



华夏英才基金学术文库

赵玉芬 赵国辉 麻远 主编

磷与生命化学

Phosphorus and Life Chemistry

清华大学出版社



华夏英才基金学术文库

磷与生命化学

Phosphorus and Life Chemistry

赵玉芬 赵国辉 麻远 主编

清华大学出版社

北 京

内 容 简 介

生命起源是当今最有吸引力的科学问题之一。先有核酸还是先有蛋白质,又是生命起源中的难题。本书介绍了我国学者首创的 *N*-磷酸化氨基酸自组装反应的蛋白质和核酸共同起源的进化学说,阐述了在实验基础上建立的生命演化过程中磷的中心地位和主导作用。本书内容主要是赵玉芬院士领导的研究小组在过去 20 多年围绕着磷酸化氨基酸、小肽、核酸、糖及磷脂等方面开展的科研工作的成果总结,包括研究方法和手段、现象和结论,也包括了国内外同行的相关研究进展。对于研究和探索大自然为什么选择 α -氨基酸作为蛋白质骨架,核酸和多肽的共同起源,核酸的酶水解机理等均具有相当重要的启示。

本书可作为高等院校化学系和生物系的研究生、高年级本科生的教学参考用书,也可供从事生命科学、医药学和有机化学研究的科技人员参考。

版权所有,翻印必究。举报电话: 010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

磷与生命化学/赵玉芬,赵国辉,麻远主编. —北京:清华大学出版社,2005.9

(华夏英才基金学术文库)

ISBN 7-302-08506-4

I. 磷… II. ①赵… ②赵… ③麻… III. 生命起源—研究 IV. Q10

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 034269 号

出 版 者: 清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社 总 机: 010-62770175

地 址: 北京清华大学学研大厦

邮 编: 100084

客户服务: 010-62776969

责任编辑: 柳 萍

印 装 者: 北京中科印刷有限公司

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 170×240 印张: 17.5 字数: 369 千字

版 次: 2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-08506-4/O · 360

印 数: 1~1100

定 价: 69.00 元

FOREWORD

前言

生命科学是当代国际上最重要的科学研究方向之一,也是 21 世纪带头学科之一。它引起了科学家们的极大的兴趣,他们已取得了巨大的成就。要深入地、从分子水平上研究生命科学,就必然涉及某些生命物质的化学结构、反应性能与反应机理。这就是生命化学。熟悉生命化学的同仁们必然知道磷元素及含磷化合物在生命化学中的重要地位和作用。它们不仅是生命过程中物质变化与能量变化的必要参与者,而且是某些重要生命物质,如 ATP、DNA、RNA 等分子的重要组成部分,可以说:“磷是生命化学的调控中心”。

清华大学生命有机磷化学与化学生物学教育部重点实验室,十余年来在磷与生命化学的关系上进行了大量的科学研究。我们以具有生物学意义的含磷化合物为主要对象,研究了磷与蛋白质合成的关系、磷与核苷和核酸的关系、五配位磷化合物为中间体的各类反应机理,以及核磁共振与质谱在生物有机化学反应研究中的作用。尤其是提出了磷酸化氨基酸是蛋白质和核酸的共同起源物,在生命起源问题的研究上起了较大的推动作用,深得国际学术界的好评。我们也十分关心磷与糖类化合物的关系、磷与药物化学的关系。十余年来,我们实验室发表了数百篇学术论文。

本书由我们实验室的同志们合作编写。书中既有前人工作的综述,更突出的是,也总结了我们自己的科研工作成果。第 1 章由赵国辉编写,第 2 章由赵国辉、卢奎编写,第 3 章由冯玉萍编写,第 4 章由陈益、江洋编写,第 5 章由谭波编写,第 6 章由成昌梅编写,第 7 章由万荣编写,第 8 章由巨勇编写,第 9 章由李艳梅编写,第 10 章由蒋宇扬编写,第 11 章由波兰科学院院士、国际著名磷化学家 Jan Michalski 编写,结束语由赵玉芬编写。本书编写过程中,胡东馨和何骏在制图与核对参考文献中做了很多工作。同时,本书出版得到华夏英才基金的支

持。在此,谨向支持和帮助了本书出版的所有单位和个人表示衷心感谢。

我们希望通过本书的出版与国内外同行进行交流,以推动有机磷化学和生命化学的研究和发展。由于对真理的探索是不断向前的,推陈出新是必然的规律,本书中必然存在不足之处,希望读者提出批评与建议。

编 者

2004 年 10 月于清华园

CONTENTS



1	磷化学概论	1
1.1	磷在自然界的存在	1
1.1.1	磷元素的发现和磷的矿物物	1
1.1.2	生命体内的有机磷化合物	2
1.2	磷化合物的基本结构	2
1.2.1	磷原子的结构及其价数和配位数	3
1.2.2	磷原子的成键与磷酸根的结构	5
1.2.3	含磷有机化合物的分类和命名简介	7
1.2.4	含磷有机化合物的重要反应	10
1.3	生物体内的有机磷化合物	13
1.3.1	磷酸核苷类	13
1.3.2	生物膜和磷脂	15
1.3.3	核酸	16
1.4	磷酸酯的性质	16
1.4.1	从结构和反应机理研究磷酸酯的性质	17
1.4.2	从生物体内的重要反应看磷酸酯的重要性	21
1.5	生命与磷化学	25
1.5.1	生命起源与磷化学	26
1.5.2	对生命有危害的含磷有机化合物	26
	参考文献	27
2	磷酰化氨基酸与分子进化	28
2.1	大自然的选择	28
2.1.1	大自然选择了 α -氨基酸作为蛋白质的骨架	28

2.1.2	大自然选择了核糖与磷酸二酯键作为核酸的骨架	29
2.1.3	大自然选择了磷作为生命活动的调控中心	29
2.2	磷酸化- α -氨基酸的生成与特性	30
2.2.1	磷酸化- α -氨基酸的生成	30
2.2.2	磷酸化- α -氨基酸的特性	31
2.2.3	磷酸化- α -氨基酸与生命物质的关系	32
2.3	五配位磷酸化- α -氨基酸的中间体	33
2.3.1	五配位磷酸化氨基酸的形成	33
2.3.2	五配位磷酸化氨基酸的合成	34
2.3.3	氨基酸侧链对五配位磷酸化氨基酸 中间体生成速率的影响	36
2.3.4	五配位磷酸化氨基酸的立体异构	37
2.3.5	五配位磷酸化氨基酸的异构化	38
2.3.6	五配位磷酸化氨基酸的反应	40
2.4	<i>N</i> -磷酸化- α -氨基酸自组装成肽	41
2.4.1	<i>N</i> -磷酸化- α -氨基酸的自组装成肽的反应机理	41
2.4.2	自组装反应机理的跟踪研究方法	43
2.5	磷酸化- α -氨基酸的磷酸基迁移反应	45
2.5.1	磷酸基的迁移	45
2.5.2	高配位磷与分子识别	47
2.6	磷酸化氨基酸的水解反应	48
2.6.1	水解反应动力学	48
2.6.2	水解反应机理	48
2.6.3	水解速率与结构的关系	49
2.7	蛋白质与核酸的分子进化规律	50
	参考文献	51

3 ^{31}P NMR 波谱特征及其在生命化学研究中的应用 53

3.1	^{31}P NMR 及其波谱特征	54
3.1.1	化学位移	54
3.1.2	耦合常数	57
3.1.3	弛豫时间与积分面积	59
3.2	^{31}P NMR 在生命化学研究中的应用	62
3.2.1	生物小分子及生物大分子模型物的研究	62
3.2.2	利用 ^{31}P NMR 研究生物大分子	73



3.2.3 利用 ³¹ P NMR 研究活体细胞、组织与器官	81
参考文献	86

4 正负离子快原子轰击质谱及电喷雾质谱 在磷生命化学研究中的应用 88

4.1 快原子轰击质谱的基本原理与磷酸化的增敏作用	88
4.2 磷酸化氨基酸正负离子的 FAB-MS 裂解规律	91
4.2.1 正离子磷酸化氨基酸 FAB-MS 的裂解规律	91
4.2.2 负离子磷酸化氨基酸 FAB-MS 的裂解规律	91
4.3 小肽的 <i>N</i> -磷酸化衍生物的 FAB-MS 裂解规律	93
4.4 混合 <i>N</i> -磷酸化氨基酸的 FAB-MS 鉴定	98
4.5 用 FAB-MS 跟踪反应过程	100
4.6 利用正离子 FAB-MS 研究有机磷试剂辅助 氨基酸自组装成肽的产物及其机理	103
4.6.1 氨基酸自组装成肽的意义与方法	103
4.6.2 自组装成肽产物的正离子 FAB-MS 分析	103
4.6.3 自组装成肽反应的机理研究	105
4.7 <i>N</i> -磷酸化小肽的电喷雾质谱规律及应用	107
4.7.1 电喷雾多级质谱的工作原理	107
4.7.2 质谱在蛋白质测序中的应用	108
4.8 <i>N</i> -磷酸化二肽和 <i>N</i> -磷酸化三肽在电喷雾质谱中的裂解规律	109
4.8.1 磷酸化小肽的 EMI-MS 图	109
4.8.2 磷酸化小肽在 EMI-MS 中的裂解过程	110
4.9 用 ESI 多级质谱确定磷酸化小肽的序列	112
4.10 磷酸基增敏效应的理论研究	113
参考文献	118

5 高配位磷与生命化学 122

5.1 氨基酸的五配位磷化合物	122
5.1.1 五、六配位磷化合物的结构特点	122
5.1.2 <i>N</i> -磷酸化氨基酸的反应与高配位磷中间体反应机理	124
5.1.3 氨基酸五配位磷化合物的合成	125
5.1.4 五配位磷化合物的反应	126
5.1.5 五配位磷中间体的量子化学计算的研究	129
5.2 核苷五配位磷化合物	131

5.3	氨基酸和核苷的六配位磷化合物	133
5.3.1	六配位磷中间体反应机理的研究	133
5.3.2	六配位磷中间体的实验观测	134
5.3.3	氨基酸的高配位磷中间体的量子化学计算的研究	135
	参考文献	135
6	磷与生命起源	139
6.1	大自然为什么选择磷	139
6.1.1	为什么选择磷酸酯连接核酸	140
6.1.2	为什么选择 ATP 等作为生物能源	141
6.1.3	其他方面的作用	141
6.2	磷在生命起源的化学进化中的作用	143
6.2.1	氨基酸起源中磷的作用	143
6.2.2	糖形成中磷的作用	144
6.2.3	核苷形成中磷的作用	145
6.2.4	肽形成中磷的作用	146
6.2.5	核酸形成中磷的作用	150
6.3	核苷酸与多肽的共同起源与相互作用	158
6.3.1	核苷酸与多肽共同起源学说	158
6.3.2	信息转化	160
6.4	多聚磷酸盐的来源与富集	162
6.4.1	火山喷发物水解	162
6.4.2	酸式磷酸盐矿的热解	163
6.4.3	多聚磷酸盐的富集	165
	参考文献	167
7	核酸切割	171
7.1	核酸切割的概念和意义	171
7.1.1	核酸切割的概念	171
7.1.2	核酸切割的机理	171
7.1.3	研究人工核酸切割试剂的意义	172
7.2	自然界中核酸酶的作用机理	173
7.3	人工核酸切割试剂的研究	176
7.3.1	按自由基机理氧化切割核酸的试剂	176
7.3.2	以酯水解机理切割核酸的试剂	181

7.3.3 按消除机理切割核酸的试剂	191
7.4 定点切割试剂的研究	192
7.4.1 识别系统	192
7.4.2 影响定点切割的因素	195
7.4.3 三种定点切割试剂	196
参考文献	199

8 磷与糖类化合物 203

8.1 糖的生命化学的基本知识	203
8.1.1 糖类和血型	204
8.1.2 糖链和细胞表面的特征	205
8.1.3 糖链和疾病	205
8.1.4 糖链和多细胞生物的生命现象	205
8.1.5 糖生物学正在成为生命科学的新前沿	206
8.2 糖类化合物的合成	207
8.2.1 化学合成寡糖中的问题	207
8.2.2 糖类合成的发展	207
8.2.3 糖链的固相合成	208
8.3 糖类化合物的磷酸化反应	209
8.3.1 磷与糖类化合物	209
8.3.2 单糖化合物的磷酸化反应	210
8.3.3 含磷糖类化合物的合成	212
参考文献	212

9 磷与生物膜 214

9.1 生物膜概说	214
9.1.1 生物膜的基本组成与结构	214
9.1.2 生物膜的基本功能	216
9.2 重要的膜脂及膜蛋白	217
9.2.1 重要的膜脂	217
9.2.2 重要的膜蛋白	217
9.3 含磷化合物对生物膜的影响	219
9.3.1 N-磷酸化氨基酸对人体血红细胞膜的影响	219
9.3.2 cAMP、cGMP、ATP 对人体血红细胞膜的影响	220
9.3.3 N-磷酸化氨基酸对植物细胞膜渗透性的影响	221
参考文献	222

10	磷在药学中的地位	224
10.1	磷与生命化学	224
10.2	磷为构成药物基本母核的元素	225
10.3	各类药物与磷脂的络合物的重要作用	225
10.3.1	非甾体抗炎药物与磷脂的络合物	226
10.3.2	抗原抗体蛋白与磷脂的络合物	226
10.3.3	多肽类药物与磷脂的络合物	227
10.3.4	金属离子与磷脂的络合物	227
10.3.5	中药活性成分与磷脂的络合物	227
10.3.6	其他药物与磷脂的络合物	228
10.4	双膦酸盐类	229
10.5	新药发展的途径之一 ——磷酰化氨基酸、肽	229
	参考文献	231
11	具有生物学功能的有机磷化合物的化学与立体化学的研究	233
11.1	新型亚磷酸酯化试剂的合成	233
11.1.1	利用四氮唑类化合物作为催化剂	234
11.1.2	利用三甲基硅烷化合物作为催化剂	234
11.1.3	利用二硝基酚作为催化剂	237
11.2	P(Ⅲ)-F 化合物的开发和利用	242
11.2.1	P(Ⅲ)-F 试剂的合成与应用	242
11.2.2	两种新的亚磷酸酯化试剂	244
11.2.3	三氟甲基三甲基硅烷的应用	247
11.3	利用二硫代磷酸衍生物合成修饰的核苷酸	250
	参考文献	252
附录 A	一些含磷有机化合物的分子结构	256
附录 B	常见氨基酸的缩写与分子结构	259
附录 C	含磷药物的分类和药效	262
附录 D	一些含磷药物的结构式	264
	结束语	268

磷化学概论

1.1 磷在自然界的存在

磷元素的元素符号是 P, 原子序数是 15, 相对原子质量是 30.97。磷在元素周期表中处于 VA 族, 该族共有氮、磷、砷、锑、铋 5 种元素, 其中, 氮和磷在自然界中的含量较高, 在生命活动中也最为重要。

1.1.1 磷元素的发现和磷的矿物物

说起磷元素的发现, 还有一段有趣的故事。17 世纪, 德国人 Hennig Brand^[1] 对炼金术很感兴趣, 他听说从尿中能提炼黄金, 就把尿与砂、木炭、石灰混合, 加热蒸馏。经多次实验, 未能得到黄金, 但却意外地得到了一种白色质软的东西。因这种东西在黑暗中能放出闪烁的光, 于是 Brand 就称其为 “phosphorus”, 原意是 “发光”。词典中 “phosphorus” 一词有两种解释: 一是磷元素, 另一就是发光体或闪光体。现代名词 “phosphorus” 还指 “冷光”。Brand 当初所制得的发光体就是磷。尿中有极少量磷。

磷在空气中或潮气中能被氧化成五氧化二磷。在氧化过程中, 有一部分能量就以光的形式释放出来。实际上, 这与现在常见的黄磷在空气中燃烧、放光和发烟的原理相同。后来人们发现, 人或动物的骨骼、牙齿中也含较多量的磷, 其主要成分是磷酸钙。

值得注意的是, 人们对磷的初次认识就是与生物体 (它们的骨骼和排泄物) 联系在一起的, 这也反映出磷与生命化学的紧密联系。

1694 年 Boyle 从磷的氧化物五氧化二磷 P_2O_5 水解得到磷酸^[2]。

1779 年 Gahn^[2] 发现了磷矿物。磷的主要矿物是磷灰石。磷灰石是一种含氟的磷酸钙, 成分主要为 $Ca_5(PO_4)_3F$, 此外还含有铁、铝的氧化物, 以及碳酸盐、硅酸盐等杂质。这种矿石除去杂质后, 用石英、焦炭在电炉中于 1450℃ 熔炼, 便可得到磷。这是目前磷的主要制备方法。

1812 年 Deroshe 发明了用黄磷制成的火柴。19 世纪初, Liebig、Lawes 等

人发现磷酸盐是植物所必需的肥料^[2]。1842年 Lawes 用硫酸处理骨骼制得了肥料,并取得了专利。制造肥料和火柴成了当时磷的主要用途。

地壳中,含量在 1%(质量分数)以上的元素有氧、硅、铝、钾、钠、镁、铁、氢,含量在 0.10%~1% 的元素主要有钛(0.61%)、碳(0.35%)、氯(0.20%)、磷(0.12%)、硫(0.10%)、锰(0.10%)等^[3],可见磷在地壳中的含量是比较高的。

1.1.2 生命体内的有机磷化合物^[4]

1811年 Vanquelin 从生物体的脂肪中提取得到一种含磷的物质,到 1850 年才被 Gobley 证实为磷脂。

1868年 Miescher 从细胞核中提取出一种含磷有机物,取名为“核素”,后被人称为“核酸”。三磷酸腺苷(ATP)是在 1929 年被 Fisher、Subarrow 从肌肉中提取得到的,Todd 于 1949 年以人工方法合成了 ATP。

1932年 Embden 与 Meyerhof 证明了糖的水解过程有磷酸化合物参与。1937年 Krieb 证明了葡萄糖氧化过程中也有磷化物参与。1941年 Lipmann 提出了高能磷酸酯键学说。至此,人类对生物体内磷化合物重要性的认识上升到理性的阶段。

1940 年以前,人们已知核酸是一类高分子聚合物,是细胞核内决定生物遗传的染色体的主要成分。1953年 Crick 与 Watson 证明了脱氧核糖核酸(DNA)的双螺旋结构,这是 20 世纪人类最重要的科学发现之一。由此开始了人们对基因的系统研究,特别是在 20 世纪末完成的“人类基因组计划”,取得了在 20 世纪可与原子能应用、计算机技术相提并论的成就。

实际上,磷化合物不仅在遗传过程中起着重要的作用,而且在生命的起源、发育以及所有生命化学过程中都扮演着重要的角色,甚至可以说,磷几乎参与了所有生命体的形成。例如,人体内(去水后)主要元素的质量分数为:氧 65%,碳 18%,氢 10%,氮 3%,钙 1.5%,磷 1.0%,钾 0.3%,硫 0.2%。可见磷对生命体的形成具有重要作用。

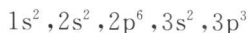
从另一方面看,磷化合物还有对生物体危害的一面,它们主要是对某些酶起抑制作用。例如,在第二次世界大战前夕,Schrader 与 Saunders 发现某些磷酸酯对生物体(高到人类,低到昆虫)有毒性,可以用作农业杀虫药剂,而且有些有机磷化合物的毒性还特别大,后被德国法西斯准备用于化学袭击的就有甲氟磷酸异丙酯(沙林)和甲氟磷酸特己酯(梭曼)。

1.2 磷化合物的基本结构

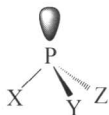
下面先讨论磷原子的结构及其价数和配位数,再讨论其成键的特点,由此,再深入探讨磷化合物性质上的特点。

1.2.1 磷原子的结构及其价数和配位数^[5]

磷属于V A族元素,外层电子数是5。磷原子的核外电子排布是



磷原子常见的价数是3和5。当磷原子为3价时,所形成的化合物的构型类似于胺类化合物,为四面体构型。磷原子处于四面体的中心,与磷原子成键的3个原子分别占据四面体的3个顶点。此时,磷原子只用3个外层电子成键,另外2个外层电子就以孤对电子的形式占据四面体的一个顶点(若不考虑这对电子,则3价磷化合物的构型也可看作是三角锥形)。此类化合物包括 PH_3 、 R_3P 、 $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ 、 PCl_3 、 $\text{P}(\text{OR})_3$ 、 $\text{RP}(\text{OR})_2$ 、 $(\text{NH}_2)\text{PCl}_2$ 等,它们分别属于磷、三卤化磷、亚磷酸酯、烷基亚磷酸酯、亚磷酰胺等。磷和亚磷酸都是3价磷化合物。“磷”与“磷”的差别在于后者有烷基—磷(即碳—磷)键或氢—磷键,而前者无。3价磷化合物的立体构型如图1-1所示。

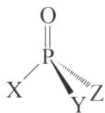


$\text{X}, \text{Y}, \text{Z} = \text{H}, \text{R}, \text{OR}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{NH}_2$ 等

图1-1 3价磷化合物分子的立体图

当磷原子与4个其他原子成键时,就是5价,所形成的化合物也具有四面体构型。磷原子处于四面体的中心,其他4个原子分别占据四面体的一个顶点。

单纯用价数来说明磷原子的成键情况,难以讨论清楚,因而通常使用配位数来进行讨论。磷与4个原子成键(5价)时,就是4配位(磷原子周围的4个原子就是它的4个配位体)的化合物。这类化合物主要包括 $(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{RO})_2(\text{R})\text{P}=\text{O}$ 、 $(\text{RO})(\text{R})_2\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{Cl}(\text{RO})_2\text{P}=\text{O}$,以及含硫、氮的化合物如 $\text{S}=\text{PCl}_3$ 、 $\text{S}=\text{P}(\text{OH})(\text{OR})_2$ 、 $(\text{NH}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ 、 $(\text{R}_2\text{N})\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{Cl}$ 等。它们分别是磷酸或磷酸的酯、酰卤、酰胺以及硫代磷酸的酯、酰卤、酰胺等。它们的立体构型如图1-2所示。

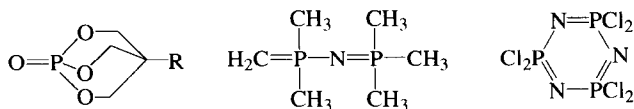


$\text{X}, \text{Y}, \text{Z} =$ 卤素、烷氧基、胺基等

图1-2 5价4配位磷化合物的立体图



还有一些较为特殊的磷化合物也是 5 价 4 配位的,例如:



磷的 5 价化合物也可以是 5 配位的化合物,此时呈三角双锥(trigonal bipyramid, tbp)或方锥(square pyramid, sp)构型。呈三角双锥构型的化合物主要有 PF_5 和一些较复杂的化合物,如图 1-3 所示,呈方锥构型的化合物如图 1-4 所示。

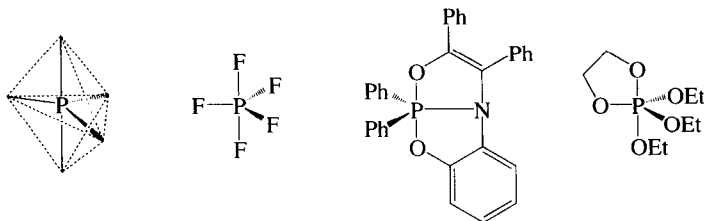


图 1-3 5 价 5 配位磷化合物的三角双锥构型

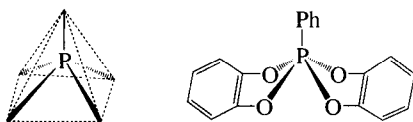


图 1-4 5 价 5 配位磷化合物的方锥构型

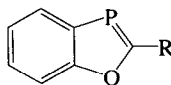
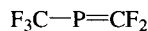
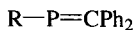
有些磷化合物,如 R_4PBr , 看起来似乎是 5 配位磷化合物,但实际上溴是以负离子状态存在,磷则以正离子形式 R_4P^+ 存在,因此,磷原子仍是 4 配位的。类似的化合物还有 $\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CHBr}^-$ 等,这类磷化合物类似于铵,称为“磷”。磷具有金属离子的特征。

磷化合物的配位数(或配位体数)可以是 1~6,除上面已提到的 3、4、5 配位外,还有下列配位的化合物:

- 1 配位磷化合物(3 价),如:



- 2 配位磷化合物(3 价),如:



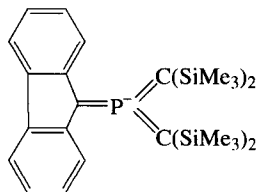
- 3 配位磷化合物上面已提到一些。下面的 3 配位磷化合物中,磷原子是 5 价的:



X=O、S、Se

Y=含氮、碳的不饱和基团

Z=苯基衍生物、胺基



- 6 配位磷化合物(5 价)呈八面体构型(图 1-5)。

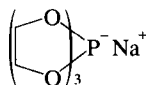
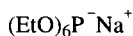
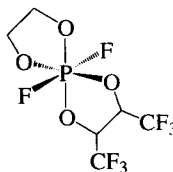
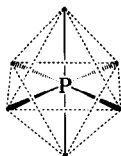


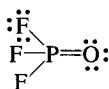
图 1-5 6 配位磷化合物的立体构型

关于 5、6 配位磷化合物,本书将专门讨论。

1.2.2 磷原子的成键与磷酸根的结构^[5]

1. 磷原子的成键

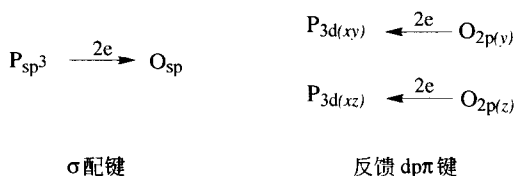
这里主要讨论 P 与 O、N、F 等有孤对电子的原子成键的特殊情况。以三氟氧磷为例:



这里,磷原子外层原本空着的 3d 轨道也参与了成键。其中,磷氧双键以如下方



式形成：



也就是说, P 原子(有 5 个价电子)首先进行 sp^3 轨道杂化, 其中的一个杂化轨道中有 2 个电子, 与 O 原子成键。O 原子(有 6 个价电子)进行 sp 杂化形成 2 个杂化轨道, 其中一个杂化轨道中有 2 个电子, 即 O 原子的一对孤对电子; 另一个杂化轨道是空的, 与 P 原子的占有 2 个电子的 sp^3 杂化轨道重叠, 形成 σ 配键。O 原子的另外两对电子分别占据未杂化的 $2p(y)$ 和 $2p(z)$ 轨道, 这两对电子再由氧分别进入磷原子的 $3d(xy)$ 和 $3d(xz)$ 空轨道, 形成反馈的 $d\pi$ 键。这种由 1 个 σ 配键和 2 个反馈 $d\pi$ 键组成的磷氧双键($\text{P}=\text{O}$)具有较高的内能, 特别稳定。

P 原子的另外 3 个 sp^3 杂化轨道各有 1 个电子, 分别与 3 个 F 原子形成共价单键。按理说, F 原子(也是 sp^3 杂化)也有孤对电子(它有 7 个价电子, 只有 1 个电子在 1 个 sp^3 轨道中与 P 原子成键), 也应能进入 P 原子的 $3d$ 空轨道, 但由于 F 原子的电负性太大, 吸引电子能力太强, 其价电子不能接近 P 原子, 因而无法进入 P 原子的 $3d$ 轨道形成反馈键。

2. 磷酸酯的结构与能量

磷酸的结构与三氟氧磷不同。P 原子周围有 4 个 O 原子, 除了磷氧双键的 σ - $d\pi$ 键外, 另外 3 个 O 原子(O 原子的电负性比 F 小)的孤对电子也可进入 P 原子的 $3d$ 轨道。这样, 1 个 P 原子与 4 个 O 原子完全结合成稳定的一体。尤其在磷酸根中, 4 个 O 原子根本无法区分, P 原子与 4 个 O 原子所形成的键也无法区分单键和双键, 是完全等同的。以共振论的观点, 磷酸根的真实结构是共振于 4 个相同的极限结构之间的, 因而有较大的共振能。所以, 磷酸根是一个非常稳定的基团, 其结构如图 1-6 所示。

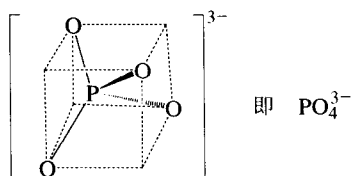


图 1-6 磷酸根的结构