

微妙的铌

原文作者：

迈克尔·A. 塔塞利 (Michael A. Tarselli)，美国诺华生物医学研究所。



塔塞利讲述了一个被相当低估的元素——铌的有趣之处及其“失踪”和存在的形式。

可怜的铌在过去两个世纪的大大部分时间里都遭遇着身份危机。1801年，铌的发现者查理斯·哈契特（Charles Hatchett）最初称之为“钶”（columbium）。由于它与同属于第5族的邻居钽具有非常相似的化学性质，导致它们极难区分。经历了近50年令人困惑的历史后，1844年海因里希·罗斯（Heinrich Rose）从钽铁矿中“重新”发现了铌，他以女神尼俄伯（Niobe）的名字为其命名；尼俄伯的父亲是希腊神话中的国王坦塔罗斯（Tantalus），元素钽正是因其得名。然而直到20世纪50年代，钶这个名字还纠缠着铌。从钽铁矿分离出来的其他一些元素后来被证明是铌或铌钽混合物。事实上，哈契特发现的钶也可能是一种铌钽混合物。

经与陨石进行成分比较后发现，据信地球上应该存在的很多铌实际上却“失踪”了，地质学家认为^[1]它们可能储藏在地球核心的深层硅酸盐中。其余的铌在地壳中分布也不均衡——主要分布在巴西和加拿大，这促使人们积极地寻找新的矿藏。最近在一些地缘政治敏感地区（如阿富汗南部地区^[2]和刚果民主共和国）发现了大量矿藏。

尽管人们对铌有浓厚的兴趣，但是它在各种应用中的角色常常不那么引人注目。比如说，作为钢材的强化剂，又或是在冶金业中作为精炼剂或矿物酸，铌总是屈居于其他过渡金属之后。但是第41号元素能赋予许多材料出色的特性。铌锆合金^[3]作为无毒并且不触发人体免疫系统的牙科用合金和骨植入物已得到应用。苜醇改性铌纳米颗粒在可见光照射下可以引发可逆加成——断裂链转移（RAFT）聚合反应，并得到链长可控的多功能的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物。被称为“铌酸盐”的掺杂铌氧化物可以作为太阳能电池的薄膜电容器，还可以用在锌基底上促进生物燃料的精炼过程。与锡或锆形成的铌合金具有类超导体的特性，有望被用于储能材料。我们的手机也很可能含有氮化铌——一种用于某些微小压电器件的超导体。

因为拥有含5个电子的外层价电子层，所以铌拥有丰富的氧化还原化学特性，其氧化态可从-1到+5。当铌的价电子层被完全去除后就会露出高度亲氧的钷核心，并可被用作卤化物转化剂、氧化剂，甚至用于激活碳氢键。在最近的一项催化研究中，三价铌配合物被发现可激活氟芳烃中的碳氟键^[4]；这可能是由于两个铌配合物与苯环形成“倒三明治”结构，使苯环从 η^6 配位构象扭转成近乎类环己烷的构象，从而消除其芳香性并促进碳—氟键裂解。

如果你询问有机化学家有什么**铈**能促进的反应，大多数时候你只会看到茫然的目光。**铈**的有机化学性质目前尚未得到广泛的探索，但是**铈**仍然在令人意想不到的地方找到了其合成用途。例如，与锰、钛和镍一样，五价**铈**还原到三价的反应可以促进炔烃与各种亲电试剂的还原偶联^[5]。在多相催化中，**铈**纳米颗粒和黏土可以作为氧化转化反应的固体载体。在均相催化中，五氯化**铈**可使甲基醚去保护、参与傅-克环化反应及多组分反应。最近还有一项研究^[6]利用五价**铈**的强氧化性来净化毒剂：与过氧化氢结合，**铈**皂石黏土可以轻易地将芥子气转变为无毒的产物。

铈还启发了美丽的化学艺术。帕梅拉·祖瑞尔（Pamela Zurer）满怀憧憬地描述^[7]如何在金属**铈**表面上通过电镀**铈**氧化物薄膜得到折射的、闪闪发光的表面——不同的薄膜厚度还可以产生不同的颜色。该技术已应用于艺术和商业领域，如奥地利铸造的绿色、粉红色和紫色的收藏用欧元硬币。

这个被低估的金属的未来会怎样？毫无疑问，**铈**在能量存储和有机合成中的应用会增加。但也许最令人兴奋的是用其构建新型的无机框架，作为分子筛、半晶及核壳颗粒用于生物质转化和太阳能收集。经过了两个世纪后，**铈**或许终于能获得一些迟来的认可。

[1] Wade, J. & Wood, B. J. *Nature* 409, 75-78 (2001).

[2] Stone, R. *Science* 345, 725-727 (2014).

[3] Mantripagada, V. P., Lecka-Czernik, B., Ebraheim, N. A. & Jayasuriya, A. C. J. *Biomed. Mater. Res. A* 11, 3349-3364 (2013).

[4] Gianetti, T. L., Bergman, R. G. & Arnold, J. *Chem. Sci.* 5, 2517-2524 (2014).

[5] Lacerda V. Jr, Araujo dos Santos, D., da Silva-Filho, L. C., Greco, S. J. & dos Santos, R. B. *Aldrichim. Acta* 45, 19-27 (2012).

[6] Carniato, F., Bisio, C., Psaro, R., Marchese, L. & Guidotti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 10095-10098 (2014).

[7] Zurer, P. S. *Chem. Eng. News* 81, 106 (2003).