

新杂环农药

NEW
HETEROCYCLIC
PESTICIDE

杀虫剂

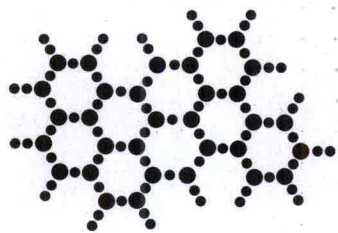
Insecticide

宋宝安 金林红 主编



化学工业出版社

TQ 453
244



新杂环农药

NEW
HETEROCYCLIC
PESTICIDE

杀虫剂

Insecticide

宋宝安 金林红 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以杂环化合物结构为分类标准,系统介绍了杂环类杀虫剂的最新研究进展,主要包括杂环类化合物的合成,不对称合成与分离,立体化学,天然产物,生物活性与作用机理,分子设计与构效关系,残留与残留免疫印记分析,代谢,剂型加工及抗性等,反映了当前国内外杂环类杀虫剂研究的最新成果。

本书可作为大专院校农药学、精细化工、应用化学、植物保护、环境专业师生、科研院所研究工作者以及农业推广部门及化工生产、农资经营单位人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

杀虫剂/宋宝安,金林红主编. —北京:化学工业出版社,2009.11
(新杂环农药)
ISBN 978-7-122-06802-6

I. 杀… II. ①宋…②金… III. 杀虫剂-研究
IV. TQ453

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 181776 号

责任编辑:刘军
责任校对:李林

文字编辑:孙凤英
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:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张35½ 字数712千字 2010年1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:98.00 元

版权所有 违者必究

《新杂环农药》编审委员会

主任 宋宝安

副主任 席真 杨光富 杨松

委员 (按姓名汉语拼音排序)

贺红武	黄明智	黄荣茂	金林红	欧阳贵平
尚尔才	沈晋良	宋宝安	汪清民	王道全
王鸣华	吴文君	席真	杨光富	杨红
杨松	杨新玲	张敏恒	张芝利	朱恩林

《新杂环农药》

杀虫剂

编写人员名单

主 编 宋宝安 金林红
副主编 杨 松 杨光富 杨新玲 杨 红 吴文君
沈晋良 王鸣华 欧晓明 吴 剑

参编人员 (按姓名汉语拼音排序)

柏 松	陈美航	陈鹏丽	陈 卓	程雨龙
崔 静	丁明伟	高 勇	苟先涛	何月平
胡 奎	姜林坤	焦 阳	李玉美	李兆山
刘 杰	刘克明	刘烜瑞	王彦华	王志东
吴 琴	吴志兵	伍国林	徐 帅	徐维明
杨 超	杨家强	杨 凌	杨 璇	于大伟
曾 松	张慧霞	张侃侃	张 莎	张晓燕
张钰萍	朱晓磊	邹立伟		

前言

在国内外的农药研究中，杂环化合物由于其选择性好、活性高、用量少、毒性低以及在有害物生化生理反应中的特异性而成为研究的主体。杂环化合物中的吡啶、吡啶、嘧啶、噻唑、咪唑以及三唑等不断涌现出一些具有划时代意义的新颖药剂，从而引起了人们的重视，成为农药领域开发的热点，更已成为杀虫剂研究开发的主题。

从杀虫剂进入有机化合物领域以来，杂环起到了举足轻重的作用，是农药杀虫剂领域研究的热点和重点。近年来，高效、低毒、低残留杀虫剂在世界范围内发展很快，新产品不断开发成功，并迅速得到推广应用，如杂环类杀虫剂中的吡虫啉、啶虫脒、噻虫嗪、噻虫啉、噻虫胺、氟虫腈、啶螨酯、吡螨胺、溴虫腈、吡嗪酮、乙螨唑等以及昆虫生长调节剂中的虱螨脲、啶蝉脲、氟酰脲、双三氟虫脲、虫酰肼、甲氧酰肼、环虫酰肼、吡幼酮、吡丙醚、螺螨酯等。由于这些新品种具有结构新颖、作用机制独特、生物活性高、对环境比较友好且不易产生抗性等特点，已逐步取代高毒有机磷农药而成为杀虫剂的重要组成部分。现代技术手段的飞速发展和生物科学理论的完善提高，更促进了以天然活性物质为来源的杂环化学合成农药的发展。在杀虫剂方面，天然杀虫剂——烟碱、杀虫双（单）的动物源——沙蚕毒素和氨基甲酸酯杀虫剂的植物源——毒扁豆碱都是一些杂环农药。在寻找高效、新型、高选择性的杀虫剂过程中，昆虫生长调节剂的发现是一个重大突破。目前开发的具有杂环结构的昆虫生长调节剂主要有以下几类：定虫隆、氟虫脲（fouenoxuron）、噻虫脲（L-7063）、噻嗪酮（buprofezin）、几噻唑。生物源化学合成杂环杀虫剂是以天然毒素为先导化合物，经结构改造和优化开发新化合物，这种方法的成功率相对较高，目前已成为开发新型高效杀虫剂的主要途径之一，有望在杀虫剂开发中得到新的突破。

虽然农药创制和农药新品种介绍书籍较多，但目前反映或介绍杂环类杀虫剂合成、生物活性、构效关系等研究进展的专业图书很少，特别是介绍近十年杂环杀虫剂国内外研究进展详细资料的书更少，国内尚未见到系统全面述及杂环类杀虫剂有关书籍。为此，我们组织了《新杂环农药》丛书编审委员会，在本分册中邀请了农药与植保学术界知名专家西北农林科技大学吴文君教授为本书撰写了第9章，中国农业大学杨新玲教授撰写了第10章，湖南化工研究院欧晓明教授撰写了第11章，南京农业大学杨红教授、伍国林、崔静撰写了第13章，南京农业大学王鸣华教授

撰写了第 15 章，华中师范大学朱晓磊博士与杨光富教授撰写了第 14 章，南京农业大学沈晋良教授、王彦华博士、何月华博士撰写了第 18 章，我们课题组成员宋宝安、金林红、杨松、吴志兵、陈卓、张钰萍、杨凌、曾松，博士生吴剑、柏松、徐维明、吴琴、李玉美，硕士生石青、李为华、周军、刘杰、邹立伟、杨超、程雨龙、潘聪、苟先涛、姜林坤、杨家强、陈美航、高勇、张莎、胡奎、刘克明等参与编写了第 1 章至第 8 章及第 15 章、第 16 章，杨凌撰写了第 17 章。本书系统介绍了各类有机杂环化合物在绿色杀虫剂的应用，选用国内外最新材料和研究成果，为我国在跟踪创新取得进展的同时，在农药理论研究的原始创新方面（如杀虫剂领域、农药靶标及作用机制方面等）提供一定的参考。希望此书的出版对我国杀虫剂农药研究，特别是对我国绿色农药创制具有参考价值。

借本书出版之际，感谢国家自然科学基金项目、国家“973”计划项目、国家“十一五”科技支撑计划项目、教育部新世纪优秀人才项目、贵州省农药学国家重点学科人才基地建设项目、贵州省农业攻关项目、贵州省优秀人才省长资金和贵州大学科学出版基金对我们研究工作的资助，对本书著述引用的中外作者致谢！

编 者
2009 年 9 月

目 录

绪论	1
第 1 章 三元杂环类杀虫剂	4
1.1 含氮丙啶环类化合物	4
1.2 二氮丙啶类化合物	8
1.3 环硫乙烷类化合物	9
1.4 含环氧乙烷类化合物	10
1.5 结论与展望	11
参考文献	12
第 2 章 四元杂环类杀虫剂	14
2.1 环氧丁烷类化合物	14
2.2 环硫丁烷类化合物	16
2.3 1,3-二噻丁环类化合物	16
2.4 吡丁啶类化合物	18
2.5 结论与展望	19
参考文献	19
第 3 章 五元杂环类杀虫剂	21
3.1 单杂原子五元杂环	21
3.1.1 噻吩类化合物	21
3.1.2 呋喃类化合物	27
3.1.3 吡咯类化合物	35
3.2 多杂原子五元杂环	44
3.2.1 噻唑类化合物	44
3.2.2 咪唑类化合物	49
3.2.3 噁唑类化合物	60
3.2.4 异噁唑类化合物	64
3.2.5 吡唑类化合物	71
3.2.6 噻二唑类化合物	82
3.2.7 噁二唑类化合物	90

3.2.8 1,2,4-三唑类化合物	101
参考文献	108
第4章 六元杂环类杀虫剂	118
4.1 单杂原子六元杂环	118
4.1.1 吡啶类化合物	118
4.1.2 吡喃类化合物	128
4.1.3 噻喃类化合物	138
4.2 多杂原子六元杂环	140
4.2.1 吡嗪类化合物	140
4.2.2 哒嗪(酮)类化合物	146
4.2.3 吩嗪类化合物	157
4.2.4 嘧啶类化合物	161
4.2.5 三嗪类化合物	173
4.2.6 噁嗪类化合物	178
4.2.7 吗啉类化合物	180
参考文献	185
第5章 苯并稠杂环类杀虫剂	196
5.1 苯并咪唑类化合物	196
5.1.1 含苯氧(硫)醚苯并咪唑类化合物	196
5.1.2 含磺(磷)酰胺苯并咪唑类化合物	198
5.1.3 1-位含烷基(氨基)苯并咪唑类化合物	199
5.1.4 含杂环的酮苯并咪唑类化合物	202
5.1.5 含二氟乙烯的酯(硫代)苯并咪唑类化合物	203
5.1.6 结论与展望	204
5.2 苯并噻唑类化合物	204
5.3 苯并三唑类化合物	207
5.3.1 苯并三唑氨基乙腈类化合物	208
5.3.2 苯并三唑酰胺类化合物	208
5.3.3 苯并三唑酚类化合物	210
5.3.4 苯并三唑醚类化合物	211
5.3.5 苯并三唑含磷酸酯类化合物	211
5.3.6 其他类化合物	212
5.3.7 结论与展望	214
5.4 苯并噁唑类化合物	214
5.4.1 硫醚苯并噁唑类化合物	214

5.4.2	胺(酰胺)苯并噻唑类化合物	216
5.4.3	其他类化合物	218
5.5.4	结论与展望	221
5.5	苯并噻吩类化合物	221
5.5.1	酯苯并噻吩类化合物	222
5.5.2	脲苯并噻吩类化合物	223
5.5.3	脲苯并噻吩类化合物	224
5.5.4	酰胺苯并噻吩类化合物	224
5.5.5	其他苯并噻吩类化合物	225
5.5.6	结论与展望	226
5.6	苯并咪唑类化合物	226
5.6.1	含磷酸酯的苯并咪唑类化合物	227
5.6.2	含氨基甲酸酯基的苯并咪唑类化合物	227
5.6.3	含苯甲酰脲的苯并咪唑类化合物	228
5.6.4	含不饱和烃的苯并咪唑类化合物	230
5.6.5	含噻二唑的苯并咪唑类化合物	230
5.6.6	含吡咯环的苯并咪唑类化合物	231
5.6.7	含双苯环的苯并咪唑类化合物	231
5.6.8	含 <i>N</i> -叔丁基双酰肼的苯并咪唑类化合物	232
5.6.9	结论与展望	233
5.7	吡啶类化合物	233
5.7.1	取代吡啶类化合物	233
5.7.2	(异)吡啶酮类化合物	238
5.7.3	吡啶并杂环、稠环类化合物	240
5.7.4	结论与展望	246
5.8	喹啉类化合物	246
5.8.1	取代喹啉类化合物	246
5.8.2	胺及酰胺喹啉类化合物	248
5.8.3	酯喹啉类化合物	251
5.8.4	醚喹啉类化合物	252
5.8.5	其他喹啉类化合物	252
5.8.6	结论与展望	253
5.9	喹唑啉类化合物	253
5.9.1	喹唑啉(硫)醚类化合物	254
5.9.2	喹唑啉(硫)酮类化合物	256

5.9.3	氨基噻唑啉类化合物	259
5.9.4	2,4-二氨基噻唑啉类化合物	260
5.9.5	杂环噻唑啉类化合物	261
5.9.6	结论与展望	262
	参考文献	262
第 6 章	稠杂环类杀虫剂	270
6.1	噻唑并杂环类化合物	270
6.2	吡唑并杂环类化合物	270
6.3	嘧啶并杂环类化合物	271
6.4	吡啶并噻喃类化合物	273
6.5	天然产物类化合物	274
6.6	其他类化合物	275
6.7	结论与展望	276
	参考文献	276
第 7 章	七元及以上杂环类杀虫剂	277
7.1	含氮七元杂环类化合物	277
7.2	含硫七元杂环类化合物	279
7.3	大环内酯类化合物	280
7.4	大环内酰胺类化合物	282
7.5	结论与展望	283
	参考文献	283
第 8 章	手性杂环类杀虫剂	285
8.1	杂环手性化合物	285
8.1.1	含杂环的手性有机磷类化合物	285
8.1.2	含杂环的手性拟除虫菊酯类化合物	287
8.1.3	生物来源的手性杂环类化合物	292
8.1.4	手性烟碱类化合物	295
8.1.5	其他手性杂环类化合物	296
8.1.6	结论与展望	297
8.2	杂环杀虫剂手性分离	298
8.2.1	吡唑类化合物	298
8.2.2	噁二嗪类化合物	302
8.2.3	噻唑类化合物	304
8.2.4	其他杂环类化合物	304
8.2.5	结论与展望	305

参考文献	305
第 9 章 杂环类植物杀虫剂	309
9.1 含氮杂环植物杀虫剂及杀虫活性化合物	309
9.1.1 烟碱类	309
9.1.2 鱼尼丁类	310
9.1.3 藜芦碱	310
9.1.4 苦参碱	311
9.1.5 百部碱	311
9.1.6 莨菪烷类生物碱	312
9.1.7 马钱子碱	313
9.1.8 乌头碱	313
9.1.9 大环倍半萜吡啶生物碱	314
9.1.10 蓖麻碱	315
9.1.11 类糖生物碱	315
9.1.12 吡咯双烷生物碱	315
9.1.13 哌啶生物碱	316
9.1.14 白鲜碱	316
9.2 含氧杂环植物杀虫剂及杀虫活性化合物	317
9.2.1 鱼藤酮	317
9.2.2 印楝素	318
9.2.3 川楝素	319
9.2.4 苦皮藤素	319
9.2.5 茵蒿素	321
9.2.6 异羊角拗苷	321
9.2.7 蛇床子素	321
9.2.8 狼毒素	321
9.2.9 胡椒酰胺类	322
9.2.10 四氢呋喃脂肪酸内酯类	323
9.2.11 苯并呋喃类	323
9.2.12 鬼臼毒素类	324
9.2.13 闹羊花素类	325
9.2.14 苦木素	326
9.2.15 haedoxan A	326
9.2.16 杠柳苷	326
9.2.17 meliternatin	327

9.2.18 含四甲基环己烯二酮结构的黄酮化合物·····	327
9.3 含硫杂环植物杀虫剂·····	328
9.4 结论与展望·····	328
参考文献·····	328
第10章 杂环类昆虫生长调节剂·····	330
10.1 概述·····	330
10.2 杂环类几丁质合成抑制剂·····	331
10.2.1 几丁质与几丁质合成抑制剂·····	331
10.2.2 杂环类苯甲酰脲几丁质合成抑制剂·····	331
10.2.3 其他杂环类几丁质抑制剂·····	339
10.3 杂环类保幼激素类似物·····	340
10.3.1 保幼激素及其类似物·····	340
10.3.2 含氧杂环保幼激素类似物·····	341
10.3.3 含氮杂环保幼激素类似物·····	342
10.4 杂环类蜕皮激素抑制剂·····	348
10.4.1 蜕皮激素及其类似物·····	348
10.4.2 商品化的杂环蜕皮激素类似物·····	349
10.4.3 其他杂环蜕皮激素类似物·····	350
10.5 其他杂环类昆虫生长调节剂·····	352
10.6 结论与展望·····	353
参考文献·····	354
第11章 杂环杀虫剂的生物活性与作用机理·····	359
11.1 杀虫剂生物测定方法·····	359
11.1.1 新杀虫剂筛选流程·····	359
11.1.2 杀虫剂生物测定试验结果评价方法·····	361
11.1.3 数据处理技术·····	362
11.1.4 杀虫剂生物活性筛选进展·····	363
11.2 杂环杀虫剂作用机理研究进展·····	368
11.2.1 二甲酰胺类杂环杀虫剂·····	370
11.2.2 吡咯类杀虫剂·····	372
11.2.3 吡啶啉类杀虫剂·····	375
11.2.4 双酰肼类杀虫剂·····	378
11.2.5 新烟碱类杀虫剂·····	380
11.2.6 几丁质合成抑制剂类杀虫剂·····	383
11.2.7 吡啶类杀虫剂·····	386

11.2.8 季酮酸类杀虫剂	387
11.3 结论与展望	388
参考文献	388
第 12 章 杂环类杀虫剂分析	392
12.1 吡啶类杀虫剂	392
12.2 吡咯类杀虫剂	395
12.3 嘧啶类杀虫剂	395
12.4 吡啶类杀虫剂	396
12.5 酰肼类杀虫剂	397
12.6 烟碱类杀虫剂	397
12.7 噁二嗪类杀虫剂	398
12.8 噻唑类杀虫剂	398
12.9 咪唑类杀虫剂	399
12.10 结论与展望	400
参考文献	400
第 13 章 杂环杀虫剂残留分析	402
13.1 烟碱类杀虫剂	402
13.2 吡嗪酮及其类似物	406
13.3 吡啶类杀虫剂	407
13.4 噁二嗪类杀虫剂	411
13.5 芳基吡咯类杀虫剂	415
13.6 农药多残留的检测方法	417
13.7 结论与展望	418
参考文献	419
第 14 章 乙酰胆碱酯酶抑制剂的合理设计	422
14.1 AChE 晶体结构	422
14.2 AChE 抑制剂类型	424
14.3 AChE 催化反应机理	425
14.4 AChE 抑制剂设计	427
14.4.1 含他克林结构的均二聚体 (bis-tacrine) 设计	427
14.4.2 含他克林结构的杂二聚体设计	432
14.4.3 含石杉碱甲 (huperzine, Hup) 结构的二聚体设计	433
14.4.4 含加兰他敏结构的抑制剂设计	435
14.4.5 离子型抑制剂设计	436
14.4.6 其他类抑制剂设计	436

14.5 结论与展望	438
参考文献	438
第 15 章 免疫分析方法及其在杂环杀虫剂残留分析中的应用	443
15.1 免疫分析概述	443
15.1.1 放射免疫分析法	444
15.1.2 酶免疫分析法	444
15.1.3 荧光免疫分析法	444
15.1.4 发光免疫分析法	445
15.1.5 胶体金免疫色谱法	445
15.1.6 免疫分析与仪器分析的联用技术	445
15.2 农药酶联免疫方法的建立	446
15.2.1 半抗原的制备	446
15.2.2 人工抗原的合成	448
15.2.3 人工抗原的纯化和鉴定	449
15.2.4 抗体的制备	450
15.2.5 抗体纯化	452
15.2.6 用于农药分析的酶联免疫方法 (ELISA) 类型	453
15.2.7 分析质量控制	454
15.2.8 农药多残留免疫分析	455
15.3 免疫分析在杂环杀虫剂残留分析中的应用研究进展	457
15.3.1 免疫分析在吡虫啉残留分析中的应用	457
15.3.2 免疫分析在毒死蜱残留分析中的应用	458
15.3.3 免疫分析在克百威残留分析中的应用	459
15.3.4 免疫分析在三唑磷残留分析中的应用	460
15.3.5 免疫分析在其他杂环类杀虫剂残留分析中的应用	460
15.4 免疫分析新方法及其研究展望	462
15.4.1 偏振荧光免疫分析法	462
15.4.2 脂质体放大免疫分析法	463
15.4.3 流动注射免疫分析法	463
参考文献	464
第 16 章 杂环类杀虫剂代谢	468
16.1 杂环类杀虫剂生物体内代谢研究	468
16.1.1 烟碱类杀虫剂	468
16.1.2 吡啶类杀虫剂	471
16.1.3 吡啶类杀虫剂	471

16.1.4	呋喃类杀虫剂	472
16.1.5	嘧啶类杀虫剂	475
16.1.6	结论与展望	476
16.2	杂环杀虫剂在生物体外的降解研究	476
16.2.1	三唑类杀虫剂	477
16.2.2	咪唑类杀虫剂	477
16.2.3	哒嗪类杀虫剂	477
16.2.4	噻唑类杀虫剂	478
16.2.5	吡啶类杀虫剂	479
16.2.6	喹啉类杀虫剂	480
16.2.7	其他杂环类杀虫剂	481
16.2.8	结论与展望	483
16.3	杂环杀虫剂在水和土壤中的环境行为	484
16.3.1	吡啶类杀虫剂	485
16.3.2	烟碱类杀虫剂	486
16.3.3	嘧啶类杀虫剂	488
16.3.4	吡啶类杀虫剂	488
16.3.5	其他杂环类杀虫剂	490
16.3.6	结论与展望	491
	参考文献	491
第 17 章	杂环类杀虫剂剂型加工	496
17.1	悬浮剂	496
17.2	微乳剂	500
17.3	水乳剂	505
17.4	水分散性粒剂	507
17.5	结论与展望	508
	参考文献	509
第 18 章	害虫对杂环类杀虫剂的抗性	511
18.1	苯基吡啶类杀虫剂——氟虫腈	512
18.1.1	害虫对氟虫腈的抗性概况	512
18.1.2	害虫对氟虫腈的交互抗性	516
18.1.3	害虫对氟虫腈的抗性机理	517
18.1.4	害虫对氟虫腈的耐药性遗传	518
18.1.5	结论与展望	519
18.2	新烟碱类杀虫剂	519

18.2.1	害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性概况	519
18.2.2	害虫对新烟碱类杀虫剂的交互抗性	522
18.2.3	害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性遗传	523
18.2.4	害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性机理	523
18.2.5	害虫对新烟碱类杀虫剂的抗性治理	524
18.3	大环内酯类杀虫剂——阿维菌素	525
18.3.1	害虫对阿维菌素的抗性概况	525
18.3.2	害虫对阿维菌素的抗性适合度	526
18.3.3	害虫对阿维菌素的抗性遗传	526
18.3.4	害虫对阿维菌素的抗性机理	526
18.3.5	害虫对阿维菌素的抗性治理	527
18.4	苯甲酰基脲类杀虫剂	528
18.4.1	害虫对苯甲酰基脲类杀虫剂的抗性概况	528
18.4.2	害虫对苯甲酰基脲类杀虫剂的交互抗性	529
18.4.3	害虫对苯甲酰基脲类杀虫剂的抗性机制	529
18.5	取代芳基吡咯类杀虫剂——虫螨腈	529
18.5.1	害虫对虫螨腈的抗性概况和交互抗性	529
18.5.2	害虫对虫螨腈的抗性遗传和抗性机理	530
18.5.3	害虫对虫螨腈的抗性治理	531
18.6	新型大环内酯类杀虫剂——多杀菌素	531
18.6.1	害虫对多杀菌素的抗性概况	531
18.6.2	害虫对多杀菌素的交互抗性	532
18.6.3	害虫对多杀菌素的抗性机理	532
18.6.4	害虫对多杀菌素的抗性治理	533
18.7	噁二嗪类杀虫剂——茚虫威	533
18.7.1	害虫对茚虫威的抗性概况	533
18.7.2	害虫对茚虫威的交互抗性	534
18.7.3	害虫对茚虫威的抗性机理及抗性遗传	534
18.8	害虫对吡蚜酮的抗性	535
18.9	害虫对氟虫酰胺和氯虫苯甲酰胺的抗性	535
	参考文献	535
	缩略语	549