

钴的小传

原文作者：

戴维·林赛（David Lindsay）和威廉·克尔（William Kerr），英国雷丁大学化学系。



林赛和克尔向我们强调，就钴而言，好处远比坏处多。

纵观历史，含钴化合物一直以来都很有用处，它们至今在化学合成中仍有很多非常重要的应用。一般认为，钴的名字来源于德语中的“kobold”，意为“小恶鬼”或者“坏妖精”。从矿石中分离出钴的种种困难和冶炼钴时释放出的剧毒砷氧化物，都被受此折磨的矿工们认为是坏妖精作祟的结果。毫无疑问，钴的稀有性也导致了这种看法。它在地壳中的含量仅为百万分之二十九，元素丰度排在第三十位，是含量倒数第二的过渡金属元素（最少为钪）。

布兰德在1735年就分离出了钴，但要到近半个世纪后的1780年，钴才最终被伯格曼（Bergman）确认为是一种新元素。其实人类利用钴的历史还要更久远，在四千多年前的中东，钴矿石就被用作蓝色染料。甚至到今天，大约30%生产出来的钴都被用于陶瓷和涂料行业。钴也是人体内必不可少的微量元素，在维生素B₁₂和一系列被称为钴胺素的辅酶中均可以找到它的身影。尽管人体内仅含有2~5 mg的维生素B₁₂，但它参与了红细胞的生成，而这一过程对生命体至关重要。维生素B₁₂还因它包含的钴-碳键而闻名，这使它成为唯一天然的有机金属化合物。

因为这一特性，所以钴化学的很多新进展都与有机金属化合物有关。例如在催化领域，钴被发现可以催化很多交叉偶联反应，在这些反应中多年来原本主要使用钯和镍作为催化剂。另外，基于钴的催化剂也是能够催化析氧反应的诸多催化体系中的一员。析氧反应是光化学驱动水分解而产生氢气和氧气的基本步骤，提高该过程相关技术的效率，能最终引领我们开始大规模地应用太阳能这种对环境友好的能源。

有机钴化合物在催化领域历史上最重要的应用一直是经过氢甲酰化过程催化烯烃生成醛的反应。这一反应的经典催化剂是加质子后的四羰基钴阴离子（即四羰基钴酸）。尽管这些年已经发展出选择性更好的含铑催化剂，但含钴催化剂在很多应用中仍在在使用。

作为第9族的元素，钴并不会形成中性单金属羰基络合物，但钴可以形成含有一个弯折的钴-钴键的二聚体（八羰基合二钴）。这一双核化合物也是一种氢甲酰化反应的催化剂，但它更为重要的一个反应是与炔烃的反应。在失掉两个一氧化碳分子后，炔烃与八羰基合二钴形成炔烃-六羰基-二钴络合物。这些在空气中稳定的深红色化合物可以催化炔烃的环三聚反应并用于制备取代苯化合物，但它们最主要的用途还是制备取代环戊烯酮。

炔烃-钴络合物在上述高效直接成环的反应中的使用，是由苏格兰思克莱德大学的彼得·L. 葆森（Peter L. Pauson）在1971年偶然发现的。继他在二茂铁的合成与活性研究的开拓性工作后，葆森将注意力转向钴催化炔烃三聚反应的基础研究。因为他相信具有足够活性的炔烃与炔烃-钴络合物可以发生类似的反应，所以他开始研究之前就引人注目地含应变的降冰片烯衍生物。该反应的主要产物是环戊烯酮，由各一个单元的炔烃、烯炔和一氧化碳构成。

这一偶然又非常幸运的发现在思克莱德大学的各个实验室掀起了接下来持续数年的研究热潮，这些研究致力于确定这种能够选择取代环戊烯酮的一锅法合成反应的应用范围和局限。这些热潮产生得理所当然，因为有机化学中的取代五元环酮化合物就是如此重要。很多相关的构建此类小环体系的金属催化过程相比于最初的发现已完善很多，并且到现在，相关的工作仍是国际前沿研究的焦点。

除了葆森自己外，全世界的有机化学家都将这一著名的成环过程称为“葆森-侃德反应”（Pauson-Khand reaction）。发现该成环反应的合作者是一名博士后研究者伊赫桑·U. 侃德（Ihsan U. Khand）——葆森曾经的博士生。而向来对学生和同事谦逊慷慨的葆森，无论是书面还是口头提及这个反应，都只称其为“侃德反应”（Khand reaction）。