

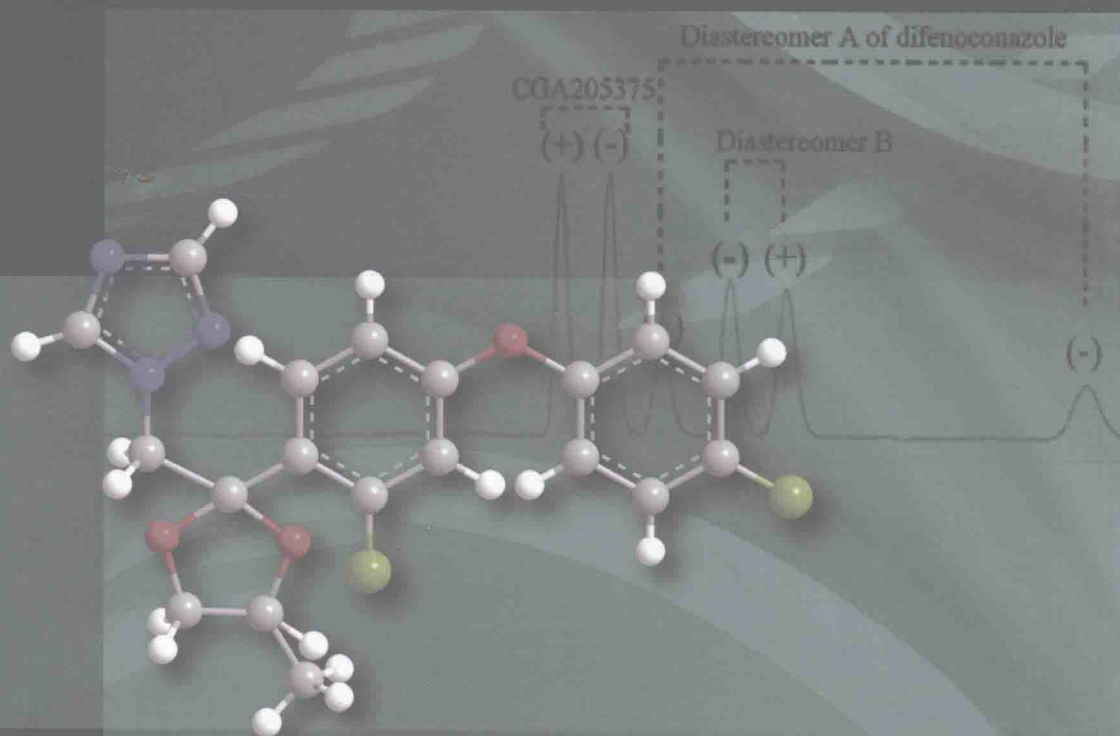


国家科学技术学术著作出版基金资助出版

农药立体化学

Pesticide Stereochemistry

王鸣华 宋宝安 等编著



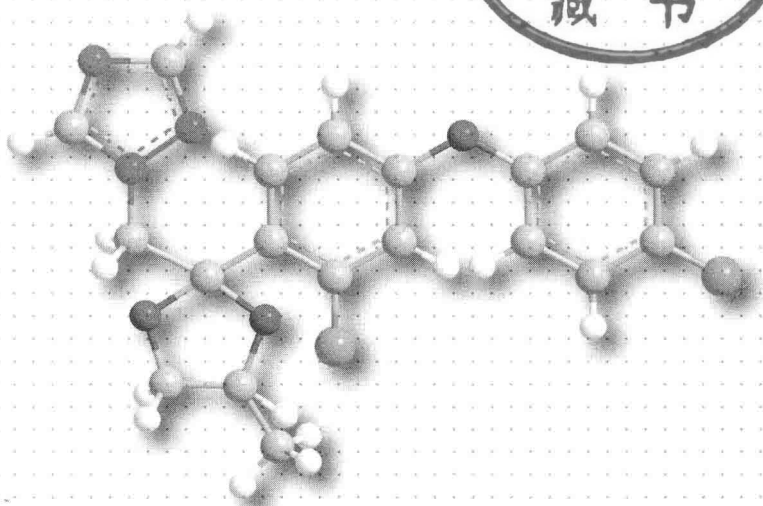
化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

农药立体化学

Pesticide Stereochemistry

王鸣华 宋宝安 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在简述立体化学基础知识的基础上,系统介绍了光学异构体制备与分析方法,农药手性与生物活性和毒性相关性,手性农药的环境行为,以及有机磷、拟除虫菊酯、三唑类、芳氧苯氧丙酸酯类等手性农药的立体化学。在强调实用性的同时,本书全面反映了手性农药的化学、生物学、环境行为等方面的知识与最新进展,特别是农药合成中的立体选择性反应、特异性手性催化剂及化学拆分的新方法等,涉及各类手性农药的新品种。

本书内容丰富全面,将为农药创制研究人员在研究思路和研究方法方面提供指导,可作为高等院校农药学等相关专业的本科生、研究生教材,也可供农药和制药企业科研单位的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

农药立体化学/王鸣华等编著. —北京:化学工业出版社, 2016. 3

ISBN 978-7-122-26220-2

I. ①农… II. ①王… III. ①农药-应用化学
IV. ①TQ450.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 022841 号

责任编辑:刘 军 张 艳

文字编辑:周 倜

责任校对:边 涛

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张23¼ 字数452千字 2016年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

本书编著人员名单

王鸣华(南京农业大学)

宋宝安(贵州大学)

吴 剑(贵州大学)

李国华(南京农业大学)



“手性”指分子/物体与其镜像不能重合，如同左手和右手互为镜像却无法叠合。手性是自然界，尤其是生命体的普遍现象。现在每年上市的新药中单一手性医药的比例高达 80%~90%。在农药产品中约有 25%~40% 是以手性农药销售的。不同的异构体间虽然具有相似的理化性质，但在生物活性、毒性毒理、吸收、转移及代谢等方面却存在着显著差别，甚至具有相反特性。

当前，大多数已商品化的手性农药品种往往以对映体混合物的形式存在，手性农药的使用可以达到减少剂量、提高药效的目的，并且减轻不良和无效对映体的可能造成的环境污染。如除草剂异丙甲草胺（metolachlor）自以消旋体的形式问世以来，每年以 2 万多吨的产量投放市场，1997 年后以手性体替代消旋体，使用量减少了 40%，这相当于每年少向环境中排放了 8 千多吨化学物质。因此，手性农药和环境安全关系密切，在对映体水平上研究手性农药的制备、活性、毒性、环境行为问题是中国农药顺应发展低碳经济、循环经济和建设节约企业的世界潮流，落实双减要求，实现到 2020 年农药零增长的必然要求和环境型农药发展重要方向，是生态文明导向的美丽中国建设对我国农药行业的发展提出了新的要求。因此，对其研究具有重要意义。

研究手性农药必须具备立体化学知识，才能更好地了解各类农药立体化学特性，为农药的研发和应用奠定基础。笔者长期从事农药立体化学的教学和科研工作，在手性农药的合成、生物活性、结构与活性关系、环境毒理等方面积累了一定的研究经验和成果。当前国内外尚未有关于农药立体化学的专著和教材，因此，我们对当前手性农药的不对称合成、异构体与活性关系、环境行为和作用机理研究等方面的研究成果进行总结归纳，编写了本书。

为了兼顾基础性、系统性、针对性，保持教材内容的先进性和与时俱进的特点，本书分为立体化学基础、光学异构体制备方法、光学异构体分析、农药的手性与生物活性、手性农药残留和环境行为研究以及有机磷、拟除虫菊酯、三唑类、芳氧苯氧丙酸酯类手性农药的立体化学共十章。基础知识部分主要介绍构成有机立体化学的基本概念和立体异构的相关基本知识。光学异构体制备部分主要介绍单一光学异构体的各种制备方法。农药合成中的立体选择性是近年来发展较快的内容，特别是手性催化剂的快速发展，使不少不对称合成反应对映选择性已达到工业化生产程度，在介绍这部分内容时，特别注意介绍其实用性和反映近期的研究成果。各类农药立体化学部分则着重介绍学科发展前沿。本书系统介绍了农药立体化学的知识及主要农药的立体化学研究进展，内容包括手性农药光学异构体的合成、分析、生物学、环境行为等方面，且有较好的应用价值，将为新农药创制研究人员在研究思路、方法学，乃至具体实验模型建立等提供指导。本书可作为高等院校农药学等相关专业的本科、研究生教材，也可供农药和制药企业、科研单位的技术人员参考。

值本书出版之际，我们向本书中所引用其著作和论文的中外有关作者们表示衷

心感谢!

尽管我们十分努力地想使本书成为一本理想的教学用书和参考书，以贡献给读者，但由于相关资料较少，加上水平和时间有限，难免在内容取舍和阐述等方面，存在不当与疏漏之处，敬请专家和读者给予批评指正。

编著者

2016 年 3 月



CONTENTS 目录

第 1 章 立体化学基础

1.1 分子结构和对称性	1
1.1.1 分子的形象	1
1.1.2 分子的刚柔性	2
1.1.3 分子的对称性	3
1.2 立体异构	3
1.2.1 立体异构的分类	4
1.2.2 旋光性	5
1.2.3 分子的对称因素	7
1.2.4 手性碳原子和手性化合物	9
1.2.5 含一个手性碳原子化合物的对映异构	10
1.2.6 含两个手性碳原子化合物的对映异构	14
1.2.7 环状化合物的立体异构	15
1.2.8 不含手性碳原子化合物的对映异构	17
1.3 其他元素化合物立体异构	18
1.3.1 氮原子的立体化学	18
1.3.2 磷原子的立体化学	20
1.3.3 硫原子的立体化学	20
1.4 分子的潜手性和潜手性碳原子	21
1.5 手性农药	22
参考文献	24

第 2 章 光学异构体制备方法

2.1 外消旋体拆分	26
2.1.1 外消旋体性质	26
2.1.2 外消旋体拆分	27
2.2 微生物和酶催化拆分	34
2.2.1 生物催化手性拆分	35
2.2.2 酶法合成在手性农药制备中的应用	39
2.2.3 酶法合成手性农药进展	42
2.3 差向异构化	43
2.3.1 差向异构体和差向异构化	44

2.3.2 差向异构化机理	44
2.3.3 差向异构化的影响因素	46
2.3.4 差向异构化在手性农药制备中的应用	47
2.4 立体选择性合成	47
2.4.1 双键顺反式的选择性	48
2.4.2 农药合成中的立体选择性反应	49
参考文献	60

第 3 章 光学异构体分析

3.1 光学异构体绝对构型测定方法	65
3.1.1 化学转变法	65
3.1.2 旋光比较法	66
3.1.3 分光旋光法 (ORD)	68
3.1.4 圆二色谱法 (CD)	70
3.1.5 单晶 X 射线衍射法	71
3.1.6 核磁共振法 (NMR)	72
3.2 圆二色光谱在农药构型确定中的应用	74
3.3 手性农药的色谱分离	77
3.3.1 薄层色谱	77
3.3.2 气相色谱	78
3.3.3 毛细管电泳	79
3.3.4 超临界流体色谱	79
3.3.5 高效液相色谱	80
3.3.6 手性农药液相色谱分离机理的研究	81
3.3.7 手性色谱柱	82
3.4 手性农药对映体拆分研究进展	84
3.4.1 三唑类农药手性分离	84
3.4.2 有机磷农药手性分离	86
3.4.3 拟除虫菊酯农药手性分离	87
3.4.4 苯氧羧酸类农药手性分离	87
3.4.5 有机氯及其他手性农药手性分离	88
参考文献	89

第 4 章 农药的手性与生物活性

4.1 手性农药的活性类型	95
---------------------	----

4.2 手性农药的活性差异	96
4.2.1 手性杀虫剂的生物活性差异	96
4.2.2 手性杀菌剂的生物活性差异	101
4.2.3 手性除草剂的生物活性差异	107
4.3 手性农药毒性评价	110
4.3.1 手性农药的急性毒性	110
4.3.2 手性农药的潜在毒性	111
4.3.3 手性农药对映体选择性毒性机制	114
参考文献	116

第 5 章 手性农药残留和环境行为研究

5.1 手性农药吸收和分布	120
5.2 手性农药代谢	121
5.3 手性农药立体选择性环境行为	123
5.3.1 手性农药立体选择性评价参数	123
5.3.2 手性农药选择性行为基本模式	125
5.3.3 手性农药在水体中的立体选择性降解	126
5.3.4 手性农药在土壤、污泥和沉积物中的立体选择性降解	127
5.3.5 手性农药在动物体中的立体选择性降解	131
5.3.6 手性农药在植物中的立体选择性降解	133
5.4 手性农药残留分析研究	135
5.4.1 除草剂	135
5.4.2 杀虫剂	137
5.4.3 杀菌剂	139
参考文献	142

第 6 章 有机磷农药立体化学

6.1 有机磷农药立体异构类型和特点	150
6.1.1 以 C 原子为手性中心的立体异构体类型	150
6.1.2 以 P 原子为手性中心的立体异构体类型	156
6.1.3 以 C 原子和 P 原子为手性中心的立体异构体类型	158
6.1.4 以 S 原子为手性中心的有机磷农药	159
6.2 有机磷农药立体异构体与生物活性关系	159
6.2.1 构效关系在有机磷农药中的应用	160
6.2.2 有机磷农药的立体异构与活性关系	161
6.3 有机磷农药立体异构体制备	171
6.3.1 化学拆分在手性有机磷农药制备中的应用	171

6.3.2 定向合成	173
6.3.3 色谱拆分	178
6.4 商品化手性有机磷农药简介	184
参考文献	187

第7章 拟除虫菊酯农药立体化学

7.1 拟除虫菊酯农药的发展	194
7.1.1 天然除虫菊素的化学组成、活性和立体结构	195
7.1.2 拟除虫菊酯的创制发展	195
7.2 拟除虫菊酯立体异构类型	199
7.2.1 天然除虫菊素的立体异构	199
7.2.2 环系拟除虫菊酯的立体异构体	199
7.2.3 非环系拟除虫菊酯的立体异构体	200
7.3 拟除虫菊酯立体异构体与生物活性关系	200
7.3.1 拟除虫菊酯立体异构与生物活性	200
7.3.2 拟除虫菊酯立体异构与生物活性相关性	202
7.4 拟除虫菊酯立体异构体制备方法	203
7.4.1 菊酸光学异构体的制备	203
7.4.2 醇部分光学异构体的制备	208
7.5 拟除虫菊酯立体异构体分析	210
7.5.1 旋光测定法	210
7.5.2 制备衍生物色谱法	210
7.5.3 手性柱色谱法	212
7.5.4 手性流动相添加剂法	214
7.5.5 光谱分析法	214
7.5.6 酶联免疫法	215
7.6 商品化手性拟除虫菊酯农药简介	215
7.6.1 烯丙菊酯	215
7.6.2 氯菊酯	220
7.6.3 氰菊酯	222
7.6.4 苄呋菊酯	226
7.6.5 氯氰菊酯	229
7.6.6 右旋苯醚菊酯 (<i>d</i> -phenothrin)	233
7.6.7 右旋苯氰菊酯 (<i>d</i> -cyphenothrin)	234
7.6.8 右旋炔戊菊酯 (<i>d</i> -empenthrin)	235
7.6.9 右旋丙炔菊酯 (prallethrin)	236

7.6.10	右旋胺菊酯 (d-tetramethrin)	237
7.6.11	溴氰菊酯 (deltamethrin)	238
7.6.12	S-甲氰菊酯 (S-fenpropathrin)	240
7.6.13	S, S-氰戊菊酯 (esfenvalerate)	241
7.6.14	氟胺氰菊酯 (fluvalinate)	243
7.6.15	氟氰戊菊酯 (flucythrinate)	244
参考文献		245

第 8 章 三唑类农药立体化学

8.1	三唑类手性农药异构体与生物活性关系	252
8.1.1	三唑酮	252
8.1.2	三唑醇	253
8.1.3	多效唑	254
8.1.4	烯效唑和烯唑醇	255
8.1.5	丙环唑、乙环唑	257
8.1.6	戊唑醇	259
8.1.7	己唑醇	260
8.1.8	粉唑醇	261
8.1.9	腈菌唑	262
8.1.10	苯醚甲环唑	263
8.2	三唑类手性农药立体异构体制备	264
8.2.1	三唑酮的制备	264
8.2.2	三唑醇的制备	264
8.2.3	烯唑醇和烯效唑的制备	264
8.2.4	丙环唑的制备	265
8.3	三唑类手性农药立体异构体分析	266
8.3.1	三唑类手性农药对映体手性分离研究进展	266
8.3.2	高效液相色谱法 (HPLC)	267
8.3.3	毛细管电泳法 (CE)	273
8.3.4	超临界流体色谱法	274
8.3.5	其他方法	274
8.4	手性三唑类杀菌剂立体选择性环境行为	275
8.4.1	三唑酮	275
8.4.2	三唑醇	276
8.4.3	烯唑醇	276
8.4.4	己唑醇	276

8.4.5 戊唑醇	277
8.4.6 苯醚甲环唑	277
8.4.7 腈菌唑	278
8.4.8 氟环唑	278
8.4.9 粉唑醇	278
8.4.10 戊菌唑	279
8.4.11 四氟醚唑	279
8.4.12 腈苯唑	279
8.5 商品化手性三唑类农药简介	279
参考文献	280

第9章 芳氧苯氧丙酸酯类农药立体化学

9.1 芳氧苯氧丙酸酯类农药立体异构体与生物活性	287
9.2 手性芳氧苯氧丙酸酯类除草剂制备	289
9.2.1 (S)-(一)- α -取代丙酸酯与芳氧基酚反应	289
9.2.2 芳基卤化物与(R)-(+)-2-(4-羟基苯氧基)丙酸酯反应	290
9.3 芳氧苯氧丙酸酯类农药立体异构体分析	291
9.3.1 芳氧苯氧丙酸酯手性农药高效液相色谱分析	291
9.3.2 高效液相色谱手性识别机理	294
9.4 苯氧丙酸类除草剂立体化学	297
9.4.1 高2,4-滴丙酸(dichlorprop-P)	297
9.4.2 高2甲4氯丙酸(mecoprop-P)	298
9.5 商品化手性芳氧苯氧丙酸酯类农药简介	299
9.5.1 精喹禾灵(quizalofop-P-ethyl)	299
9.5.2 精吡氟禾草灵(fluzifop-P-butyl)	300
9.5.3 精噁唑禾草灵(fenoxaprop-P-ethyl)	301
9.5.4 高效氟吡甲禾灵(haloxyfop-P-methyl)	302
9.5.5 氰氟草酯(cyhalofop-butyl)	303
9.5.6 炔草酯(clodinafop-propargyl)	304
9.5.7 啶草酯(propaquizafop)	305
9.5.8 喹禾糠酯(quizalofop-P-tefuryl)	306
9.5.9 精吡氟氯禾灵(haloxyfop-P-methyl)	306
9.5.10 噁唑酰草胺(metamifop)	307
9.5.11 精噻唑禾草灵(fenthiaprop-ethyl)	308
参考文献	309

第10章 其他手性农药的立体化学

10.1 手性除草剂	313
10.1.1 酰胺类除草剂	314
10.1.2 咪唑啉酮类除草剂	321
10.1.3 二苯醚类除草剂	326
10.1.4 环己烯酮类除草剂	327
10.1.5 其他手性除草剂	328
10.2 手性杀虫剂	331
10.2.1 氟虫腈 (fipronil)	331
10.2.2 乙虫腈 (ethiprole)	332
10.2.3 丁虫腈 (flufiprole)	333
10.2.4 茚虫威 (indoxacarb)	334
10.2.5 呋虫胺 (dinotefuran)	335
10.2.6 啶虫啉 (paichongding)	336
10.2.7 三氟杀虫酯 (acetofenate, AF)	337
10.2.8 环氧虫啉 (cycloxaprid, CYC)	338
10.3 手性杀菌剂	339
10.3.1 甲霜灵 (metalaxyl)	339
10.3.2 苯霜灵 (benalaxyl)	340
10.3.3 乙螨唑 (etoxazole)	341
10.3.4 稻瘟脂 (prfurazoate)	342
10.3.5 苯锈啉 (fenpropidin)	342
10.3.6 丁苯吗啉 (fenpropimorph)	343
10.3.7 螺环菌胺 (spiroxamine)	343
10.3.8 咪唑菌酮 (fenamidone)	344
10.4 生物农药立体化学	345
10.4.1 鱼藤酮 (rotenone)	345
10.4.2 阿维菌素 (abamectin)	346
10.4.3 多杀菌素 (spinosad)	347
10.4.4 井冈霉素 (validamycin)	348
10.4.5 宁南霉素 (ningnanmycin)	348
10.4.6 芸薹素内酯 (brassins)	349
参考文献	349
索引	355
1. 中文索引	355
2. 英文索引	358

第1章

立体化学基础

Louis Pasteur 在 100 多年前曾指出：“宇宙是非对称的，如果把构成太阳系的全部物体置于一面跟随着它们的各种运动而移动的镜子前面，镜子中的影像不能和实物重合。”

在自然界中存在许多光学对映体，这些物质就像人的左右手，立体结构对称，左右相反，绝不能重合，故称为手性化合物。在漫长的化学演化过程中，地球上出现了无数构成生命体的有机分子，无论在种类上或在数量上，绝大多数是手性分子。手性分子的对映体可以有几乎完全相同的物理化学性质，甚至有相同的光谱，但是它们之间仍然存在有重要的差别——手性分子之间反应性差别。其气味、味道以及生物作用大相径庭：一方有益，而另一方有害。比较典型的例子如氯霉素，其中的 D-对映体具有杀菌作用，而 L-对映体却完全没有药效。(S)-(+)-香芹酮有芫荽的香味，而其 (R)-(-)-异构体则有留兰香的香味。这是因为人的嗅觉起决定性作用的受体也是由手性分子构成的，而手性分子在相互作用时要求必须是手性匹配。不少昆虫具有对某种气味的异常敏感性，求偶时释放的性吸引剂有时就是手性物质。舞毒蛾性引诱素是舞毒蛾的性信息素，其对映体之一能吸引雄性果蝇，而它的镜像分子却只能够吸引雌性果蝇^[1]。

1.1 分子结构和对称性

1.1.1 分子的形象

分子的形象是分子结构体现的一种表现现象。研究有这种现象的物质所具有的特殊物理性质和化学性质的科学，统称为立体化学。少数简单的分子具有二维形象，而大多数有机分子都具有三维形象，也就是呈现立体的形象，因此有机化学习惯使用“立体化学”这一名词。有些化学家建议称这门科学为分子几何学或空间化学等，以扩展研究的对象至整个化学学科，其实“立体化学”这一名称早已用于无机化学和生物化学等其他化学学科。碳原子是一个三维的正四面体结

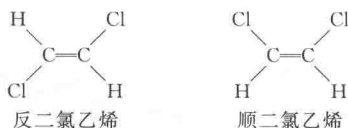
构，当它和四个相同的原子结合时（如甲烷），四个键的键长以及它们之间的键角都是均等的，约为 109.5° ，但当它结合的原子不同时，键角就偏离了这一正常的角度。即使对两个相同的原子，在不同的化合物中，键长也有所不同。键长、键角的变化可以影响分子的其他性质。

分子的几何形象对于其化学及物理性质的影响，有时是非常惊人的。以碳原子本身来说，它可以彼此结合形成不同的同素异形体。如无定形碳、石墨、金刚石和近来发现的足球烯，它们的外观分别为黑色粉末至块状、暗灰色片状、无色透明和黄色的晶体。这四个同素异形体，具有完全不同的几何形象，因此也具有完全不同的性质。炭、石墨和金刚石的性质差别是人们熟悉的，足球烯是新发现的，是目前已知最纯的碳，它是一个球状分子，由于它具有特殊的几何形象，已显示出许多特殊的性能，在理论上及工业上都具有重要的应用前景。

分子几何形象的微细差别对自然界及生命现象都起着难以估计的影响。在一个由成千上万个碳原子组成的巨大分子中，有时只要某一个碳原子上的两个原子调换一下，就可能失去它的功能。再以一个不含碳原子的水分子来看分子的几何形象，就更会感到惊奇，如果水分子是一个线形分子，而不是一个具有偶极矩的三个原子成为 104° 夹角的分子，那么江湖河海在冬季都将成为巨大的冰块，所有水生动植物就会变成镶在冰块中的标本。因此可以毫不夸大地说，绝大多数的生命及生理化学过程，是受分子几何形象控制着的，因此它不仅是有机化学而且也是许多其他有关科学的研究对象。

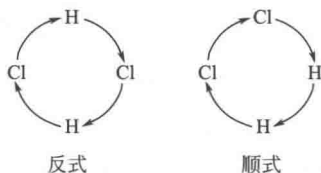
1.1.2 分子的刚柔性

刚、柔是两个通俗的形容词，但对分子几何学定性的了解很有帮助。所谓刚性，并不是分子中各原子彼此之间没有振动，而是它们在分子中的平均位置以及彼此所保持的关系在一般条件下不随意改变。例如乙烷和乙烯在刚柔性上就有很大的差别。乙烷的两个碳原子可以自由旋转，理论上应有无数的构象异构体，但是由于它们彼此间的能垒很低，因此到目前为止，还没有分离出它的构象异构体。乙烯的两个碳原子之间的扭转受到了限制，在适当的温度下，分子可能发生微弱的扭转，但总的说来，四个氢原子保持着大致不变的几何关系，否则就不会有顺、反二氯乙烯这两个不同的分子存在。



顺反异构体只有在有足够的能量时，才可以使这两者互变。单键和双键之间的旋转能垒差别很大，前者是 $12\sim 36\text{kJ/mol}$ ，而后者大约是 263kJ/mol ，因此从能量上讲，前者是“柔性”的，后者是“刚性”的。从分子中各原子间的次序和彼此间的空间关系，同样也可以看到刚柔性的问题。在顺、反二氯乙烯中，两个氢原子和两个氯

原子在空间保持着下列关系，而且不会改变，因此分子是“刚性”的。



在乙烷中，存在多种可能的旋转异构体（构象），如果是稳定的话，它们也同样保持着一定的空间关系。但是它们彼此间转换的能垒很低，因此分子中各原子间的关系很不固定，也可以说分子比较“柔软”。为了描述一个分子中各原子的互相关系和形象，我们将这种关系定义为“构型”和“构象”。所谓构型和构象，都是指分子中各原子和基团在空间的相对位置。一般地讲，构象是同一个分子由于单键的旋转而改变的该分子的各种立体形象，所以一个分子，只要它有可旋转（全旋转或部分旋转）的单键，它就有不同的构象存在。因此，一个分子如果它的形象改变只单纯地包含着单键的这种旋转，则无论如何它的构型是不改变的，这好比人的左右手，在活动时，其形象可以有很大的差别，但无论手怎样改变形象，右手总归是右手，左手总归是左手一样。但是，有一些化合物，由于外界条件的缘故，例如升高温度（提供能量），使分子中的某个或某些单键能越过一些障碍而“超常”旋转，就像含双键的顺、反异构体那样，也能发生“构型”的改变。所以说，在某些特定的情况下，构型和构象没有一个明显的分界线。在深冷的条件下某一化合物的优势构象也具有颇大的刚性，即失去旋转的能力，这种刚性的构象也可以称它具有一定的“构型”。

1.1.3 分子的对称性

在宏观世界里，无论是自然界产生的或人为的，都体现出对称性这个重要法则。宇宙中的天体，都是球形的，是高度的对称体。许多动植物在表面上看，也是对称的，人体就是一个对称形象，一片树叶、一朵花或一片花瓣，都表现出一种粗略的对称形象。至于人为的事物及各种创造，也都经常表示出某种的对称，对称思想似乎是一种本能，存在于各个领域内，如建筑、诗文、音韵等，都表现得非常突出。自然界里有很多与上述情况类似的形象，我们的左右手、足、耳等都有这个特点。把这些概念用到微观世界的各种分子中，考察它们的对称性以及由此而产生的一系列的物化性质，是非常有意思的问题。

1.2 立体异构

在有机化学中，同分异构的概念是极为重要的，这是构成有机化合物数量众多的主要原因。同分异构体是指具有相同化学分子式，而原子或基团连接或空间排列方

式不同的化合物。简单地说,化合物具有相同分子式,但具有不同结构的现象,叫做同分异构现象;具有相同分子式而结构不同的化合物互为同分异构体。同分异构现象广泛存在于有机物中,研究分子的同分异构可以更好地理解分子结构的深刻意义,从分子水平上来思考问题,可以获得更加准确、更加有效的结果。

1.2.1 立体异构的分类

立体异构是同分异构体的一种,属于立体化学的研究对象,立体化学就其范围而言,涉及无机化学、有机化学、配合物化学、元素有机化学、生物无机以及分子生物学等。本章重点介绍有机化学中的立体化学,即研究一个有机化合物分子的构型、构象和化学反应中的立体效应。同分异构的分类见图 1-1。

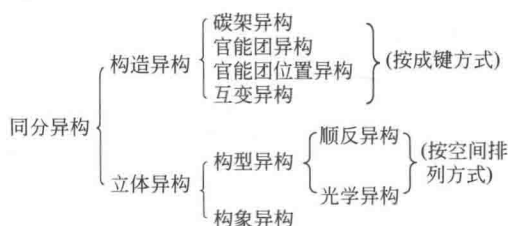


图 1-1 同分异构的分类

有机化合物之所以会有立体异构,是因为形成分子的共价键的特性所决定的,它具有方向性,这是确定一个有机分子产生构型、构象的一个重要原因。

近年来,随着科学技术的发展,人们已经可以用超倍电子显微镜观察大分子的原子及其基团的排列。借助于现代化的测试仪器,如 X 衍射仪、核磁共振仪、红外光谱仪和旋光仪等,使我们对有机化合物分子的真实图像有了进一步的认识,不仅能了解分子内部各组成原子的相互结合方式,还可以知道原子及基团在空间排列的次序。有机化合物的物理和化学性质与分子的立体形象密切相关。因而,对有机化合物进行立体化学的研究将成为有机化学中的一个重要组成部分。如果说,19 世纪的化学家 von't Hoff 和 LöBel 等用他们卓越的理论分析提出了碳原子的正四面体学说,从而确立了有机化学中立体化学的理论基础的话,那么,现在的无数化学家则用丰富的实验事实充实和发展了立体化学。

众所周知,很多天然有机化合物具有立体异构现象,如糖类、氨基酸、生物碱和萜类等都具有不同程度的旋光性(或称光学活性),并且不同旋光性的异构体具有不同的生理活性和药理作用。左旋抗坏血酸(维生素 C)具有抗坏血病的作用,右旋产品则无效;左旋氯霉素对伤寒、菌痢等病的治疗有特效,而右旋氯霉素则完全无效。

除虫菊花中所含的天然除虫菊素,含有 6 种有效的杀虫成分,一般均属于反式右旋菊酸和右旋菊醇生成的酯。而人工合成的除虫菊酸是 4 种异构体的混合物,它们既有顺、反异构体又有旋光异构体,其杀虫效力则取决于各异构体的含