

手性农药 及其对映体分离

邱 静 编著



化学工业出版社

手性农药及其对映体分离

邱 静 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书由两个部分组成。第1部分包括2章,分别对手性农药相关的主题进行了论述,包括手性农药的概念、农药分子异构现象、对映体分离评价方法,手性农药的分类、选择性环境行为及其对映体分离方法等,重点介绍了液相色谱手性固定相法,以及其中最为常用的多糖类手性固定相和液相色谱检测器。第2部分包括7章,根据有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类、苯氧羧酸类、三唑类、酰胺类和其他类手性农药的分类,介绍了352种手性农药。每种农药条目下包括其中英文通用名、化学名、CAS注册号、对映体化学结构,以及已见报道的对映体分离方法、生物活性和环境行为等。书后提供了中文和英文农药名称及CAS登记号索引,便于读者查阅。

本书可作为从事手性农药的对映体分离、不对称合成、残留分析、毒理学和环境化学行为,以及手性分离、化学化工、分析化学、药物分析、环境分析、环境保护等研究的专业人员、教师、研究生及高年级本科生及相关领域工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

手性农药及其对映体分离/邱静编著. —北京:化学工业出版社, 2013.10
ISBN 978-7-122-18493-1

I. ①手… II. ①邱… III. ①不对称有机合成-农药分析
IV. ①TQ450.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第226006号

责任编辑:刘亚军
责任校对:宋夏

装帧设计:韩飞

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
787mm×1092mm 1/16 印张28 字数806千字 2014年4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

前 言

手性农药(chiral pesticide)是具有手性特征的农药,无论是外消旋体还是非外消旋体。而主要由高纯度活性对映体组成的手性农药常称为光学纯手性农药。与农药的顺反异构不同,手性异构是实物与镜像不能重叠的异构现象,其分子存在着至少一对互为镜像关系而又不能重合的对映体。这些对映体在生物活性、毒理学、环境化学过程中都可能表现出较大的选择性行为差异,因为生物体中的蛋白质、多糖、核酸和酶等是不对称生物大分子,各种环境载体自身也具有手性特征,这些对映体在进入其中后会被选择性的识别和相互作用,从而在活性、毒性、吸收、转移、代谢、消除等诸多方面表现出显著的对映体间差异。然而,大量的手性农药目前多数仍以外消旋体的形式生产、销售和使用,这种差异难免会对生物体和环境生态系统造成潜在的危害。

随着立体化学研究的不断深入,人们对手性农药对映体之间的选择性行为差异研究越来越多,认识也越来越深刻。通过不对称合成或手性制备手段生产的光学纯手性农药,相对外消旋体农药而言呈现出了更高的经济和社会效益,包括提高防效而减少农药用量、减少生产总量而提高产品附加值、减少低效体或无效体进入环境的数量而降低其对非靶标生物的潜在副作用等,因此其产品种类越来越多,需求量也不在断增加。然而,开展手性农药的质量分析、生物活性和毒性安全评价、环境行为评估,以及单一对映体的不对称定向合成等都需要对其对映体实现有效的分离为前提,这就使得手性农药的对映体分离研究得到了极大的关注,其分离技术也因此得到了快速的发展。

本书首先对手性农药的概念、分子异构、分类和选择性环境行为进行了概要性的介绍,进而重点论述了其对映体分离方法,尤其是目前发展较快、应用较多的液相色谱手性固定相法。该方法可以实现对映体的直接分离和单一对映体的制备分离,其核心是手性固定相,自Hesse和Hagel于1973年首次将微晶纤维素三醋酸酯直接作为液相色谱手性固定相用于手性化合物的拆分以来,多糖类手性固定相得到了快速的发展。Okamoto研究小组随后对纤维素和淀粉两类多糖进行大量的衍生化修饰,通过涂覆或键合到修饰硅胶上获得了极高的手性识别能力,使多糖类手性固定相成为目前手性分离中应用最为普遍的一类固定相,在手性农药的对映体分离中也得到了极为广泛的应用。同时,紫外、圆二色、旋光等液相色谱检测器的使用,使手性分离变得更为高效,能够对对映体在手性固定相上的保留行为和机理进行深入的评价和探讨,而质谱检测器的使用更是使对映体的分离和检测可以达到痕量级水平,从而对其在生物和环境中的残留迁移和代谢转化等行为做出更为准确的分析和评价。

随后,本书将352种手性农药分为7大类,即有机磷类、有机氯类、拟除虫菊酯类、苯氧羧酸类、三唑类、酰胺类和其他类手性农药。相对而言,拟除虫菊酯类手性农药品种最多,而且因可能存在多个手性中心而异构现象最为复杂,也具有较多的对映体异构体。而目前商品化产品较多的光学纯手性农药则主要来自拟除虫菊酯类、苯氧羧酸类和酰胺类手性农药。为了方便读者了解手性农药的具体特征和性质,本书对其中的每种手性农药进行了较为

详细的介绍，包括中英文通用名、中英文化学名、CAS 登记号、对映体化学结构，以及已见报道的对映体分离方法、生物活性和环境行为等。

本书中的部分研究内容和大量资料收集整理工作是由在中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所学习和工作过的柴婷婷、杨文文、别梅、赵桦林、戴守辉、刘晓彤、贾琪、叶小兰、徐娜娜、穆朋倩、梁宏武等研究生完成，有了他们的努力和帮助，本书才能得以完成。

本书的出版得到了国家自然科学基金项目、农业部农业科研杰出人才及其创新团队和中国教师发展基金会教师出版专项基金的资助，在此谨致谢意。

手性农药及其对映体分离、毒理学和环境行为等相关研究涉及的范围和学科知识面较广，限于作者的水平和经验，本书难免会有许多疏漏和错误之处，恳请同行和广大读者批评指正。

邱静

2013 年 3 月于北京

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 手性农药	1
1.2 农药分子异构	2
1.2.1 同分异构体	2
1.2.2 立体异构体	3
1.2.3 构象异构体	3
1.2.4 对映异构体	3
1.2.5 非对映异构体	5
1.2.6 阻转对映异构体	5
1.2.7 顺反异构体	6
1.3 对映体分离和选择性评价方法	7
1.3.1 分离效果评价方法	7
1.3.2 选择性评价方法	8
1.4 手性农药分类	10
1.4.1 拟除虫菊酯类手性农药	10
1.4.2 苯氧羧酸类手性农药	11
1.4.3 三唑类手性农药	11
1.4.4 有机磷类手性农药	11
1.4.5 有机氯类手性农药	12
1.4.6 酰胺类手性农药	12
1.4.7 其他类手性农药	12
1.5 手性农药的选择性环境行为	13
1.5.1 水体中选择性行为	14
1.5.2 土壤中选择性行为	14
1.5.3 植物体中选择性行为	16
1.5.4 动物体中的选择性行为	17
参考文献	21
第 2 章 对映体分离方法	25
2.1 高效液相色谱法	25
2.2 多糖类手性固定相	26
2.2.1 多糖衍生物制备及手性识别	26
2.2.2 对映体分离机理	31
2.2.3 氟草烟异辛酯对映体正相色谱分离	32
2.2.4 甲霜灵酸代谢物对映体正相色谱分离	33
2.2.5 三唑类手性农药对映体的反相色谱分离	34
2.3 其他手性固定相	36
2.3.1 Pirkle 型手性固定相	36
2.3.2 大环抗生素类手性固定相	37
2.3.3 环糊精类手性固定相	37

2.3.4	配体交换手性固定相	38
2.3.5	分子印迹聚合物手性固定相	38
2.3.6	蛋白类手性固定相	39
2.3.7	冠醚类手性固定相	39
2.4	液相色谱分离常用检测器	39
2.4.1	紫外检测器	39
2.4.2	旋光检测器	41
2.4.3	圆二色检测器	43
2.4.4	圆二色光谱与紫外和旋光光谱的关系	47
2.4.5	质谱检测器	48
2.5	其他色谱分离方法	52
2.5.1	气相色谱法	52
2.5.2	毛细管电泳法	55
2.5.3	超临界流体色谱法	56
	参考文献	57
第3章	有机磷类手性农药	60
3.1	氨基丙基磷酸	61
3.2	胺丙畏	61
3.3	胺草磷	62
3.4	甲基胺草磷	63
3.5	巴毒磷	63
3.6	苯腈磷	64
3.7	苯硫磷	65
3.8	苯线磷	66
3.9	吡唑硫磷	67
3.10	丙硫磷	69
3.11	丙溴磷	69
3.12	草胺磷	71
3.13	草特磷	71
3.14	稻丰散	72
3.15	敌百虫	73
3.16	敌噁磷	74
3.17	地胺磷	74
3.18	地虫磷	75
3.19	丁基嘧啶磷	76
3.20	丁酯磷	77
3.21	毒壤磷	77
3.22	二溴磷	78
3.23	丰索磷	79
3.24	甲胺磷	80
3.25	乙酰甲胺磷	81
3.26	硫丙磷	82
3.27	硫色硫磷	83
3.28	硫线磷	83
3.29	氯胺磷	84
3.30	甲基氯胺磷	85
3.31	氯亚胺硫磷	85
3.32	氯氧磷	86

3.33	马拉硫磷	87
3.34	异马拉硫磷	88
3.35	马拉氧磷	89
3.36	灭虫畏	90
3.37	灭蝇磷	91
3.38	哌草磷	91
3.39	噻唑硫磷	92
3.40	三乙膦铝	92
3.41	杀木磷	93
3.42	蔬果磷	93
3.43	双丙氨膦	94
3.44	水胺硫磷	95
3.45	四甲磷	96
3.46	速杀硫磷	97
3.47	溴苯膦	97
3.48	蚜灭多	98
3.49	异亚砷磷	99
3.50	异柳磷	100
3.51	甲基异柳磷	101
3.52	异皮蝇磷	102
3.53	抑草磷	102
3.54	育畜磷	103
3.55	乙苯稻瘟净	104
	参考文献	105
第4章	有机氯类手性农药	108
4.1	艾氏剂	108
4.2	异艾氏剂	109
4.3	狄氏剂	109
4.4	异狄氏剂	110
4.5	环氧七氯	111
4.6	α -六六六	112
4.7	o,p'-滴滴涕	113
4.8	o,p'-滴滴滴	115
4.9	氯丹	116
4.10	顺式-氯丹	117
4.11	反式-氯丹	118
4.12	七氯	119
4.13	硫丹	119
4.14	α -硫丹	120
4.15	β -硫丹	121
4.16	三氯杀虫酯	121
	参考文献	122
第5章	拟除虫菊酯类手性农药	125
5.1	胺菊酯	126
5.2	右旋胺菊酯	127
5.3	苯醚菊酯	128
5.4	右旋苯醚菊酯	128
5.5	苯醚氰菊酯	129

5.6	吡氯氰菊酯	130
5.7	苄呋菊酯	131
5.8	生物苄呋菊酯	132
5.9	顺式苄呋菊酯	133
5.10	苄呋烯菊酯	133
5.11	苄菊酯	134
5.12	苄烯菊酯	135
5.13	丙氟菊酯	136
5.14	丙烯菊酯	137
5.15	生物烯丙菊酯	140
5.16	Es-生物烯丙菊酯	141
5.17	S-生物烯丙菊酯	141
5.18	pyresmethrin	142
5.19	除虫菊素	143
5.20	除虫菊素 I	144
5.21	除虫菊素 II	144
5.22	瓜菊酯	145
5.23	瓜菊素 I	146
5.24	瓜菊素 II	146
5.25	茉莉菊素 I	147
5.26	茉莉菊素 II	148
5.27	氟胺氰菊酯	148
5.28	氟丙菊酯	150
5.29	氟氯苯菊酯	151
5.30	氟氯氰菊酯	153
5.31	高效氟氯氰菊酯	156
5.32	氟氰戊菊酯	158
5.33	环虫菊酯	159
5.34	环戊烯丙菊酯	160
5.35	甲醚菊酯	161
5.36	四氟甲醚菊酯	162
5.37	甲氰菊酯	162
5.38	甲氧苄氟菊酯	164
5.39	糠醛菊酯	165
5.40	联苯菊酯	166
5.41	氯氟醚菊酯	168
5.42	氯氟氰菊酯	169
5.43	高效氯氟氰菊酯	170
5.44	超高效三氟氯氟菊酯	172
5.45	氯菊酯	172
5.46	反式-氯菊酯	174
5.47	生物氯菊酯	175
5.48	氯氰菊酯	175
5.49	高效氯氰菊酯	180
5.50	反式氯氰菊酯	181
5.51	顺式氯氰菊酯	182
5.52	溴氯氰菊酯	183
5.53	氯烯炔菊酯	184

5.54	丙苯炔菊酯	186
5.55	七氟菊酯	186
5.56	氰戊菊酯	187
5.57	S-氰戊菊酯	189
5.58	炔呋菊酯	191
5.59	炔咪菊酯	191
5.60	噻恩菊酯	192
5.61	三氟醚菊酯	193
5.62	四氟苯菊酯	193
5.63	四溴菊酯	194
5.64	五氟苯菊酯	195
5.65	戊烯氰氯菊酯	195
5.66	戊菊酯	197
5.67	溴苄呋菊酯	197
5.68	溴氟菊酯	198
5.69	溴灭菊酯	199
5.70	溴氰菊酯	200
5.71	熏虫菊	201
5.72	乙氰菊酯	202
5.73	右旋烯炔菊酯	203
5.74	右旋炔丙菊酯	204
	参考文献	205

第 6 章 苯氧羧酸类手性农药..... 209

6.1	吡氟禾草灵	209
6.2	噁唑禾草灵	211
6.3	精噁唑禾草灵	213
6.4	精噁唑禾草灵乙酯	214
6.5	噁唑禾草灵乙酯	214
6.6	2-[4-(4-氯苯氧基)苯氧基]丙酸	216
6.7	2,4-滴丙酸	216
6.8	精 2,4-滴丙酸	220
6.9	2,4-滴丙酸二甲铵	221
6.10	2,4-滴丙酸甲酯	221
6.11	2,4-滴丙酸异辛酯	222
6.12	2,4-滴丙酸丁氧基乙酯	223
6.13	2,4-滴丙酸乙基己酯	223
6.14	2,4,5-涕丙酸	224
6.15	2,4,5-涕丙酸甲酯	226
6.16	2,4,5-涕丙酸丁酯	227
6.17	2,4,5-涕丙酸异辛酯	227
6.18	2,4,5-涕丙酸丁氧基乙酯	228
6.19	2,4,5-涕丙酸丁氧基丙酯	228
6.20	2,4,5-涕丙酸丁氧基异丙酯	229
6.21	2 甲 4 氯丙酸	229
6.22	精 2 甲 4 氯丙酸	232
6.23	2 甲 4 氯丙酸甲酯	233
6.24	2 甲 4 氯丙酸二甲铵	233
6.25	2 甲 4 氯丙酸异辛酯	234

6.26	2 甲 4 氯丙酸乙基酯	235
6.27	2 甲 4 氯丙酸二乙醇胺	235
6.28	2 甲 4 氯丙酸三乙醇胺	236
6.29	氟吡禾灵	237
6.30	氟吡甲禾灵	238
6.31	氟吡乙禾灵	239
6.32	禾草灵	239
6.33	禾草灵酸	244
6.34	戊味禾草灵	244
6.35	喹禾灵	245
6.36	精喹禾灵	246
6.37	喹禾灵乙酯	247
6.38	精喹禾灵乙酯	247
6.39	麦草氟	248
6.40	精麦草氟	249
6.41	麦草氟甲酯	249
6.42	精麦草氟甲酯	250
6.43	麦草氟异丙酯	251
6.44	精麦草氟异丙酯	251
6.45	氟氟草酯	252
6.46	炔草酯	253
6.47	啞草酯	253
6.48	乳氟禾草灵	254
6.49	噻唑禾草灵	255
6.50	噻唑禾草灵乙酯	256
6.51	Trifop	257
6.52	三氟禾草肟	257
	参考文献	258
第 7 章 三唑类手性农药		261
7.1	苯醚甲环唑	261
7.2	苄氯三唑醇	263
7.3	丙环唑	264
7.4	丙硫菌唑	266
7.5	多效唑	266
7.6	噁唑菌酮	268
7.7	粉唑醇	268
7.8	氟苯嘧啶醇	270
7.9	氟环唑	271
7.10	氟醚唑	272
7.11	呋菌唑	274
7.12	呋醚唑	274
7.13	呋啉醇	275
7.14	硅氟唑	276
7.15	环丙嘧啶醇	277
7.16	环丙唑醇	278
7.17	己唑醇	279
7.18	甲菌利	282
7.19	腈苯唑	283

7.20	腈菌唑	284
7.21	糠菌唑	285
7.22	联苯三唑醇	286
7.23	嘧菌醇	288
7.24	咪菌腈	288
7.25	咪菌酮	289
7.26	咪唑菌酮	289
7.27	灭菌唑	290
7.28	噻唑菌胺	291
7.29	三唑醇	292
7.30	三唑酮	294
7.31	三唑酮草酯	297
7.32	四环唑	298
7.33	戊菌唑	298
7.34	戊唑醇	300
7.35	烯效唑	302
7.36	烯唑醇	303
7.37	叶菌唑	306
7.38	乙环唑	307
7.39	抑霉唑	308
7.40	异噻醇	310
7.41	抑芽唑	310
7.42	乙螨唑	311
7.43	种菌唑	312
	参考文献	313
第 8 章 酰胺类手性农药		316
8.1	苯霜灵	316
8.2	精苯霜灵	318
8.3	苯噻菌胺	319
8.4	苯酰菌胺	320
8.5	吡噻菌胺	320
8.6	丙炔草胺	321
8.7	敌草胺	321
8.8	二甲吩草胺	322
8.9	噁唑酰草胺	323
8.10	呋霜灵	324
8.11	咯草隆	325
8.12	甲草胺	325
8.13	异丙甲草胺	326
8.14	精异丙甲草胺	328
8.15	甲霜灵	329
8.16	精甲霜灵	331
8.17	甲氯酰草胺	332
8.18	氯甲酰草胺	332
8.19	萘丙胺	333
8.20	氟菌胺	334
8.21	双炔酰菌胺	335
8.22	双氯氟菌胺	336

8.23	双酰草胺	336
8.24	溴丁酰草胺	337
8.25	异丙草胺	337
8.26	乙草胺	338
8.27	乙烯菌核利	339
8.28	酯菌胺	340
	参考文献	340

第9章 其他手性农药..... 343

9.1	保幼激素Ⅲ	343
9.2	丙森锌	344
9.3	吡喃草酮	344
9.4	吡啶解草酸	345
9.5	草达克	346
9.6	草完隆	346
9.7	chlorprocarb	348
9.8	除草定	348
9.9	cloproxydim	349
9.10	敌菌死	351
9.11	dicyclonon	351
9.12	丁酮砜威	352
9.13	丁酮威	352
9.14	disparlure	353
9.15	dominicalure	354
9.16	多氟脲	354
9.17	氟吡磺隆	355
9.18	氟草酮	356
9.19	氟草烟异辛酯	356
9.20	氟虫腈	357
9.21	氟咯草酮	358
9.22	呋氧草醚	359
9.23	呋虫胺	360
9.24	放线菌酮	360
9.25	果蝇酯	361
9.26	禾草灭	361
9.27	合杀威	362
9.28	环苯草酮	363
9.29	环草隆	364
9.30	环庚草醚	365
9.31	环酯草醚	365
9.32	indaziflam	366
9.33	甲咪唑烟酸	366
9.34	甲氧咪草烟	367
9.35	氯氟草醚乙酯	368
9.36	解草噁唑	369
9.37	解草嗪	369
9.38	乐杀螨	370
9.39	螺虫乙酯	370
9.40	methiozolin	371

9.41	咪草酸 1	372
9.42	咪草酸 2	372
9.43	咪唑啉酸	373
9.44	咪唑烟酸	375
9.45	咪唑乙烟酸	375
9.46	密草通	376
9.47	灭草环	377
9.48	灭草剂	377
9.49	茉莉酸诱导体	378
9.50	<i>d</i> -柠檬烯	379
9.51	炔草胺	379
9.52	驱蚊醇	380
9.53	驱蚊灵	380
9.54	炔草隆	381
9.55	Japonilure	381
9.56	噻草酮	382
9.57	噻螨酮	383
9.58	三嗪氟草胺	384
9.59	双苯嘧草酮	384
9.60	肟草酮	385
9.61	戊草丹	385
9.62	烯草酮	386
9.63	烯虫硫酯	387
9.64	烯虫乙酯	387
9.65	烯虫炔酯	388
9.66	烯虫酯	388
9.67	S-烯虫酯	389
9.68	稀禾定	389
9.69	新燕灵	390
9.70	溴菌腈	391
9.71	烟碱	391
9.72	硫酸烟碱	392
9.73	新烟碱	392
9.74	燕麦酯	393
9.75	乙呋草黄	393
9.76	乙菌利	395
9.77	乙虫腈	396
9.78	茚草酮	397
9.79	茚虫威	397
9.80	印楝素	399
9.81	诱虫环	400
9.82	诱蝇羧酯	400
9.83	鱼藤酮	401
9.84	仲丁灵	401
	参考文献	402
	农药中文名称索引	404
	农药英文名称索引	414
	农药 CAS 登记号索引	425

第 1 章 绪论

1.1 手性农药

农药是指用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或几种物质的混合物及制剂，包括杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、除草剂、杀鼠剂、杀线虫剂、植物生长调节剂等^[1]。近二十年来，随着立体化学的快速发展，农药研究已深入到了分子立体异构领域。从分子水平分析农药与生物体相互作用时，生物体对农药分子各手性异构体识别能力的差异，以及不同靶标对不同手性异构体的匹配性关系，使得异构体之间表现出不同的生物活性、毒性和环境选择性。

手性（英文名 chirality，源自希腊文 cheir，手或 handedness），又称为手征性，是实物与镜像不能重叠的现象（图 1-1），手性分子存在着一对互为镜像（mirror images）关系而又不能重合的对映体，称之为对映异构体（enantiomer），简称对映体。等量的对映体组成的混合物称为外消旋体（racemate）。

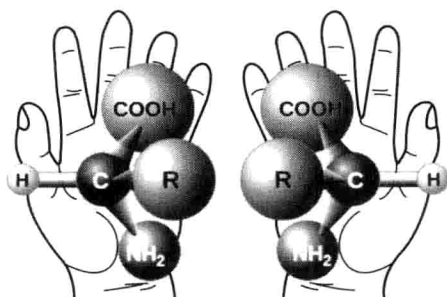


图 1-1 手性示意图

手性农药（chiral pesticide）是具有手性特征的农药，无论是外消旋体还是非外消旋体。主要由高纯度旋光异构体组成的手性农药常称为光学纯手性农药。包括农药在内大量的药物是手性分子并因此而由具有不同生物活性的对映体组成，这些对映体在进入生物体内和不同环境体系后，由于生物体中的蛋白质、多糖、核酸和酶等不对称生物大分子，以及各种环境载体自身所具有的手性特征，而被选择性的识别和相互作用，从而在生物活性、吸收、转移、代谢、消除等诸多方面表现出显著的对映体间差异。英国著名科学家 Elliott 等于 1974 年合成了溴氰菊酯（图 1-2），法国罗素-优克福公司又进一步拆分制备了溴氰菊酯的高效旋光异构体敌杀死（Decis），其药效高 8 倍，用药量仅 $10\text{g}/\text{hm}^2$ 左右，成为当时国际上最高效的杀虫剂，引起了广泛的关注。目前市场上已出现了较多的手性农药品种，如精盖草能、精禾草克、S-生物丙烯菊酯、精甲霜灵等^[2]。

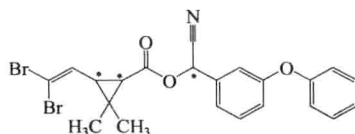


图 1-2 溴氰菊酯结构式

光学纯手性农药体现出高的杀虫、杀螨、杀菌和除草活性，而其对映体活性低甚至表现出药害的根本原因。目前大多数手性农药仍是以外消旋体的形式生产、销售和使用的，但由较强活性的旋光异构体组成的手性农药呈现出越来越高的经济效益和社会效益，市场上正在不断涌现这些手性农药产品。使用这些手性农药的益处有：(1) 由于生物体对手性物质具有精确的识别作用，所以不同异构体的生物活性可能具有极大的差异，光学活性农药的使用将会大大提高其使用效率；(2) 通过异构体的分离，可以减少大量的低效体或无效体进入环境，减少这些非活性异构体在生物圈内的扩展，减小对非靶标生物的潜在副作用，从而保护生态环境；(3) 光学纯产品的使用使生产总量大大减少，产品附加值增高，还有利于产品的包装、生产、运输和储存；(4) 与开发一个全新的农药相比，在现有品种基础上开发光学活性产品的成功几率要大很多^[3]。

由于手性中心的存在，理化性质近似的手性农药光学异构体，其生物活性可能部分或完全不同；而且有些异构体间存在着拮抗或反作用，使混合体不能充分显示其活性。手性农药所具有的立体异构体的生物活性之间的关系主要有以下几种形式：一是一个异构体具有高活性而其他无活性或活性低，如戊唑醇、禾草灵、盖草能、草胺磷等；二是异构体间活性稍有差别（几倍至 10 倍以上），如甲霜灵、苯霜灵、己唑醇、丙硫磷等；三是异构体具有不同的作用机理和活性，如三唑酮异构体间作用原理完全不同，只有其中一个异构体具有完全的生物活性。

1.2 农药分子异构

手性农药分子的对映异构是各种农药分子异构现象中的一种，而农药在分子结构上具有较多的异构现象，如同分异构、顺反异构、立体异构、构象异构、对映异构等，不同分子异构的农药往往在生物活性和环境行为上表现出巨大的差异。手性农药分子异构同常规所述的同分异构、顺反异构等具有较大的差别，为方便读者对手性农药的异构现象进行快速的鉴别，本文在此对常见的各种农药分子异构现象进行简单的阐述。

1.2.1 同分异构体

同分异构体 (isomer) 又称同分异构物，在化学中是指有着相同分子式的分子，各原子间有同样的化学键，但是原子的排列是不同的。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。同分异构体的组成和分子量完全相同而分子的结构不同，物理性质和化学性质也不相同，也可能具有相同或相似的化学性质。如乙醇和甲醚，分子式都为 C_2H_6O ，但物化性质相差很大。

有机物中的同分异构体分为构造异构和立体异构两大类。具有相同分子式，而分子中原

子或基团连接的顺序不同的,称为构造异构。在分子中原子的结合顺序相同,而原子或原子团在空间的相对位置不同的,称为立体异构。

构造异构又分为(碳)链异构、位置异构和官能团异构(异类异构)。立体异构又分为构象和构型异构,而构型异构还分为顺反异构和对映异构(又称旋光异构)。

因此,下面所述的立体异构体、对映异构体、非对映异构体、阻转异构体、顺反异构体等异构现象都属于同分异构。

1.2.2 立体异构体

立体异构体(stereoisomer)是指具有相同原子连接顺序,但原子在空间排列不相同的同分异构体。这种异构现象称为立体异构。具有不同光学性质的立体异构体又称光学异构体,但“光学异构”一词是国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)不推荐的用法。

以前将立体异构划分为顺反异构(即几何异构)、旋光异构和构象异构三类,但目前较好的分类是将其分为对映异构和非对映异构两类,其中非对映异构又包括顺反异构和构象异构。

1.2.3 构象异构体

构象异构体(conformational isomer),又译结构异构体或构形异构体,但“构形”或“构型”(是 configuration、structure 或 constitution 的翻译)也为同分异构的一种类型,指由于原子环绕于化学键四周,而导致结构式相同,却具有化学构象或构象异构体之差异的分子现象。

有三种效应,会使某些构象异构物较为稳定:与骨干相连的各组原子形成交错(staggered)现象,这是乙烷较常以交叉方式存在的原因;立体排斥现象也会使某些构象异构物较常发生;极性键结的键矩(bond moments)能使某些构象异构物较稳定。

不同的构象异构物,会因为键结位置的旋转而互相变换,且不会破坏化学键。有两种重要的构象同分异构物型态:线性烷烃构象拥有交错式(staggered)、重叠式(eclipsed)与间扭式(gauche);环己烷构象则可分椅式(chair)及船式(boat)。

其他构象同分异构物的例子还有分子的折叠(folding)现象,会使某些形状较稳定,并具有某些功能。此外还有阻转(旋转)对映异构体(atropisomer)等。

1.2.4 对映异构体

对映异构体,简称对映体(enantiomer),是互为实物与镜像而又不能重叠的两个立体异构体(stereoisomer)。手性分子的一一对映体,具有相近似的沸点、熔点、溶解度等物理性质,在非手性环境中它们的化学性质也近相同。只有在手性环境下,如在手性溶剂或试剂存在下,才表现出差异,而生物体内的大多数反应是在手性的环境下进行的。由于对左、右圆偏振光的折射率不同,两个对映体对平面偏振光的作用也不同,可使其偏振面旋转正好相反的一定角度,从而具有旋光特性(optical rotation)。朝光源看,一个使偏振光按顺时针方向旋转,即向右旋,表示为(+),称为右旋体;一个使偏振光按逆时针方向旋转,即向左旋,表示为(-),称为左旋体。因为非手性分子对平面偏振光无此作用,因此手性分子又称为光活性分子或旋光活性分子,而对映异构体又相应的称为光学异构体或旋光异构体。当不对称碳原子(asymmetric carbon)和四种不同的原子或官能团连接时,不对称碳称为手性中心(chiral center)。当有 n 个手性中心时,则最多有 2^n 个立体异构体。