

了解钌元素

原文作者：

西蒙·希金斯（Simon Higgins），英国利物浦大学化学系。



钌起于西伯利亚微末之间，现在已经发展成为了一个极其有趣且有用的元素。在本文中，希金斯探寻了这种元素在过去的——或许还有未来的——诺贝尔奖发现中所扮演的角色。

钌位于元素周期表的d区，理所当然，这种元素显现出过渡金属所具有的各种特征——比如能以广泛的形式氧化态（化合价从-2到+8）形成配合物。卡尔·克劳斯（Karl Klaus）在1844年用王水溶解西伯利亚粗铂，然后从不溶的残渣中提取出了这种元素：这是对钌的第一次记述。依照俄罗斯的拉丁文名字“Ruthenia”，克劳斯将这种元素命名为“Ruthenium”——这个名字一方面是向他的祖国致敬，一方面也是对戈特弗里德·欧赛恩（Gottfried Osann）的成果的认可：后者曾经提出在这种残渣中存在着多种新元素，并曾将其中之一命名为“Ruthenium”。

钌是一种稀有的元素（在地壳中仅占约十亿分之一）。钌往往与其他五种“铂系”金属（钌、铑、钯、铱和铂）共同出现，但因为铑和铂的需求远高于其他几种，2010年底的钌的价格（5.60美元/克）已经相当便宜。工业上，钌被和铂与铱一起用于提高合金硬度，以供配电开关器件使用。另外，在掺入少量（<1%）的钌之后，钛的抗腐蚀性也能得到极大的提升。

钌是一种奇特的、有时甚至令人着迷的元素，它的化学性质在研究者的眼中有着几乎独一无二的魅力。比如，1984年出版的一本权威著作——E. A. 塞登（E. A. Seddon）和K. R. 塞登（K. R. Seddon）的《钌化学》（*The Chemistry of Ruthenium*），这本书对到1978年为止的全部相关文献做了批判性评论。至今若想要做一次类似的全面更新，是难以想象的！

和钌还有铱一样，钌也能在 RuO_4 中达到已知最高的形式氧化态——+8价。这种活泼而有毒的化合物有一种类似臭氧的气味——如果有人真的莽撞到用自己的鼻子去闻的话。此外，它可以溶解在 CCl_4 中，而且是一种强氧化剂。但是钌化学的起始原料则通常是“水合三氯化钌”，这是一种几乎呈黑色的、反光的固体，工业上会用HCl溶液溶解 RuO_4 然后蒸干以制取该化合物。它能溶于种类多样的溶剂中，反应活性较强；不同于名字所暗示的结构，实际上它主要是由氧桥连的二钌(IV)为中心的氯配合物。

1965年，A. D. 艾伦（A. D. Allen）和C. V. 斯诺夫（C. V. Senoff）报告了配位化学的一大里程碑：第一组 N_2 配位化合物 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{X}_2$ （X=阴离子）的合成。这类化合物最初是通过利用胍处

理“水合三氯化钌”制得的；产物的红外光谱中可以观测到在 2100 cm^{-1} 处有弱的、来自氮—氮的伸缩振动的谱带。他们的发现激发了合成固氮催化这一新领域的诞生；这一领域带来了不少新的化学反应和认识，但遗憾的是，至今尚未有能够廉价到与哈柏法匹敌的对手出现。

今天，钌已经站在了多个重要科学领域的前沿。举例来说，烯烃复分解反应使用的耐空气和潮气的钌基均相催化剂对全合成和材料化学产生了重大影响，领军人物罗伯特·格拉布（Robert Grubbs）因此共享了2005年的诺贝尔化学奖。钌配合物在有机合成反应中也被广泛应用于不对称氢化（野依良治（Ryoji Noyori）的工作是其典型，他也因此成为2001年诺贝尔化学奖的得主之一），现在化疗应用上也正在考察使用这类配合物的可能性。

近来被研究得最多的钌配合物恐怕要数 $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ 及其衍生物了。在可见光照射下，这类化合物会形成长寿命的光激发三重态，实际上成为 $[\text{RuIII}(2,2'\text{-bipyridine})_2-(2,2'\text{-bipyridine} \cdot -)]^{2+}$ 。Ru(III)是强氧化剂，而2,2'-联吡啶自由基阴离子则是强还原剂。20世纪70年代中期就有人指出，理论上这种光激发态既可以氧化也可以还原水，分别产生 O_2 和 H_2 ，并引发了大量的研究。事实上，这一反应系统仅能在存在牺牲还原剂和淬灭剂时生效，例如有甲基紫的情况下，而且只产生氢气。

最近，有不少将有关配合物作为染料敏化太阳能电池（例如Grätzel电池）中的染料使用的研究。这种电池以宽带隙半导体纳米颗粒（通常是 TiO_2 ）作为阳极，染料被以共价键连接到阳极上，并在受光激发之后将电子传给阳极。这一过程产生的Ru(III)在液态电解质中被碘阴离子还原，所产生的碘则在阴极被再次还原为离子。这种电池被看作硅基太阳能电池未来的价格战对手。

钌已经被发现了150多年，但它的化学性质仍在不断提供着新的发现和有潜力的技术。毋庸置疑，它还会继续吸引更多的研究者进一步对其进行研究。