

有机磷农药的 有机化学与生物化学

〔日〕江藤永総 著

450.1

YOUJILINNONGYAO DE YOUJIHUAXUE YU SHENGWUHUAXUE

化学工业出版社

有机磷农药的 有机化学与生物化学

江藤永総 著

杨石先 张立言等译

张立言 校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书共分五章,除简单介绍有机磷农药发展历史之外,主要是从磷的化学基础到有机磷农药的合成、分析、代谢、作用方式、生物活性与化学结构的关系等方面,叙述了有机磷农药的化学和生物化学;同时还较全面地介绍了商品化的农药品种和正在试验的重要化合物。书后附有参考文献1000余篇。可供农药科技工作者及高等院校农药专业的师生参考。

Morifusa Eto

ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES,

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

CRC 1974. (Crawford Parkway-Cleveland, Ohio)

有机磷农药的有机化学与生物化学

杨石先 张立言等译

张立言 校

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆印张21¹/₄字数531千字印数1—3,250

1981年4月北京第1版1981年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3247定价2.20元

序 言

有机磷化合物的纯化学及应用化学近年以来均有惊人进展。在有机磷化合物中磷酸的有机衍生物虽只占一部分，但磷原子上四个基团变化几乎无穷，从而显示多种多样重要的生物活性。许多酸性酯在正常生物系统中起着十分重要的作用，而中性酯则有很多是杀生物药剂。自三十年代末叶Schrader发现有机磷中性酯的杀虫活性以来，已有不少磷酸酯发展成杀虫剂。由于这一类杀虫剂活性很高，又较易被生物降解，所以在农业上、公共卫生上及许多有关方面用途有增无已。有机磷农药不仅限于磷酸酯一类，其用途除杀虫外也遍及杀螨、杀线虫、驱虫、昆虫绝育、杀菌、除草及杀鼠等许多方面。

为了对结构及活性如此繁多的有机磷农药做出全面介绍，必须涉及于化学、生物化学及应用技术等方面。本书内容即包括这三大方面，第一章介绍磷化学基础，第二至四章分别着重于化学及生物化学，包括有机磷农药的合成、分析、代谢、作用方式及其它有关方面，第四章叙述生物活性与结构的关系。几乎所有已商品化的及试验中的重要化合物均予收入，不过除杀虫剂外，其它农药的作用方式尚未充分搞清，零星的报告也不易加以综合，这都放在第五章内结合各个化合物加以说明。本书目的虽是供系统学习之用，但也可作为工具书查找有关资料。著者深望能供初学及初入此门的工作人员使用之外，对专门从事农药工作的专门家也有所裨益。

江藤永総 1974年8月
美国伯克利

译 者 的 话

(一) 国外有机磷农药化学专著已有Schrader著《新磷酸酯类杀虫剂的进展》，Fest等著《有机磷农药的化学——反应、合成、作用机理、毒理》，均已译成中文。现将日本九州大学江藤永総教授所著的《有机磷农药的有机化学与生物化学》译成中文，译者分工如下：

第一、二章 杨石先译

第三章、第四章的一.1.2. 张立言译

第四章的二. 冯致英译

第四章的一.3.4.及三、四、五、 刘伦祖译

第五章 丁渭泉译

全书经张立言同志校核，在翻译中承天津南开大学生物系商宗一同志多方帮助，特此感谢。

(二) 有机磷农药的化学名称的中文译名迄今没有完整的译法，因此分歧很多，这在全世界尚未统一。中文中由于命名法未尽完善，当然也难免有混乱情况。目前在中文中未确定译名的大都采用美国书刊上名称直译，而在美国也有混乱情况，这在Fest与Schmidt著《有机磷农药的化学》(中译本由石油化学工业出版社1977年出版)一书中已有说明。即以肟的磷酸酯命名为例，有以肟作为成酯基，如苯乙腈肟二乙基硫逐磷酸酯(辛硫磷)；也有人译成O,O-二乙基硫逐磷酸酯基苯乙腈肟；甚至有仿效北欧译法以磷为基名，称为二乙氧基磷硫基肟。这都值得注意。

(三) 原书为减少冗长的名称和名词，采用了一些英文缩写字，译文中基于同一原因也加以利用，有些缩写字十分常见，如LD₅₀、Me，也有一些在中文农药书刊里不很常见，兹列举如下，以供参考。

AChE 乙酰胆碱酯酶。

ChE 胆碱酯酶。

Ach 乙酰胆碱。

ATP为三磷酸腺苷。

DCQ为一显色试剂名，即2,6-二溴-N-氯代对醌亚胺。

M 摩尔，简称摩，最近经中国科学院正式颁布为正式名称。类似的还有nm为纳摩(10⁻⁹摩)，ng为纳克(10⁻⁹克)，pg为皮克(10⁻¹²克)等，原来克分子、微微克等名不再使用。

MDP 苯并二噁茂衍生物，即亚甲基二氧苯基化合物，是多称增效基的共同结构。

mfo 混合功能氧化酶，本书用mixed-function oxidase，另有常见名 multi-function oxidase，多功能氧化酶，也译成双功能氧化酶。

MINA (monoisnitrosoacetone) 单异亚硝基丙酮。

NADH 还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸，辅酶-I；NADPH为其磷酸盐。

SR (Synergistic ratio) 增效比，等于杀虫剂单用或与增效剂混用时LD₅₀之比值。

UDPG 尿嘧啶二磷酸葡萄糖苷，UDPGA为相应的葡萄糖醛酸苷。

Me	甲基	n	正	tert	特	Acyl	酰基
Et	乙基	iso	异	ph	苯基	MeO	甲氧基
Pr	丙基	sec	另	Ar	芳基	EtO	乙氧基
Bu	丁基						

目 录

第一章 绪论	1
一、历史	1
二、命名法	3
三、磷化物结构与性能	6
1. 电子结构	6
2. 三价磷化合物	6
3. 磷盐	8
4. 五价磷化合物	8
a. 四个 σ 键的化合物	8
i $p\pi-d\pi$ 键	8
ii 含氧酸	10
b. 五个 σ 键的化合物	11
5. 旋光异构化作用	12
第二章 合成	14
一、磷酸酯	14
1. 磷酰氯与羟基化合物的反应	14
2. 硫逐磷酸酯的氧化脱硫反应	16
3. α -羟基烷基磷酸酯的重排反应	17
4. 亚磷酸酯的反应	17
a. Perkow 反应	17
b. 亚磷酸酯其它反应	19
二、硫逐磷酸酯	20
1. 硫逐磷酸三酯的制备	20
2. 含磷中间体的制备	21
三、二硫代磷酸酯类	22
1. O,O-二烷基二硫代磷酸的烷基化	23
2. O,O-二烷基二硫代磷酸酯和醛的加成作用	25
3. O,O-二烷基二硫代磷酸酯和烯烃的加成作用	25
4. P-S键的生成	26
5. S-X键的生成	27
四、硫赶磷酸酯	27
1. 二烷基磷酰氯和硫醇的反应	27
2. O,O-二烷基硫代磷酸酯的烷基化	28
3. 亚磷酸酯与硫化物的反应	30
4. 硫代磷酸酯的硫逐硫赶重排作用	32
5. 二硫代磷酸酯和硫代亚磷酸酯的氧化	33
6. 磷酰次亚磷酰氯在不饱和烃上的加成反应	33
五、磷酰胺酸的衍生物	34

1. 磷的氯化物与胺类反应·····	34
2. 三价磷化合物和含氮化合物反应·····	36
3. 磷酰胺酯的变型·····	37
六、磷酰氟衍生物·····	38
七、焦磷酸衍生物·····	39
八、磷酸酯类·····	40
1. 路易氏酸对三氯化磷反应的催化作用·····	41
2. 三氯化磷和金属有机化合物的反应·····	41
3. 亚磷酸酯与卤代烷的反应·····	43
4. 二烷基亚磷酸酯对羰基化合物的加成作用·····	44
5. 五氯化磷和烯烃的加成反应·····	45
九、次磷酸酯类·····	46
第三章 化学反应 ·····	48
一、水解作用·····	48
1. 简单磷酸酯的水解作用·····	48
2. 化学结构与水解性的关系·····	51
a. 硫代磷酸衍生物·····	52
b. 磷酰胺酸衍生物·····	55
c. 烯醇及酰亚胺基磷酸酯·····	58
d. 环磷酸酯·····	60
e. 磷酸酯·····	62
3. 催化作用·····	65
a. 金属离子·····	65
b. 有 α 效应的碱·····	65
二、磷酰化性能·····	66
1. 亲核取代的选择性·····	66
2. 结构与反应活性的关系·····	67
三、烷基化性能·····	69
1. 结构与烷基化性能之关系·····	69
2. 亲核试剂·····	72
3. 硫代磷酸酯的异构化作用：硫逐硫赶重排·····	74
4. 烷基转移作用·····	76
四、氧化作用与还原作用·····	78
五、光化反应·····	82
六、热分解作用·····	85
七、分析工作利用的反应·····	85
1. 呈色反应及有关反应·····	85
a. 总磷及活性磷酸酯·····	85
b. 硫代磷酸酯·····	87
c. 有机基的呈色反应·····	87
d. 酯酶抑制剂·····	92
2. 气体色谱用衍生法·····	93
3. 质谱分析的击碎方式·····	96
a. 磷酸酯和硫逐磷酸酯·····	97

b. 二硫代磷酸酯及硫赶磷酸酯	101
c. 化学电离质谱法	102
第四章 生物化学	104
一、酯酶的抑制作用	104
1. 胆碱酯酶的生物学意义	104
a. 神经功能	104
b. 胆碱酯酶和某些酯酶	108
c. 乙酰胆碱酯酶的作用机制	109
i 连结部位	109
ii 酯动部位	110
iii 催化机制	111
2. 有机磷酸酯类与乙酰胆碱酯酶的反应	113
a. 酶活性的抑制	113
b. 酶活性的恢复	114
i 自发的复活作用	115
ii 复活剂及其作用方式	116
c. 磷酸化酶的老化作用	119
3. 化学结构与抑制胆碱酯酶活性的关系	121
a. 若干物理化学参数的概述	121
b. 某些基团的效应	124
i 硫逐基和硫赶基	124
ii 酰胺基	125
iii 烯醇酯基	126
iv P-C键	127
v 环酯结构	128
4. 酶抑制作用的立体效应和选择性	129
a. 大基团效应	129
b. 胆碱式结构	130
c. 不对称效应	131
二、代谢作用	133
1. 引起激活作用的化学反应	134
a. 微粒体混合功能氧化酶系	134
b. 氧化脱硫作用	136
c. 硫醚的氧化作用	138
d. 酰胺基的氧化	139
e. 脂肪族的羟基化和继发的反应	141
f. 各种非氧化反应	144
2. 导致解毒的反应	145
a. 酰键断裂	145
i 氧化脱芳基作用	145
ii 酶水解作用	147
iii 谷胱甘肽S-芳基转换反应	149
b. 烷基酯键断裂	149
i 氧化O-脱烷基作用	149

ii 谷胱甘肽S-烷基转换反应	150
iii 其它磷键断裂反应	152
c. 非磷功能基团的生物转化	155
i 羧酸酯键的水解	155
ii 羧酰胺键的水解	157
iii 还原作用	158
d. 结合作用	158
i 葡糖苷酸的形成	159
ii 葡糖苷的形成	159
iii 硫酸酯的形成	160
iv 甲基化作用	160
v 谷胱甘肽结合作用	161
3. 在环境中的归宿	161
三、选择毒性和抗性	165
1. 穿透作用	165
2. 代谢作用	167
3. 贮存和排泄	169
4. 向目标部位输送	170
5. 目标部位的本质	170
6. 各种因子的相互影响	171
四、与其它化学药品的相互作用	172
1. 直接相互作用	172
2. 农药代谢酶系的抑制	173
a. 酯酶和酰胺酶的抑制剂	173
b. 混合功能氧化酶的抑制剂	177
c. 谷胱甘肽S-转移反应的抑制	182
3. 酶诱导效应	183
五、副效应	185
1. 迟发性神经毒性	185
a. 结构与活性的关系	185
b. 机制	188
2. 致畸性	192
3. 对酯酶以外其它酶系的效应	193
4. 生理活性物质的释放	194
5. 对植物代谢的效应	195
第五章 农药品种	197
一、杀虫剂和杀螨剂	198
1. 接触杀虫剂	198
a. 磷酸酯类	198
b. 硫逐磷酸酯	202
c. 二硫代磷酸酯	215
d. 硫赶磷酸酯	222
e. 磷酰胺酯	223
f. 焦磷酸酯	225

g. 磷酸酯及次磷酸酯	226
2. 植物内吸性杀虫剂	233
a. 磷酰胺类	234
b. 羧酰胺类及有关化合物	237
c. 硫醚及有关化合物	243
d. 有杂环结构的磷酸酯	249
3. 动物内吸杀虫剂及兽用农药	251
a. 磷酸酯类	251
b. 硫逐磷酸酯类	252
c. 二硫代磷酸酯类	255
d. 磷酰胺酯类	255
e. 膦酸酯类	256
二、杀线虫剂	256
三、昆虫化学不育剂	259
四、杀菌剂	266
1. 硫赶磷酸酯、硫赶膦酸酯及有关酯类	266
2. 磷酰胺酸衍生物	272
3. 其它有杀菌作用的磷化合物	276
五、除草剂及植物生长调节剂	276
1. 硫代磷酸衍生物	277
2. 磷酰胺酸衍生物	278
3. 膦酸酯及次膦酸酯类	280
4. 亚磷酸酯及磷盐	282
六、其它化合物	283
1. 杀鼠剂	283
2. 杀虫剂的增效剂	283
3. 昆虫驱避剂	284
参考文献	285
书中农药名称英汉对照	320
书中农药名称汉英对照	326

第一章 绪 论

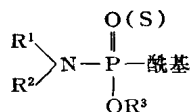
一、历 史

磷的有机化合物是细胞原生质的必要组分，对生命的维持起重大作用，例如核酸、核苷酸辅酶，代谢中间产物及磷酸酯等。在另一方面，许多有机磷化合物是人工合成的，用于润滑油，矿物油添加剂和农药^[1]。有机磷农药不仅包括杀虫剂，也包括杀菌剂，除草剂和其它。这种形式多样的化学、物理和生物的性能就是由一个磷原子上选择不同基团所决定的，确实令人惊奇。

磷的有机化学这一领域的研究工作最初是Lassaigne于1820年制备磷酸酯开始的^[2]。在十九世纪末叶和本世纪初由德国的Michaelis广泛地开展起来了^[3]，他做了许多工作，奠定了这方面的基础，特别是在含P-N键的化合物方面^[4]。在Michaelis工作的后期，恰巧也有一位俄国的化学家A. E. Arbuzov作了大量的研究工作，尤其是三价磷化合物的化学方面，包括著名的形成磷碳键的Michaelis-Arbuzov反应^[5]，他的工作由他的儿子B. A. Arbuzov继续下来了。

1905年Harden和Young展示了无机磷酸盐在酒精发酵中的重要性，发现了二磷酸果糖是代谢的中间产物^[6]，从那以后，人们从生物中发现了许多重要的有机磷酸酯。1945年以后Todd学派系统地研究了磷酸化反应，Crame也进行了研究，从而合成了自然界存在的磷酸酯类^[7,8]。

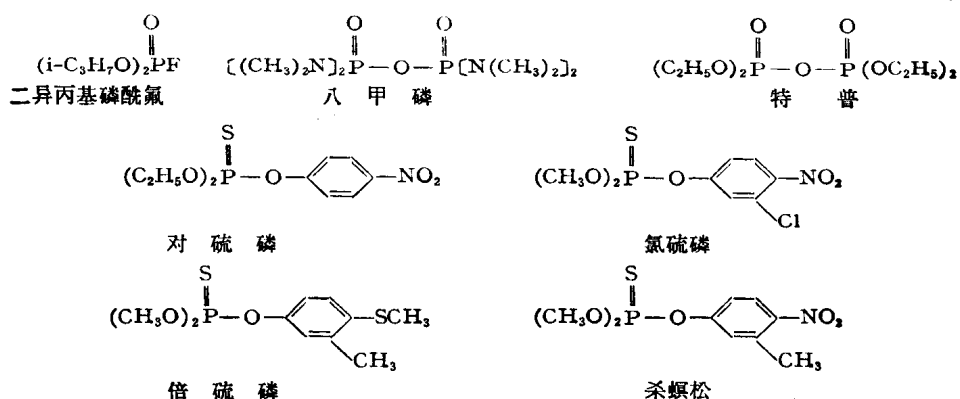
有机磷化合物异常的生理作用是Lange和Krueger在1932年首先在二烷基磷酰氟^[9]上发现的。他们当时正从事于寻找新型的农药^[10]。在第二次世界大战期间，英国的Saunders和德国的Schrader对有毒的磷化合物进行研究。Saunders合成了神经毒剂，其中有二异丙基磷酰氟(DFP)^[11]。Schrader和他的同事在1937年发现了若干下列通式的有机磷化合物，对昆虫表现触杀作用：



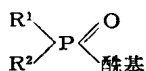
式中R¹、R²和R³均为烷基，“酰基”可以是无机酸根，也可以是有机酸根，例如Cl、F、SCN及CH₃COO等^[12]。自此以后，获得了多种有效的成果，1941年Schrader及同事们发现一个内吸性杀虫剂，八甲基焦磷酸酰胺（八甲磷），Schrader还发现了若干其它有机杀虫作用的有机磷酸酯，如四乙基焦磷酸酯（特普）于1944年在德国商品化，这个化合物的合成最先是Moschnine做的，1854年由De Clemont合成，后来又有几个研究者重复这一工作，如Nyle'n（1930）和Arbuzov（1938），但都没有注意到它的毒性。De Clemont甚至曾加以口尝^[10]，却也没有发现有毒。

1944年Schrader发现了605号化合物，即二乙基对硝基苯基硫逐磷酸酯，命名为对硫磷，是农业用药上一大成就，也是有机磷杀虫剂化学结构与活性的关系的科学知识的起始。虽然这个药对哺乳动物和昆虫都有很剧烈的毒性，但只要在结构上稍加改变，就可以获得较为低

毒的杀虫剂, 例如氯硫磷^[13]、倍硫磷^[14]和杀螟松^[15]分别是1952年、1958年和1959年发现的。

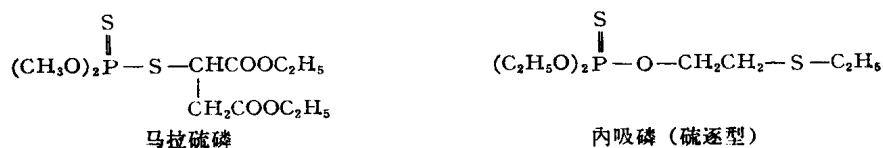


所有这些活性化合物都含有一个酸酐式键, 具有下列Schrader最早为生物活性化合物提出的通式^[12]:



式中 R^1 和 R^2 为烷基、烷氧基或氨基, 酰基代表任何酸根。

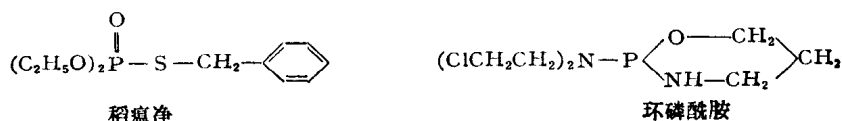
另一个对哺乳动物低毒的重要化合物马拉硫磷是美国氰胺公司在1950年发现的, 它是一个含有羧酸酯基的化合物。1951年德国拜耳公司发现了内吸磷。内吸磷及其有关的化合物是又一类重要的杀虫剂, 其特点是含有一个硫醚基团, 具有内吸杀虫作用。



1952年发现了Perkow反应^[16], 现在已有多种乙烯基磷酸酯发展成有用的杀虫剂(见第二章. 一. 4.)。

有机磷酸酯对胆碱酯酶的抑制作用是1941年Adrian和他的同事们首先发现的^[17]。1949年Balls发现了抑制作用是由于成酯部位的磷酸化, 最初是利用二异丙基磷酸酐对胰凝乳蛋白酶的作用证明的^[18]。真正的硫逐型杀虫剂在体外并不抑制酯酶, 但在体内它们被激活, 成为强力抗胆碱酯酶剂。1953年Gage证明了对硫磷在体内产生的抑制剂是其氧类似物对氧磷^[19]。人们对有机磷杀虫剂的作用方式, 代谢和选择毒性, 特别是在美国, 进行了广泛的研究。

除杀虫和杀螨作用外, 还发现了有机磷化合物的许多生物活性。有些化合物可用作杀线虫剂, 有的是肠胃驱虫剂。自1963年在日本发现了稻瘟净之后^[20], 又陆续出现了许多有机磷杀菌剂, 有许多杀菌剂是硫赶磷酸酯。近年又有一些磷酸酯作为除草剂投入市场。也研制了植物生长调节剂, 其中有磷酸、三硫赶磷酸酯、三硫代亚磷酸酯及磷盐。近来还出现了杀鼠剂, 不少磷酸的氮丙啶衍生物被争相研究, 作为化学不育剂^[21]。最后, 某些有机磷化合物还具有抗癌剂的活性, 环磷酸胺就是一个典型的例子^[22]。



有机磷农药由于药效高以及残效期较短, 目前在世界上被广泛采用。已经约有140种有

机磷化合物正在或曾经用做农药（包括植物生长调节剂），仅美国一国每年产量就在6万吨以上。

关于有机磷化合物和农药的化学和生物化学已经有许多优良的专著出版^[2,3,11,13,23~26]。

二、命名法

有机磷化合物的命名十分紊乱，几个不同的国家各有自己的系统。Fest^[2]曾列举了化学文摘（美）、Beilstein（德）、斯堪的那维亚（北欧）、Kossolapoff^[3]等书所采用的各种命名法的例子。本书采用英国化学会和美国化学会1952年协议的规则^[37]。

有机磷化合物是以酸或氢化物为母体进行命名的。兹将若干母体列举如下。

氢化物（中文用磷字表示有机衍生物）

Phosphine 磷化氢，磷 H_3P
Phosphine oxide 氧化磷，磷氧 H_3PO

Phosphine Sulfide 硫化磷，磷硫 H_3PS
Phosphorane 五氢化磷，磷 H_5P

三价酸

Phosphorous acid 亚磷酸 $(HO)_3P$
Phosphonous acid 亚磷酸 $(HO)_2PH$
Phosphinous acid 次亚磷酸 $HOPH_2$

五价酸

Phosphoric acid 磷酸 $(HO)_3PO$
Phosphonic acid 磷酸 $(HO)_2HPO$
Phosphinic acid 次磷酸 $(HO)_2H_2PO$

含有磷-碳键的化合物结构在母体前冠以基团的名字，如以下几例：

2-Chloroethylphosphonic acid 2-氯乙基磷酸， $ClCH_2CH_2PO(OH)_2$ 。

Triethylphosphine oxide 三乙基氧化磷，三乙基磷氧 $(C_2H_5)_3PO$ 。

对于酸的衍生物，凡因置换而形成的结构，都在表价的词尾（酸用—ic，—ous 及酯用—ate，ite）前加入适当添加词，如表1所示。

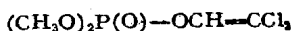
表1 添加词例一览表

词 尾	作 用	名 称 和 结 构
—amid(o)— 酰胺	$OH \rightarrow NH_2$	Phosphoramidic acid $(HO)_2P(O)NH_2$ 磷酸胺（酸）
—Chlorid(o)— 酰氯	$OH \rightarrow Cl$	Phosphorochloridic acid $(HO)_2P(O)Cl$ 磷酸氯（酸）
—imid(o)— 酰亚胺	$=O \rightarrow =NH_2$	Phosphorimidic acid $(HO)_3P=NH$ 磷酸亚胺（酸）
—thio— 硫代	OH 或 $=O \rightarrow$ SH 或 $=S$	Phosphorothioic acid H_3PO_3S 硫代磷酸
—thiolo— 硫羧	$OH \rightarrow SH$	Phosphorothiolic acid $(HO)_2POSH$ 硫羧磷酸
—thiono—	$=O \rightarrow =S$	Phosphorothionic acid $(HO)_3P=S$ 硫逐磷酸

酯类命名将酸名后的一ic或—ous字尾分别改为—ate 及—ite，但磷酸酯或亚磷酸酯不称为Phosphorate或Phosphorite，而是简化为Phosphate和Phosphite，酸式酯则在酯基和母体名称间插入氢字。

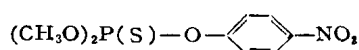
以下举出一些农药命名实例。附列通用名称及（或）商品名称。

（1）2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate, dichlorvos, DDVP, 2,2-二氯乙烯基二甲基磷酸酯 敌敌畏



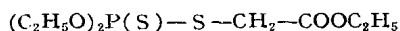
(2) Dimethyl p-nitrophenyl phosphorothionate, Parathion-methyl

二甲基对硝基苯基硫逐磷酸酯 甲基对硫磷



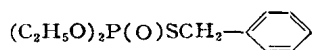
(3) Diethyl s-(ethoxycarbonylmethyl) Phosphorothiolothionate, acethion

二乙基 S-(乙氧羰基甲基) 二硫代磷酸酯 家蝇磷



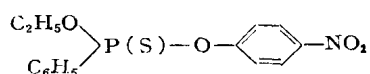
(4) S-Benzyl diethyl Phosphorothio Late, Kitazin®

S-苄基二乙基硫赶磷酸酯, 稻瘟净



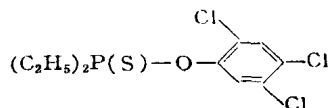
(5) Ethyl p-nitrophenyl Phenylphosphonothionate, EPN

乙基对硝基苯基硫逐苯基磷酸酯, 苯硫磷



(6) 2,4,5-Trichlorophenyl diethyl phosphinothionate, Agvitor

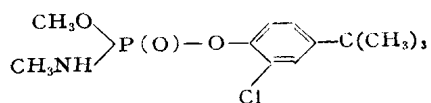
2,4,5-三氯苯基硫逐二乙基次磷酸酯



(7) 2-Chloro-4-tert-butylphenyl methyl

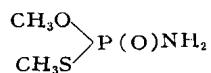
N-methylphosphoramidate, cruformate, Ruelene®

2-氯-4-特丁苯基甲基 N-甲基磷酰胺 (酯), 育畜磷



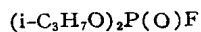
(8) O,S-Dimethyl phosphoroamido thiolate, Monitor®

O,S-二甲基硫赶磷酰胺 (酯), 甲胺磷



(9) Diisopropyl Phosphorofluoridate, DFP

二异丙基磷酰氟, 异丙氟磷

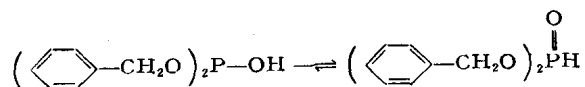


(10) Tributyl phosphorotrithiolite Merphos, Folex

三丁基三硫代亚磷酸酯, 脱叶亚磷

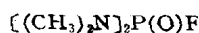


亚磷酸二烷基酯实际以磷酸的互变异构酯的形式存在, 因此可以称为磷酸酯。但它们一贯被称为二烷基亚磷酸酯, 例如二苄基亚磷酸酯



置换的结构不再具有酸或酯的功能时, 命名按照化学文摘规定的功能次序排列, 例如, N,N,N',N'-Tetramethyl phosphorodiamidic fluoride, dimefox

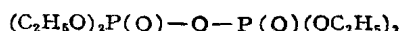
N,N,N',N'-四甲基磷酰二胺氟, 甲氟磷



关于有两个以上磷原子的化合物的命名, 没有订出具体的规则。可以把焦磷酸作为一个母体, 如

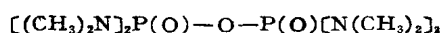
Tetraethyl Pyrophosphate, TEPP

四乙基焦磷酸酯, 特普



它们也可以称为酸酐, 如 bis-N,N,N',N'-Tetramethylphosphordiamidic anhydride, Schradan

双N,N,N',N'-四甲基磷酰二胺酸酐, 八甲磷



复杂的化合物命名时有时采用含磷原子的基团名称, 这些基名从以下各名词导来

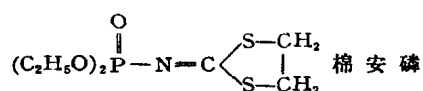
Phosphinyl	$H_2P(O)-$
Phosphinothioyl	$H_2P(S)-$
Phosphinimyl	$H_2P(NH)-$

例如:

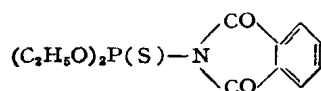
dimethoxyphosphinothioxyloxy- $(CH_3O)_2P(S)O-$
aminomethylphosphinylthio- $H_2N(CH_3)P(O)S-$

以下举出实际农药名称为例:

2-(Diethoxyphosphinylimino)-1,3-dithiolane, Cyolane®



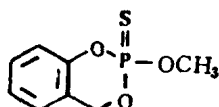
N-(Diethoxyphosphinothioyl) phthalimide, Dowco 199



有少数农药为含有磷原子的环状化合物。这类环的命名见表 2, 例如:

2-methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-Sulfide, Salithion®

2-甲氧基-4-H-1,3,2-(苯并二氧磷杂苣)2-硫化物, 蔬果磷



2,2,4,4,6,6-Hexakis (1-aziridinyl)-2,2,4,4,6,6-hexahydro-1,3,5,2,4,6-triazat-
riphosphorine, Apholate

2,2,4,4,6,6-六(1-氮丙啶)基-2,2,4,4,6,6-六氢化-1,3,5,2,4,6-三氮三磷杂苣, 不育特。

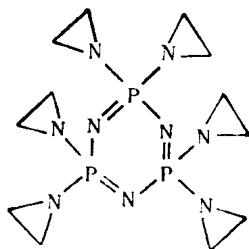


表 2 含磷杂环的命名

环上节数	含 N 杂 环		不 含 N 的 杂 环	
	不 饱 和	饱 和	不 饱 和	饱 和
五	phosphole 磷茂	phospholidine 磷杂环戊烷	phosphole 磷茂	phospholane 磷杂环戊烷
六	phosphorine 磷芑	—	phosphorin 磷芑	phosphorinane 磷杂环己烷

农药商品的名称更为混杂，因为有许多通用名称和专利名称。专利名称一般用大写字头，附加一® 记号；通用名称是政府或国际组织推荐的，不幸的是不同国家常常采用自定的通用名称。例如，二甲基-3-甲基-4-硝基苯基硫逐磷酸酯，国际标准组织和英国标准署定名为 fenitrothion，苏联则定为 metilnitrofos，日本定名为 MEP，在美国未有通用名称，就沿用商品名称 Sumithion®。

三、磷化物结构与性能

1. 电子结构

磷在元素周期表第五族第二行，它和氮非常相似。它们都构成三价化合物和镅盐。最大的差别是磷和砷、锑、铋一样，形成五价化合物。

中性磷原子电子结构是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 。这意味着磷的M层有5个价电子，3s轨道上一个电子对，3p轨道上3个电子。电子从3s进到3p，从3p进到3d，活化能量比较小，分别等于3.5和9电子伏^[25]。氮原子虽有类似的电子结构，但相应地从2s进到2p，从2p进到3d的活化能分别为10.9和12电子伏。因此，磷化合物中d轨道更容易结成杂化轨道。这就是磷能形成五价或更高价化合物的原因。

2. 三价磷化合物

磷的化合物可以按照连在磷原子上σ键数目加以区分，如表3^[24]。除表列各类化合物，其键数为3,4,5或6外，还有一些单一连接的，不稳定的化合物，例如PN。三价磷化合物呈三角锥体对称关系，有 p^3 杂化作用和一定程度的 sp^3 特性（图1.a）^[24]。这样它们的键角

表 3 磷化物的分类

σ键数目	3	4	5	6
σ键杂化	p^3 , 具有 sp^3 性质	sp^3	sp^3d	sp^3d^2
π键数目	0	01	0	0
未共享电子对数目	1	00	0	0
方向性特点	三角锥体	四面体	三角形锥体	八面体
化合物举例	PCl_3 , $P(OR)_3$	R_4P^+ $(RO)_3PO$	PCl_5	PCl_6^-