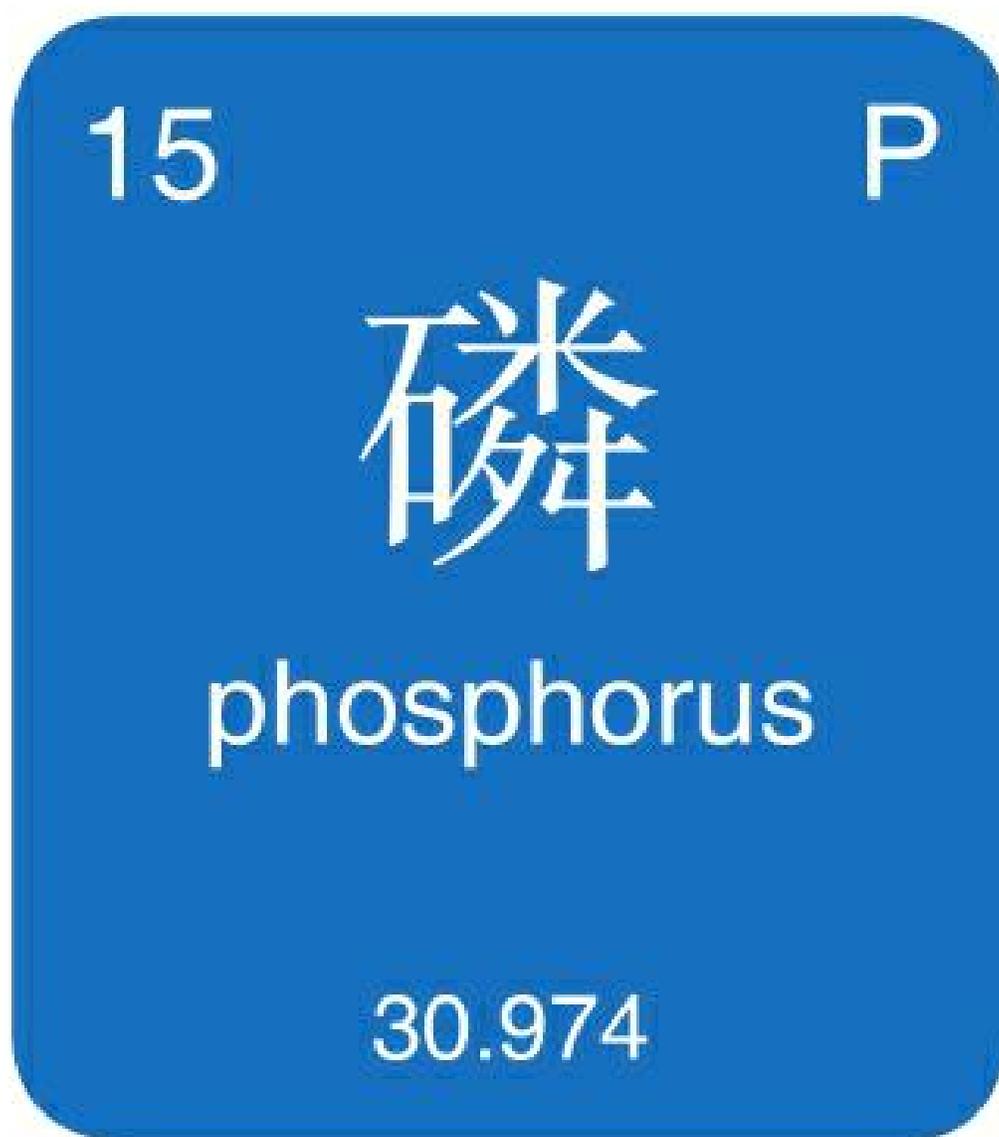


## 有善有恶磷之用

---

原文作者：

乔纳森·R. 尼奇克（Jonathan R. Nitschke），英国剑桥大学化学系。



尼奇克在此讲述了磷的故事：这种不用点燃就能放出光芒的元素的故事，很好地象征了对科学知识本身的探求——以及这些知识至今是如何服务于各种各样的需求的，这些需求有向善的，也有向善的。

在磷五颜六色的各种同素异形体中——红的，紫的，还有黑的——白磷（ $P_4$ ）是最早被发现的，它的故事也最有趣。白磷发出的冷光，让在17世纪首次得以注视它的人心生敬畏和惊奇；它为第一批现代意义上的科学家们指明了探索的方向，令他们开展实验，探明它的性质和用途。他们的叙事和我们的一样——竭尽全力将理性之光洒向我们先祖所留下的黑暗神话，挥舞实证方法从阴影中抽取深刻的、将要派上用场的知识。然而，暗淡的磷火同时也穿越了时间的阻隔，向我们警示：这些被发现的知识中的很大一部分，并不是用来造福人类的。

$P_4$ 的发现一般认为要归功于汉堡的亨尼格·布兰德（Hennig Brandt）。为了追寻点金石，他在1669年前后将从小便中获得的固态沉淀投入了熔炉进行热解<sup>[1]</sup>。他获得的黄白色的升华物具有奇妙的特征：能发出冷光，而且不同于通常的燃烧，在放光的同时并不伴随火焰、放热或是冒烟的现象。直到1774年，实际放出光芒的物质才被确认为短暂存在的氧化产物（ $HP_4O_6$ 和 $P_4O_{10}$ ），是由 $P_4$ 和空气中的氧气<sup>[2]</sup>在其表面所发生的反应产生的。这些物质产生时处于高激发态，而在衰变回到基态时则会放出可见光。

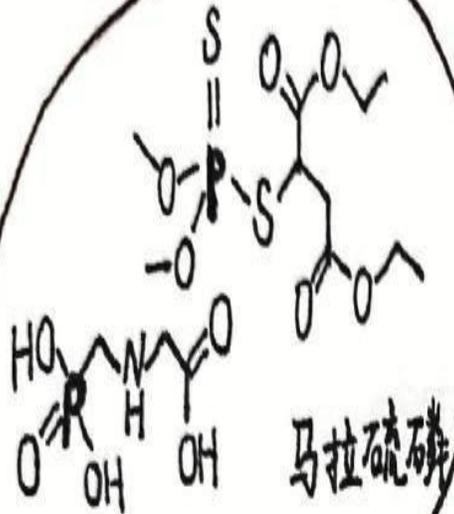
白磷放出冷光的缓慢氧化过程很容易被加速——成块的 $P_4$ 会在空气中自燃。在将 $P_4$ 与惰性材料结合后，这种易燃性得到了抑制，于是产生了第一种便宜可靠的火柴——白磷火柴（被称作“Lucifer”，这是其中最畅销的牌子）。白磷火柴在20世纪初被全世界禁止，因为这种火柴不仅能毁掉房产——不小心挤压一盒火柴，就可能造成一场火灾——而且还会造成健康上的问题。白磷的毒性几乎等同于氰化物，常年暴露在白磷环境中，会让火柴工人患上严重的骨坏死，也即磷毒性颌骨坏死（phossy jaw，“磷下巴”）。

$P_4$ 的毒性和自燃性质，使其成为一种可怕的武器。在“二战”期间，作战双方都向对方的城市投下了成吨的白磷燃烧弹，白炽的液磷火雨不断四处溅射。磷会造成严重的烧伤——白磷会在皮肤上持续燃烧，并且会“渗入”血肉。不仅如此，燃烧产生的磷酸酐（ $P_4O_{10}$ ）会迅速水解成为磷酸（ $H_3PO_4$ ），导致脱水并造成酸性灼伤。

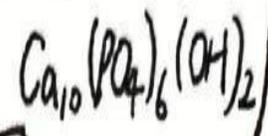
在“二战”之前和“二战”期间进行的研究，揭示了磷更为可怕的另一用法：在有机磷酸酯的磷原子上如果连上了例如氟或氰之类的基团，其产物将会是强大的乙酰胆碱酯酶抑制剂。这些物质被称为神经毒剂，能通过阻断关键的神经活动来杀死人类，是人类已知的有毒物质中毒性最强的类别之一。

与上述恶名昭彰的用途相反，磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 是所有生物体必需的关键养分之一。在DNA的骨架中、在负责为生物分子间传递能量的腺苷三磷酸中，以及在构成骨骼的基石羟基磷酸钙中，都能找到磷酸根的身影。人们还发现，另外一些有机磷酸酯虽然具有和神经毒剂类似的结构，但对有害生物的毒性远高于对人；这些化合物在20世纪60年代的“绿色革命”中登上舞台，提高了世界各地的农业产量。这类化合物的例子包括了强力除草剂草甘膦（也叫“一扫光/农达” (Roundup)），以及杀虫剂马拉硫磷 (Malathion)。后者起效的机理在于能抑制节肢动物的乙酰胆碱酯酶，因而能杀死昆虫，但对哺乳动物的类似酶则没有什么效果。

最近，更多磷的新用途被发掘了出来，尤其是在金属催化反应中崭新的膦配体 ( $\text{R}_3\text{P}$ ，其中R是烷基或者芳香基团) 的应用上。钌催化烯烃复分解和钯催化碳碳键成键反应的发现者都获得了诺贝尔化学奖；这两项发现都是在有机膦配体的基础上做出的。黑磷有着类似石墨的层状结构，是可充电电池导电材料领域的明日之星。就在最近，通过以主体分子包裹的方式改造之后，甚至连 $\text{P}_4$ 单质都能变得对氧不敏感了，从而使得调节它的反应活性成为可能<sup>[3]</sup>。



草甘膦



磷的性能及其独特性，保证了磷化合物必然能被开发出新的应用。愿我们能够秉持良知，为善去恶，而不是再将磷制成新的武器。

---

- [1] Emsley, J. *The Shocking History of Phosphorus* (Pan Macmillan, 2000).
- [2] Van Zee, R. J. & Khan, A. U. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6805–6806 (1974).
- [3] Mal, P., Breiner, B., Rissanen, K. & Nitschke, J. R. *Science* 324, 1697–1699 (2009).