

◆ 创制与开发 ◆

Tolpyralate的合成与除草活性研究

孙冰, 秦博, 英君伍, 崔东亮, 马宏娟, 杨辉斌*

(沈阳中化农药化工研发有限公司, 新农药创制与开发国家重点实验室, 沈阳 110021)

摘要: Tolpyralate为日本石原产业株式会社开发的HPPD抑制剂类除草剂。本文以2-氟-3-甲基苯胺为起始原料, 经过6步反应合成tolpyralate, 目标化合物的结构经¹H NMR及HRMS确证。除草活性测试结果表明: tolpyralate对百日草、苘麻、金色狗尾草及稗草均具有优异的防治效果, 在有效成分为150 g/hm²剂量下对百日草和苘麻的防效可达到98%。

关键词: Tolpyralate; 合成; 除草活性

中图分类号: TQ 457.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2020.02.006

Synthesis and Bioactivity of Tolpyralate

SUN Bing, QIN Bo, YING Junwu, CUI Dongliang, MA Hongjuan, YANG Huibin*

(Shenyang Sinochem Agrochemicals Research and Development Co., Ltd, State Key Laboratory of the Discovery and Development of Novel Pesticide, Shenyang 110021, China)

Abstract: Tolpyralate is a HPPD inhibitor herbicide developed by Ishihara Sangyo Kaisha (ISK) in Japan. Tolpyralate was synthesized from 2-fluoro-3-methylaniline in six steps. The structure of the target compound was confirmed by ¹H NMR and HRMS. The results of herbicidal activity test showed that Tolpyralate had a good control effect on *Zinnia elegans* Jacq, *Abutilon theophrasti* Medic, *Setaria glauca* (L.) Beauv and *Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv. The control effect on *Zinnia elegans* Jacq and *Abutilon theophrasti* Medic was 98% when the available composition was 150 g/hm².

Key words: Tolpyralate; synthesis; herbicidal activity

Tolpyralate是日本石原产业株式会社开发的HPPD抑制剂类除草剂。该化合物作用于植物体内HPPD靶标, 对玉米田中多种禾本科杂草及阔叶杂草均具有良好的防除效果, 具有安全、高效、环境友好等特点^[1-4]。石原将该产品开发用于谷物和玉米田中苗后防除禾本科杂草和阔叶杂草, 如长芒苋 (*Amaranthus palmeri* S. Watson)、高水麻 (*Amaranthus tuberculatus* (Moq.) Sauer)、三裂叶豚草 (*Ambrosia trifida* L.)、狗尾草 (*Setaria viridis* (L.) Beauv.) 等, 其有效成分用量为30~50 g/hm²^[5]。2016—2017年, tolpyralate先后在日本及美国登记上市。笔者对tolpyralate的合成路线进行了探索, 并对其除草活性

进行了初步研究。

Tolpyralate, 试验代号SL-573, 分子式C₂₁H₂₈N₂O₉S, 相对分子质量484.52, CAS号: 1101132-67-5, 化学结构式见图1。化学名称: 1-({1-乙基-4-[(2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基)苯甲酰基]-1H-吡唑-5-基}氧基)乙基甲基碳酸酯。

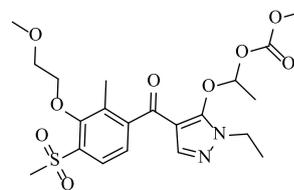


图1 Tolpyralate的化学结构式

收稿日期: 2019-10-10

基金项目: “十三·五”国家重点研发计划项目(2016YFD0300708)

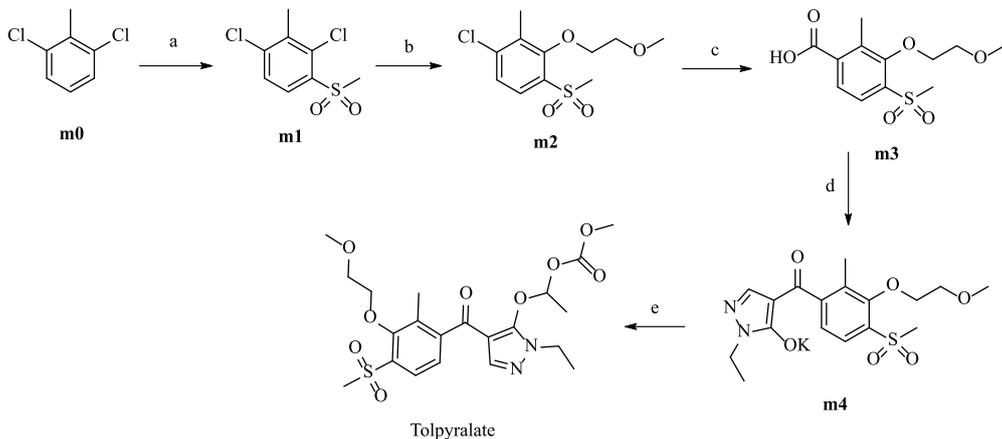
作者简介: 孙冰(1986—), 男, 吉林通化人, 博士, 主要从事新农药创制研究。E-mail: sunbing@sinochem.com

通信作者: 杨辉斌(1981—), 男, 山东烟台人, 高级工程师, 主要从事新农药创制研究。E-mail: yanghuibin@sinochem.com

1 合成路线

目前已报道的tolpyralate的合成路线见图2,以2,6-二氯甲苯为起始原料,经磺酰化、亲核取代、钼催化羰基化、酯化重排及醚化共5步反应制得目标物^[6-7]。该合成路线第1步中2,6-二氯甲苯在三氯化铁

的作用下经傅克酰基化反应制得2,6-二氯-3-甲磺酰基甲苯,此过程温度较高,操作繁琐;第3步中间体2-甲氧乙氧基-3-甲磺酰基-6-氯代甲苯在钼碳的催化下,与一氧化碳经高温高压反应制得2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基苯甲酸,反应条件苛刻,操作复杂且具有一定危险性。



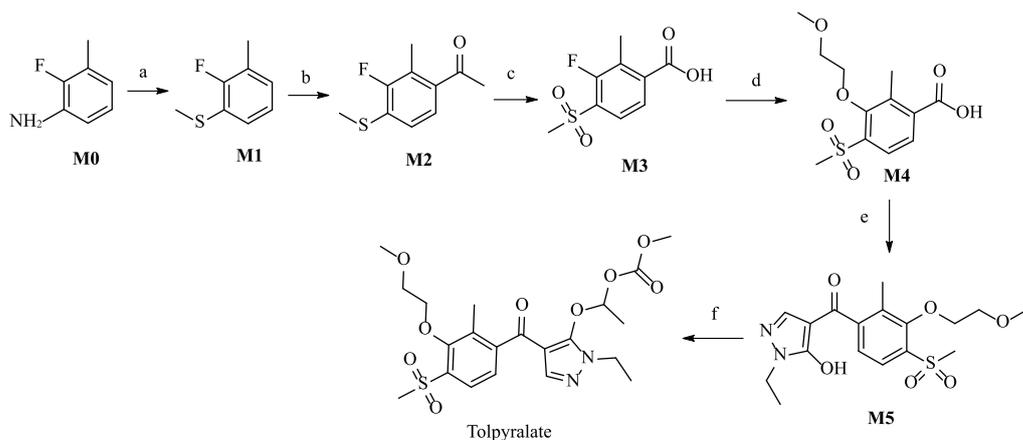
a: FeCl_3 , mesyl chloride, rt then 120°C ; b: 2-methoxyethanol, NaOH, toluene, reflux, 3h; c: Na_2CO_3 , CO, $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_3)_2$, Pd/C (5%), H_2O , *t*-BuOH, 2.5 Mpa; d: 1. oxalyl chloride, DMF (cat.), CHCl_3 , rt, 2. 1-ethyl-5-hydroxy pyrazol, toluene, Et_3N , 3. K_2CO_3 , toluene, 80°C ; e: 1-chloroethyl methyl carbonate, K_2CO_3 , TBAB, 2-butanone, reflux, 3h

图2 文献[6-7]报道 tolpyralate 的合成路线

笔者在研究现有文献的基础上,以2-氟-3-甲基苯胺为起始原料,依次经过亲核取代、傅克酰基化、氧化、亲核取代、酯化重排及醚化共6步反应制得tolpyralate,合成路线见图3。该路线原料易得,操作简便,反应条件安全温和。

在中间体M1的制备中,笔者考察了原料投料比和反应时间对产物收率的影响,相关数据见表1。结

果显示,原料M0与甲磺醇钠的投料比(物质的量)及反应时间对产物的收率影响较大。当反应时间相同时,两者的投料比为1:3时反应效果较好,继续增加投料比对收率无显著影响。投料比为1:3时室温下反应1 h效果较好,继续增加反应时间对收率无益,故实验中确定原料M0与甲磺醇钠的投料比为1:3,反应时间为1 h。



a: NaNO_2 , HCl, NaSCH_3 , $0\sim 5^\circ\text{C}$ then 60°C ; b: CH_3COCl , AlCl_3 , DCM, $0\sim 5^\circ\text{C}$ then rt; c: 1. H_2O_2 , CH_3COOH , Na_2WO_4 , $55\sim 60^\circ\text{C}$, 2. KMnO_4 , NaOH, 1,4-dioxane, $55\sim 60^\circ\text{C}$; d: 1. oxalyl chloride, DMF(cat.), DCM, rt, CH_3OH , 2. 2-methoxyethanol, NaOH, toluene, reflux, 3h; e: 1. oxalyl chloride, DMF (cat.), DCM, rt, 2. 1-ethyl-5-hydroxy pyrazol, DCM, Et_3N , rt, 3. ACH, DCM, Et_3N , rt; f: 1-chloroethyl methyl carbonate, K_2CO_3 , TBAB, 2-butanone, reflux, 12h

图3 Tolpyralate 的改进合成路线

表1 中间体M1制备中投料比与反应时间对产物收率的影响

$n(\text{M0}) : n(\text{甲硫醇钠})$	时间/h	收率/%
1 : 1	1.0	64
1 : 2	1.0	79
1 : 3	1.0	95
1 : 4	1.0	95
1 : 3	0.5	77
1 : 3	2.0	94

在中间体M4的制备中,笔者考察了投料比、反应温度和反应时间对反应转化率(HPLC法)的影响,相关数据见表2。由表2可见,中间体M3与乙二醇单甲醚的投料比(物质的量)、反应温度及反应时间对反应转化率影响较大。当反应温度和时间相同,两者的投料比为1:3时反应转化率相对较高,继续增加投料比无显著影响。在投料比为1:3并且反应时间为1 h的条件下,反应温度控制在110℃(甲苯回流)效果较好,温度降低会严重影响转化率甚至原料不发生反应,故实验中确定反应温度为110℃。在投料比为1:3并且反应温度为110℃的条件下,反应时间控制在3 h效果较好,延长反应时间对转化率无益,故实验中确定反应时间为3 h。

表2 中间体M4制备中投料比、反应温度和反应时间对反应转化率的影响

$n(\text{M3}) : n(\text{乙二醇单甲醚})$	温度/℃	时间/h	转化率/%
1 : 1	110	1	31
1 : 2	110	1	54
1 : 3	110	1	71
1 : 4	110	1	70
1 : 3	90	1	43
1 : 3	70	1	22
1 : 3	50	1	
1 : 3	110	2	80
1 : 3	110	3	92
1 : 3	110	4	92

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Avance III 600型核磁共振仪(TMS为内标),布鲁克科技有限公司;1100系列液质联用仪、1100系列高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;RY-1型熔点仪,天津分析仪器厂。所用试剂为市售化学纯或分析纯。

2.2 2-氟-3-甲基苯甲硫醚(M1)的合成

向反应瓶中加入150 g(8.3 mol)水及97 g(1 mol)

浓盐酸,逐滴滴加20 g(160 mmol)2-氟-3-甲基苯胺,使上述苯胺完全成盐后,控内温0~5℃下滴加13.2 g(192 mmol)亚硝酸钠水溶液50 mL,滴加完毕后,内温0~5℃下向其中滴加含33.6 g(479 mmol)20%甲硫醇钠水溶液168 g,滴加完毕后室温下搅拌反应1 h,随后升温至60℃搅拌反应2 h。反应完毕后降至室温,用乙酸乙酯萃取3次(150 mL×3),收集有机相后用饱和氯化钠溶液洗涤1次(150 mL),无水硫酸镁干燥1 h,过滤后减压浓缩脱溶,得到红色液体^[8]23.7 g,收率95%。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.07-7.10 (m, 1H)、6.98-7.01 (m, 2H)、2.46 (s, 3H)、2.27 (d, 3H); ESI-MS (*m/z*): 157.0 [M+H]⁺。

2.3 2-甲基-3-氟-4-甲磺基苯乙酮(M2)的合成

向反应瓶中加入22.6 g(170 mmol)三氯化铝和100 mL二氯甲烷于0℃下搅拌30 min,然后于0℃下向其中滴加含12.2 g(156 mmol)乙酰氯的二氯甲烷溶液50 mL,搅拌30 min,最后于0℃下滴加含22.1 g(141 mmol)中间体M1的二氯甲烷溶液100 mL,控内温不超过5℃。于5℃下搅拌2 h,再于室温下搅拌12 h。将反应液倒入300 mL冰水与100 mL浓盐酸的混合液中,于室温下搅拌30 min,静置分层,收集有机相,水相用二氯甲烷萃取2次(100 mL×2),合并有机相,水洗3次(200 mL×3),饱和碳酸氢钠溶液洗涤1次(200 mL),饱和氯化钠溶液洗涤1次(200 mL),无水硫酸镁干燥1 h,过滤,减压浓缩脱溶,得到黑红色固体24.4 g,收率87%。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.48 (d, 1H)、7.05 (t, 1H)、2.56 (s, 3H)、2.49 (d, 3H)、2.43 (d, 3H); ESI-MS (*m/z*): 199.0 [M+H]⁺, 221.0 [M+Na]⁺。

2.4 2-甲基-3-氟-4-甲磺酰基苯甲酸(M3)的合成

向反应瓶中加入含24.4 g(123 mmol)中间体M2、4.1 g(12.4 mmol)的钨酸钠二水合物及冰醋酸200 mL,缓慢滴加41 g(308 mmol)30%双氧水。滴完后室温下搅拌3 h, TLC检测原料基本反应完全。0℃搅拌下缓慢滴加30% NaOH溶液500 mL,析出固体,过滤,水洗2次(100 mL×2),自然风干,得到棕黄色固体21.5 g。

将20.8 g(90 mmol)上述棕黄色固体2-甲基-3-氟-4-甲磺酰基苯乙酮加入反应瓶中,再加入二氧六环50 mL于40~45℃下搅拌溶解,加入4 g(100 mmol)氢氧化钠溶液16 mL,搅拌,10 min后分批缓慢加入

57.2 g (362 mmol) 高锰酸钾混悬液 100 mL 并控内温小于 65°C, 后于 60~65°C 下搅拌反应 3 h, 反应完毕后冷却至室温, 过滤, 水洗 2 次 (50 mL × 2), 减压蒸除溶剂二氧六环, 乙酸乙酯洗涤剩余水溶液 3 次 (200 mL × 3), 用 6 M 盐酸调节溶液 pH=2, 过滤, 自然风干, 得到黄色固体^⑩ 10 g, 收率 36%。

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.71 (brs, 1H), 7.76–7.80 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 2.46 (s, 3H); ESI-MS (*m/z*): 233.0 [M+H]⁺, 254.9 [M+Na]⁺。

2.5 2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基苯甲酸(M4)的合成

向反应瓶中加入 8.9 g (38.4 mmol) 中间体 M3, 二氯甲烷 110 mL 及 3 滴 DMF, 0°C 下滴加 9.8 g (77 mmol) 草酰氯, 滴加完毕后室温下搅拌 4 h, 减压浓缩至干, 加入 60 mL 二氯甲烷溶解待用。向另一反应瓶中加入 6.2 g (192 mmol) 甲醇, 4.7 g (46.1 mmol) 三乙胺及 110 mL 二氯甲烷, 0°C 搅拌下缓慢滴加上述自制酰氯溶液, 滴加完毕后室温下搅拌 30 min, 水洗 3 次 (150 mL × 3), 饱和氯化钠洗涤 1 次 (150 mL), 无水硫酸镁干燥 1 h, 过滤, 减压脱溶, 得到棕黄色固体 8.9 g。

依次将 8.9 g (36.2 mmol) 上述棕黄色固体 2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基苯甲酸甲酯、350 mL 甲苯, 8.3 g (109 mmol) 乙二醇单甲醚及 4.4 g (109 mmol) 氢氧化钠投入反应瓶中, 加热回流搅拌反应 3 h。反应完毕后冷却至室温, 向体系中加入 200 mL 水, 搅拌, 分层后收集水相, 用乙酸乙酯洗涤 2 次 (150 mL × 2), 水相再用浓盐酸酸化至 pH=2, 用乙酸乙酯 200 mL 萃取, 收集有机相用饱和氯化钠溶液 100 mL 洗涤, 无水硫酸镁干燥 1 h, 减压脱溶, 得到粗品橙黄色固体 10.3 g, 收率 96%。粗品用 41 mL 混合溶剂 (石油醚+乙酸乙酯, 体积比为 1:2) 重结晶, 得到类白色固体^⑩ 5.9 g, 收率 55%。

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.48 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 4.12 (t, 2H), 3.74 (t, 2H), 3.36 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 2.46 (s, 3H); ESI-MS (*m/z*): 289.0 [M+H]⁺, 311.0 [M+Na]⁺。

2.6 1-乙基-4-[(2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基)苯甲酰基]-5-羟基-1H-吡唑(M5)的合成

依次将 4.9 g (17.1 mmol) 中间体 M4、30 mL 二氯甲烷、6.5 g (51.3 mmol) DMF 3 滴及草酰氯加入反应瓶中, 室温下搅拌至无气泡产生, 减压脱溶, 用二氯甲烷 30 mL 溶解待用。将 2.9 g (25.6 mmol) 1-乙基-5-羟基-1H-吡唑、100 mL 二氯甲烷及 3.5 g (34.2 mmol)

三乙胺投入反应瓶中, 0°C 搅拌下滴加上述酰氯, 滴加完毕后室温下搅拌 1 h, 停止反应, 柱层析 (石油醚+乙酸乙酯, 体积比为 1:1) 得到淡黄色油状物 2 g。

将 2 g (5.2 mmol) 上述油状物 1-乙基-5-[(2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基)苯甲酰基]氧基-1H-吡唑、0.8 g (7.9 mmol) 三乙胺及 100 mL 二氯甲烷投入反应瓶中, 滴入 3 滴丙酮酞醇, 室温下搅拌 12 h, 用 10% 氢氧化钠溶液萃取反应液 (50 mL × 3), 收集水相, 浓盐酸调节 pH=2, 乙酸乙酯萃取 (50 mL × 3), 饱和氯化钠 50 mL 洗涤, 无水硫酸镁干燥 30 min, 过滤, 减压脱溶, 得到黄色黏稠物^⑩ 1.9 g, 收率 30%。

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.76 (d, 1H), 7.32–7.34 (m, 2H), 4.17 (t, 2H), 3.93 (q, 2H), 3.75 (t, 2H), 3.36 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (t, 3H); ESI-HRMS (*m/z*): C₁₇H₂₂N₂O₆SH for [M+H]⁺, calculated 383.1277, found 383.1273。

2.7 1-({1-乙基-4-[(2-甲基-3-甲氧乙氧基-4-甲磺酰基)苯甲酰基]-1H-吡唑-5-基}氧基)乙基甲基碳酸酯(tolpyralate)的合成

将 0.8 g (2.0 mmol) 中间体 M5 溶解于 30 mL 2-丁酮中, 加入 1.1 g (8.0 mmol) 碳酸钾及 0.3 g (TBAB, 0.9 mmol) 四丁基溴化铵。室温搅拌 10 min 后, 加入 1.1 g (8.0 mmol) 1-氯代乙基甲基碳酸酯, 加热回流搅拌 24 h, 停止反应冷却至室温, 柱层析 (石油醚+乙酸乙酯, 体积比为 3:2), 得到类白色固体^⑩ 0.3 g, 收率 31%。产品纯度 (HPLC 峰面积归一) 96.9%, 熔点 121~123°C。

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.90 (d, 1H), 7.28–7.31 (m, 2H), 6.80 (q, 1H), 4.26 (t, 2H), 4.07 (q, 2H), 3.82 (t, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 1.79 (d, 3H), 1.42 (t, 3H); ESI-HRMS (*m/z*): C₂₁H₂₈N₂O₉SH for [M+H]⁺, calculated 485.1594, found 485.1591。

3 生物活性测定

3.1 室内除草活性筛选试验材料与方法

将杂草 (百日草 (*Zinnia elegans* Jacq.)、苘麻 (*Abutilon theophrasti* Medic.)、金色狗尾草 (*Setaria glauca* (L.) Beauv)、稗草 (*Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv)) 种子分别播于直径为 7 cm 的装有营养土的纸杯中, 播后覆土 1 cm, 镇压、淋水后在温室按常规方法培养, 待杂草 2~3 叶期后茎叶喷雾处理。

原药用丙酮溶解后, 用 1% 的吐温 80 静置自来水配制所需浓度的待测液。按试验设计剂量, 在履带式作物喷雾机 (英国 Engineer Research Ltd. 设计生产) 上进行喷雾处理 (喷雾压力 1.95 kg/cm², 喷雾量

500 L/hm²,履带速度1.48 km/h)。试验设3次重复。试材处理后置于操作大厅自然阴干,放于温室内按常规方法管理,观察并记录杂草对药剂的反应情况,处理后定期目测供试药剂对杂草的防除效果,用0~100%来表示,以“0”代表无防效,“100%”代表完全杀死。

3.2 实验结果

对百日草、苘麻、金色狗尾草和稗草进行室内活性筛选(表3),tolpyralate在150 g/hm²有效剂量下对百日草和苘麻的防效均达到98%。

表3 Tolpyralate 除草活性数据

剂量/ (g·hm ⁻²)	除草效果/%			
	百日草	苘麻	金色狗尾草	稗草
600	100	100	90	90
150	98	98	80	80

4 结果与讨论

笔者简要阐述了tolpyralate的合成,并对其除草活性进行试验研究。在文献报道tolpyralate的合成路线中,中间体m1须原料在三氯化铁的作用下经傅克酰基化反应制得,反应温度较高,操作繁琐;中间体m3须中间体m2在钨碳的催化下,与一氧化碳经高温高压反应制得,反应条件苛刻,操作复杂且具有一定危险性。笔者所提tolpyralate的合成以2-氟-3-甲基苯胺为起始原料,经过6步反应制得目标物。该路线中反应条件温和,安全可控,操作简便。目标产物结构通过¹H NMR及HRMS得到确证。除草活性测试结果表明,tolpyralate对百日草、苘麻、金色狗尾草和

稗草均具有优异的除草活性,在有效成分为150 g/hm²剂量下对百日草和苘麻的防效可达到98%。

参考文献

- [1] KIKUGAWA H, SATAKE Y, TONKS D J, et al. A new post-emergence herbicide for weed control in corn[R]. Lexington, KY, United States: 55th Annual Meeting of the Weed Science Society of America, 2015.
- [2] SUGANUMA T, NAITO Y. Herbicidal composition containing carotenoid biosynthesis inhibitor and fat biosynthesis inhibitor: WO, 2019171918[P]. 2019-09-12.
- [3] BICKERS U, DITTGEN J, AULER T, et al. Method of reducing crop damage by treating the seed of the crop with herbicide/safener before sowing: WO, 2019166403[P]. 2019-09-06.
- [4] 金涛, 彭学岗, 赵德, 等. 包含嘧啶甲酰基胍类化合物的除草组合物: CN, 109964943[P]. 2019-07-05.
- [5] METZGER, B A. Evaluation of tolpyralate for weed management in field corn (*Zea mays* L.)[D]. Guelph, Ontario, Canada: McLaughlin Library, University of Guelph, 2019.
- [6] TSUKAMOTO M, KIKUGAWA H, NAGAYAMA S, et al. Pyrazole compounds, process for their production and herbicides containing them: WO, 2009142318[P]. 2009-11-26.
- [7] STEPHANE J, ANDREW J F E, CLEMENS L, et al. Synthetic approaches to the 2010-2014 new agrochemicals[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2016, 24(3): 317-341.
- [8] CABIDDU M G, CABIDDU S, CADONI E, et al. Metallation reactions. XXV. A re-examination of the metalation reaction of (alkylthio) fluorobenzenes[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1999, 98(2): 97-106.
- [9] NAGANATHAN S, ANDERSEN D L, ANDERSEN N G, et al. Process development and scale-up of a benzoxazepine-containing kinase inhibitor[J]. Organic Process Research & Development, 2015, 19(7): 721-734.

(责任编辑:范小燕)

(上接第5页)

- [J]. 植保技术与推广, 2002(8): 11-12; 16.
- [53] 杨美玲. 东亚飞蝗对有机磷杀虫剂的抗性及其机理研究[D]. 太原: 山西大学, 2008.
- [54] 傅泽田, 祁力钧, 王俊红. 精准施药技术研究进展与对策[J]. 农业机械学报, 2007, 38(1): 189-192.
- [55] 张龙. 国内外蝗害治理技术现状与展望[J]. 应用昆虫学报, 2011, 48(4): 804-810.
- [56] ZAINAB A S A, MANFRED H. Plant oil mixtures as a novel botanical pesticide to control gregarious locusts[J]. Journal of Pest Science, 2020, 93(2): 341-353.
- [57] 刘刚. 甲羟基孕酮和虱螨脲均对橘小实蝇有显著的化学不育效果[J]. 农药市场信息, 2019(13): 50.
- [58] GHAZAWY N A, RAHMAN H H A M A. Effects of azadirachtin on embryological development of the desert locust *Schistocerca gregaria* forsk? (Orthoptera: Acrididae)[J]. Journal of Orthoptera Research, 2010, 19(2): 327-332.
- [59] HAO K, JARWAR A R, ULLAH H, et al. Transcriptome sequencing reveals potential mechanisms of the maternal effect on egg diapause induction of *Locusta migratoria*[J]. International Journal of

Molecular Sciences, 2019, 20(8): 1-19.

- [60] 程根武. 新烟碱类杀虫剂及使用[J]. 新农业, 2007(3): 46.
- [61] TU X B, LI Z H, ZHANG Z H, et al. The potential geographical distribution of *Locusta migratoria tibetensis* chen (Orthoptera: Acrididae) in Qinghai-Tibet Plateau[J]. International Federa Information Proceeding, 2013: 343-351.
- [62] GÓMEZ D, SALVADOR P, SANZ J, et al. Desert locust detection using earth observation satellite data in mauritania[J]. Journal of Arid Environments, 2019, 164: 29-37.
- [63] RIFAAT A, MARWA E. Artificial intelligence and WebGIS for disaster and emergency management: IEREK interdisciplinary series for sustainable development[M]. Springer: Cham, 2019: 57-62.
- [64] 何雄奎. 我国植保无人机喷雾系统与施药技术[J]. 农业工程技术, 2018, 38(9): 33-38.
- [65] TU X B, LI Z H, WANG J, et al. Improving the degree-day model for forecasting locusta migratoria manilensis (meyen) (orthoptera: acridoidea)[J]. PLoS ONE, 2014, 9(3): 1-12.
- [66] 马崇勇, 杜桂林, 张卓然, 等. 内蒙古草原蝗虫区划及其绿色防控配套技术研究[J]. 草地学报, 2018, 26(4): 17-23.

(责任编辑:范小燕)