

## 有机磷化学与化学教学

王丰晓<sup>1</sup>, 苗志伟<sup>1,\*</sup>, 袁耀锋<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071

<sup>2</sup>福州大学化学学院, 福州 350108

**摘要:** 有机磷化合物作为元素有机化合物的重要组成部分, 在材料科学、农药和有机合成等诸多领域均有着广泛的应用, 与人们的日常生活息息相关。磷元素作为化学元素家族中的一种重要主族元素, 高中阶段对其简单性质就已进行了学习, 在大学本科阶段磷化学的学习主要集中在更有深度的无机磷化学知识的介绍, 而对于有机磷化学的知识介绍却鲜有涉及。本文介绍了近年来有机磷化学的研究热点, 并探讨在本科教学中引入有机磷化学相关知识的几点思考。

**关键词:** 有机磷化学; 本科教学; 有机合成; 含磷化合物

**中图分类号:** G64; O6

## Organophosphorus Chemistry and Its Integration in Teaching of Chemistry

Fengxiao Wang<sup>1</sup>, Zhiwei Miao<sup>1,\*</sup>, Yaofeng Yuan<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

<sup>2</sup> College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

**Abstract:** As vital constituents of organoelemental compounds, organophosphorus compounds find extensive applications across diverse fields including materials science, agrochemicals, and organic synthesis, demonstrating significant relevance to daily life. While phosphorus, as a crucial main-group element, is introduced with its fundamental properties in secondary education, undergraduate chemistry curricula primarily emphasize more advanced inorganic phosphorus chemistry with limited coverage of organophosphorus chemistry. This article highlights recent research advances in organophosphorus chemistry and proposes pedagogical considerations for incorporating organophosphorus chemical knowledge into undergraduate teaching.

**Key Words:** Organophosphorus chemistry; Undergraduate teaching; Organic synthesis; Phosphorus compounds

### 1 前言

磷元素位于元素周期表第三周期第五主族, 外层电子数为5个, 其中有3个未成对的 $p$ 电子, 常见化合价为+3和+5价, 同时最外层具有5个空的 $3d$ 轨道, 由于空的 $3d$ 轨道可以接受电子参与成键, 使得磷化合物具有多价态、多配位和多几何构型等特点, 如此众多类型的磷化合物也使得有机磷化学变得异常丰富。此外, 氧化还原反应、取代反应、自由基加成反应以及聚合反应等众多基础反应类型

收稿: 2024-10-21; 录用: 2025-01-06; 网络发表: 2025-04-28

\*通讯作者, Emails: miaoziwei@nankai.edu.cn (苗志伟); yaofeng\_yuan@fzu.edu.cn (袁耀锋)

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(22071113); 福建省本科高校研究生教育教学研究重大项目(FBJY20230051); 福建省南平市科技项目(N2020Z008)

在有机磷化学中也是屡见不鲜。

有机磷化学，顾名思义是研究含磷有机化合物的合成、反应、性能及应用的一门学科，是有机化学的一个重要分支。有机磷化合物因其本身具有生物活性、阻燃性和抗氧化性等特殊性能，最早在19世纪初期就备受化学家的青睐，其身影不止一次出现在诺贝尔化学奖中。现如今，有机磷化合物在农药、医药、材料和催化剂等多个领域均显示出其独特的价值。进入21世纪以来，随着全球对环境保护意识的增强，绿色化学已经成为化学研究和工业生产中的重要趋势，有机磷化学的研究重点也逐渐转向研究有机磷化合物更加精细化和高效化的合成方法，如不对称合成、绿色化学过程、催化剂开发等<sup>[1-4]</sup>。

尽管有机磷化学在科研领域发展得如火如荼，与之形成鲜明对比的是在大学本科有机化学教学中关于有机磷化学的知识介绍内容很少，这与当前有机化学的蓬勃发展严重脱节。部分本科生选择进入研究生阶段从事有机磷化学相关研究时，由于本科阶段对有机磷化学仅有浅显的了解，因此在研究生阶段需要重新学习有机磷化学知识，耗费了不少时间才得以入门。在此背景下，本文介绍有机磷化学的国内外科研进展并探讨在本科教学中引入有机磷化学相关知识的几点思考。

## 2 有机磷化学的国内外研究进展

图1列出了以“Organophosphorus”为主题，在web of Science中搜索1990–2024年间国内外发表相关论文的情况。从图中可以看出自1990年以来，化学界对有机磷化学的研究整体呈现递增趋势。进入21世纪后有机磷化学的研究热度一直居高不下，尤其是近十年来化学工笔者对有机磷化学的研究热情更是空前高涨，推动了有机磷化学的快速发展。过渡金属催化P-H化合物转化、手性磷杂环化合物合成、手性磷配体的合成与使用、白磷的直接官能化制备有机磷化合物、光催化含磷化合物合成、生命有机磷化学研究等领域是目前有机磷化学研究的热点。

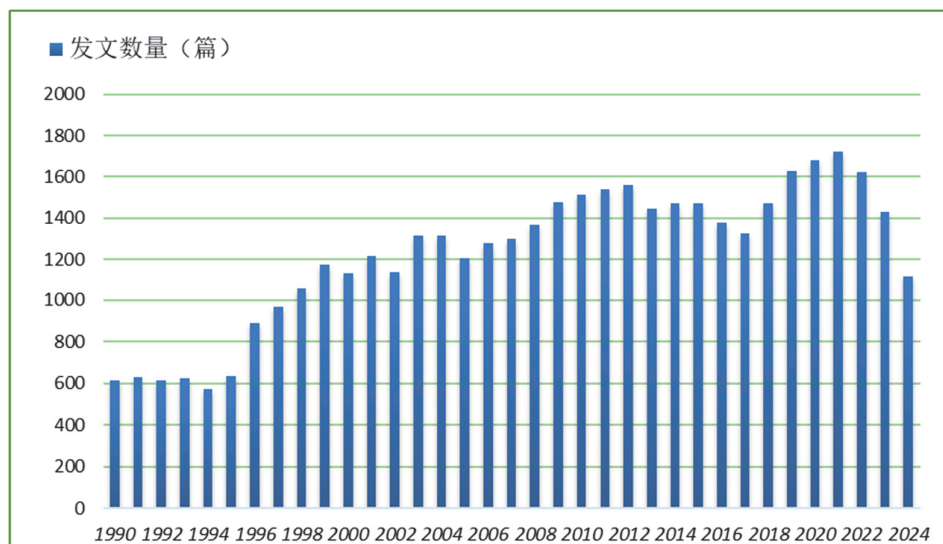


图1 1990–2024年间国内外有关有机磷化学的论文发表情况

### 2.1 过渡金属催化P-H化合物转化

过渡金属催化剂在有机合成领域中应用十分广泛，可以促进一些传统热反应难以实现的转化，将过渡金属催化应用到有机磷化学领域是当前研究的热点之一。由于磷原子具有3d空轨道并且与过渡金属能够进行配位的特性，可以通过过渡金属的催化作用实现多种碳-磷键的高效构建，进而合成

结构多样的有机磷化合物。近年来,过渡金属催化的P-H化合物转化反应为合成各类精细有机磷化合物提供了高效和高原子经济性的新方法。例如,南开大学苗志伟课题组<sup>[5]</sup>在2024年报道了银催化亚磷酸酯与2-炔-3-吡啶甲醛加成环化反应的研究(图2)。该反应表现出优秀的收率、良好的底物适用性、单一的化学选择性和区域选择性,笔者将常见的苯环骨架替换成了吡啶骨架,这样一方面降低了Phospha-Brook重排的趋势,使反应顺利环化,保证了化学选择性;另一方面,将炔烃的位置控制在吡啶的2号位时,可以得到单一的五元环产物,保证了区域选择性。

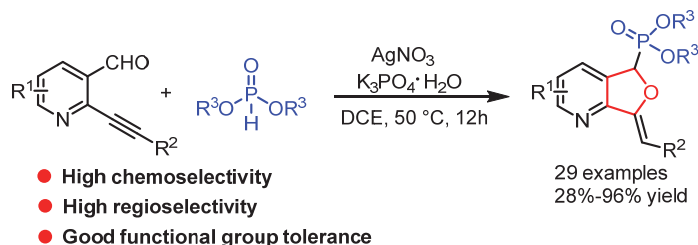


图2 银催化亚磷酸酯与2-炔-3-吡啶甲醛加成环化反应

2020年,厦门大学唐果和赵玉芬团队<sup>[6]</sup>报道了第一例铜催化磺酰胺和羧酰胺远程脂肪族C(sp<sup>3</sup>)-H的硫代磷酸化反应(图3)。使用亚磷酸酯与S<sub>8</sub>作为反应底物,原位生成(RO)<sub>2</sub>P(O)SH。在铜催化剂作用下发生卤素迁移生成酰胺自由基,然后通过1,5-氢原子迁移(1,5-HAT)得到远位碳自由基,二者在铜催化作用下交叉偶联得到最终产物。该反应显示出广泛的底物范围、高化学选择性和区域选择性,其中区域选择性可以通过选择合适的底物来调节。

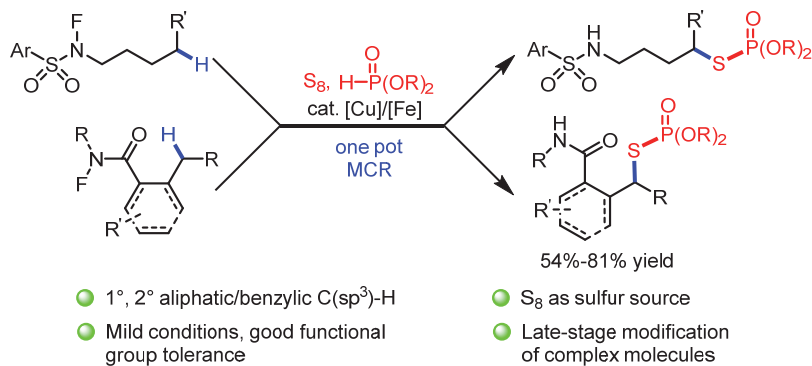


图3 铜催化磺酰胺和羧酰胺远程脂肪族C(sp<sup>3</sup>)-H的硫代磷酸化反应

## 2.2 手性磷杂环化合物合成

手性磷杂环化合物具有独特的化学和生物活性特性,其在农药、配体、催化剂和材料等领域的应用非常广泛。手性磷杂环化合物的合成在不对称合成研究领域同样占有重要地位,使得开发该类化合物新颖且高效的构建方法一直是有机磷化学中非常热门的研究领域。2017年,兰州大学杨尚东课题组<sup>[7]</sup>报道了一种对手性磷酰胺进行的高效无金属串联分子内氧化C-H键胺化和碘化反应,以良好的收率和选择性得到了一系列新的手性氮杂磷环化合物,为合成同时含有轴向手性和磷中心手性的化合物创造一种新模式(图4)。

2024年,临沂大学杨文强团队<sup>[8]</sup>通过铜催化的动态动力学拆分,开发了一种苯并稠合磷杂环对映选择性合成的方法,该反应利用易于获得的外消旋P(O)-H化合物作为原料,使用商业手性N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-

二甲基-1,2-二苯基乙烷-1,2-二胺配体与Cu(I)催化剂的组合, 实现了动态动力学C(*sp*<sup>2</sup>)-P交叉偶联反应(图5)。该方案底物普适性良好, 可以制备各种有用的五元、六元、七元和八元的苯并稠合手性磷杂环, 具有良好的收率和对映体选择性。

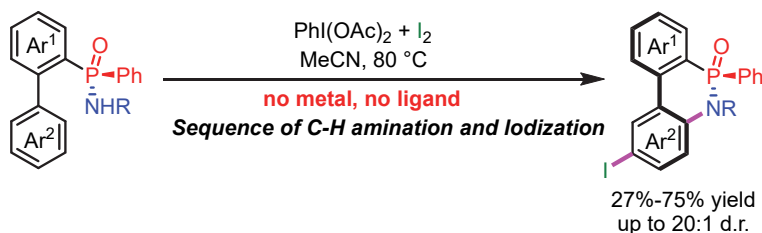


图4 手性磷酰胺的无金属串联分子内氧化C-H键胺化和碘化反应

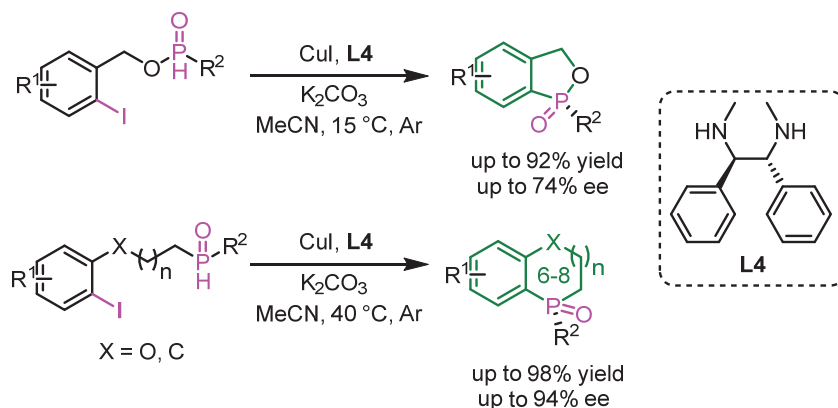


图5 铜催化苯并稠合磷杂环对映选择性合成

### 2.3 手性磷配体的合成与使用

手性磷(膦)化合物在过去几十年里得到了广泛的发展, 其作为配体或催化剂被广泛应用在金属不对称催化、有机小分子催化及天然产物、药物和农药的合成等领域。苯并氧杂五元磷烷是一种分子结构稳定且容易修饰的结构单元, 基于此类骨架的磷配体具有成为优势配体的潜力。在磷原子上引入一个大位阻取代基时, 不仅可以保证该类配体在空气中稳定存在, 使得操作应用更为简单, 而且该类配体表现出稳定的磷手性, 能够通过结构改造有效调节催化反应的活性和立体选择性。

2019年, 华东理工大学唐文俊团队<sup>[9]</sup>首次证明了使用手性BIBOP型(双苯并氧磷杂环戊二烯型)配体, 铑催化芳基硼氧烯与*N*-无保护酮亚胺的高度对映选择性加成反应, 为一系列手性 $\alpha$ -三氟甲基- $\alpha,\alpha$ -二芳基胺和3-氨基-3-芳基羟吡啶的合成提供了便利和实用途径(图6)。BIBOP型配体在结构和电子效应等方面的独特可调性, 使无需保护的酮亚胺加成反应得以成功发生, 在原子经济性和成本效益方面优于*N*-保护酮亚胺的加成方案。关于应用方面, 该方法实现了抗疟疾药物西帕加明的高效对映选择性合成。

2020年该课题组<sup>[10]</sup>开发了另一种由手性双磷配体Wingphos驱动的钯催化丁烯二碳酸酯的串联烯丙基取代反应, 制备了一系列包括四氢喹啉、哌嗪等在内的手性取代的杂环化合物(图7)。该方法的高周转率(高达1000)证明了其在工业应用中的实用性, 有希望广泛应用于药物发现中。苯并氧杂五元磷烷骨架类配体结构多样、功能高效, 能够满足不对称氢化、不对称偶联、不对称亲核加成等一系列不对称催化反应的要求, 为新型不对称催化反应的开发和实现药物绿色制造提供有效工具和解决方案。

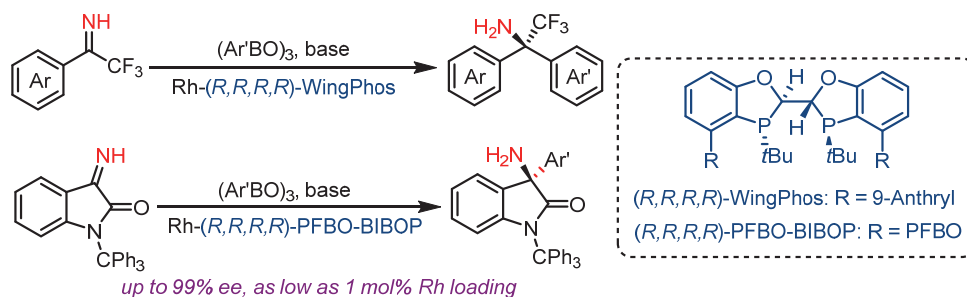
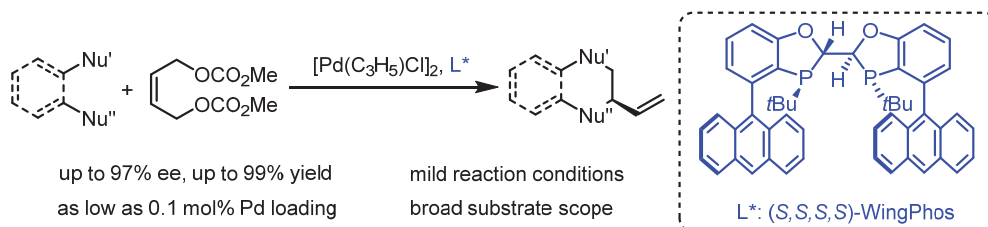

 图6 铑催化芳基硼氧烯与*N*-无保护酮亚胺高度对映选择性加成反应


图7 钯催化丁烯二碳酸酯通用和对映选择性串联烯丙基取代反应

## 2.4 白磷直接官能化制备有机磷化合物

白磷(P<sub>4</sub>)是现代磷化工最重要的原料之一,是制备有机磷化合物常见的磷原子源。近年来,科研人员一直在研究白磷的化学性质,希望开发出直接将白磷转化为含磷官能化合物的方法。从白磷出发直接合成有机磷化合物将避开目前磷化工所依赖的多步骤传统工序,保护的环境同时可以降低生产成本,因此以白磷为原料直接合成有机磷化合物成为化学家研究的热点<sup>[11]</sup>。2021年,张文雄课题组<sup>[12]</sup>报道了一种以白磷(P<sub>4</sub>)为原料,与联苯二锂试剂反应以90%–96%的产率合成二苯并磷杂环戊二烯基锂的反应,并且进一步设计合成了不同种类的有机磷化合物(图8)。为深入研究其反应机理,笔者对该过程进行了详细的密度泛函理论(DFT)计算并提出了可能的反应机理。由于双磷化合物可以作为金属催化反应的有效配体,所以笔者还通过衍生化反应合成了一系列双磷化合物,以及一些不同氧化态的二苯并磷杂环戊二烯衍生物。

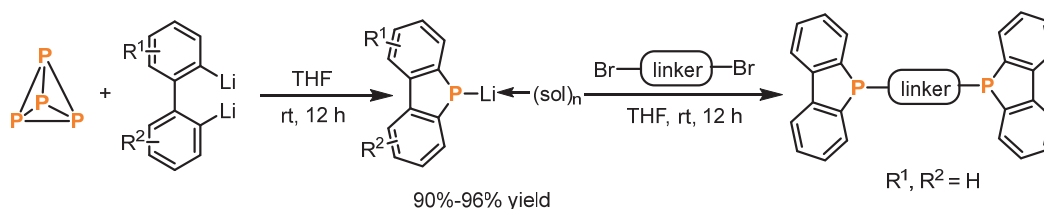


图8 白磷与联苯二锂试剂合成二苯并磷杂环戊二烯基锂

2022年,赵玉芬和唐果课题组<sup>[13]</sup>报道了一种高效的可见光诱导选择性烷基化白磷(P<sub>4</sub>)的方法,该方法在温和的条件下能够制备二烷基或三烷基磷氧化物(图9)。笔者以NaI为电子转移试剂,以Hantzsch酯(HE)为还原剂,利用*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺酯(NHPI)在Ar气保护和蓝光照射条件下将白磷快速官能化为二烷基或三烷基磷,后续分离得到相应的五价磷氧化物。该反应不仅反应条件温和、底物耐受性好、磷转化率高,而且能够控制不同产物的选择性。有机磷化合物在不对称合成、农药和材料等诸多领域具有重要应用,因此研究和开发高效、绿色的直接官能化白磷合成有机磷化合物的方法具有重要的理论研究意义和实际应用前景。

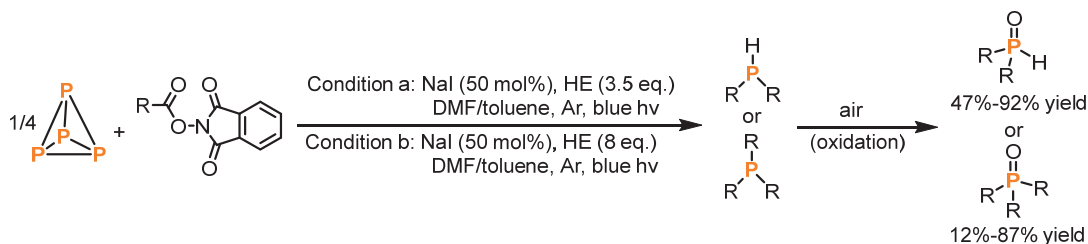


图9 可见光诱导碘代烷直接官能化白磷

## 2.5 光催化含磷化合物的合成

近年来可见光催化反应因其反应条件温和、易于操作和环境友好的特点，在有机合成中得到了广泛应用，成为增长最快的研究领域之一。在含磷化合物的合成中，光催化可以很好地用于构建C—P键、P-杂原子键，或者促进其他与磷相关的化学反应。2023年，陈迁课题组<sup>[14]</sup>开发了一种可见光催化下对杂原子试剂的直接磷酸化反应(图10)。该方法使用酸性红51作为光催化剂，空气作为唯一氧化剂，不涉及任何卤化物、过渡金属、碱和添加剂，是一种环保且高效的光催化磷酸化反应。通过对机理的研究表明，P(O)—H试剂通过光催化单电子转移过程(SET)产生以磷为中心的自由基阳离子是参与完成这种转化的关键步骤。随后，以磷为中心的自由基阳离子与各种杂原子亲核试剂直接偶联得以构建含P(O)—F、P(O)—N或P(O)—O键的有机磷化合物，底物的适用范围广泛，展现了光催化方法在有机磷化合物合成中的应用潜力。

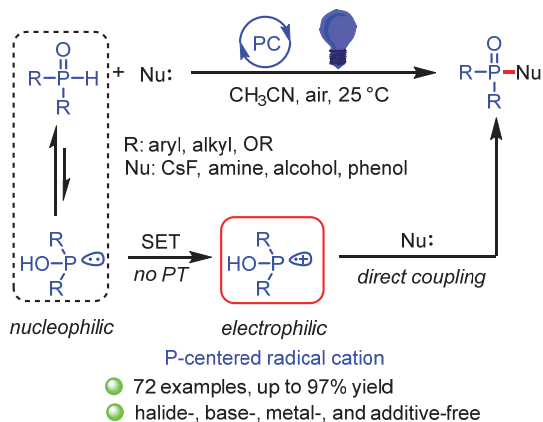


图10 可见光催化对杂原子试剂的直接磷酸化反应

2024年，中国科学院海洋研究所史大永课题组<sup>[15]</sup>报道了一例可见光催化条件下的新型钴催化自由基1,3-双磷化反应，该反应能够在温和条件下直接获得1,3-二磷骨架化合物，而且能够将双磷酸基团引入许多复杂的分子骨架中，无需额外的氧化剂和光敏剂，具有优异的官能团耐受性。通过反应机理研究表明，该反应可能通过自由基加成、 $\beta$ -H消除和自由基再加成三步主要过程进行。通过初步对其生物活性研究结果显示，1,3-二磷骨架化合物对HCT116细胞表现出优异的抗癌活性，证明了它们在药物研发中的潜在用途(图11)。

## 2.6 生命有机磷化学研究

磷化合物在生物体内扮演着关键角色，参与了绝大多数的生命化学过程，尤其是在核酸合成(如DNA和RNA)、能量转移(如ATP)和信号传导等方面，因此磷元素被认为是“生命活动的调控中心”。蛋白质的磷酸化是将磷酸基团添加到蛋白质的特定氨基酸残基上，从而调节蛋白质的功能、活性、

结构和稳定性的一个过程，是真核细胞内细胞信号传导过程调控的主要开关机制。蛋白质磷酸化异常是多种疾病的发生原因或结果，包括肿瘤、糖尿病、心血管疾病等，因此蛋白质磷酸化的研究对于疾病的预防和治疗具有重要意义。

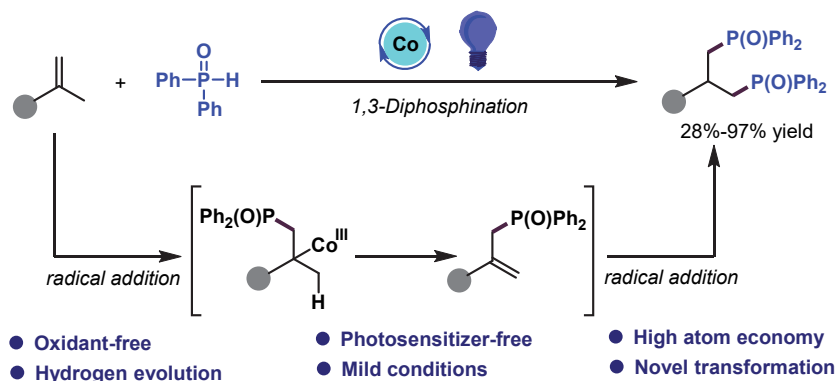


图11 可见光钴催化烯烃的自由基1,3-双磷化反应

清华大学赵玉芬院士<sup>[16]</sup>一直致力于生命有机磷化学的研究，从磷化学的角度研究生命科学问题，探讨蛋白质、核酸、糖及脂类之间通过磷的相互作用，从而揭示生命化学的本质。赵玉芬院士特别关注通过核磁共振波谱研究真核生物蛋白质O-磷酸化的动态建立及其在细胞信号传导过程中的作用，提出通过核磁共振技术研究生理条件下酸不稳定和“高能”N-磷酸化的潜在策略，希望该策略能够丰富蛋白质N-磷酸化的研究。通过在大学本科有机化学教学课堂中介绍有机磷化学的最新研究进展，不仅能够提高学生的基础理论水平，帮助学生了解学科的前沿，激发学生对于有机磷化学的兴趣，而且还能培养学生的创新思维和科研素养，提高学生的综合素质。

### 3 有机磷化学与化学教学

#### 3.1 国内外有机化学教材中的有机磷化学

磷化学研究的是磷元素及其化合物的性质、反应和应用，通常被认为是无机化学的一个分支，但它与有机化学也有密切的联系。在大学本科阶段磷化学的学习主要介绍比高中阶段更有深度的无机磷化学知识，而对于有机磷化学在基础有机化学中却鲜有涉及。通过对国内外具有代表性的有机化学教材知识体系与教学内容进行查阅后发现，国内的教材对于有机磷化学领域的相关知识只有零星介绍，国外的教材中关于有机磷化学方面的内容也鲜有提及。在邢其毅编写的《基础有机化学》(第4版)<sup>[17]</sup>中仅有三例人名反应涉及含磷有机化合物的使用，包括Wittig反应、Vilsmeier-Haack反应以及Michaelis-Arbuzov反应。

Wittig反应是醛或酮与三苯基磷叶立德反应生成烯烃和三苯基氧磷的一类有机化学反应。磷叶立德是一类重要的有机磷化合物，通常由三级磷与卤代烃反应，经强碱处理而得到，其是一种强亲核试剂，它的发现为合成烯烃提供了一种高效的方法(图12)。

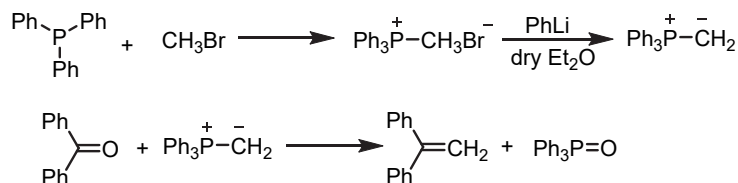


图12 磷叶立德试剂制备与Wittig反应

Vilsmeier-Haack反应是一种在芳环上发生甲酰化的反应，通常是在三氯氧磷( $\text{POCl}_3$ )催化作用下含有活泼芳环的芳香族化合物与二取代甲酰胺反应，得以在芳环上引入及甲酰基(图13)。

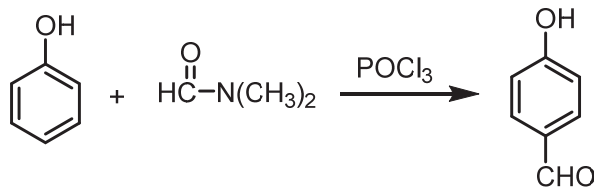


图13 Vilsmeier-Haack反应

Michaelis-Arbuzov反应是三价的亚磷酸酯与卤代烷烃反应生成五价的烷基磷酸酯的一类反应，通常情况下一级卤代烷可以很好地进行该反应，而大部分二级和三级卤代烷无法发生该反应(图14)。

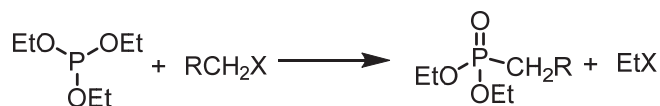


图14 Michaelis-Arbuzov反应

### 3.2 《大学化学》中的有机磷化学

《大学化学》是一本专注于化学领域的学术期刊，自1986年创刊以来最早一篇与生命有机磷化学相关的文章是1994年清华大学赵玉芬教授和李艳梅教授共同发表的《鸡与鸡蛋，孰先孰后——RNA作为催化剂及与磷化学的关系研究》<sup>[18]</sup>。1995年，发表题为《二磷烯类化合物》的文章<sup>[19]</sup>，是《大学化学》中第一篇对于有机磷化合物的介绍。此后，很长一段时间内对于有机磷化学的文章却寥寥无几。直到2018年，随着有机磷化学进一步的发展，相关的文章又重新出现在大众视野。2018年至今，以“磷”为搜索关键词在《大学化学》中搜索，得到的相关论文共有16篇，其中涉及有机磷化学的论文占据了11篇。2024年《大学化学》推出了“有机磷化学”专刊，这不仅能够增强学生对有机磷化学知识的理解和兴趣，而且还能够促进教学内容与科研前沿的融合，激发学生的创新思维 and 实践能力。

### 3.3 有机磷化学与化学教学的几点思考

#### 3.3.1 磷化学与有机磷化学发展史

作为有机化学的一个重要分支，有机磷化学有着悠久的发展历史。在化学课堂中介绍磷化学和有机磷化学的发展历史不仅可以帮助学生更好地理解当前化学知识和技术是如何发展起来的，激发学生对化学学科尤其是有机磷化学领域的兴趣，而且有助于学生形成全方面的科学素养，培养终身学习的习惯。磷元素最早是在1669年由德国化学家亨尼格·布兰德发现的，他通过蒸馏尿液获得了白磷，这一发现开启了对磷化学的研究。此后在18和19世纪，科学家们逐渐认识到了磷的多样性，合成了一些基础的含磷化合物，例如磷酸和磷化氢等。随着时间的推移，磷的应用逐渐扩展到工业领域，被用于制造烟火、炸弹、燃烧弹和安全火柴等。19世纪初期，科学家开始合成含有有机基团的有机磷化合物，标志着有机磷化学的诞生。随着对有机磷化合物的理解，研究者发现这些化合物在农业和医药中的潜在应用。二战期间，有机磷化合物(如马拉硫磷等)被广泛用作杀虫剂，解决了农业生产中的害虫问题。同期，科学家们利用有机磷化合物开发了神经毒剂(如沙林)，用于军事目的。这些化合物对神经系统有极强的毒性，给人类带来了严重的安全隐患。

我国有机磷化学研究起步较晚，但在20世纪50年代开始迅速发展。南开大学杨石先院士是我国有机磷农药研究的奠基者，在杨石先院士的领导下，陈茹玉院士和李正名院士带领科研团队经过不

懈的努力研究出了对人畜危害不大、防治害虫效果极好的有机磷杀虫剂“敌百虫”、除草剂“燕麦敌2号”和防治锈病的“灭锈一号”，为中国有机磷农药化学研究与教育做出了巨大贡献。此外，清华大学赵玉芬院士也长期从事有机磷化学及生命有机磷化学的研究，证明了“磷酸基参与反应是生命化学的关键”的新观点，为核酸蛋白质的起源提出了理论及实验方面的依据。赵玉芬院士不仅在新型有机磷试剂的合成和应用方面做出了重要贡献，并且从磷化学角度研究生命科学中的问题，有助于揭开生命化学的本质。由于有机磷农药的广泛使用，20世纪末研究者发现其对生态系统和人类健康会产生负面影响，除了对水源和土壤造成污染，多起有机磷中毒事件也引起了公众关注。所以，进入21世纪后在可持续发展的背景下，化学工作者们开始探索有机磷化合物的绿色合成方法，同时有机磷化合物在生物药物开发、纳米材料和生物相容性材料等新型领域也得到了进一步拓展。

### 3.3.2 理论教学中“磷”的应用介绍

在基础有机化学教学中并没有系统介绍有机磷化学的章节，但是由于氮和磷是同主族元素，其化学性质相似程度较高，在介绍含氮类化合物时，可以适当引入有机磷化学相关知识点进行延伸与拓展。在农药领域，含氮化合物是一类重要的农药分子骨架，它们因为具有多样的生物活性和较好的环境相容性，成为农药创制的主流方向之一。同样含有有机磷化合物的杀虫剂、除草剂以及杀菌剂也均被开发并且使用，例如马拉硫磷、草甘膦以及异稻瘟净。图15是常用的甘氨酸法生产草甘膦的工艺路线<sup>[20]</sup>，该工艺以甘氨酸、多聚甲醛和亚磷酸二甲酯为原料，以三乙胺为催化剂，甲醇为溶剂，通过解聚、加成、缩合和水解四步反应制备得到草甘膦，通过对反应机理的探索及工艺参数的不断优化，总收率可以稳定在82%以上。在课堂教学过程中引入有机磷化合物的应用与含磷化合物的反应，不仅可以引发学生对于有机磷化学的兴趣，同时可以借助工艺流程引发学生思考反应所涉及的机理，巩固所学基础理论的同时可以开拓学生的眼界、增加知识储备，为研究生阶段研究有机磷化学领域奠定基础。

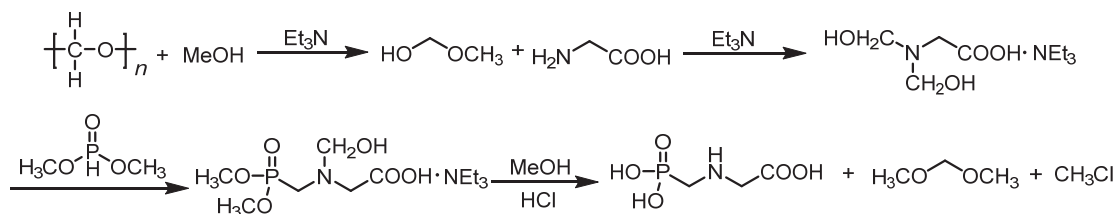


图15 甘氨酸法生产草甘膦的工艺路线

在有机化学课程教学的过程中，适当引入有机磷化学的相关应用并进行知识点的拓展和延伸，把新技术、新观念、新方法及时引入课堂，通过理论与实践相结合的教学方式，能够使学生认识到有机磷化合物在日常生活中的重要性，并且能够进一步培养学生解决复杂问题的思维和能力。

### 3.3.3 国内外著名有机磷化学研究中心介绍

(1) 清华大学生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室：生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室正式成立于1993年，该实验室从生命体系中的磷元素出发，围绕着生物活性小分子和大分子的化学合成及与生命体系的相互作用过程等科学问题，开展化学与生物学交叉领域的基础研究。实验室承担过多项国家自然科学基金重大和重点项目，并且取得了丰硕的成果，引起国内外的广泛关注。重点实验室学术委员会是由来自各科研单位的15位专家组成，包括多名中国科学院院士，其研究领域广泛、师资力量雄厚，成果产出丰富、可靠，为我国生命有机磷化学的发展做出了显著突出的贡献，于2019年被教育部科技司评估为优秀类教育部重点实验室。

(2) 南开大学元素有机国家重点实验室：南开大学元素有机化学研究所(简称元素所)是国内高等院校成立的第一个有机化学研究所，始建于1962年，1985年在国家教委支持下在元素所的基础上建

立元素有机化学国家重点实验室。该重点实验室以农药化学、含磷、氟、硅、硼等元素的元素有机化学、金属有机化学、化学生物学以及有机分析化学为主要研究方向，在杨石先院士、陈茹玉院士和李正名院士等老一辈科学家的带领下，对有机磷农药的设计、合成、生物活性及构效关系进行了深入的研究，为我国含磷农药的开发与应用打下了坚实的基础。此外，元素所承担过多项国家重点研发项目，提升了我国在高端元素试剂领域的自主研发与创新能力，在新型有机硼、硅、磷化合物的合成和机理研究方面取得了显著成果。

(3) 中国科学院上海有机化学研究所：中国科学院上海有机化学研究所(简称“上海有机所”)是集基础研究、应用研究和高新技术创新研究为一体的综合性化学研究机构，始创于1950年，是中国科学院首批成立的15个研究所之一。上海有机所的袁承业院士一生都在从事萃取剂化学和有机磷化学的研究，是中国萃取剂研究的先驱。袁承业院士在有机磷萃取剂研究的基础上，开展了有机磷化学的基础研究，从有机小分子活性物质入手，寻找具有药物应用前景的有机磷化合物，为氨基膦酸及磷肽的不对称合成做出了重要的贡献，取得了一系列创新性的成果，并于2015年被授予“中国化学会磷化学与磷化工终身成就奖”。经过几代科学家的不懈努力，上海有机所成为一个在国内外具有较高声誉和影响力的综合性有机化学研究机构，为我国有机化学高层次人才的培养和重大科技攻关项目的完成做出了突出贡献。

(4) 俄罗斯科学院元素有机化合物研究所：俄罗斯科学院元素有机化合物研究所是俄罗斯科学院下属科研机构，始建于1954年，主要从事有机硅、有机硼、有机磷等元素有机化合物和聚合物的合成方法、反应机理及应用研究，是一所以元素有机化合物和高分子化合物领域闻名世界的科研院所。该研究所在有机磷化学领域同样有着深入的研究，例如Trifonov教授团队开发了利用氮杂环卡宾稳定的二价稀土胺基化合物高效催化烯烃的膦氢化反应，并在受邀访问南开大学元素有机化学国家重点实验室期间进行了报告分享。此外，该研究所对有机化合物的磷酸化和次膦酰化等反应也进行了细致的研究，并取得了显著成果，使得其在有机磷化学领域有着深厚的研究基础和国际影响力。

除了上述科研院所外，华中师范大学绿色农药国家重点实验室、郑州大学国际磷化学实验室、德国马克斯-普朗克研究所、波兰科学院有机化学研究所等研究中心同样也为有机磷化学的发展与进步做出了重要贡献。将基本的有机磷化学理论知识引入有机化学课堂的同时，在课堂中介绍国内外著名有机磷化学研究中心也同样重要，这不仅能够开阔学生的学术视野，了解全球科学研究的趋势，而且能够为那些对磷化学感兴趣的学生做出正确的引导，为他们将来选择进一步从事磷化学研究指明了方向。

### 3.3.4 有机磷中毒及急救措施介绍

有机磷化合物虽然与人们的日常生活密切相关，但不可以随意乱用，其毒性对环境和人体都有着极大的损害。所以在课程中介绍有机磷化学造福人类的同时，也要向学生普及其有害的一面，关于有机磷中毒和急救措施学生应该有一个初步了解。有机磷中毒<sup>[21]</sup>是由于接触或者摄入有机磷化合物引起的一种急性中毒现象，是指有机磷化合物进入体内后抑制了乙酰胆碱酯酶的活性，导致体内生理效应部位大量乙酰胆碱的蓄积，造成神经系统的过度刺激，严重会引起呼吸衰竭导致死亡。有机磷中毒的早期症状大多表现为头痛、恶心、呕吐、抽搐、无力等，晚期症状表现为腹痛、腹泻、血压波动、呼吸困难等。一旦在接触有机磷化合物后出现身体不适，一定要引起重视，若怀疑是有机磷中毒，应迅速撤离毒源并转移至通风良好的地方，如果情况比较严重，需及时送医。

轻度有机磷中毒症状缓解一般在医生指导下服用阿托品和氯解磷定即可，前者能够阻断乙酰胆碱的作用，使得症状缓解。后者为再生剂，能够恢复乙酰胆碱酯酶的活性，帮助解毒。所以，在使用有机磷化合物时一定要小心谨慎，佩戴好手套、口罩和防护服，在有充足经验人员的指导下进行安全操作，并提前学习应急处理操作。有机磷化合物的毒性是一个重要的研究领域，在有机化学课程教学中普及相关知识不仅能够提高学生的安全意识，而且能够通过有机磷中毒机理的学习，使学生理解化学物质如何对生物体和环境造成影响，增强学生的科学素养和环保意识，鼓励学生为社

会的环境保护和公共安全积极贡献自己的力量。

#### 4 结语

有机磷化学是有机化学领域的一个重要分支,在合成化学、医药、农药、生命科学、阻燃剂和食品添加剂等多个领域都有着广泛的应用。从19世纪至今100多年来,有机磷化学一直是化学研究的核心和前沿之一,至少有三次诺贝尔化学奖与有机磷化合物密切相关。将有机磷化学引入本科有机化学教学课堂能够使学生对有机磷的理解更加全面,增强对有机化学基础知识的巩固,引入新的科研成果可以帮助学生紧跟科学前沿、激发学习兴趣,有助于培养他们的创新意识、创新精神、综合分析和解决问题的能力,鼓励他们对新的化学领域进行勇敢的探索。

#### 参 考 文 献

- [1] 陈茹玉, 刘纶祖. 百科知识, **1995**, No. 3, 9.
- [2] Gusarova, N. K.; Trofimov, B. A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89* (2), 225.
- [3] 赵玉芬, 颜晓梅, 杨朝勇, 韩守法, 刘艳. 厦门大学学报, **2011**, *59* (2), 320.
- [4] 周正洪, 王有名, 吴桂平, 唐除痴. 中国科学, **2010**, *40* (7), 837.
- [5] Tu, X. Y.; Jiang, B.; Fang, H. M.; Qiao, Y. Y.; Miao, Z. W. *J. Org. Chem.* **2024**, *89* (19), 13876.
- [6] Shi, S. S.; Zhang, P. B.; Luo, C.; Zhou, S. H.; Zhang, Y. M.; Tang, G.; Zhao, Y. F. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1760.
- [7] Ma, Y. N.; Zhang, X.; Yang, S. D. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3007.
- [8] Wang, X.; Liu, B. X.; Ge, L.; Huo, S. B.; Liu, M.; Yang, W. Q. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 2285.
- [9] Zhu, J. B.; Huang, L. W.; Dong, W.; Li, N. K.; Yu, X. X.; Deng, W. P.; Tang, W. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16119.
- [10] Qian, C.; Tang, W. J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4483.
- [11] 王丰晓, 苗志伟. 大学化学, **2024**, *39* (12), 185.
- [12] Hu, J. Y.; Chai, Z. Q.; Liu, W.; Huang, Z.; Wei, J. N.; Zhang, W. X. *Sci. China Chem.* **2022**, *65*, 322.
- [13] Chen, F. S.; Peng, J. L.; Ying, Y.; Cao, Y. W.; Xu, P. X.; Tang, G.; Zhao, Y. F. *Green Chemistry* **2023**, *25*, 6629.
- [14] Huang, Y. T.; Tang, J. Y.; Zhao, X.; Huo, Y. P.; Gao, Y.; Li, X. W.; Chen, Q. *Green Chemistry* **2023**, *25*, 4528.
- [15] Shan, W. L.; Wang, Z. M.; Gao, C. X.; Li, X. W.; Zhuang, W. L.; Liu, R. H.; Shi, C.; Qin, H. Y.; Li, X. Q.; Shi, D. Y. *Green Chemistry* **2024**, *26*, 9749.
- [16] Huang, B. L.; Liu, Y.; Yao, H. W.; Zhao, Y. F. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *145*, 53.
- [17] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016.
- [18] 李艳梅, 杨增家, 赵玉芬. 大学化学, **1994**, *9* (1), 1.
- [19] 吴士杰, 吴玉华. 大学化学, **1995**, *10* (5), 26.
- [20] 黄明. 甘氨酸法合成草甘膦反应机理研究及工艺优化[硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [21] 唐雪梅, 李勇, 李婷婷. 昆明医科大学学报, **2018**, *39* (6), 71.