

## 铁的新纪元

---

原文作者：

卡斯滕·博尔姆（Carsten Bolm），德国亚琛工业大学有机化学研究所教授。



从生理过程到工业活动等许多领域，铁都具有重要角色，但是曾因在有机合成过程中与过渡金属相比相形见绌而并没受到重视。博尔姆就铁是如何变成越来越受欢迎的催化剂进行了讨论。

金子是给女主人的，银是给侍女的，铜是给精于生意的手艺人的。“很好！”男爵坐在大厅说，“但是铁，冷铁，是金属之王。”

以上是1907年诺贝尔文学奖获得者吉卜林的诗歌《冷铁》（*Cold Iron*）的开头。的确，铁确实与我们生活的方方面面相关，从铁娘子乐队到铁人三项锦标赛，历史上还有铁幕，或者我们提及铁腕统治的铁娘子撒切尔夫人。

铁是熔点为1539 °C的过渡金属，外表为淡的银灰色且有金属光泽。它是地球上仅次于铝，含量第二的金属，最常与镍以合金形式构成致密金属核。另外铁在地壳内亦普遍存在，约占其总质量的1/3。

铁几乎是所有生物体内所必需的微量元素。比如，血红素是一种铁与卟啉的配合物，它是几种蛋白质活动的关键所在，其中包括与血红蛋白结合运输氧分子。所有生理过程都有铁的参与，并且它的吸收、运输以及存储均受到严格控制。这对生物体非常重要，因为铁离子的非可控流失所导致的缺铁会使细胞损伤甚至死亡。

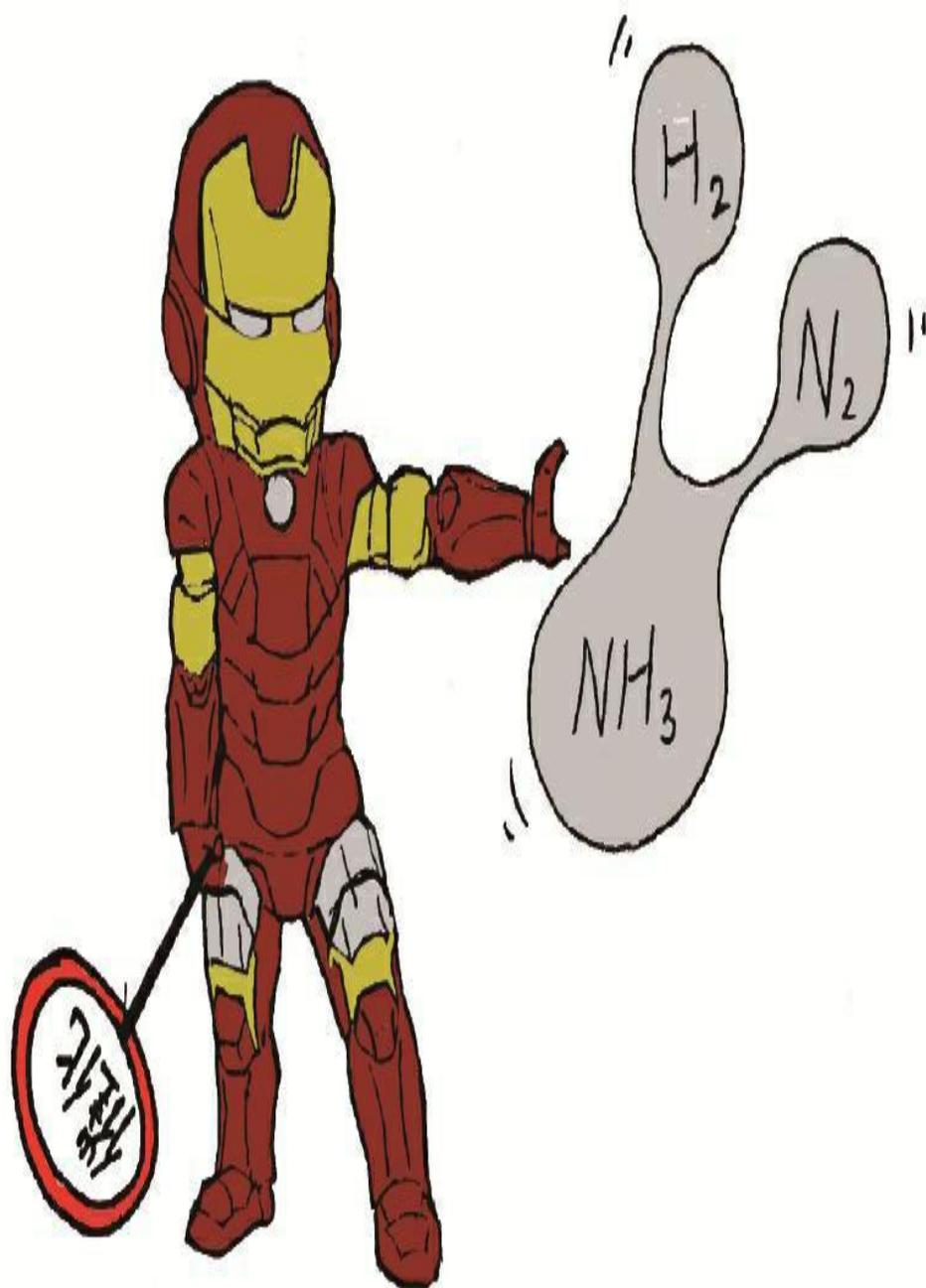
只是纯的单质铁很稀有，二价铁化合物也很少见。铁最常见的形式是其三价氢氧化物和氧化物，但这些化合物均不溶于中性水，因此大部分生物体为了满足对铁的基本需求都发展出了专门的机制。比如，细菌释放的铁载体将与铁络合，从而实现其定向运输与吸收。巴塞尔大学为教学人员所举办的一场关于铁载体的报告会事实上是我第一次直接接触铁化学，这次报告深深地影响了我的研究兴趣，也是一次愉快的挑战。

铁化学发展于人类历史早期。在史前时代，人类可能就已从流星中收集铁样品，且于公元前2000年便已经开始冶炼铁。纯金属铁可以从铁的氧化物中获得，例如赤铁矿（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）在高温下被碳还原可以得到铁。随后可以通过与其他金属结合（连同少数几种非金属添加剂，比如硅或者碳）形成性质可调控的合金；例如钢铁，已经成为建筑、汽车零部件以及机械工业等核心组件。

含量丰富且基本无毒性，因此铁在催化剂中应用备受期待。利用掺杂铁催化剂催化氢气和氮气合成氨气的哈柏法为人熟知，另外铁催化剂还被在德国路德维希港巴斯夫实验室工作的沃尔特·雷佩（Walter Reppe）引入到了利用烯烃与一氧化碳合成醇类的过程当

中。然而，**铁**仍然不是常用金属催化的首选，人们更倾向于用钯或者铑等贵金属。这可能是因为在太多反应都可以利用非**铁**催化剂实现，那么，又何必寻求改变去探究未知的方法呢？

另外，**铁**的磁性使其标准机理研究难以实现（比如说，难以使用核磁共振波谱法）。很多含**铁**配合物是顺磁性的，且反应路径经常涉及自由基组分。其理论研究由于需要考虑到自旋态的改变也受到一定阻碍。尽管如此，越来越多的化学家们现在开始研究**铁**催化剂且发现这非常值得。近期进展显示，其反应活性和选择性经常可以通过合理搭配**铁**源、配体和添加剂的组合而调控。



这一方法导致了意外的交叉偶联反应活性的发现，甚至利用简单的氧化剂功能化烃类化合物也成为可能。最终，利用手性改性的铁配

合物实现不对称合成的可行性也得到了证明。有关铁催化剂的更多发现和突破指日可待，并将有效取代当前的贵金属催化剂。

铁是否真的像吉卜林在20世纪初所作诗歌中提到的一样，是冷的吗？大约100年以后，情况已经改变，铁热了，且热潮才刚刚开始。