 工业材料杂志, 2005(224): 71-79.
- [6] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展 [J]. 材料工程, 2009, 12: 79-83.
- [7] Chen YY, Hong UT, Shih HC, et al. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type304 stainless steel [J]. Corrosion Science, 2005, 47(11): 2679-2699.
- [8] 史鹏飞. 高强度铝合金及高熵合金的组织结构与性能 [D]. 长春: 吉林大学硕士毕业论文, 2006: 10-12.
- [9] Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes [J]. Adv Eng Mater, 2004(6): 299-303.
- [10] Akira Takeuchi, Akihisa Inoue. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element [J]. Materials Transactions, 2005(12): 2817-2829.

(上接第 48 页)

参考文献

- [1] 徐映明, 朱文达. 农药问答(第四版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 433-434.
- [2] 刘长令. 世界农药大全(除草剂卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 199-200.
- [3] 张一宾. 2007 年世界农药市场概述 [J]. 农药, 2009, 48(1): 1-6.
- [4] Larry A. McDaniel. Nitration processes, 美国, US4621157 [P]. 1986-11-04.
- [5] 张锁秦, 田晓金, 张新民, 等. 从二甲戊乐灵中脱去 N-亚硝基二甲戊乐灵的方法: 中国, CN101070287 [P]. 2007-11-14.
- [6] Albert William Lutz, Robert Eugene Diehl. N-sec-alkyl-2,6-dinitro-3,4-xylidine herbicides: 中国, US3920742 [P]. 1975-11-08.
- [7] L. I. Goryunov, V. V. Litvak, V. D. Shteingarts. Reactions of transition metal arene complexes with nucleophiles. XV. Nucleophilic substitution of fluorine by methoxy in the reaction of fluoro arenes with methanol catalyzed by (eta-benzene)(eta-ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhodium(III) dication [J]. Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1987, 23(6): 1230-1237.
- [8] 王军华, 周云, 张希琴. 一种制备二甲戊乐灵的方法: 中国, CN101891631A [P]. 2010-11-14.
- [9] 张捷龙, 陈呈新, 雷进海. 二甲基二硝基苯甲醚胺化制备二甲戊乐灵的方法: 中国, CN, 101700998A [P]. 2010-05-05.
- [10] Lawrence J. Ross, Stephen D. Levy. Reductive alkylation of substituted anilines: 美国, US4261926 [P]. 1981-04-14.
- [11] Morris Sarel. Multi-stage process for preparing N-alkyl-3,4-dialkyl-2,6-dinitroanilines: 美国, US5602283 [P]. 1997-11-11.
- [12] J·萨比拉, J·C·施米诺德, J·J·加斯等. 3,4-二取代二硝基苯胺的制备方法: 中国, CN1197058 [P]. 1998-10-28.
- [13] 张之行, 单光霞, 孔斌. 二甲戊乐灵合成新工艺探讨 [J]. 农药科学与管理, 2003, 24(6): 10-11.
- [14] Majid M. Heravi, Neda Zamani Ahari, Hossein A. Oskooie, Mitra. Ghassemzadeh. Solid state S-methylation of thiols and O-methylation of phenols and naphthols with dimethyl sulfate under microwave irradiation [J]. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2005, 180(7): 1701-1712.
- [15] 杜晓华, 骆大为, 徐振元. 一种 2,6-二硝基-3,4-二甲苯基烷氧基醚的合成方法: 中国, CN101434546A [P]. 2009-05-20.