

铑之角色

原文作者：

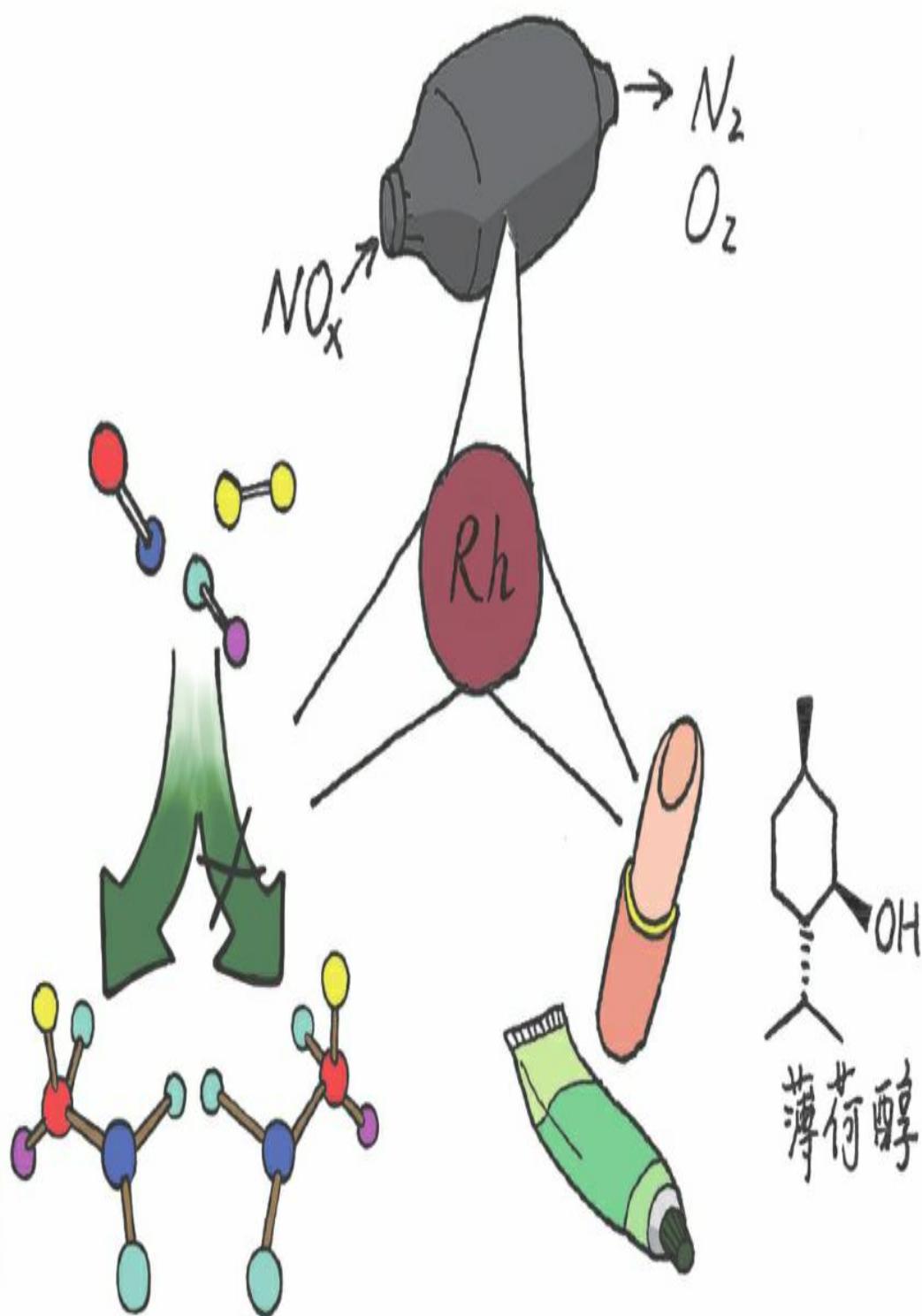
拉尔斯·奥斯特罗姆（Lars Öhrström），瑞典哥德堡查尔姆斯理工大学化学及化工系教授，《巴黎最后的炼金术士和其他化学奇闻》的作者。



奥斯特罗姆讲述了铑在我们日常生活中所扮演的各种角色，从车辆部件到医疗药物，皆有铑的身影。

一旦那层薄薄的能令新珠宝首饰格外闪闪发亮的电镀铑镀层被磨去之后，我们大都可能会想起铑在汽车催化转化器中的重要角色。在这种设备中，第45号元素的金属颗粒被嵌入至催化剂的多孔陶瓷结构中，它的特定作用是帮助使氮氧化物分解成无害的氧气和氮气。

1988年，即催化转化器在瑞典成为新车必备件的前一年，我邂逅了这种银白色贵金属的一种非同寻常的形态——50 g紫色粉末——市值是当时一个研究生半年的工资。这个价格同时反映了第45号元素一贯是最贵的铂族金属（PGMs），以及极难被氧化成分子化合物的事实。铑的价格随着外部因素而波动，例如会随着汽车销量增长或者环境立法变严格而增高。另外，因其生产仅由少数国家主导，尤其是南非，所以旷工、罢工或者当地政治局势都可能严重影响到国际市场。



那种紫色粉末是三氯化铑，就是这种化合物阴差阳错地赋予了该元素现在这个英文名——rhodium，它源自希腊语“rhodon”，意为“玫瑰”。在接下来的五年里，我用它制作了多种配位化合物，包括催化剂，铑这种金属在实验室里主要就是做此用途的——每年都有新的由铑配合物所催化的有机反应被报道。

铑催化剂在工业上也有应用，尤其是用来制造薄荷醇（可见于许多消费品，如唇膏、咳嗽药、牙膏和须后水）和L-苯丙氨酸（L-3,4-dihydroxyphenylalanine，用于治疗帕金森病）。值得一提的是铑催化剂的对映选择性，这对于实际应用至关重要，也正是威廉·S. 诺尔斯（William S. Knowles）和野依良治共享了2001年诺贝尔化学奖一半奖金的原因。

含铑的配合物有一个显著的特点，就是在+3价氧化态下会缓慢释放和重获配体。例如，当三氯化铑溶于水时，可能会形成十种不同的化学物种，在绕着中心原子铑的八面体配位构型环境中，它们之间的交互变换是非常缓慢的，如在顺式和反式二氯四水合铑（III）离子（*cis*-[RhCl₂(H₂O)₄]⁺和*trans*-[RhCl₂(H₂O)₄]⁺）之间的转换。事实上，该反应是如此之慢，以至于要花至少一年时间才能达到化学平衡。这和其他相似的诸如三价铁基配位离子（*cis*-[FeCl₂(H₂O)₄]⁺）形成鲜明对比，铁基络合物的顺反异构化进程只需几毫秒。

有一种特别的方法可以观测这一转变^[1]，即利用铑核磁共振波谱法。铑是为数不多的只拥有一种同位素的元素，即铑-103。这种同位素具有和质子相同的原子核自旋(1/2)，因此是非常优质的核磁共振研究对象。但它可怜的灵敏度意味着通常需要不切实际的样品量和时间才能获得一个信号，这阻碍了其广泛应用，然而这并不能阻止该技术的支持者，因为铑和其他原子核耦合可以使许多宝贵信息通过二维核磁共振波谱法被提取出来。

铑也有几种确知的人工放射性同位素，包括几种亚稳态的核同质异能素。其中之一的铑-103 m由钨-103衰变得来，已经被作为癌症治疗剂来研究了^[2]。然而鉴于它短暂的半衰期（59 min），以及三价铑配合物缓慢的配体交换速率，合成并使用铑-103 m化合物需谨慎加以规划。

多种基于Rh₂⁴⁺核心的配合物有望成为抗癌化合物。最近有一个令人兴奋的进展，一种拥有一个被标示了有机荧光团的配体的二铑（II）化合物，已被证明能被癌细胞以一种不同于吸收自由配体的方式所吸收^[3]。该发现表明了这种铑—铑键化合物新的应用可能性，或

能鼓励大型制药企业从它们的有机舒适区中走出来，就像40年前开发基于元素铂（元素周期表上和**铑**在对角线上的邻居）的顺铂类药物那样，大力开发**铑**基新药。

虽然在化学应用上，**铑**并不如它的铂族表亲钯和铂那样有名，但是**铑**正在拓宽应用疆域，并且这种趋势并没有放缓的迹象。

-
- [1] Carr, C., Glaser, J. & Sandström, M. *Inorg. Chim. Acta* 131, 153-156 (1987).
 - [2] Nilsson, J., Bernhardt, P., Skarnemark, G., Maecke, H. & Forssell-Aronsson, E. *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* 33, S149 (2006).
 - [3] Pena, B., Barhoumi, R., Burghardt, R. C., Turro, C. & Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7861-7864 (2014).

钚致反应

原文作者：

马修·哈廷斯（Matthew Hartings），美国美利坚大学文理学院副教授。