

## 科研与开发

## 三十烷基磷酸酯(盐)的合成和生物活性研究

卢伙贵 陈明德 宋建华 郭奇珍

(厦门大学化学化工学院,福建 361005)

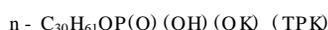
**摘要** 简述了正-三十烷醇衍生物三十烷基磷酸酯(盐)的主要合成方法和生物学效应研究。

**关键词** 三十烷基磷酸酯(盐) 合成 生物活性

正-三十烷醇作为植物生长调节剂,已广泛应用于农林牧等产业。由于正-三十烷醇在实际应用时,其乳化不当致使对植物生长促进效果再现性不理想,对各类植物增产幅度差异较大,这是因为正-三十烷醇极难溶于水的缘故。乳化、水分散法、超声波分散法等的研究表明,要获得能被植物吸收的均一的正-三十烷醇制剂极其困难。经过试验,我们发现三十烷基磷酸酯(盐)(TPK)对作物无药害,制剂贮存稳定性高,既可作为植物叶面喷施,也可作为根部施用,对促进植物生长、增加产量、提高作物抗寒性、改善品质有明显的效果<sup>[1]</sup>。

### 1 基本特性

三十烷基磷酸酯(盐)是正-三十烷醇的一种重要衍生物,其化学结构式如下:

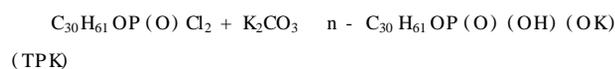
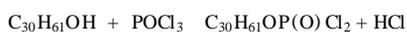


白色粉末状结晶体,熔点(98~102),具有润湿、渗透、低毒、低刺激性等性能,还有如下特点:在酸溶液中稳定性好,不分层、不沉淀。热稳定性优良,在较大温度范围内稳定。本身是个乳化剂、可湿剂,易制成稳定性高的乳剂或固体乳剂。以上特点,有利于三十烷基磷酸酯(盐)作为植物生长调节剂的配制及制剂的保存。

### 2 TPK的合成

TPK的合成,是由正-三十烷醇和磷酸化试剂进行酯化反应,然后加入饱和  $K_2CO_3$  反应而成。

#### 2.1 三氯氧磷( $POCl_3$ )法<sup>[2,3]</sup>

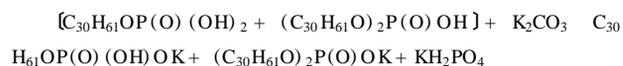
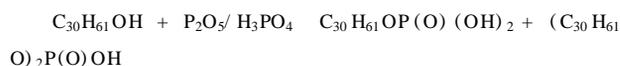


在250ml三颈瓶中,加入20g正-三十烷醇(含量85%)、40ml吡啶及100ml  $CHCl_3$ ,加热、搅拌至完全溶解后,冷却,在冰水浴中,慢慢滴入7.2g  $POCl_3$ 和50ml  $CHCl_3$ 所组成的溶液,搅拌4h。而后,慢慢滴入饱和  $K_2CO_3$  水溶液,并不断搅拌,反应4h,调节

pH=6。抽滤,用100ml水,50ml乙醇先后洗涤抽滤物。干燥后得三十烷基磷酸酯(盐)(TPK)粗品20.5g,产率73%(以正-三十烷醇计)。粗品用氯仿(也可用氯仿-乙醇)为溶剂进行重结晶,得纯品19.6g,产率73%(以正-三十烷醇计),熔点为(101~103)。

在合成过程中,酯化反应在较低的温度下进行,通常反应温度为(0~5),并在减压条件下除去反应生成的HCl气体,促进酯化反应加快进行。控制  $C_{30}H_{61}OH$  和  $POCl_3$  的等摩尔反应量,可制得高纯度的三十烷基磷酸单酯(盐)。该合成法缺点  $POCl_3$  挥发性强,腐蚀性大,副产物HCl的处理及其对设备的腐蚀给工业化生产带来一定的困难。

#### 2.2 多聚磷酸( $P_2O_5-H_3PO_4$ )法<sup>[4]</sup>



在250ml三颈瓶中,加入20g正-三十烷醇(含量85%)于100ml  $CHCl_3$  溶液,在水浴中加热回流、搅拌至完全溶解,然后加入  $P_2O_5/H_3PO_4$  (7g/10ml)的混合液在(60~70)下回流搅拌反应4h后,冷却,在冰水浴中,慢慢滴入饱和的  $K_2CO_3$  水溶液,搅拌反应4h,反应中有气泡产生,调节pH=6,则有白色粉末状固体析出、抽滤、干燥后得三十烷基磷酸酯(盐)(TPK)粗品24.5g,产率97%(以正-三十烷醇计),熔点为(98~101)。

TPK粗品的提纯:将粗品用丙酮(氯仿)为重结晶溶剂,在50下溶解,搅拌1h,冷却,在5下静置5~7h,过滤,即得二(三十烷基)磷酸酯(盐)。母液浓缩回收丙酮(氯仿),结晶、过滤、即得三十烷基磷酸酯(盐)(TPK)。

在合成过程中,酯化反应条件温和,通常反应温度为(50~70),用此法可制得单酯含量高于90%的三十烷基磷酸酯(盐)(TPK)。该合成法原料易

得,毒性低,工艺流程简单,无废气及废液排放问题。

### 3 生物活性

通过测定正-三十烷醇(TA),三十烷基磷酸酯(盐)(TPK)和水(CK)对水稻、玉米、柑桔、小麦、大豆等作物的影响,确认TA、TPK对植物的生长促进作用。

#### 3.1 TA、TPK能促进水稻幼苗的生长,增加其物质的累积

分别配制TA、TPK浓度为0.01、0.1、1.0、10.0、100.0mg/Kg的溶液,采用稻苗法,在(24~26)恒温条件下培养10天,测定其生长及物质重。结果表明TA、TPK浓度为0.1、1.0mg/Kg时,对根、苗的生长有较好的促进作用,它们不仅促进了水稻幼苗的根系生长,同时也增加幼苗地上部分和地下部分物质的累积;TA、TPK浓度为10.0、100.0mg/Kg时,对根、苗的生长有明显的抑制作用;TPK的生物活性高于TA(表1)。

表1 TA、TPK对萌发水稻种苗生长的影响

处理	长度(cm)		重量(鲜重)(mg)		
	根	茎	地下部	地上部	
CK(水)	100	100	100	100	
TA (mg/ Kg)	0.01	87.1	151.9	111.7	134.3
	0.1	104.3	147.8	175.2	152.2
	1.0	92.8	146.3	172.3	153.9
	10.0	82.1	152.1	151.8	173.0
TPK (mg/ Kg)	100.0	32.1	74.1	21.9	89.6
	0.01	107.3	136.7	122.6	134.6
	0.1	101.6	155.0	222.2	158.5
	1.0	108.1	149.1	286.9	137.4
	10.0	45.3	126.7	36.5	150.9

注:10株的平均值

#### 3.2 各生长期喷施TA、TPK对水稻产量的影响

分别配制TA、TPK浓度为0.5mg/Kg的溶液,以100L/667m<sup>2</sup>药液量,分别对水稻幼苗、8叶期、孕穗期进行茎叶喷施,成熟收割后,测定其粗米重(表2)。试验重复3次。结果表明,不同生长期喷施TA、TPK对水稻产量的影响是不一样的,孕穗期喷施对水稻产量的增加效果最明显。

#### 3.3 TA、TPK对玉米产量的影响

分别配制TA、TPK浓度为0.01、0.1、1.0mg/Kg的溶液,以100L/667m<sup>2</sup>药液量分别对大田中正处抽丝期的玉米进行茎叶喷施,成熟收割后,测定籽实重。结果表明,TA浓度为1.0mg/Kg施用

对玉米产量的增加效果比较明显。而TPK浓度为0.1mg/Kg施用对玉米产量的增加效果最明显。

#### 3.4 TA、TPK对柑桔产量和糖度的影响

分别配制TA、TPK浓度为0.01、0.1、1.0mg/Kg的溶液,200L/667m<sup>2</sup>药液量分别对柑桔的果实成长中期,即长果后30天的枝、叶、果实进行喷施,果实成熟摘取后,测定果重及糖度。结果表明,TA浓度为1.0mg/Kg施用对产量增加和糖度的提高效果较好;而TPK浓度为0.1mg/Kg施用效果明显。

表2 喷施TA、TPK对水稻各生长期的影响

处理区名称	喷施时期	喷施浓度 (mg/ Kg)	粗米重 量比(%)
对照(水,CK)	-	-	100
TA溶液	幼苗	0.5	110
TA溶液	8叶期	0.5	115
TA溶液	孕穗期	0.5	118
TPK溶液	幼苗	0.5	117
TPK溶液	8叶期	0.5	120
TPK溶液	孕穗期	0.5	125

注:无处理区的粗米重为547Kg/1000m<sup>2</sup>。

此外,小麦、花生、地瓜、香蕉等作物,经TA、TPK药液处理,均表现出对其生长的促进作用。

## 4 讨论

从上述的结果可以看出,TPK、TA在低浓度范围内,对植物的生理过程确有调节、促进其生长作用,可提高作物的产量和提高产品质量,是效果显著的植物生长调节剂,TPK的生理作用优于TA,值得大力推广应用。

### 参考文献

- [1] 玄丞培.日本公开特许公报,平3-130206.1991
- [2] 党高潮等.陕西化工,1995,(1):30~33
- [3] 杨宏等.精细石油化工,1995(4):7~9
- [4] 王清成等.精细化工,1998,(2):46~48

### Study on Synthesis of Monotriacontanyl Phosphata and its Bioassay

Lu Huogui et al.

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen university, Fujian 361005)

**Abstract:** This paper describes the major methods of synthesis of monotriacontanyl phosphata and its biological activating.

**Key words:** monotriacontanyl phosphata, synthesis, bioassay.

收稿日期:2001.11.5