

◆ 开发与分析 ◆

# 新型含氟嘧啶硫醚类化合物的合成及杀虫活性研究

冯梦静, 许良忠\*

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东青岛 266042)

**摘要:**为了开发新型的具有杀虫活性化合物,本研究设计并合成了一系列含氟嘧啶硫醚类化合物,结构经过<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR进行表征,并采用浸叶法对其生物活性进行了测定。结果表明,目标化合物的产率为52%~88%,均对小菜蛾表现出一定的杀虫活性,其中化合物**3m**的活性最好,在质量浓度为1 mg/L时,对小菜蛾的致死率为97%。本试验为含氟嘧啶硫醚类杀虫剂的合成提供新的思路。

**关键词:**含氟嘧啶硫醚类化合物;杀虫活性;合成;小菜蛾

中图分类号:TQ450.1<sup>+</sup>1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2022.03.006

## Synthesis and Insecticidal Activity of Novel Fluoropyrimidine Thioethers

FENG Mengjing, XU Liangzhong\*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266042, China)

**Abstract:** In order to develop new compounds with insecticidal activity, a series of fluoropyrimidine thioethers compounds were designed and synthesized. The chemical structures of target compounds were characterized by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR and insecticidal activity was tested by leaf immersion method. The results showed that the yield of all of the new compounds were 52% -88%, and had certain control activity against *Plutella xylostella*, and when the mass concentration was 1 mg/L, the lethal rate of compound **3m** to *Plutella xylostella* was 97%. The finding could provide a new idea for the synthesis of fluoropyrimidine thioethers compounds.

**Key words:** fluoropyrimidine thioethers compounds; insecticidal activity; synthesis; *Plutella xylostella*

2050年世界人口总数将达到91亿<sup>[1]</sup>,全球粮食的生产量需大幅度提升才能满足日益增长的人口需求,然而安全、有效的杀虫剂是减少农业虫害、粮食生产稳定增加的重要保证。如今农业害虫对于杀虫剂抗性的不断发展<sup>[2]</sup>给杀虫剂的使用带来了一系列的挑战,因此开发新型杀虫剂对于防治抗性害虫具有重要的意义<sup>[3]</sup>。

嘧啶类化合物具有广泛的生物活性,如杀虫<sup>[4]</sup>、除草<sup>[5]</sup>、抗菌<sup>[6]</sup>、抗肿瘤<sup>[7-9]</sup>、抗病毒<sup>[10]</sup>等。近年来嘧啶类化合物也是农药开发的重要方向。2018年杜晓华

等<sup>[11]</sup>设计并合成了一系列嘧啶硫醚类化合物**I**(图1),当质量浓度为500 mg/L时,大多数化合物对朱砂叶螨和苜蓿蚜具有较好的抑制活性。

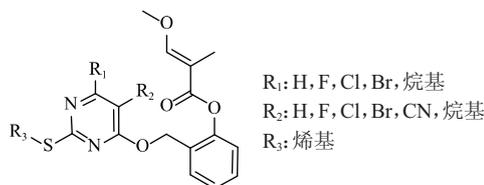


图1 化合物I的结构式

收稿日期:2022-02-11

作者简介:冯梦静(1996—),女,河南林州人,硕士研究生,研究方向为新农药创制及农药剂型。E-mail: fengmengjing@126.com

通信作者:许良忠(1963—),男,河南周口人,博士,教授,主要从事新型绿色农药创制及制剂研究。E-mail: vvsunjx@163.com

相关研究已探究噻螨胺(SYP-11277)(图2)的合成<sup>[12-13]</sup>,以三氟乙酰乙酸乙酯为起始原料,通过缩合以及醚化等反应,最终合成了噻螨胺。本研究通过分析噻啉胺的合成路线及结构特征,将硫醚键引入三氟噻啉酮中间体结构中,通过醚化或酰化,设计并合成了一系列含氟噻啉硫醚化合物,并测定了合成的化合物对小菜蛾的杀虫活性。

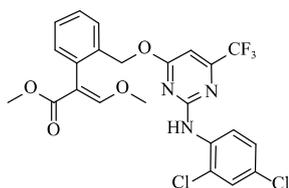


图2 SYP-11277 结构式

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器

X-4显微熔点仪,上海精密科学仪器有限公司; Bruker Avance 500 MHz核磁共振仪,德国布鲁克公司; RE-52C旋转蒸发仪,上海亚荣盛华仪器厂; SHB-D循环水式真空泵,青岛兰特思科教设备有限公司。

### 1.2 试验药品

三氟乙酰乙酸乙酯、3,3-二甲基-2-丁酮、4-甲苯磺酰氯,上海迈瑞尔化学技术有限公司; 硫脲、苯甲酰氯、硫酸二甲酯,国药集团化学试剂有限公司; 溴代正丁烷、草酸二乙酯、硫酸二乙酯、磺酰氯、甲酸甲酯、甲醇钠,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2-碘-1,1,1-三氟乙烷,上海凯为化学科技有限公司; 三甲基乙氧基,北京迈瑞达科技有限公司; 2,6-二氟苯甲酸,北京华威锐科化工有限公司; 2,6-二氯苯甲酸、4-氟苯酚、乙基磺酰氯、1-丁磺酰氯、邻甲基苯乙酸、*N*-溴代丁二酰亚胺,上海毕得医药科技有限公司; 水合肼、氯化亚砷,天津市大茂市化学试剂厂; 碳酸二甲酯、4-叔丁基苯甲酸,上海易恩化学技术有限公司; 2-氯烟腈,上海化科实业有限公司; 邻甲基苯甲酸、2-氰基氯苄、4-叔丁基苄氯,上海笛柏化学产品技术有限公司; 偶氮二异丁腈,天津市光复精细化工研究所; 浓硫酸、浓盐酸、四氯化碳、乙醇、乙酸乙酯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、二甲苯、乙腈、石油醚、无水硫酸钠、三乙胺,烟台双双化工有限公司; 乙醇钠,上海麦克林生化科技有限公司; 碳酸钾,天津市北联精细化工有限公司。以上试验药品均为市售分析纯。

## 1.3 合成步骤

### 1.3.1 2-巯基-4-羟基-6-(三氢甲基)噻啉(中间体1)的合成

在250 mL三口反应瓶中,加入18.78 g(0.1 mol)的三氟乙酰乙酸乙酯、50 g乙醇、9.13 g硫脲,在室温下搅拌10 min后,滴加74.86 g(0.22 mol)的乙醇钠,升温至回流,反应12 h后,TLC监测至反应完全,冷却至室温后,脱溶,将残留物溶解于80 mL水中,滴加盐酸调节至弱酸性(pH=3~5),析出固体。抽滤,用30 mL水洗涤滤饼,收集滤饼并烘干,得到中间体1。

### 1.3.2 2-(对巯基)-4-羟基-6-(三氟甲基)噻啉(中间体2)的合成

在250 mL三口反应瓶中,加入中间体1 19.62 g(0.10 mol)和碳酸钾16.59 g(0.12 mol),50 mL DMF作为反应溶剂,在室温下搅拌10 min后,滴加溴丁烷15.07 g(0.11 mol),滴加完毕后室温反应3 h,TLC监测至反应完全,将反应液倒入150 mL水中,边搅拌边滴加盐酸调至中性,析出固体。抽滤,洗涤,收集滤饼并烘干,得到中间体2。

### 1.3.3 目标化合物的合成方式A

目标化合物3a~3j的合成采用合成方式A进行(表1),具体步骤如下:在100 mL三口反应瓶中,首先加入中间体2 2.52 g(10.0 mmol)和三乙胺1.21 g(12.0 mmol),再加入20 mL乙酸乙酯作为反应溶剂,室温搅拌0.5 h,分批加入酰氯1.48 g(10.5 mmol),保持室温继续反应3~5 h,TLC检测至反应完全。冷却至室温,将反应液加入到60 mL水中,用30 mL乙酸乙酯萃取,重复3次后,保留有机层,用20 mL食盐水洗涤2次,并用无水硫酸镁干燥,脱溶,粗品经柱层析( $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:10$ )分离,得到目标化合物3a~3j(图3)。

表1 化合物的结构、合成方式

化合物	R	合成方式	化合物	R	合成方式
3a	R <sub>1</sub>	A	3h	R <sub>8</sub>	A
3b	R <sub>2</sub>	A	3i	R <sub>9</sub>	A
3c	R <sub>3</sub>	A	3j	R <sub>10</sub>	A
3d	R <sub>4</sub>	A	3k	R <sub>11</sub>	B
3e	R <sub>5</sub>	A	3l	R <sub>12</sub>	B
3f	R <sub>6</sub>	A	3m	R <sub>13</sub>	B
3g	R <sub>7</sub>	A	3n	R <sub>14</sub>	B

### 1.3.4 目标化合物的合成方式B

目标化合物3k~3n的合成采用合成方式B进行,具体步骤如下:在100 mL三口反应瓶中,首先加

入中间体2 2.52 g (10.0 mmol) 和碳酸钾 1.66 g (12.0 mmol), 再加入 20 mL DMF, 室温搅拌 0.5 h, 分批加入取代苄溴 2.41 g (10.5 mmol), 升温至 85°C 继续反应 3~5 h, TLC 检测至反应完全。冷却至室温, 将反

应液加入到 60 mL 水中, 用 30 mL 乙酸乙酯萃取, 重复 3 次, 保留有机层, 用 20 mL 食盐水洗涤 2 次, 并用无水硫酸镁干燥, 脱溶, 粗品经柱层析 ( $V_{\text{乙酸乙酯}}: V_{\text{石油醚}}=1:10$ ) 纯化, 得到目标化合物 3k~3n (图 3)。

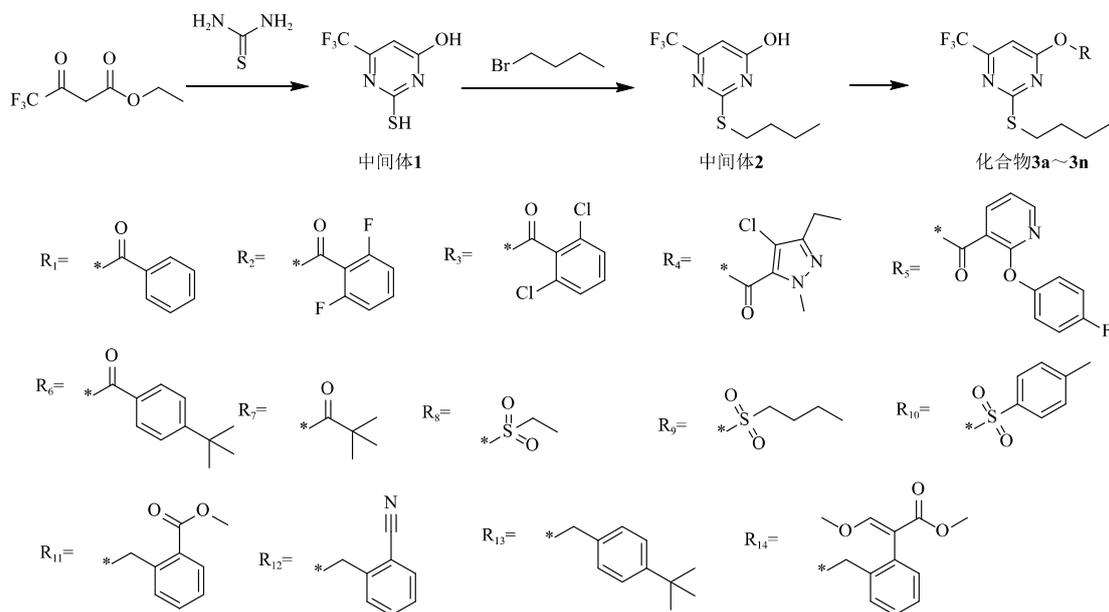


图 3 含氟嘧啶硫醚类化合物的合成路线

#### 1.4 目标化合物表征

目标化合物 3a~3n 采用核磁共振氢谱、核磁共振碳谱进行表征。操作步骤为: 1. 放置样品, 将 20 mg 目标化合物加入干燥的核磁管中, 加入适量氘代氯仿作为溶剂, 使样品完全溶解, 然后将核磁管插入, 转子放入, 量尺量深到底, 将其放入充满气流的磁铁入口; 2. 锁场; 3. 调节匀场; 4. 探头调谐; 5. 设置参数; 6. 数据采集以及处理。

#### 1.5 生物活性测定

采用浸叶法测定目标化合物 3a~3n 对小菜蛾的生物活性。用直头眼科镊子将甘蓝叶片置于提前配好的药液中浸渍 3~5 s 后, 取出叶片去除多余药液, 每次浸渍 1 片甘蓝叶片, 每个样品做 3 个平行, 按照标记顺序将叶片一次放置于处理纸上。待叶片上药液晾干后, 将其分别放入标记好的 10 cm 长的直型试管, 每个试管内各接种 3 龄小菜蛾幼虫 30 头, 用纱布盖好管口后放置于标准培养室内。以啉虫酰胺为阳性对照药剂, 清水为阴性对照药剂, 在 48 h 后观察试验结果, 以虫体干瘪、变黑, 并且用毛笔轻轻触试无明显自主反应者判定为死亡; 虫体湿润、新鲜、用毛笔触试并保持动态者为活虫。根据调查结果按式 (1) 计算死亡率, %。

$$\text{死亡率}/\% = \frac{\text{药剂处理死亡率} - \text{清水对照死亡率}}{1 - \text{清水对照死亡率}} \times 100 \quad (1)$$

## 2 结果

### 2.1 目标化合物的结构及表征数据

化合物 3a 为无色油状物, 收率为 82%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 8.24~8.15 (m, 2H)、7.73~7.65 (m, 1H)、7.58~7.49 (m, 2H)、5.87 (s, 1H)、3.25~3.15 (m, 2H)、1.80~1.70 (m, 2H)、1.48 (dt,  $J=14.7, 7.4$  Hz, 2H)、1.01~0.91 (m, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.34, 165.97, 158.07, 134.70, 134.49, 130.55, 130.55, 128.83, 128.83, 127.74, 120.00, 104.51, 30.97, 30.83, 21.87, 13.47。

化合物 3b 为无色油状物, 收率为 80%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.60 (m, 1H)、7.25 (d,  $J=3.8$  Hz, 1H)、7.08 (t,  $J=8.7$  Hz, 2H)、3.20 (t,  $J=7.2$  Hz, 2H)、1.80~1.71 (m, 2H)、1.48 (dq,  $J=14.9, 7.6$  Hz, 2H)、0.97 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.59, 165.17, 162.47, 160.40, 158.60, 156.94, 135.11, 130.19, 121.02, 112.65, 112.45, 104.66, 31.07, 30.81, 21.88, 13.50。

化合物 3c 为无色油状物, 收率为 74%。 $^1\text{H}$  NMR

(500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.41 (s, 3H) 、7.28 (s, 1H) 、3.18 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.75 (tt,  $J=8.2, 6.8$  Hz, 2H) 、1.47 (dt,  $J=14.9, 7.4$  Hz, 2H) 、0.95 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H) 。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.79、165.19、160.75、158.77、158.48、132.39、132.22、131.32、128.24、121.05、118.86、103.94、103.92、103.90、103.87、31.18、30.93、22.73、22.68、22.00、14.14、13.60。

化合物**3d**为无色油状物, 收率为85%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.20 (d,  $J=2.5$  Hz, 1H) 、4.16 (d,  $J=2.5$  Hz, 3H) 、3.19 (dd,  $J=8.4, 6.4$  Hz, 2H) 、2.69 (qd,  $J=7.7, 2.4$  Hz, 2H) 、1.74 (dd,  $J=8.5, 6.3$  Hz, 2H) 、1.48 (h,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.27 (td,  $J=7.7, 2.5$  Hz, 3H) 、0.96 (td,  $J=7.4, 2.4$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.20、164.68、158.20、157.91、157.62、154.69、150.72、126.52、122.81、120.62、118.43、116.24、114.95、103.77、103.75、103.72、103.70、99.67、40.60、30.70、30.45、21.53、18.84、13.15、12.25。

化合物**3e**为无色油状物, 收率为67%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 8.52 (dd,  $J=7.7, 2.0$  Hz, 1H) 、8.39 (dd,  $J=4.9, 2.0$  Hz, 1H) 、7.31 (s, 1H) 、7.21–7.07 (m, 5H) 、3.21 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.81–1.71 (m, 2H) 、1.49 (dt,  $J=14.6, 7.4$  Hz, 2H) 、0.97 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.39、165.74、162.23、160.60、159.39、158.66、158.01、152.55、148.45、142.45、122.89、122.89、122.82、118.05、116.00、115.82、111.83、104.05、30.67、30.46、21.52、13.17。

化合物**3f**为无色油状物, 收率为68%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 8.13 (dd,  $J=8.7, 2.0$  Hz, 2H) 、7.59–7.54 (m, 2H) 、6.02 (s, 1H) 、3.20 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.80–1.71 (m, 2H) 、1.49 (q,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.39 (s, 9H) 、0.97 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.32、166.09、162.96、158.85、157.89、130.61、130.61、25.90、125.90、124.94、121.17、104.53、77.33、77.08、76.82、35.34、31.01、31.01、21.91、13.55。

化合物**3g**为无色油状物, 收率为77%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.07 (s, 1H) 、3.17 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.78–1.68 (m, 2H) 、1.47 (dt,  $J=14.7, 7.4$  Hz, 2H) 、1.38 (s, 9H) 、0.96 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.22、174.84、166.22、158.41、158.12、157.83、157.54、123.30、121.11、118.92、116.73、104.30、104.27、77.30、77.05、76.79、39.57、30.95、30.90、26.71、21.89、13.49。

化合物**3h**为无色油状物, 收率为80%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 6.99 (d,  $J=1.4$  Hz, 1H) 、

3.72 (qd,  $J=7.4, 2.3$  Hz, 2H) 、3.17 (td,  $J=7.5, 3.2$  Hz, 2H) 、1.74 (tp,  $J=8.9, 3.6, 3.1$  Hz, 2H) 、1.61–1.54 (m, 3H) 、1.48 (hd,  $J=7.6, 3.5$  Hz, 2H) 、0.96 (td,  $J=7.4, 3.8$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.14、164.80、159.06、158.78、158.76、158.49、158.47、158.19、122.97、120.78、118.59、116.40、102.47、102.44、102.42、102.40、49.10、31.09、31.07、30.76、21.87、13.39、13.37、8.05、8.03。

化合物**3i**为无色油状物, 收率为81%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 6.98 (d,  $J=2.3$  Hz, 1H) 、3.69 (td,  $J=7.8, 2.3$  Hz, 2H) 、3.17 (td,  $J=7.4, 2.3$  Hz, 2H) 、1.99 (tt,  $J=10.2, 6.7$  Hz, 2H) 、1.74 (tt,  $J=8.0, 4.5$  Hz, 2H) 、1.51 (ddtd,  $J=32.0, 14.7, 7.3, 2.4$  Hz, 4H) 、0.98 (dtd,  $J=19.9, 7.4, 2.3$  Hz, 6H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.21、164.79、159.16、158.87、158.58、158.28、122.97、120.78、118.58、116.39、102.49、102.47、102.44、102.42、99.99、54.25、31.15、30.75、25.34、21.91、21.29、14.04、13.48、13.34。

化合物**3j**为无色油状物, 收率为66%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 8.01–7.91 (m, 2H) 、7.45–7.38 (m, 2H) 、6.92 (s, 1H) 、3.08 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、2.49 (s, 3H) 、1.74–1.64 (m, 2H) 、1.46 (h,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、0.95 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.05、164.53、158.56、158.27、146.43、133.00、129.91、129.07、127.05、118.63、101.92、31.00、30.72、21.89、21.79、13.56。

化合物**3k**为无色油状物, 收率为57%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 8.02 (d,  $J=7.7$  Hz, 1H) 、7.52 (d,  $J=4.2$  Hz, 1H) 、7.41–7.31 (m, 1H) 、6.76 (s, 1H) 、6.11 (s, 1H) 、5.88 (s, 2H) 、3.95–3.86 (m, 3H) 、3.07 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.69–1.60 (m, 2H) 、1.45–1.34 (m, 2H) 、0.95–0.80 (m, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 173.99、169.26、166.88、156.34、137.62、133.18、132.52、131.52、130.95、129.98、128.82、128.26、128.01、127.86、121.45、100.21、68.09、49.50、38.20、31.20、30.81、21.91、13.54。

化合物**3l**为无色油状物, 收率为52%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.73 (t,  $J=5.6$  Hz, 1H) 、7.68–7.62 (m, 1H) 、7.60 (d,  $J=7.5$  Hz, 1H) 、7.49 (td,  $J=7.5, 1.4$  Hz, 1H) 、6.79 (d,  $J=3.1$  Hz, 1H) 、5.65 (d,  $J=3.1$  Hz, 2H) 、3.16 (dd,  $J=8.6, 6.0$  Hz, 2H) 、1.77–1.66 (m, 2H) 、1.48 (h,  $J=7.4$  Hz, 2H) 、1.01–0.82 (m, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.05、168.82、156.89、156.60、156.32、156.03、138.87、133.29、133.14、

133.08、130.08、129.31、129.05、123.52、121.33、119.15、116.91、112.15、100.37、100.34、67.37、66.39、43.16、40.69、31.93、31.07、30.88、29.70、29.37、29.05、22.70、21.95、14.11、13.62。

化合物**3m**为无色油状物,收率为62%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.48–7.42 (m, 2H), 7.42–7.33 (m, 2H), 6.74 (d,  $J=1.7$  Hz, 1H), 5.46 (d,  $J=1.7$  Hz, 2H), 3.20 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 1.82–1.72 (m, 2H), 1.56–1.47 (m, 2H), 1.39–1.33 (m, 9H), 0.99 (td,  $J=7.5, 1.9$  Hz, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 173.94、169.42、156.33、156.05、151.73、132.42、128.41、128.34、125.72、125.67、121.56、100.64、100.62、99.99、69.01、46.11、34.67、31.33、31.31、30.88、22.08、13.68。

化合物**3n**为无色油状物,收率为88%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$ : 7.63 (s, 1H), 7.49 (dd,  $J=5.6, 3.5$  Hz, 1H), 7.34 (dd,  $J=5.7, 3.4$  Hz, 2H), 7.21–7.08 (m, 2H), 5.34 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.12 (t,  $J=7.3$  Hz, 2H), 1.70–1.59 (m, 2H), 1.40 (dt,  $J=14.8, 8.1$  Hz, 2H), 0.89 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 173.95、169.54、167.93、160.30、134.62、132.51、131.51、129.07、128.58、128.31、110.26、100.64、77.52、77.26、77.01、67.60、62.24、51.89、46.15、31.39、31.02、22.17、13.85、8.85。

## 2.2 生物活性

目标化合物**3a**~**3n**对小菜蛾的生物活性测试结果见表2。由表中测试结果可知,目标化合物**3a**~**3n**对小菜蛾都有一定的生物活性,在质量浓度为100~500 mg/L时,目标化合物**3f**、**3j**~**3n**处理下,小菜蛾的死亡率均为100%;在质量浓度为50 mg/L时,目标化合物**3f**、**3m**、**3n**处理下,小菜蛾的死亡率为100%,化合物**3j**、**3k**处理下的小菜蛾死亡率都在90%以上;在质量浓度为10 mg/L时,目标化合物**3m**、**3n**处理下的小菜蛾死亡率均为100%,优于啮虫酰胺。因此,**3f**、**3j**、**3k**、**3m**、**3n**对小菜蛾均具有比较高的杀虫活性,其中**3m**的杀虫活性最高。

## 3 结论

本文以三氟乙酰乙酸乙酯为起始原料,首先通过缩合反应构建嘧啶环,然后通过取代以及醚化和酰化反应最终合成了一系列含氟嘧啶硫醚类化合物。活性测试结果表明化合物**3m**对小菜蛾的活性最高,在质量浓度为5 mg/L时,小菜蛾死亡率达100%,优于对照药剂啮虫酰胺。本研究的新型含氟嘧啶硫醚类化合物具有较大的开发应用前景。

表2 目标化合物对小菜蛾的生物活性测试结果

化合物	死亡率/%					
	500 mg/L	100 mg/L	50 mg/L	10 mg/L	5 mg/L	1 mg/L
<b>3a</b>	73	54.7	32	0	0	0
<b>3b</b>	72	55	32.7	17.4	0	0
<b>3c</b>	63	42	10.7	0	0	0
<b>3d</b>	100	94	65	0	0	0
<b>3e</b>	100	89	52	0	0	0
<b>3f</b>	100	100	100	87	52	14.6
<b>3g</b>	80	50	18.9	0	0	0
<b>3h</b>	91	84	66	32	14	0
<b>3i</b>	81.2	53	21	0	0	0
<b>3j</b>	100	100	94	67	33.9	0
<b>3k</b>	100	100	92	68	46	32.2
<b>3l</b>	100	100	87	52	33.8	15.6
<b>3m</b>	100	100	100	100	100	97
<b>3n</b>	100	100	100	100	93	72
啮虫酰胺	100	100	100	93	75	30

## 参考文献

- [1] 伯希·米西卡. 全球粮食和农业[J]. 农产品市场周刊, 2015(29): 29.
- [2] 郭子俊, 孙志伟, 桂富荣. 杀虫剂的选择性与害虫抗药性问题探讨[J]. 农业与技术, 2021, 41(6): 42-44.
- [3] 唐宁, 张阳, 徐晓勇, 等. 杀虫靶标发现及开发新策略展望[J]. 世界农药, 2019, 41(6): 17-23.
- [4] 陈美航, 周曾艳, 鲁道旺, 等. 嘧啶类衍生物的杀虫活性研究新进展[J]. 农药, 2018, 57(12): 859-863.
- [5] 向兰香. 嘧啶脲草醚类化合物的除草活性、作用机理及在水稻田的应用研究[D]. 荆州: 长江大学, 2020.
- [6] 张银勇, 石程辉, 周先礼. 新型螺嘧啶三酮类化合物的合成及其抗菌活性[J]. 合成化学, 2016, 24(8): 653-662.
- [7] 徐岩. 单, 双芳氧基嘧啶衍生物的设计、合成及抗癌活性研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [8] 古双喜, 王超, 曹爽, 等. 二苯基嘧啶类化合物抗癌活性的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(2): 119-128.
- [9] 季晓晖, 卢久富. 3-芳基-6-甲酰胺吡唑并[1,5-*a*]嘧啶类化合物的合成及其抗癌活性研究[J]. 合成化学, 2019, 27(1): 35-39; 55.
- [10] 赵国明, 王晓奎, 朱学军, 等. 新型二氢嘧啶类化合物的合成及其抗乙型肝炎病毒活性研究[J]. 中国科学: 生命科学, 2011, 41(10): 971-977.
- [11] 杜晓华, 郝树林. 不饱和脲嘧啶硫醚类化合物及其制备方法与应用: CN, 108314656B[P]. 2020-10-27.
- [12] 柴宝山, 刘长令, 张弘, 等. 杀螨剂噻螨胺(SYP-11277)的创制经纬[J]. 农药, 2011, 50(5): 325-326.
- [13] CHAI B S, LIU C L, LI H C, et al. Synthesis and acaricidal activity of strobilurin-pyrimidine derivatives[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(1): 137-140.

(责任编辑: 金兰)