

异常迷人的铥

原文作者：

波莉·阿诺德（Polly Arnold），英国爱丁堡大学。



“铥以一个神秘的地方命名，是最稀有的稀土元素之一，还有着一些奇异的化学性质等着我们去发现。”阿诺德如是说。

像许多其他稀土元素一样，是瑞典化学家首先分离出了**铥**，它以欧洲北部角落里一个神秘的地方命名。在中世纪地理学中的极北之地图勒（Thule）（它有一些变形写法，比如Tile）曾经被认为是好几个不同的地方，包括冰岛、苏格兰北部的岛屿和斯堪的纳维亚。而后者正是克利夫为第69号元素命名时所提及的。他研究了来自瑞典伊特比的氧化铈矿物，并致力于从中将不同稀土的三价阳离子分离开。这是一个十分具有挑战性的工作，因为这些稀土具有非常相似的性质。1879年，他识别出了第69号元素。

铥相对昂贵，目前只在医疗行业中有少量的商业化应用。举例而言，**铥**在外科手术用的钇铝石榴石（YAG, $Y_3Al_5O_{12}$ ）激光器中充当掺杂剂。放射性同位素**铥**-170也被用作便携式设备中的X射线源。**铥**特征性的4f轨道间电子跃迁，使得它也被用于欧元纸币的防伪油墨中，这种油墨在紫外灯下的蓝色荧光就来自于**铥**的三价阳离子。

溶液中的稀土元素主要发生在+3氧化态。不过，铈、镱、钐的二价稀土卤化物（ REX_2 ，RE代表稀土元素，X代表从氟到碘的卤素）都容易获得，因为它们在该氧化态下，f壳层接近或达到了全满或半满。事实上，二碘化钐及其溶剂化物（有助于调整其溶解度和还原能力）已经被有机化学家使用了约50年，用于控制一系列官能团（包括羰基、烷基卤化物和硝基）的单电子还原反应^[1]。

虽然教科书中一般声称其他稀土元素在溶液中没有+2氧化态，但化学研究者知道还存在三个例外：铈（II）、镱（II）和**铥**（II）。虽然它们极难被还原，并且只能用特定的合适配体来分离。利用归中反应（ $2REX_3 + RE = 3REX_2$ ）可以制得它们。通过使用一个很强的还原金属（如钾）还原 REX_3 也可以得到这些二价离子。

1997年，以一篇二碘化**铥**可以在乙二醇二甲醚（DME）和四氢呋喃（THF）^[2]醚溶剂中溶解和溶剂化的报道为开端，米哈伊尔·N. 博奇卡廖夫（Mikhail N. Bochkarev）突破性地开创了溶液中的二价稀土化合物相关的反应化学。在此之前，通过金属蒸气制备的形式零价氧化态配合物（具有由于金属-配体电荷转移而产生的浓郁颜色^[3]）是这些“不可还原的”稀土唯一已知的低氧化态配合物。

作为最稀有的稀土之一，**铥**的高成本导致它在短期内不会取代钐成为有机化学家们的首选还原剂^[4]。然而，它在非常规的新化学中具有巨大的潜力。利用有机金属配体和技术，我们可以制备出不遵循既定规则的d区金属化合物。研究这些化合物的基本电子结构和成键的微妙之处，可以帮助我们更好地理解并相应地操控那些更重、具有相对

论效应，且常常带放射性的f区金属。f区金属的反应活性是可再生资源、磁技术和核废料管理的关键。

配体调节有机金属化合物的能力是惊人的，例如，通过选择合适的配体，可以将特定的金属氧化还原对的形式电势改变1.5 eV之多。被报道的第一个有机金属铥(II)配合物，是通过硅基官能化的环戊二烯基负离子将 $\text{TmI}_2(\text{THF})_3$ 中的碘置换后分离得到的。硅基官能化的环戊二烯基负离子因其对金属电子密度的接受性，并以此稳定低形式氧化态的金属阳离子的能力而闻名。在低温下，人们成功地制备并表征了深紫色的四氢呋喃(THF)溶剂化物晶体，这种颜色是二价稀土体系的典型特征。在室温下，这些溶剂化物会缓慢地发生溶剂脱氧反应，并逐渐变回 $5d^0$ 的三价稀土离子的淡黄色。

这些配合物的高反应性意味着目前没有合适的方法来记录它们溶液中金属氧化还原对的电势。新的方法有待开发。不过，令人高兴的是，有关新配体的研究已经复苏。这些新的配体将可以通过操纵配合物的几何形状和轨道重叠来影响这些氧化还原对^{[5], [6], [7], [8]}。另外，对f区其他能表现出崭新的低形式氧化态的金属的搜寻也仍在进行，这甚至包括了那些带高度放射性的超铀元素^[9]。最新的数据表明，我们现在已经能得到与常规不同的 d/f 电子结构^[10]。未来的大学生可能会觉得沮丧，因为他们除了要学习d区元素的配位场理论外，还要学习f区元素的配位场理论。

[1] Strekopytov, S. *Nat. Chem.* 8, 816–816 (2016).

[2] Bochkarev, M. N. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, 133–135 (1997).

[3] Cloke, F. G. N. *Chem. Soc. Rev.* 22, 17–24 (1993).

[4] Kagan, H. B. *Tetrahedron* 59, 10351–10372 (2003).

[5] La Pierre, H. S., Scheurer, A., Heinemann, F. W., Hieringer, W. & Meyer, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 7158–7162 (2014).

[6] Dutkiewicz, M. S. et al. *Nat. Chem.* 8, 797–802 (2016).

[7] Anderson, N. H. et al. *Nat. Chem.* 6, 919–926 (2014).

[8] Goodwin, C. A. P. et al. *Inorg. Chem.* 55, 10057–10067 (2016).

[9] Arnold, P. L., Dutkiewicz, M. S. & Walter, O. *Chem. Rev.* 117, 11460–11475 (2017).

[10] Fieser, M. E. et al. *Chem. Sci.* 8, 6076–6091 (2017).