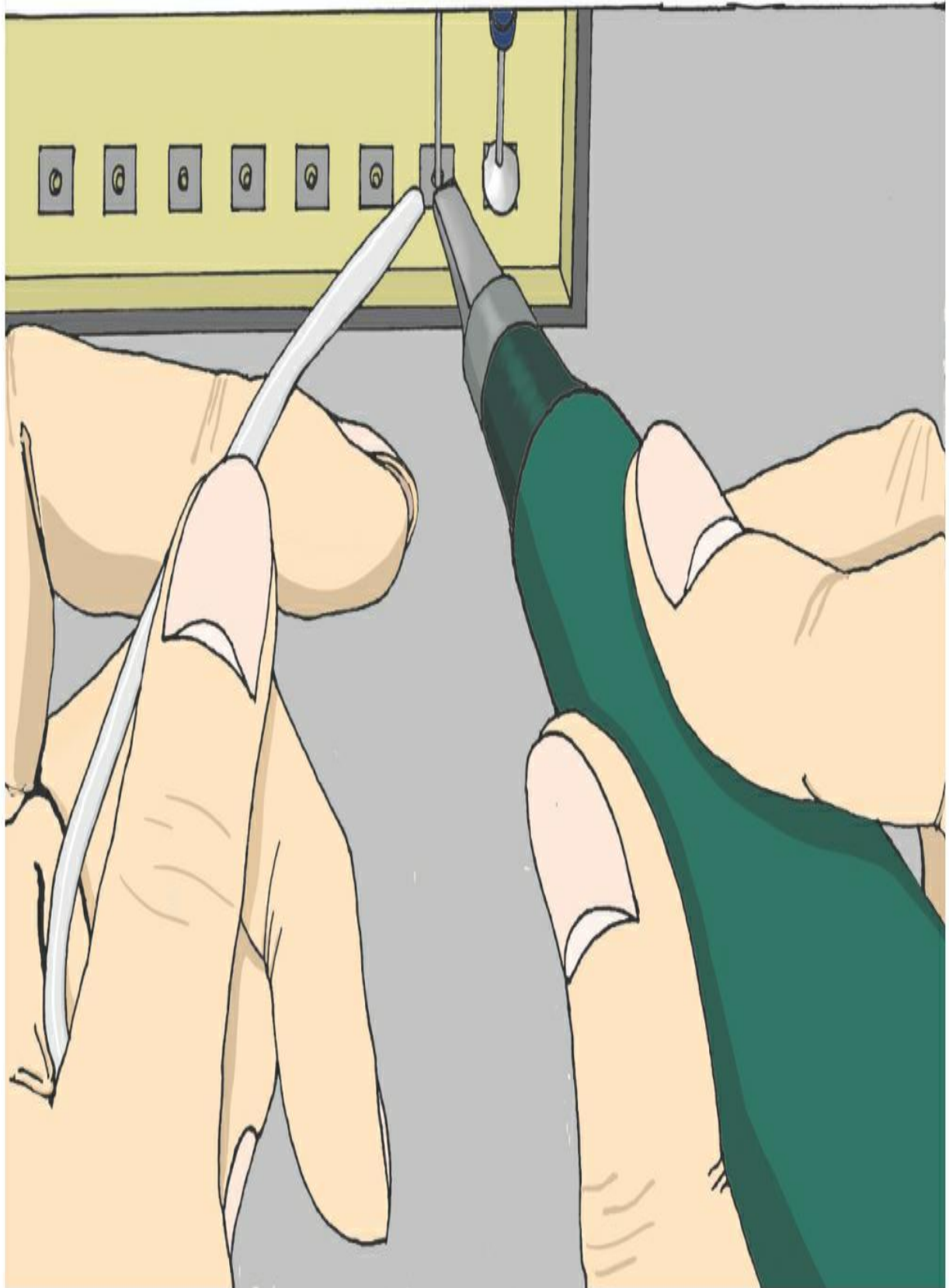




从青铜时代的工具到锂离子电池组件，锡在人类的历史中无处不在，但塔塞利依然提醒人们不可低估锡。锡容易在人体组织内滞留，这种危险性促使研究人员转向研究更绿色的化学方法。

锡在我们的文化中随处可见却又不引人注目，从绿野仙踪中的锡人到树屋中常见的锡罐收音机等，锡在经典老电影中经常出镜。第50号元素锡的符号是Sn，源自拉丁语“stannum”。锡在全世界范围内已经被开采了好几个世纪。它易与其他金属形成合金，比如与铜或锑结

合，制得青铜时代的武器和白镴餐具。如今，锡化合物存在于防污涂料、聚氯乙烯管，甚至你的骨骼中——骨骼是锡化合物易在人体内聚集的部位。在即将到来的电池科学和电子产品的浪潮中，这种富有光泽的银白色金属也将起到一定的作用——或好或坏。



金属锡主要以两种物质相存在。低温下坚硬的 β 结晶相会转变成易碎的 α 物质相，这种现象被称为“锡瘟”。有传闻说^[1]，在1812年寒冷的冬天，锡纽扣的消失是拿破仑在对俄战役中惨败的原因。在高温高压下，锡还存在另外两种同素异形体。看过印刷电路板的人都见过焊锡。焊锡是一种锡铅合金，它极易熔化，并被用于连接复杂电路中的节点。从19世纪晚期开始被大规模生产的锡罐，被用于储存盛放从食品到石油再到鞋油的各种各样的产品。然而如今它们大部分已经被成本更低、可塑性更强的铝所取代。

锡的单质形式对人体并没有什么危害，但另一方面，在流行病学中，有机锡的毒性被认为与实验动物中健康与生长过程的受损相关。这些研究中的典型分子是三丁基氯化锡（TBTC），它曾被用作船只的防污涂料和PVC添加剂。如今，TBTC已经被证明具有多种内分泌干扰作用，其中主要包括：触发细胞凋亡，中断新陈代谢，以及与“肥胖因子”的互作性——这导致TBTC能够影响实验动物的脂肪储存，并增加日后体重上升的可能性^[2]。

既然锡化合物易于生物累积，并影响多种酶的催化途径，那么我们是否还值得冒险去使用它们呢？对于过去百年中的有机金属以及有机合成化学家来讲，答案无疑是肯定的。长久以来，有机锡一直被用来激发自由基加成反应形成聚合物，同时还被用作交叉耦合反应中钯催化剂的助催化剂。后一技术已经扩展到了使用三甲基锡芳基物种，与镍形成Ni-F-Sn配合物^[3]实现催化苯胺衍生物季铵盐。这一耦合反应在硅醚、腈、酯和酮等官能团存在的情况下，仍然具有很高的产率，而使用类似的钯催化剂过程却很可能被这些官能团干扰。

然而，许多合成从业者现在也认为锡化合物具有潜在的缺陷：杂质难以去除，副产品有潜在毒性。目前人们正在努力开发一种温和的、不含锡的、利用黄嘌呤和有机过氧化物产生自由基前体^[4]的方法。在绿色化学运动中，相较于硼或铜之类的有机金属前体，第50号元素的热度也在衰退。为了减少锡副产物的生成量，其ppm含量必须得到精确控制，合成流程的后期控制尤其重要。为此，研究者们提出了各种聚合物或固相负载非转移的试剂^[5]。这些可重复利用的前体可以作为有机锡化物或自由基前体的催化发生器。

但是锡依然没有过时。它独特的导电性、电子结构和易于形成合金的倾向，使它在太阳能和下一代电子设备中扮演了一个新的角色。传统的合金（如镍钛合金）已经被吸光范围更广且导电性能更好的镍锡锆和锡氧化物所取代。以锡为基础的纳米粒子有望成为锂离子电池的下一代阳极材料，这也激发了人们对其形成过程和特性进行深入研究

究的兴趣。比如，最近通过结合多种光谱技术^[6]，人们对Sn/SnO/SnO₂三层核壳型纳米粒子进行了研究。

最后，锡在合成以及太阳能方面的作用，是否会被毒性、干扰内分泌等因素所羁绊，时间会带给我们答案。当下，政府和环保机构正在研究如何将其限制在生产过程中，并监控饮用水中的有机锡化物（<http://go.nature.com/2meRu0q>），以使“锡人”只存在于人们的幻想国度之中。

-
- [1] Le Couteur, P. & Burrenson, J. *Napoleon's Buttons: 17 Molecules That Changed History* 1-3 (Penguin Books, Jeremy P. Tarcher, 2003).
 - [2] Heindel, J. J., Newbold, R. & Schug, T. T. *Nat. Rev. Endocrinol.* 11, 653-661 (2015).
 - [3] Wang, D-Y. et al. *Nat. Commun.* 7, 12937 (2016).
 - [4] Debien, L., Quicklet-Sire, B. & Zard, S. *Acc. Chem. Res.* 48, 1237-1253 (2015).
 - [5] Le Grogne, E., Chretien, J.-M., Zammattio, F. & Quintard, J.-P. *Chem. Rev.* 115, 10207 (2015).
 - [6] Protesescu, L. et al. *ACS Nano* 8, 2639-2648 (2014).