

追碘

原文作者：

皮耶兰格洛·梅特兰戈洛 (Pierangelo Metrangolo) 和朱塞佩·雷斯纳蒂 (Giuseppe Resnati)，意大利米兰理工大学。



在本文中，梅特兰戈洛和雷斯纳蒂庆祝了发现碘200周年。是时候给“卤键定义与分类”这个跨国项目结题了。

200年前，法国化学家贝尔纳·库尔图瓦（Bernard Courtois）在研究被腐蚀的铜器皿时，偶然地发现了碘。不久之后，戴维和盖-吕萨克各自独立确认了这是一个新元素；1813年，盖-吕萨克用希腊词“ἰώδης”（紫色）为其命名。一年以后，同样是在盖-吕萨克实验室，通过碘与氨气反应制备了碘的第一个非共价键加成产物，但其结构直到1863年才被确认为 $I_2 \cdots NH_3$ 。^[1]

一系列通过类似的与电子供体相互作用而产生的加合物在碘的历史上留下了一座座里程碑。举例而言，对 $I_2 \cdots$ 芳基化合物的研究为供体-受体加成物^[2]的理解做出了重要贡献。而在最近，染料敏化太阳能电池技术所得到的发展，同样一直依赖于 I^-/I_3^- 这个供体-受体对：在这一技术发明之时，这对氧化还原介质就是最好的氧化还原介质，而在同类器件中，这种电池至今仍是最稳定和高效的^[3]。

一个共价键键合的卤素原子（包括 I_2 ）的亲电区域与其他原子/原子团（如 NH_3 、芳香化合物或 I^- 离子）的亲核区域形成的这种非共价相互作用如今被称为卤键。碘及其衍生物最易形成卤键。也许是命运的巧合，正是在碘被发现200周年之时，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）的制订卤键一般定义的项目即将结题^{[4], [5]}。

含碘化合物结构的多样性是非常值得关注的，这种多样性使其从材料科学到生物医药等广大领域均能得到应用。例如碘代芳香化合物在X射线成像中作为造影剂使用；常用消毒剂碘酒是含2%~7%碘及碘盐的溶液，其中碘化物形成卤键离子 I_3^- ，在乙醇-水溶液中其溶解性远高于纯碘。

碘是生物体必需的微量元素。一般人体内含有10~20 mg的碘，其中90%以上储存在甲状腺中，用于合成甲状腺激素三碘甲状腺原氨酸（T3）及甲状腺素四碘甲状腺原氨酸（T4）。这两个碘代有机生物分子均依赖于卤键^[6]来实现其功能。人体在一套复杂的酶系统中通过一系列加碘/去碘反应来保障甲状腺激素处于健康水平： $O \cdots I$ 卤键使得上述反应具有极高的官能团选择性。为了让由T3和T4控制的新陈代谢正常进行，碘的摄入极其重要：如果不能从食物中获取足够的碘，将导致精神疾病及甲状腺肿。

甲状腺激素远不是唯一一类碘化生物分子。目前已经从微生物、藻类、海洋无脊椎动物和高等动物等生物体中分离出约120种碘化生物

分子。根据美国国立医学图书馆的统计，在过去60年里，讨论这些碘化生物分子的来源和潜在的生物活性及其重要性的原创文章已经发表了8万多篇。

碘及其衍生物的反应活性也影响了合成和结构化学。过去10多年里，关于多价碘化合物的研究数量急剧上升。这股热潮主要是由于它们同时具有良好的氧化特性，对环境温和，而且廉价。例如，手性的超价碘化合物近来被证明能在不对称催化中的不对称氧化偶联里提供极高的效率^[7]。在过去10多年里，剑桥结构数据库中包含碘—碳键的晶体结构增长了3倍多，其中包括不少广泛使用的化合物，如多种抗菌药以及抗真菌药卤丙炔氧苯。

尽管已有200多年历史，碘在不同的化学领域的近期发展中仍有重要地位，且毫无疑问在未来10年里仍将吸引众多关注。在这个周年纪念日中，让我们祝愿碘的未来更加辉煌。

[1] Guthrie, F. J. Chem. Soc. 16, 239-244 (1863).

[2] Benesi, H. A. & Hildebrand, J. H. J. Am. Chem. Soc. 71, 2703-2707 (1949).

[3] Boschloo, G. & Hagfeldt, A. Acc. Chem. Res. 42, 1819-1826 (2009).

[4] www.iupac.org/web/ins/2009-032-1-100.

[5] www.halogenbonding.eu

[6] Sandler, B. et al. J. Biol. Chem. 279, 55801-55808 (2004).

[7] Sakakura, A., Ukai, A. & Ishihara, K. Nature 445, 900-903 (2007).