

氟氟菊酯与 β -环糊精的包合作用研究

侯怀恩

朱风云 乎海涛

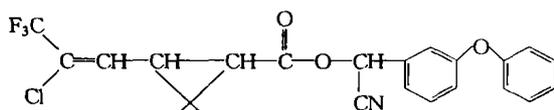
(河南省科学院地理所, 郑州 450052) (河南中医学院药理学系, 郑州 450008)

摘要 用液相法制备了氟氟菊酯· β -环糊精包合物, 差热分析法和气相色谱法确认包合物的形成, 旋光度法证明两者间仅能形成 1:1 包合物, 解络与气相色谱联用测试包合态氟氟菊酯的含量。

关键词 氟氟菊酯 β -环糊精 包合物 组成 解络

氟氟菊酯(I)是一种高效低毒杀虫剂, 也是目前我国大吨位生产和使用的农药品种之一。I 不溶于水, 多以乳油使用, 其制剂的加工中需消耗大量的有机溶剂, 这种现象与当今农药剂型研究的发展方向是相违背的。在农药安全性和环境污染要求日趋严格的今天, 以水为基剂代替乳油, 是解决 I 或其它拟除虫菊酯污染环境的有效途径。

β -CD 是由 7 个葡萄糖通过 α -1,4 糖甙键连接而成的筒状化合物, 分子的外部呈极性, 内腔为非极性, 能选择性地与多种结构匹配的脂溶性化合物包合, 形成水溶性较高的主客体包合物。I 具有如下化学结构, 分子骨架与环糊精筒状分子的内腔体积相适应, 有望通过分子组装形成组成和结构一定的包合物。



本研究以液相法制备了 β -CD·I 包合物, 利用主体与包合物间旋光度的增量确定了该包合物的组成比^[1], 用解络的方法对包合态 I 进行了气相色谱测定^[2], 旨为 I 及其它拟除虫菊酯包合物的制备提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

β -CD(陕西佳县生物化工公司产, 经重结晶后干燥备用); I(常州第四农药厂提供, 经重结晶后干燥备用)。

美国 PE-243 旋光仪; 岛津 UV-300 型紫外可见分光光谱仪; 岛津 DT-40 热分析仪; FA2004 分析天平。

1.2 实验方法

1.2.1 包合物组成比测定

准确配制 0.01 mol/L β -CD 溶液和 0.02 mol/L I 溶液, 分别按表 1、表 2 取样, 在室温条件下反

应, 待反应液折光率恒定时视为反应终点。将反应液同倍稀释后用 1dm 旋光管测定旋光度。

表 1 固定 CD 量、I 浓度递增 (n=3)

编号	1	2	3	4	5	6	7
CD(ml)	20	20	20	20	20	20	20
I (ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15
H ₂ O(ml)	20	17.5	15	12.5	10	7.5	5

表 2 固定 I、CD 连续递增 (n=3)

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
CD(ml)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	25
H ₂ O(ml)	35	32.5	30	27.5	25	22.5	20	17.5	15	10

1.2.2 包合物制备

取适量 I 以尽可能少的乙酸乙酯溶解; 将计算量的 β -CD 加入适量的蒸馏水中, 制备成过饱和溶液; 在剧烈搅拌下将 I 的丙酮溶液缓缓加入 β -CD 的过饱和溶液中进行反应。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱考察

配制 2.0×10^{-3} mol/L(I) 的乙酸乙酯溶液, 以乙酸乙酯做空白, 于 200~600nm 波长范围内进行扫描, 在 347nm 处有一微弱的钝化肩峰, 其它波长处没有明显的吸收。结果提示, 紫外法不能用于 β -CD·I 包合物的研究。

2.2 包合物组成比确定

2.2.1 测定原理

CD 具有高度的右旋性, I 的旋光度为零(外消旋体), 当两者形成包合物后, CD 或 I 不再是独立运动的质点, CD·I 也不是保持原物质性质的最小单位。CD·I 包合物的分子对称性不同于 CD 或 I, 而是具有独特的旋光性能。当固定 CD 或 I 浓度不变、令 I 或 CD 浓度递增时, 由于包合物数量不断增多, 平衡体系的旋光度将呈现一定规律的变化, 该变

化与物料平衡浓度比密切相关。

2.2.2 固定 β -CD、I 连续递增

将 1.2.1 项下 β -CD 浓度一定、I 浓度递增的系列平衡溶液进行旋光度测试,绘制旋光度—摩尔比曲线,见图 1。该曲线在主客体 1:1 处出现了一个拐点。

2.2.3 固定 I、 β -CD 连续递增

将 1.2.1 项下 I 浓度一定、 β -CD 浓度递增的系列平衡溶液进行旋光度测试,绘制旋光度—摩尔比曲线,见图 2。该曲线在主客体 1:1 处也出现了相应的拐点,而且也只有这一个。这意味着 CD 和 I 仅能形成组成比为 1:1 的包合物。提示在制备包合物时,合适的投料比应该是 1:1。

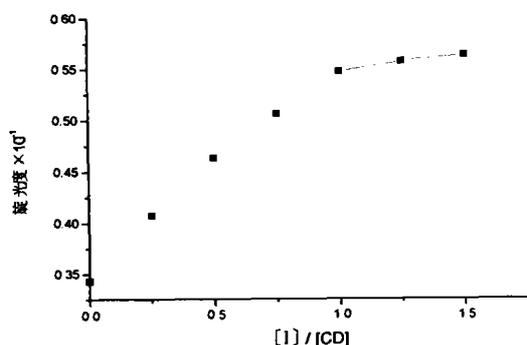


图 1 CD 固定、I 递变系列旋光度曲线

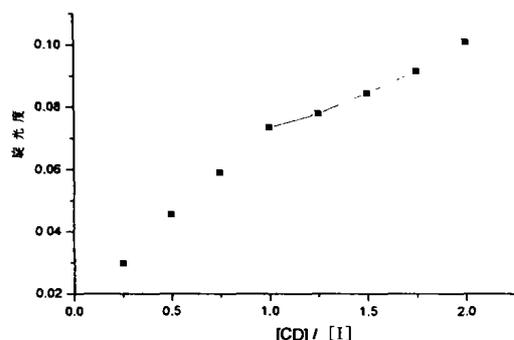


图 2 I 固定、CD 递变系列旋光度曲线

2.3 包合工艺确定

2.3.1 反应时间的影响

按主客摩尔比 1:1 取适量的 CD 和 I,前者加入 20 倍蒸馏水,后者用适量的乙酸乙酯溶解,剧烈搅拌下将 I 的乙酸乙酯溶液缓缓加入 CD 水溶液中,室温条件下继续搅拌反应,定时取样观察物相变化。结果 CD 板状结晶与 I 的方型结晶逐步减少、包合物方型细碎结晶逐渐增加,当反应 1.5hr 时,反应体系均匀一致。

2.3.2 反应温度的影响^[3]

与 2.3.1 同法取料,将 CD 置(60~70)℃水中

温热至溶;I 用适量的乙酸乙酯溶解,并在搅拌下缓缓加入 CD 热溶液中。保持温度不变,继续反应。定时取样观察物相变化,结果在 60min 内反应体系趋于均匀。

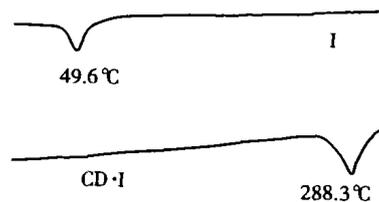


图 3 CD·I 系列差热分析曲线

2.3.3 投料比的影响

按主客摩尔比 2:1、1:1、1:2 取适量的 CD 和 I,按 2.3.1 项下方法反应,定时取样观察物相变化。结果前者总夹杂的大量 CD 板状结晶,后者总夹杂大量的 I 方型结晶,唯 1:1 投料,物相最终趋于均匀一致,确证 CD 与 I 仅形成 1:1 型包合物。

2.4 包合物鉴定

将 2.3.1 项下制备出的包合物离心分离,分别用蒸馏水和乙酸乙酯洗涤数次,以除去未反应完全的 CD 和 I。将所得固体包合物置红外干燥器中干燥后,进行差热分析和其它物理常数测定,结果见图 3 和表 3。

表 3 CD·FLQ 系列的形态及物理常数

	β -CD	I	β -CD·I
晶型	均匀板状 立方体	方型 (黄色)	均匀细 碎晶粒
比旋度(°)	+162.5	0(外消旋体)	+96.36
熔点或相变点(°C)	316.5	46.6	288.3

由差热分析曲线可知,I 的 mp 为 49.6℃,CD·I 的熔融相变温度为 288.3℃;它们各自对应的失重曲线(略)显示,I 约在 179℃时就开始失重,而 CD 包合态的 I 的失重则出现在 279℃以上。这一现象不仅说明了包合物的形成,也提示经 CD 包合后,I 的气化失重温度变化极大,常规的气相色谱分析条件有可能不适宜包合态 I 的含量测定。

2.5 包合态 I 含量测定

2.5.1 气相色谱法直接测定

按 2.3.1 项下方法制备 I 含量为 1.0% 的包合物溶液,然后以气相色谱法^[3]测定 I 的含量。色谱条件:玻璃色谱柱,2%OV-101 固定液,Chromasorb WHP 80~100 目担体;柱温:235℃;进样口温度:

(下转第 21 页)

药液表面张力大幅度下降,下降为 30.77 mN/m,但对草甘膦的增效作用并不明显。

参考文献

- [1] 苏少泉. 除草剂品种发展近况. 第十届全国农药信息交流论文集, 1997, 14~20
- [2] 杨秀凤摘译. 1989年以来美国助剂使用进展. 农药剂丛, 1994, 16(6): 28~32
- [3] 赵祖培编译. 农药助剂有机硅表面活性剂. 农药译丛, 1994, 16(6): 34~38
- [4] Ruler H D. 草甘膦助剂中非离子和阴离子表面活性剂的影响. 农药译丛, 1991, 13(6): 54~57
- [5] 许小龙. 草甘膦加 WST4202 助剂对杂草的防除效果. 杂草科学, 1994, 4: 26~29
- [6] 王小艺. 表面活性剂在农药中的应用及其农药增效机理. 农药译丛, 1997, 19(4): 52~56
- [7] 李达潮. 表面活性剂对草甘膦药效的影响. 农药, 1982, 2: 60~61
- [8] 刘步林. 农药剂型加工技术. 北京: 化学工业出版社, 1998. 654~657
- [9] 胡芝生. 中国农药企业大全. 北京: 化学工业出版社, 1996. 762~763
- [10] Mark A. Waldecker and Donald L. Wyse 1985. Chemical and physical effects of the accumulation of glyphosate in common milkweed (*Asclepas syriaca*) root buds. *Weed Science*, 33: 605~611
- [11] 朱金文. 草甘膦应用技术研究. 植物保护, 2001, 27(6): 30~

32

- [12] D.J. Turner, 1982, Effect on glyphosate performance of formulation additives and mixing with other herbicide. *Weed Research Organization*. Oxford. UK.
- [13] Nalewaja J D, Develliers B, Matysiak R. Surfactant and salt affect glyphosate retention and absorption. *Weed Research*, 1996, 36: 241~247
- [14] 毒巧云. 表面活性剂基础及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1999. 435~455

Synergism Comparison of Nine Adjuvants to Glyphosate

Zhu Jinwen et al.

(Institute of Pesticide and Environmental Toxicology, Zhejiang University, Hangzhou 310029)

Abstract: Alligator Weed [*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.] was treated with glyphosate isopropylamine salt and nine adjuvants, respectively. The results indicated that adjuvant UC-12, TL-800, JFC, Tween20 were most effective, inhibition to fresh weight was increased by 6-20 percent, inhibition to root regrowth was increased by 8-12 percent, when glyphosate was mixed with this adjuvants. The efficacy of reducing surface tension of glyphosate solution was by this order: Nonlu500 > 904 > APG > JFC > TL800 > UC-12 > Tween20 > 961 > SD. There were no close relationship between synergism of adjuvants and surface tension reducing level.

Key words: glyphosate, adjuvants, synergism.

收稿日期: 2002.4.9

(上接第18页)

260℃; 检测器温度: 260℃。测试结果: FLQ 含量为 0.31%。

2.5.2 解络——气相色谱法测定

准确称取一定量的上述包合物溶液, 加入适量溶剂, 进行回流至 CD·I 完全解络, 再按 2.5.1 项下检测条件进行测定, 结果 I 的含量为 1.02%。

2.6 包合态 I 的稳定性考察

按 2.3.1 项下方法制备 I 含量为 1.0% 的包合物溶液, 室温放置, 定期按 2.5.2 项下方法进行气相色谱测定。在观察的 3 个月内, I 的含量没有发生明显的变化, 气相色谱图中也没有出现新的色谱峰。

3 小结

旋光度法证明 β -CD 与 I 能够形成 1:1 型包合物。I 被 β -CD 后, 可制成以水为基剂的乳液, 该乳液具有较高的稳定性。 β -CD 包合态 I 直接进行气相分析法测定, 检出率明显偏低, 但采用可逆性原理将其解络后, I 的检出率达 102.0%, 与实际值极为

接近。

参考文献

- [1] 武雪芬, 白雁, 张广照. 旋光度法测定 β -环糊精·双氯芬酸钠的包合比. *中国药学杂志*, 2001, 8: 548
- [2] 武雪芬, 白雁. 包合态氯氟菊酯的气相色谱分析方法研究. *分析化学*, 2000, 2: 264
- [3] 陆彬主编. 药物新剂型. 人民卫生出版社, 1998. 4
- [4] 中国农业科学院植物保护研究所等合编. 农药分析. 化学工业出版社, 1988

Study on the Inclusion Action of Cyhaltrin and β -cyclodextrin in Aqueous Solution

Hou Huaien et al.

(Geography Institute of Henan Academy Science, Zhengzhou 450052)

Abstract: Inclusion compound of cyhaltrin · β -cyclodextrin was prepared by minds of liquid phase method, and affirmed by using different thermal analysis and gas chromatograph, it was found to be 1:1 through optical activity, its content was determined with divided and gas chromatograph.

Keywords: cyhaltrin, β -cyclodextrin.

收稿日期: 2002.3.14