稀土金属的非传统氧化态化学

王怡, 黄闻亮*

北京分子科学国家研究中心, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 化学与分子工程学院, 北京大学, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: wluhuang@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-08-15; 接受日期: 2020-09-14; 网络版发表日期: 2020-10-22

摘要 按照传统观点, 除了二价镧、铈、钐与四价铀之外, 稀土金属(钪、钇和镧系元素)在化合物中主要呈正三价, 这限制了稀土金属参与氧化还原过程的可能. 因此, 拓展稀土金属的氧化态、合成非传统氧化态的稀土金属配合物既是合成化学家一直以来追寻的目标, 也是发展稀土金属介导的氧化还原化学的基础. 近年来这一领域取得了重大的突破与进展, 除了放射性的钷, 所有稀土金属的二价分子配合物都被成功制备, 而铽和镨的四价分子配合物也首次被合成. 合理的配体设计对于稳定稀土金属的非传统氧化态至关重要, 而且对其电子结构与成键性质的研究, 进一步揭示了配体场对于稀土金属的电子构型有着不可忽视的影响. 在本综述中, 我们首先对稀土金属的电子构型进行分析, 然后在此基础上介绍了近年来稀土金属的非传统氧化态化学的主要进展. 综述涵盖了气相、固相、溶液相与分子配合物等体系, 侧重于非传统氧化态的稀土分子配合物的合成与表征. 在总结文献的基础上, 我们阐述了这一领域的进展对于稀土基础理论与应用的重大意义, 并对这一领域未来的发展做出了展望.

关键词 稀土金属, 氧化态, 分子配合物, 电子结构, 配体设计

1 引言

稀土元素是第三族的钪和钇, 以及镧系元素等17个元素的总称. 稀土元素约占元素周期表上元素总量的1/7, 并与镧系元素合称f区元素^[1,2]. 虽然稀土元素在地壳中的含量与常见金属如铜、镍、钴相近^[3], 但其开采和纯化, 特别是相邻稀土元素之间的分离, 长久以来都是困扰化学家的重大难题. 这一方面是因为稀土元素电负性较小, 是仅次于碱金属与碱土金属的活泼金属, 在自然界中分布相对分散; 另一方面, 由于镧系收缩等因素, 稀土元素具有极其相似的化学性质, 在自然界中常共生在一起. 早期的稀土分离与纯化常用

分步沉淀法, 存在步骤多、污染大、分离效率低下等问题. 后来发展了利用含磷氧基团的有机配体对稀土离子进行水油两相分离的方法, 显著降低了分离成本, 但仍然存在效率不高等缺点^[4]. 20世纪70年代初, 我国白云鄂博等地发现大量稀土矿后, 国家确立了稀土资源开发的方针. 北京大学徐光宪团队^[5-7]提出了适于稀土溶剂萃取分离的串级萃取理论, 可以“一步放大”, 直接应用于生产实际, 引导稀土分离技术的全面革新, 促进了中国从稀土资源大国向高纯稀土生产大国的飞跃. 稀土资源的有效开发, 特别是高纯单一稀土的大规模生产, 极大地促进了稀土产业的发展, 徐光宪院士也因此获得了2008年国家最高科学技术奖等荣誉. 稀土

引用格式: Wang Y, Huang W. Chemistry of non-traditional oxidation states of rare earth metals. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1504–1559, doi: [10.1360/SSC-2020-0154](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0154)

特殊的光电磁性质, 使其在永磁体、磁共振成像、发光材料等方面有着广泛的应用。此外, 稀土在医学成像、分子磁性、化学生物学等新兴领域也展现了巨大的潜力^[4,8-11]。

尽管稀土的分离、纯化与应用已经取得了重大进展, 但是当前稀土化学与应用仍然局限于三价稀土离子。在经典的教科书中^[12]曾这么说: “在水溶液中, 镧只有一种重要的氧化态, 正三价。除了极少数例外, 其他镧系元素的化学也是如此单调。”。长久以来, 人们普遍认为除了二价的铈、镱、钐和四价的铀以外, 其他稀土金属在化合物中只能以正三价的形式稳定存在。其中, 具有半壳层 $4f^7$ 和满壳层 $4f^{14}$ 电子结构的二价的铈和镱, 以及具有接近半壳层的 $4f^6$ 电子结构的二价钐能够形成较稳定的化合物; 此外, 具有空壳层 $4f^0$ 电子结构的四价铀也具有相当的稳定性, 以上这些合称经典的变价稀土(表1)^[13]。基于此, 铈、镱、钐和铀拥有其他稀土元素所不具有的氧化还原性, 在诸多领域有广泛应用。比如利用二价铈和四价铀的特殊稳定性, 可以通过氧化还原法高效地实现铈、铀的分离纯化^[4]; 利用 $Eu^{3+/2+}$ 电对的可逆性, 将其作为氧化还原梭, 可以显著地改善钙钛矿太阳能电池性能^[14]; 二碘化钐是常用的强还原剂, 在有机合成与小分子活化中有着极为广泛的应用^[15-18]; Eu^{2+} 和 Yb^{2+} 的d-f跃迁在发光材料领域有着光明的前景^[19,20]; 二氧化铈是非均相催化中常用的催化剂与载体^[21]; 在光催化领域, 铈在催化烷烃官能团化等方面也展现了巨大的潜力^[22,23]; 此外, 四价铀化合物是常用的强氧化剂, 如硝酸铀铵在有机合成中有着广泛的应用^[24]。经典变价稀土金属丰富的化学性质与广泛的应用凸显了稀土可变氧化态的价值。因此将可变氧化态拓展到其他稀土金属, 甚至在一个稀土元素上实现三种或以上的可变氧化态, 除了能满足化学家突破传统界限的好奇心, 更是稀土化学发展史上的里程碑, 对于推动稀土化学的发展具有无可比拟的重要意义^[25-29]。

自20世纪90年代以来, 伴随合成技术的成熟与合成策略的发展, 合成化学家不断突破稀土金属经典氧化态的限制。主要进展可以大致分为两个阶段: 第一阶段以非经典二价稀土铱、镱、钐和零价稀土芳烃三明治型配合物的合成为标志^[25,27,30-34], 第二阶段以稀土氮气还原反应的研究为开端^[35], 延续到全系列稀土金属(除了放射性的钷)二价分子配合物的合成^[26,28],

以至最近在除铈以外的高价稀土分子配合物合成上的突破^[29]。本综述从高价稀土与低价稀土两条线分别总结了稀土金属的非传统氧化态化学的进展。行文上, 我们首先从电子构型出发, 分析了稀土非传统氧化态的特点(第2节)。然后, 从气相、固相、溶液相、分子配合物等方面介绍了非传统高价(第3节)和低价(第4节)稀土化学的进展, 其中重点讨论了非传统氧化态的稀土分子配合物的合成。最后, 我们对这一领域进行了总结和展望(第5节)。目前还没有囊括非传统高价与低价稀土化学的全面系统的综述, 我们认为对这一蓬勃发展的领域进行总结正当其时。我们希望能给广大读者带来稀土化学最前沿的进展, 并通过抛砖引玉的方式, 引发广大稀土化学工作者对稀土化学未来的深度思考。本综述引用了一些专门论述高价^[29,36,37]或低价^[25-28,30-33,35,38-50]稀土化学的英文综述以及大量原始文献, 其中不乏经典之作, 但限于篇幅不能面面俱到, 感兴趣的读者可以阅读这些综述与原始文献做更深入的了解。

2 稀土金属的电子构型与氧化态

稀土金属除了第四周期的钪($[Ar]4s^23d^1$)和第五周期的钇($[Kr]5s^24d^1$)之外, 其电子构型可以一般性地描述为 $[Xe]6s^25d^14f^{n-1/n}$ ($n=1\sim14$), 而+3价的稀土离子则具有 $[Xe]4f^n$ 电子构型($n=0\sim14$)^[1,2]。由于稀土金属的4f轨道收缩在惰性气体电子壳层内(5s与5p), 因此被认为具有类似内层电子的特性, 几乎不受配体场的影响, 也几乎不参与成键^[51,52]。最近一系列关于f轨道成键共价性的研究也证实, 相比于前过渡金属, 稀土金属形成的化学键中共价键的成分更低, 正三价的稀土离子更接近理想状态下的“自由离子”^[53-57]。由于正三价稀土离子都具有统一的 $[Xe]4f^n$ 电子构型, 因此其化学性质极其相似, 很大程度上其化学性质仅受稀土离子的半径大小影响。这给利用“镧系收缩”现象对稀土化学性质进行微调创造了便利, 但也给相邻稀土金属的分离带来了巨大困难。此外, 稀土金属的单一氧化态也严重限制了稀土化学的多样性发展^[35]。

正三价稀土离子主要以离子键与配体相互作用, 这一点深刻影响了稀土金属的化学。例如, 首例稀土金属有机配合物—— Cp_3M ($Cp=\eta^5-C_5H_5$), 能够与 $FeCl_2$ 发生复分解反应, 得到二茂铁 Cp_2Fe (图1)。在这一反

表 1 稀土金属的经典氧化态

Table 1 Classical oxidation states of rare earth metals

稀土金属	价电子数	氧化态
钪	3	3
钇	3	3
镧	3	3
铈	4	4,3
镨	5	3
钕	6	3
钐	7	3
铕	8	3,2
钆	9	3,2
铈	10	3
铽	11	3
镝	12	3
钬	13	3
铒	14	3
铥	15	3
镱	16	3,2
镱	17	3

应中, Cp_3M 的反应性接近碱金属的环戊二烯基配合物, 如 NaCp , 表明了稀土成键具有很强的离子性^[58].

表2展示了三价稀土金属(除放射性的钷)的离子半径(6配位)^[59]及其对应的 $\text{M}^{3+/2+}$ 和 $\text{M}^{4+/3+}$ 的标准还原电势^[33,46,60]. 从表中可知, 在低价稀土中, Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Sm^{2+} 较易得, Tm^{2+} 、 Dy^{2+} 、 Nd^{2+} 次之, 而其他稀土金属的 $\text{M}^{3+/2+}$ 标准还原电势则接近, 甚至比碱金属的 M^+/M^0 标准还原电势更负. 这也符合低价稀土金属化学的发

表 2 三价稀土金属的离子半径^[59]及其 $\text{M}^{3+/2+}$ 和 $\text{M}^{4+/3+}$ 的氧化还原电势^[33,46,60]

Table 2 Radii of trivalent rare earth ions^[59] and the $\text{M}^{3+/2+}$ and $\text{M}^{4+/3+}$ reduction potentials of them^[33,46,60]

稀土金属	三价离子半径 (Å) ^{a)}	$\text{M}^{3+/2+}$ vs. NHE ^{b)} (V)	$\text{M}^{4+/3+}$ vs. NHE (V) ^{c)}	稀土金属	三价离子半径 (Å)	$\text{M}^{3+/2+}$ vs. NHE (V)	$\text{M}^{4+/3+}$ vs. NHE (V)
钪	0.74	NA ^{d)}	NA	钐	0.94	-3.9	NA
钇	0.90	-3.1	NA	铽	0.92	-3.7	+3.1
镧	1.03	-3.1	NA	镝	0.91	-2.5	+5.2
铈	1.02	-3.2	+1.7	钬	0.90	-2.9	NA
镨	0.99	-2.7	+3.2	铒	0.89	-3.1	NA
钕	0.98	-2.6	+5.0	铥	0.88	-2.3	NA
钐	0.96	-1.55	NA	镱	0.87	-1.15	NA
铈	0.95	-0.35	NA	镱	0.86	-2.7	NA

a) 六配位的三价稀土离子的离子半径; b) NHE, 标准氢电极(normal hydrogen electrode); c) 除了 $\text{Eu}^{3+/2+}$ 、 $\text{Yb}^{3+/2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+/2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+/3+}$ 是实验值以外, 其他电势都是根据光谱学或热力学数据推算得知; d) NA表示缺少相关数据

图 1 Cp_3M ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) 的合成及其与 FeCl_2 反应生成二茂铁 Cp_2Fe (网络版彩图)

Figure 1 Synthesis of Cp_3M ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) and reaction with FeCl_2 to form ferrocene (color online).

展脉络, 从经典的二价铈、镧、钐的化学, 延伸到非经典的二价铈、镧、钐的化学, 最后扩展到其他非传统二价稀土金属^[28,47,48,50]. 需要指出的是, 除了 $\text{Eu}^{3+/2+}$ 、 $\text{Yb}^{3+/2+}$ 、 $\text{Sm}^{3+/2+}$ 和 $\text{Ce}^{4+/3+}$ 对应的电势是实验值以外, 表2中其他的电势都是根据光谱学或热力学数据推算得知, 而这种推算是基于“自由离子”状态下的稀土金属离子, 因此与实际体系可能有很大出入. 事实证明, 就算是标准还原电势极低的钐($\text{Gd}^{3+/2+}$, -3.9 V vs. NHE)也可以被碱金属钾($\text{K}^{+/0}$, -2.9 V vs. NHE)还原^[61]. 这是由于在实际体系中, 低价稀土离子并非以“自由离子”状态存在, 其氧化态的稳定性与配位环境息息相关. Mikheev等^[62]在熔融盐状态下测得的稀土金属 $\text{M}^{3+/2+}$ 的还原电势显示, 所有二价稀土金属离子理论上都可以通过碱金属还原得到, 而Deacon等^[63]和Lappert等^[64]也分别证实了在稀土金属有机化合物体系中, 稀土金属的正二价氧化态是可以通过电化学还原得到的. 高价稀土相对于低价来说更为罕见, 除了空壳层的四价铈以外, 只有铽、镨、钕、镝被报道存在正四价的氧化态, 但是其 $\text{M}^{4+/3+}$ 电势值具有很高的正值. 因此, 长久以来, 除了四价铈之外的高价稀土被认为仅存在于

少数固相或者气相体系中^[29], 这一观念直到最近才被四价铽和镱的分子配合物的合成打破^[65-68]. 与二价稀土的 $M^{3+/2+}$ 电势受到金属所处配位环境影响类似, 四价稀土的 $M^{4+/3+}$ 电势也可以通过配体来进行调节, 从而实现了对四价稀土离子的稳定^[67,69-71].

稀土金属的电子构型与其氧化态的可得性和成键性质紧密相关. 对于正三价稀土离子, 由于其 $4f^n$ 电子构型几乎不受配体场的影响, 因此可以被近似为“自由离子”. 对于经典的变价稀土离子, 包括二价的铈、镱、钐和四价的铽, 由于其电子构型仍为近似“自由离子”的 $4f^n$, 因此其成键性质仍与三价稀土离子类似. 对于稀土金属的非传统氧化态, 如果仅从表2中根据“自由离子”假设推算得到的数据来推断, 是不可能稳定存在的. 但是实践证明, 这些非传统氧化态不仅存在, 而且其存在的范围与形式仍在快速扩展中^[29,72-74]. 这是因为在这些非传统氧化态的稀土金属配合物中, 稀土金属不再能被视为“自由离子”, 其与配体能发生较强的相互作用, 从而改变低价或高价稀土离子的稳定性. 进一步地, 在这些稀土非传统氧化态的体系中, 稀土离子的成键性质也发生了变化, 特别是其中共价键的成分变得显著^[56,71,75-79]. 在下文中, 我们对典型的非传统氧化态的稀土金属配合物展开了电子结构、成键性质等方面的详细讨论.

3 高价稀土金属(除铈以外)化学

文献中报道的具有+4氧化态的高价稀土金属仅限于铽、铽、镱、镱、钐, 其中只有四价铽可以在水溶液中稳定存在, 而其他高价稀土金属离子都是极强的氧化剂(表2), 很难在水溶液中稳定存在. 然而, 在固相中, 特别是稀土金属与碱金属和氟形成的三元化合物中, 四价的铽和镱, 甚至四价的镱和钐都被报道可以稳定存在^[80]. 在气相中, 五价的镱被报道能以简单的氮氧化物的形式存在^[81-83]. 在2019年以前, 高价稀土金属分子配合物仅限于四价铽, 而高价稀土金属有机化合物的报道更少^[37]. 但是最近四价铽和镱的分子配合物的成功合成, 打开了高价稀土金属配位化学的大门^[65-68]. 限于篇幅, 本综述主要介绍了除铈外高价稀土金属的分子配合物, 感兴趣的读者可以参看La Pierre等^[29]近期撰写的综述, 其中详细介绍了各种状态下高价稀土的物理和化学性质.

3.1 气相

2016年, 周鸣飞和李隽等^[84]合作报道了在氩气基中观察到的 PrO_3^- 中, 镱以+4氧化态的形式存在, 其中一个氧原子为单自由基, 显示为负一价. 随后, 他们又报道了 PrO_4 和 PrO_2^+ 可以在气相或固态稀有气体基中存在, 并利用红外光谱和量子化学计算表明在这些物种中镱具有前所未有的+5氧化态^[81]. 2017年, 他们又进一步报道了原子化的镱可以与一氧化氮在固态氮基中共沉积, 得到中性的分子 $NPrO$ 以及相应的阴离子 $(NPrO)^-$. 红外光谱以及量子化学计算结果提示, 这两个物种均具有包含 $Pr \equiv N$ 三键和 $Pr=O$ 双键的线性结构, 而电子结构分析表明中性分子与阴离子分别对应镱的+5和+4氧化态^[82]. 2019年, Marçalo等^[83]利用电喷射离子化和低能碰撞诱导解离等质谱技术, 对原位产生的 $[MO_2(NO_3)_2]^-$ ($M=Ce, Pr, Nd$)与水在气相中的反应性进行了研究, 发现其中五价镱具有一定的稳定性. 气相条件下高价稀土物种的发现为进一步探索高价稀土化合物的合成指明了方向.

3.2 固相

对高价稀土金属固相化合物的研究由来已久, 主要包括稀土金属与氧或氟形成的二元体系, 和稀土金属、碱金属与氟或者稀土金属、碱土金属与氧形成的三元体系. 高价稀土金属固相化合物具有重要的理论意义与应用价值. 例如, 二氧化铽是重要的催化剂与催化剂载体, 其中高价稀土金属离子的氧化还原性起到了重要作用^[21], 而高价稀土金属离子掺杂的钇钐铜氧高温超导体更表现出不寻常的性质^[85]. 除四价铽以外, 四价铽和镱也能形成种类众多的氧化物或氟化物, 其稳定性一般遵循 $Ce > Tb > Pr$. 此外, 研究表明, 四价铽与氟的亲合力更强, 而四价镱则更易于与氧形成化合物^[36]. 这一点反映在 TbF_4 易于制备, 而单一相的 PrF_4 极难制备; 另一方面, 铽在空气中煅烧得到的氧化物是平均氧化态为+3.5的 Tb_4O_7 ($2TbO_2 \cdot Tb_2O_3$), 而镱在空气中煅烧得到的氧化物则是平均氧化态为+3.67的 Pr_6O_{11} ($4PrO_2 \cdot Pr_2O_3$)^[29]. 接下来我们分别从高价稀土氟化物与氧化物两个方面来做具体介绍.

除铈以外, 只有铽和镱存在二元的四氟化物. 制备四氟化物的方法有很多, 其中最简单的是通过氟化相应的三氟化物得到无水 MF_4 ($M=Tb, Pr$), 固态 MF_4 为八配位的十二面体结构^[36,86]. 稀土金属、碱金属与氟形

成的三元体系能够更好地稳定高价稀土离子, 其中 $M_2M'M''F_7$ ($M=Cs$, $M'=Rb$ 、 K , $M''=Pr$ 、 Nd 、 Tb 、 Dy) 是已知唯一的可以稳定四价镧和铈的体系^[80]. 由于高价稀土金属氟化物热力学稳定性较差, 在制备过程中非常容易得到混合价态的体系, 如 Tb_4F_{15} 、 KTb_3F_{12} 、 $K_2Tb_4F_{17}$ 等, 也可与其他三价稀土金属离子形成多元氟化物体系, 如 $KM^{III}Tb^{IV}_2F_{12}$ ($M=Ce\sim Lu$)、 $LiGdTbF_8$ 等^[36,86,87].

除铈以外, 只有镨和铽存在四价的氧化物. 前述提到, 由空气煅烧可得混合氧化态的 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 , 而在更强烈的氧化条件下, 镨可以得到化学计量比的 PrO_2 , 但是铽只能得到非化学计量比的 TbO_{2-x} , 其中 $x \geq 0.05$ ^[88]. 这一点与 TbF_4 较易制得但 PrF_4 极难得到形成了鲜明的对比, 也佐证了四价镨和铽对氧和氟相对亲和力的区别. 制备高价镨和铽氧化物的方法较多, 举例如下. 1951年, Gruen等^[89]利用电极放电产生原子氧, 将低氧化态的 Tb 和 Pr 氧化为 TbO_2 和 PrO_2 . 1963年, Brauer等^[90]利用 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 在水存在的条件下发生歧化反应, 得到相应的氢氧化物 $M(OH)_3$ 和二氧化物 MO_2 , 再用合适的酸处理产物, 即可得到纯的 MO_2 . 用高氯酸作为氧化剂的水热法也可以合成较高纯度的高价镨和铽的氧化物^[91]. 高价稀土金属能够与碱土金属形成钙钛矿 ABO_3 型的三元氧化物, 其中 A 为碱土金属锶和钡, B 为镨和铽^[92-94]. 镨或铽也可以掺杂在其他四价金属与碱土金属形成的钙钛矿型三元氧化物中^[95,96], 或者形成其他相似的结构, 如 Na_2TbO_3 等^[97]. 其中对 $BaPrO_3$ 的磁化率与电子顺磁共振(EPR)的研究表明, 具有 $4f^1$ 电子构型的 Pr^{4+} 中的 f 电子受到了异乎寻常的晶体场影响, 远远超过了其他稀土金属化合物, 而更接近前过渡系元素铀和镤^[92,96]. 这也提示由于正四价稀土金属离子的离子半径远小于对应的三价离子, 其 $4f$ 电子可能暴露在外, 从而更有效地参与成键^[29].

3.3 溶液相

根据表2, 除了四价铈以外, 其他四价稀土金属离子在酸性水溶液中无法稳定存在, 但是在碱性溶液中, 四价的铽和镨可以稳定存在. 1980年, Peterson等^[98]报道了利用电化学或臭氧氧化等方式, 可以将溶解在碳酸钾或碳酸铈的浓溶液中的铽和镨氧化至正四价, 并通过与 $Ce^{4+/3+}$ 的还原电势的比照以及吸收光谱的位置和强度来确认四价铽和镨在溶液相的存在. 在此体系

中, 调节碳酸溶液中的氢氧根离子浓度为 1 mol/L , 对于四价铽和镨物种的稳定非常重要: 过低的浓度会导致其快速被水还原, 而过高的浓度则会导致四价铽和镨以氧化物或氢氧化物的形式沉淀析出. 1985年, Peterson课题组^[99]进一步对三价铽在 K_2CO_3 - KOH 体系中的氧化进行了控制变量研究, 发现各物种的浓度 $[Tb^{3+}]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 、 $[OH^-]$ 对于四价铽的产生和稳定都有很大影响, 而 $Fe(CN)_6^{4-}$ 对溶液相的四价铽的氧化还原滴定以及对含有四价铽的沉淀物的分析均表明, 四价铽在溶液相中以簇合物的形式存在. 1991年, Li等^[100]在四偏磷酸钠的碱性溶液中用臭氧氧化三价铽得到了四价铽物种, 并发现铽物种的浓度、溶液的温度和 pH 会极大地影响四价铽的生成和稳定性. 这些研究表明, 通过精确地调控反应条件, 如稀土离子的浓度、配位阴离子 (CO_3^{2-} 、 OH^- 等) 的浓度、溶液的温度等, 可以在稳定性与沉淀析出中取得平衡, 一定程度上稳定溶液相中的四价铽和镨, 这也为通过配体设计来合成稳定的高价稀土金属分子配合物提供了思路.

3.4 分子配合物

长期以来, 高价稀土分子配合物仅限于四价铈, 主要是因为其他高价稀土的稳定性都远低于四价铈(表2). 此外, 四价铈的金属有机化学也很受限, 结构表征的四价铈的金属有机化合物仅有少量报道^[37]. 四价铽和镨的标准还原电势相近 ($Tb^{4+/3+}$, $+3.1 \text{ V vs. NHE}$; $Pr^{4+/3+}$, $+3.2 \text{ V vs. NHE}$), 但远高于四价铈 ($Ce^{4+/3+}$, $+1.7 \text{ V vs. NHE}$). 因此, 长期以来, 合成除铈以外高价稀土金属分子配合物的尝试均以失败而告终, 对三价稀土金属前驱体的氧化往往发生在配体上, 而非金属中心上^[101,102]. 直至2019年, Mazzanti等^[65]报道了首例四价铽的分子配合物的合成, 随后, Mazzanti等和 La Pierre等又相继报道了更多的四价铽的分子配合物^[66,67]以及首例四价镨的分子配合物^[68], 从而开启了高价稀土金属配位化学的新篇章.

四价铈给其他高价稀土金属提供了一个极佳的研究参照, 借助于对四价铈分子配合物的相对稳定性与氧化还原电势的测量, Schelter等^[69]和 La Pierre等^[70,71]发现通过设计具有强 σ 和 π 给电子性的带负电荷的配体可以极好地稳定四价铈离子, 并极大地降低 $Ce^{4+/3+}$ 的标准还原电势(低至 $-2.88 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$, Fc =ferrocene), 这些发现为其他高价稀土金属分子配合物的合成打下

了基础。

2019年, Mazzanti等^[65]利用三(叔丁氧基)硅氧基配体, 成功合成并表征了第一例四价铽的分子配合物. 三(叔丁氧基)硅氧基配体具有很强的给电子性, 而且侧基的叔丁氧基存在多种配位模式, 能够很好地稳定多种稀土金属配合物^[103], 特别地, 三(叔丁氧基)硅氧基配体可以同时稳定低价(二价铽)^[104]和高价(四价铽)^[69]的分子配合物. 由无水的碘化物 TbI_3 出发, 与4当量的 $\text{KOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 反应得到三价铽的前驱体 $\text{KTb}^{\text{III}}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_4$. 使用强氧化剂 $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ 氧化前驱体, 即可得到四价铽的分子配合物 $\text{Tb}^{\text{IV}}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_4$ (Tb^{OrBu} , 图2). 单晶X射线衍射显示, 三价和四价铽离子分别为四配位和五配位, 而从正三价氧化到正四价, $\text{Tb}-\text{O}$ 的平均键长减少了0.09 Å, 尽管略小于六配位的离子半径的变化(0.14 Å)^[59], 但足以说明铽的氧化态发生了变化. Tb^{OrBu} 的EPR光谱与含有四价铽离子的氟磷酸盐玻璃和硅酸盐玻璃的光谱一致; 其变温磁化率测试结果也表明配合物中 Tb^{4+} 具有 $4f^7$ 的电子构型, 与 Gd^{3+} 相同; 另外, UV-Vis吸收光谱也佐证了 Tb^{4+} 的存在.

几乎同时, La Pierre等^[66]报道了膦亚胺配体稳定的四价铽的分子配合物. 他们之前报道的四价铽的相关工作表明, 强给电子的三(哌啶)膦亚胺配体—— $[\text{NP}(\text{pip})_3]^-$ (pip=piperidynyl), 可以显著降低 $\text{Ce}^{4+/3+}$ 的电势4 V左右. 而一系列光谱表征, 包括UV-Vis吸收光谱、EPR、X射线吸收近边结构(XANES)等, 以及密度泛函

理论(DFT)计算, 均证实存在较强的配体-四价铽的共价相互作用^[70]. 膦亚胺配体的设计主要考虑了4个方面的因素: (1) 两性离子特征使负电荷高度集中在配位氮原子上, 降低了三价铽配合物的稳定性; (2) 对称性和能量允许的配体-四价铽的共价相互作用进一步稳定了正四价的铽离子; (3) 刚性的配体结构使氧化过程中伴随的结构重组最小化; (4) 释放三价铽配合物中的钾离子可以增加氧化的热力学驱动力. 在四价铽研究的基础上, 他们试图利用 $[\text{NP}(\text{pip})_3]^-$ 配体来稳定四价铽, 但是由于 Tb^{3+} 的离子半径显著小于 Ce^{3+} 的离子半径, 三价铽的 $[\text{NP}(\text{pip})_3]^-$ 配合物的结构与三价铽的配合物有明显差异, 对其进行氧化无法得到四价铽的配合物. 因此他们设计了具有刚性环状骨架的膦亚胺配体, 通过分子刚性来确保对于稳定四价铽离子有利的电子和空间效应. 在室温下用碘化银(AgI)氧化三价铽的配合物 $[(\text{Et}_2\text{O})\text{K}][\text{Tb}(\text{NP}(1,2\text{-bis-}^t\text{Bu-diamidoethane})(\text{NEt}_2))_4]$, 可得到对应的四价铽分子配合物 $\text{Tb}[\text{NP}(1,2\text{-bis-}^t\text{Bu-diamidoethane})(\text{NEt}_2))_4]$ (Tb^{PN} , 图3). 单晶X射线衍射显示, 三价和四价铽离子均为四配位, 其中 $\text{Tb}-\text{N}$ 的平均键长在氧化后减小了约0.14 Å, 与三价铽和四价铽的离子半径变化一致(图4)^[59]. 对 $\text{Tb}-\text{L}_3$ 边的XANES的研究证实了 Tb^{4+} 的存在, 变温磁化率测试、EPR光谱、UV-Vis吸收光谱等表征进一步确认了铽以正四价的氧化态存在于 Tb^{PN} 中. 自然键轨道理论(NBO)分析表明, Tb^{4+} 为 $4f^7$ 电子构型, 具有7个 f 轨道类

图2 首例四价铽的分子配合物 $\text{Tb}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_4$ (Tb^{OrBu})的合成(网络版彩图)

Figure 2 Synthesis of the first molecular Tb^{4+} complex, $\text{Tb}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_4$ (Tb^{OrBu}) (color online).

图3 $[\text{Tb}(\text{NP}(1,2\text{-bis-}^t\text{Bu-diamidoethane})(\text{NEt}_2))_4]$ (Tb^{PN})的合成(网络版彩图)

Figure 3 Synthesis of $[\text{Tb}(\text{NP}(1,2\text{-bis-}^t\text{Bu-diamidoethane})(\text{NEt}_2))_4]$ (Tb^{PN}) (color online).

图4 Tb^{PN} 的分子结构(热椭球参数50%, 氢原子被省略)^[66](网络版彩图)

Figure 4 Molecular structure of Tb^{PN} (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) [66] (color online).

型的单中心-单电子 α NBOs. 与三价铽的前驱体相比, 四价铽的配合物 Tb^{PN} 中Tb–N σ 键的极化程度减弱(氮原子贡献由95%降为92%), 相应地, 铽原子的贡献增加, 这表明四价铽离子与配体形成的化学键相比于三价铽离子具有更强的共价性.

2020年, Mazzanti等^[67]报道了利用位阻较小的三苯基硅氧基配体, 通过类似的方法, 也可得到稳定的四价铽的配合物 $\text{Tb}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{NCMe})_2$ (Tb^{Ph} , 图5). 在 Tb^{Ph} 中, Tb–O的键长与之前报道的四价铽配合物 Tb^{OrBu} 基本一致, 并较其三价铽前驱体中的Tb–O的键长明显缩短. EPR光谱、变温磁化率、UV-Vis吸收光谱也均与之前报道的四价铽配合物 Tb^{OrBu} 相近, 进一步证实了在 Tb^{Ph} 中存在 Tb^{4+} . DFT计算表明, 未成对电子自旋密度主要位于铽离子上, 而且氧化过程伴随着未成对电子自旋密度从8.08降低到6.36~6.38. NBO分

析表明, Tb^{Ph} 中的Tb–O键的极化程度(56% O, 44% Tb)低于 Tb^{OrBu} 中的Tb–O键(O占80%), 而配位氧原子向 Tb^{4+} 的 σ 和 π 给电子作用都强于三价铽的前驱体, 也强于之前报道的 Tb^{OrBu} . 这些理论计算结果表明在 Tb^{Ph} 中Tb–O键的共价相互作用既强于其三价铽前驱体, 也强于结构相近的 Tb^{OrBu} . 此外, 与多齿配位的三(叔丁氧基)硅氧基配体稳定的 Tb^{OrBu} 不同, Tb^{Ph} 除了4个三苯基硅氧基配体外, 还能够配位两个乙腈溶剂分子, 总体呈现为变形的八面体结构. 这两个开放的配位点为反应性的研究提供了可能, 如配位能力更强的膦氧配体 OPEt_3 或 OPPh_3 可以取代乙腈分子, 得到五配位的四价铽配合物 $\text{Tb}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{OPEt}_3)$ 与 $\text{Tb}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{OPPh}_3)$. 这为未来进一步研究与利用高价稀土金属离子的路易斯酸性等打开了大门.

在 Tb^{OrBu} 和 Tb^{Ph} 工作的基础上, Mazzanti等^[68]随后报道了首例四价镨的分子配合物的合成. 由于镨的离子半径显著大于铽, 更难达到配位饱和状态, 这导致利用三(叔丁氧基)硅氧基配体体系无法氧化得到稳定的四价镨的配合物. 因此Mazzanti等尝试了单齿的三苯基硅氧基配体, 因为之前四价铽的合成显示 Tb^{Ph} 可以通过与溶剂分子配位而稳定. 无水 PrCl_3 与 KOSiPh_3 反应可以得到六配位的三价镨的前驱体, $[\text{K}(\text{THF})][\text{Pr}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{THF})_2]$. 用 $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3][\text{SbCl}_6]$ 氧化三价镨的前驱体可以得到与 Tb^{Ph} 同构的六配位四价镨配合物, $\text{Pr}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{MeCN})_2$ (Pr^{Ph} , 图6). 单晶X射线衍射显示, 相比于三价镨的前驱体, Pr^{Ph} 中Pr–O键的平均键长缩短了0.17 Å, 符合三价镨氧化至四价镨的特征(图7). UV-Vis吸收光谱与之前报道过的四价镨物种的特征一致, 而电子自旋共振波谱和变温磁化率测试均显示 Pr^{Ph} 中的 Pr^{4+} 符合 $4f^1$ 的电子构型. DFT计算表明未成对电子自旋密度主要位于四价镨离子上, 在四价镨配合物 Pr^{Ph} 中为1.1, 而其三价镨的前驱体则为2.03, 分别对应 Pr^{4+} 和 Pr^{3+} . NBO分析表明Pr–O键的Wiberg键级为0.85,

图5 $\text{Tb}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{NCMe})_2$ (Tb^{Ph})的合成(网络版彩图)

Figure 5 Synthesis of $\text{Tb}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{NCMe})_2$ (Tb^{Ph}) (color online).

图 6 $\text{Pr}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{NCMe})_2$ (Pr^{Ph}) 的合成(网络版彩图)

Figure 6 Synthesis of $\text{Pr}(\text{OSiPh}_3)_4(\text{NCMe})_2$ (Pr^{Ph}) (color online).

图 7 Pr^{Ph} 的分子结构(热椭球参数 50%, 硅氧基的苯基仅留下一个与硅直接相连的碳原子, 氢原子被省略)^[68] (网络版彩图)

Figure 7 Molecular structure of Pr^{Ph} (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms and phenyl groups are omitted for clarity) [68] (color online).

大于 Tb^{Ph} 中 $\text{Tb}-\text{O}$ 键的键级 0.60~0.65, 这表明在四价配合物 M^{Ph} ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Tb}$) 中 $\text{Pr}-\text{O}$ 键相比于 $\text{Tb}-\text{O}$ 键有更强的共价相互作用。

循环伏安测试可以很好地预测高价稀土金属分子配合物的相对稳定性以及可制得性, Mazzanti 等和 La Pierre 等均详细报道了以上四价铽和四价镨配合物的循环伏安测试结果, 并与相应的四价铈的配合物进行了比较。Mazzanti 等^[65,67,68] 报道了硅氧基配体稳定的四价稀土金属配合物(其中 Ce^{OrBu} 与 Tb^{OrBu} 具有相似的结构)在四氢呋喃(THF)溶液中的循环伏安测试结果(表 3)。这一系列硅氧基配体稳定的四价稀土金属配合物的氧化电位(E_{pa})或还原电位(E_{pc}), 都显著低于表 2 中 $\text{M}^{4+/3+}$ 的标准还原电势, 表明硅氧基配体对于四价的铈、铽、镨均有明显的稳定效果。此外, 在相同测试条件下, Tb^{Ph} 的氧化与还原电位相比于 Tb^{OrBu} 都移向

较低值, 说明三苯基硅氧基配体对四价稀土离子有着更佳的稳定效果。不过 Ce^{OrBu} 、 Tb^{OrBu} 、 Tb^{Ph} 和 Pr^{Ph} 的氧化还原过程都不可逆($\Delta E \gg 0$), 这可能是源于稀土离子氧化态改变伴随的配体重组与抗衡阳离子的失去或获得造成的影响。 Tb^{OrBu} 的氧化电位比 Ce^{OrBu} 高 1.04 V, 而 Pr^{Ph} 的氧化电位比 Tb^{Ph} 要高 0.23 V, 与一般认为的四价稀土离子的相对稳定性顺序一致(铈>铽>镨)。另一方面, Pr^{Ph} 比 Tb^{Ph} 的还原电位高了 0.49 V, 表明还原四价镨比还原四价铽更容易, 这与实验观察到四价镨的配合物较低的稳定性相一致。

La Pierre 等^[66,70,71] 也对磷亚胺体系稳定的高价稀土金属配合物进行了循环伏安测试, 结果如表 4 所示(其中 Ce^{PN} 与 Tb^{PN} 具有相似的结构)。虽然其测试的实验条件与 Mazzanti 等的报道有些差异, 但对两者进行比较仍可以显示大致的趋势。对比表 3 和 4 的数据, 可以发现磷亚胺配体稳定的高价稀土金属配合物整体的氧化电位与还原电位都更低, 如 Tb^{PN} 的还原电位比 Tb^{OrBu} 低 0.98 V, 也比 Tb^{Ph} 低 0.69 V, 这表明相比于硅氧基配体, 磷亚胺配体在热力学上对高价稀土离子的稳定程度更高。综上, 高价稀土金属分子配合物的研究正渐入佳境, 相信未来会有更多的配体体系被发现可以支撑四价铽和四价镨的配合物, 甚至四价镱、四价钆和五价镨的分子配合物也在向无畏的合成化学家招手。此外, 多种实验表征手段, 如 XANES、EPR、UV-Vis 吸收光谱、分子磁性等, 也将为合成与表征稀土金属的非传统高价配合物提供强有力的辅助^[29]。

4 低价稀土金属化学

从表 2 可知, 相比于高价稀土金属化学, 低价稀土金属化学的可得性更高。已知所有的稀土金属(除放射性的钷之外)都存在二价的分子配合物^[28], 而少数稀土

表 3 Ce^{OrBu} 、 Tb^{OrBu} 、 Tb^{Ph} 和 Pr^{Ph} (均为2 mM)在含有0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的THF溶液中的电化学数据^{a)}(V vs. Fc [V vs. NHE]^{b)})

Table 3 Electrochemical data of 2 mM solutions of Ce^{OrBu} , Tb^{OrBu} , Tb^{Ph} and Pr^{Ph} measured in 0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in THF^{a)} (V vs. Fc [V vs. NHE]^{b)})

	Ce^{OrBu}	Tb^{OrBu}	Tb^{Ph}	Pr^{Ph}
E_{pc}	-1.72 [-0.92]	-0.70 [0.10]	-0.99 [-0.19]	-0.50 [0.30]
E_{pa}	-0.19 [0.61]	0.85 [1.65]	0.49 [1.29]	0.72 [1.52]
$\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$	1.53	1.55	1.48	1.22

a) 测试在室温下进行, 工作电极为玻碳电极, 扫描速度为250 mV/s; b) vs. Fc通过加0.80 V转换为vs. NHE

表 4 Ce^{PN} (2.5 mM)和 Tb^{PN} (3 mM)在含有0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ 的THF溶液中的电化学数据^{a)}(V vs. Fc [V vs. NHE]^{b)})

Table 4 Electrochemical data of Ce^{PN} (2.5 mM) and Tb^{PN} (3 mM) measured in 0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ in THF^{a)} (V vs. Fc [V vs. NHE]^{b)})

	Ce^{PN}	Tb^{PN}
E_{pc}	-2.86 [-2.06]	-1.68 [-0.88]
E_{pa}	-1.63 [-0.83]	-0.95 [-0.15]
$\Delta E = E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}$	1.23	0.73

a) 测试在室温下进行, 工作电极为玻碳电极, 扫描速度为200 mV/s; b) vs. Fc通过加0.80 V转换为vs. NHE

金属, 如铈、镧和钆还存在更低氧化态的分子配合物或固相化合物^[49,105,106]。需要特别指出的是, 大部分稀土金属都能与大位阻的芳烃化合得到三明治型的稀土芳烃配合物, 其中稀土金属的形式氧化态为零价^[34]。低价稀土金属有两种分类, 第一种分类是根据历史发展的脉络, 将低价稀土金属分为经典(classical)低价、非经典(non-classical)低价(两者统称为传统低价)和非传统(non-traditional)低价稀土金属。其中经典低价稀土金属包括二价铈、镧和钆, 它们也是仅有的可以在水溶液中稳定存在的低价稀土金属, 非经典低价稀土金属则有二价铈、镧和钆^[33]。由于在固相中, 这两类低价稀土金属都存在“盐型”的二碘化物 $\text{M}(\text{II})\text{I}_2$ ^[106], 其中二价稀土离子具有 $4f^{n+1}$ 的电子构型($n+1$ 表示比三价稀土金属离子多一个电子)。而且这些 MI_2 在极性溶剂中具有可观的溶解度, 可以直接作为二价稀土金属的前驱体, 用于配位化学的研究。因此, 这两类又被统称为传统低价稀土金属^[31,32]。其他的稀土金属也存在固相的二碘化物, 但是其表现为金属性, 因此被称为“金

属型”。在此类二碘化物中, 稀土离子具有 $4f^n5d^1$ 的电子构型, 其中5d电子离域到导带中, 因此其准确的电子结构应为 $(\text{M}^{3+})(\text{I}^-)_2(\text{e}^-)$ ^[49,106]。由于这些稀土金属在二碘化物中仍然呈现+3氧化态, 导致这些稀土金属一度被认为并不存在稳定的二价分子配合物, 也因此被称为非传统低价稀土金属^[28,46]。第二种低价稀土金属的分类方法是根据二价稀土金属离子的电子构型将低价稀土金属分为三类: 一类是具有 $4f^{n+1}$ 电子构型的, 被称为传统(traditional)低价稀土金属; 另一类是具有 $4f^n5d^1$ 电子构型的, 被称为非传统(non-traditional)低价稀土; 最后一类是可以在 $4f^{n+1}$ 和 $4f^n5d^1$ 两种电子构型中切换的, 被称为构型交叉(configurational crossover)低价稀土金属^[28]。尽管稀土金属的4f轨道受配体场的影响很弱, 但是5d轨道则强烈地受到配体场的影响。因此, 对同一种二价稀土金属离子, 其 $4f^{n+1}$ 和 $4f^n5d^1$ 两种电子构型的相对能量在不同的配体环境下可能发生翻转, 这正是“构型交叉”现象发生的根本原因^[49]。通过对配体环境进行调控(如改变配位的几何结构或增加配体的配位场强), 未来可能发现更多的低价稀土金属可能存在构型交叉现象。我们分别从气相、固相、分子配合物等方面介绍了低价稀土金属化学的历史传承和最新进展。

4.1 气相

低价稀土离子如 M^+ 和 M^{2+} 可以通过激光解吸的方法生成, 然后再利用低能碰撞诱导解离等质谱技术来研究其气相反应化学。1988年, Frieser等^[107]报道了气相中原位产生的 La^{2+} 能与 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 反应得到 LaFe^{2+} , 并研究了 LaFe^{2+} 与低碳数的碳氢化合物如乙烷、乙烯、丙烷等的气相反应产物。随后, Frieser等^[108,109]又报道了 La^{2+} 与低碳数的直链烷烃的气相反应, 并进一步研究了其产物 $(\text{LaC}_2\text{H}_4)^{n+}$ 和 $(\text{LaC}_3\text{H}_6)^{n+}$ ($n=1,2$)的光解反应。2008年, Marçalo和Gibson等^[110]报道了 M^{2+} ($\text{M}=\text{La}\sim\text{Lu}$)与低碳数的直链烷烃和烯烃的气相反应, 并对反应性做了系统的研究。他们发现只有 La^{2+} 、 Ce^{2+} 、 Gd^{2+} 、 Tb^{2+} 能够活化烷烃中的碳氢键并得到相应的活化产物。这一特殊的反应性被归因于, 只有这些 M^{2+} 在气相中具有 $4f^n5d^1$ 电子构型的基态(La^{2+} 、 Gd^{2+})或者能量较低的激发态(与基态的能量差小于或接近1 eV), 其中5d¹电子在活化碳氢键中起到了类似自由基的关键作用。

4.2 固相

由于具有半充满、全充满或者接近半充满的4f电子壳层, 二价的镧、铈、钇具有一定的稳定性, 因此这些经典低价稀土金属的固相化合物很早就为人所知^[106]. 20世纪60年代开始, 非经典低价稀土金属铈、镧、钇的固相化合物也相继被合成, 并被发现具有如下的电子构型: $4f^{13} \text{ Tm}^{2+}$ 、 $4f^{10} \text{ Dy}^{2+}$ 、 $4f^4 \text{ Nd}^{2+}$ ^[106]. 其他的非传统低价稀土金属也一度被认为广泛存在于固相中, 但是大部分的合成报道在后续的研究中被发现得到的是混入了氢、碳、氮、氧, 甚至过渡金属(来自于反应器皿)等杂质的固相簇合物, 其中稀土金属仍呈正三价^[111]. 直至今日, 真正含有低价稀土离子的固相化合物仍然局限于传统的低价稀土金属, 即镧、铈、钇、铈、镧、钇, 这也是这些稀土金属被称为传统低价稀土金属的原因^[49,106,112]. 而非传统低价稀土金属形成的固相化合物主要呈现金属性, 例如在稀土金属二碘化物 MI_2 中, 其准确的电子结构应为 $(\text{M}^{3+})(\text{I}^-)_2(\text{e}^-)$ ^[106]. 这一电子结构与非传统低价稀土金属分子配合物中二价稀土金属离子具有 $4f^n 5d^1$ 的电子构型紧密相关^[49], 而稀土金属二碘化物的合成也极大地推进了低价稀土金属分子配合物的合成与化学的发展^[113~116]. 鉴于稀土金属二碘化物与二价稀土金属分子配合物的发展有着密切的关系, 我们简要描述了稀土金属二卤化物的合成与性质. 至于其他的低价稀土金属固相化合物, 限于篇幅, 感兴趣的读者可以参看Meyer、Corbett等撰写的综述^[49,106,111,112,117].

稀土金属的二卤化物是研究最多的低价稀土金属固相化合物. 其中, 只有镧、铈、钇这三种经典低价稀土金属有氟、氯、溴、碘四种二卤化物, 而非经典低价稀土铈、镧、钇有氯、溴、碘三种二卤化物, 至于其他非传统低价稀土金属则仅存在二碘化物(表5)^[106]. 这部分是由于低价稀土的相对稳定性(经典>非经典>非传统), 也归因于稀土金属卤化物的晶格能变化, 两者都会对如下平衡 $3\text{MX}_2 \rightleftharpoons 2\text{MX}_3 + \text{M}$ 造成影响. 比如, 氟离子较小的离子半径使得 MF_3 具有较大的晶格能, 因此平衡倾向于右侧; 而碘离子较大的离子半径使得 MI_3 的晶格能较小, 因此平衡倾向于左侧. 低价稀土金属二卤化物的合成主要是通过三卤化物还原得到的, 包括利用经典的还原剂, 如氢气、碳等进行还原, 这适用于较易被还原的经典低价稀土金属^[106]; 对于较难被

表 5 稀土金属的二卤化物(红色为“金属型”, 黑色为“盐型”)^[106]

Table 5 Dihalides of rare earth metals (“metallic” in red, “salt-like” in black) ^[106]

稀土金属	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物 ^{a)}
钪	—	—	—	ScI_2
钇	—	—	—	—
镧	—	—	—	LaI_2
铈	—	—	—	CeI_2
镨	—	—	—	PrI_2
钕	—	NdCl_2	NdBr_2	NdI_2
铈	—	—	—	—
钐	SmF_2	SmCl_2	SmBr_2	SmI_2
铕	EuF_2	EuCl_2	EuBr_2	EuI_2
钆	—	—	—	GdI_2
铽	—	—	—	—
镱	—	DyCl_2	DyBr_2	DyI_2
镱	—	—	—	—
镱	—	—	—	—
铥	—	TmCl_2	TmBr_2	TmI_2
镱	YbF_2	YbCl_2	YbBr_2	YbI_2
镱	—	—	—	—

a) 部分“金属型”二碘化物是非化学计量比的, MI_2 只是一个近似分子式, 如 ScI_2 的实际分子式是 $\text{Sc}_{0.93}\text{I}_2$ ^[125]

还原的稀土金属, 利用稀土金属与稀土三卤化物进行归中反应是主要的合成路径^[111,118]; 利用碱金属或碱土金属, 通过金属热还原法也可得到相应的目标产物, 这种方法还可能得到稀土金属、碱金属或碱土金属、卤离子的三元化合物^[112,119]. Bochkarev和Evans等^[113~116]改进并发展了能够大量合成非经典低价稀土金属铈、镧、钇的二碘化物的方法, 并利用这些稀土金属的二碘化物作为重要的反应前驱体用于发展非经典低价稀土金属化学^[32,120~124].

如前所述, 稀土金属的二碘化物可以分为两组: 第一组包括镧、铈、钇、铈、镧、钇, 其二碘化物为 $(\text{M}^{2+})(\text{I}^-)$ 的“盐型”结构, 表现为绝缘体, 这些稀土离子具有 $[\text{Xe}]4f^{n+1}5d^0$ 的电子构型, 是“真的”二价稀土离子; 第二组包括镧、铈、镨、钆和钪, 其二碘化物为 $(\text{M}^{3+})(\text{I}^-)_2(\text{e}^-)$ 的电子结构, 呈现金属性或半金属性, 这些稀土离子具有 $[\text{Xe}]4f^n 5d^1$ 的电子构型, 5d轨道上的电子离域在晶格的导带中, 表现为正三价的稀土离子^[112]. 不

过这两组稀土金属的二碘化物并非界限分明的, 在特定的条件下两者可以发生互相转换, 并伴随着二价稀土金属离子电子构型在 $[\text{Xe}]4f^{n+1}5d^0$ 与 $[\text{Xe}]4f^n5d^1$ 间的切换. 比如, PrI_2 存在多种晶形, 在某些晶形下呈现金属性, 而另一些则表现为绝缘体. 前者被认为存在 $4f^2$ 的 Pr^{3+} , 而后者则为 $4f^3$ 的 Pr^{2+} ^[126]; 另外, 常压下 NdI_2 的结构属于 SrBr_2 晶型, 表现为绝缘体, 其中钕为 $4f^4$ 的 Nd^{2+} ; 但是, 在高压下 NdI_2 转变为与 MI_2 ($\text{M}=\text{La}$, Ce , Pr)同晶, 表现为金属性, 其中钕为 $4f^3$ 的 Nd^{3+} ^[127].

除了二卤化物以外, 部分稀土金属还能与卤离子形成 $\text{X}:\text{M}<2$ 的固相化合物, 其中最具有代表性的是 $\text{GdCl}_{1.5}$ 和 LaI . Corbett等在1970年报道了从 GdCl_3 - Gd 体系中合成得到具有 $\text{GdCl}_{1.5}$ 分子式的钆的低卤化物. 单晶X射线衍射表征显示, 晶体中钆离子形成了一维的链状结构, 其中每个结构单元为6个钆离子形成的八面体结构, 两个结构单元间共用一对钆离子, 而氯离子则填充在钆离子形成的一维链间. 此外, 单晶结构提示相邻的钆离子间的距离接近理论上钆-钆单键的距离^[128]. 结合其特殊的稳定性以及钆原子 $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ 的电子构型, Corbett等^[129]认为其中可能存在之前未知的稀土金属间的金属-金属键. 1995年, Corbett等^[130]通过高温下用金属镧还原 LaI_3 得到了第一个也是目前唯一一个被结构表征的稀土金属的单卤化物 LaI . LaI 具有类似 NiAs 的层状结构(镧离子组成的层与碘离子组成的层交替), 磁化率表征显示其呈现顺磁性. 2006年, Simon等^[131]利用金属钠还原 LaI_2 或 LaI_3 的方法在较低的反应温度和较短的反应时间下也制得了 LaI . 对 LaI 电阻率的测试证实了其具有金属性, 而量子化学从头计算法显示其中可能存在三中心的镧-镧键.

除了低价卤化物外, 低价稀土金属固相化合物还包括氧化物、氮化物等, 其中只有铈和镱存在 NaCl 型的“盐型”一氧化物 MO , 而其他稀土金属一氧化物如 SmO 和 NdO 都是具有金属光泽的导电固体, 其中含有的稀土金属离子为正三价^[132]. 此外, 只有铈有报道存在二价的 NaCl 型的“盐型”氮化物 EuN ^[133]. 在使用金属热还原法制备低价稀土卤化物的过程中, 杂质的掺入会导致一些固相簇合物的生成, 其中中心原子主要是氧、碳、硼、氢以及过渡金属等. 限于篇幅, 本综述不对低价稀土金属卤化物以外的固相化合物做展开介绍. 感兴趣的读者可以参看Meyer和Corbett等撰写的相关综述^[106,111,112,119].

4.3 溶液相

能够稳定存在于水溶液中的低价稀土金属离子只有 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 和 Sm^{2+} 三种, 其他低价稀土金属离子由于较负的标准还原电势无法在水溶液中稳定存在. 在非水性极性溶剂中, 非经典低价稀土铟、镱、铈的二碘化物都具有较好的溶解度, 可以与溶剂分子发生配位得到稳定的分子配合物, 其结构表征与还原化学将在5.4小节中加以描述. 需要指出的是, 二价钐离子是有机化学常用的强还原剂^[115,16,134], 其还原能力与反应动力学可以通过更换对应的卤离子以及加入具有配位能力的添加剂来调节^[135-139]. 另外, 非传统低价稀土金属离子 Sc^{2+} 、 Y^{2+} 、 La^{2+} 、 Gd^{2+} 、 Lu^{2+} 具有 $4f^{0/7/14}d^1$ 的电子构型, 都具有特征的EPR信号. 因此, 可以通过EPR光谱监测原位还原反应中是否有低价稀土金属离子生成^[140]. 在找到能够稳定非传统低价稀土金属离子的配体组合前, 该方法可为二价稀土离子的存在提供证据^[64]. 在下文非传统低价稀土分子配合物的表征部分, 我们具体分析了这些二价稀土离子的电子顺磁共振谱学特征.

4.4 分子配合物

低价稀土金属的分子配合物是本部分的重点, 也是稀土金属的非传统氧化态化学中历史发展脉络最清晰、当前发展最全面的领域. 对低价稀土金属分子配合物的研究, 深刻改变了对于稀土金属氧化态的认识. 全系列的二价稀土金属配合物的合成, 不仅宣告了所有稀土金属都存在正二价的氧化态, 也推翻了传统上认为稀土金属离子几乎不受配位场影响的观点^[28,46-50]. 非传统低价稀土金属配合物中, 二价稀土离子具有 $4f^n5d^1$ 的电子构型^[76,78,79], 其中f-d的电子耦合效应产生了前所未有的磁学性质^[72,73,141]. 此外, 零价三明治型稀土金属芳烃配合物中也存在类似的f-d电子耦合与轨道杂化, 其中形式氧化态为零价的稀土金属呈现了既不同于零价金属, 也不同于三价离子的磁学和光谱学性质^[34,142-144]. 对这两类低价稀土金属配合物的特殊电子结构及其背后的原理与机制的研究将极大地推动包括分子磁学以及f-d杂化轨道理论等领域的发展. 在内容安排上, 我们遵循低价稀土金属化学的历史发展脉络: 首先在4.4.1节简要介绍了经典二价稀土金属化学; 其次, 拓展到4.4.2节非经典二价稀土金属化学; 然后, 我们将把目光放到一个相对独立的领域,

在4.4.3节介绍了零价三明治型稀土芳烃配合物; 接着, 在4.4.4节我们转到一个与低价稀土金属化学紧密相关的领域, 即稀土氮气还原化学; 这一领域的发展直接推动了非传统二价稀土金属分子配合物的发现, 而后者正是我们在4.4.5节中重点介绍的内容。

4.4.1 经典二价稀土金属(铈、镱、钐)

经典二价稀土金属铈、镱、钐的化学已得到了较充分的发展, 其分子配合物的种类和数目繁多, 而且也不在本综述涵盖的范围内, 因此在这里只选取部分代表性的分子配合物, 如分子型的二卤化物、二茂化物(茂为环戊二烯基配体及其衍生配体)、低配位数的烷基与氨基化合物等作相应介绍。在此基础上, 我们着重介绍了与后文中稀土金属还原化学相关的经典二价稀土的还原化学, 特别是 Cp^*_2Sm ($\text{Cp}^*=\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)的还原化学。

分子型稀土金属二卤化物在还原化学发展中至关重要, 由于其在极性溶剂中具有较高的溶解度与稳定性, 可以作为低价稀土金属有机化合物的反应前驱体。Kagan等^[145]合成了 SmI_2 并奠定了其作为有机化学中常用的单电子还原剂的地位^[146]。 MI_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)可以用相似的方法从稀土金属单质与1,2-二碘乙烷制备得到(图8(a))^[147]。以最常用的二碘化钐 SmI_2 为例, 溶解于THF中然后抽干可以得到粉末状的 $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$, 而在THF中结晶则可以得到分子型配合物 $\text{SmI}_2(\text{THF})_5$ 。 $\text{SmI}_2(\text{THF})_5$ 呈现七配位的五角双锥形结构, 其中两个碘原子处于轴向, 而5个四氢呋喃分子则位于赤道面(图8(b))。若体系中存在乙二醇二甲醚(DME), 则可能生成七配位的 $\text{SmI}_2(\text{DME})_2(\text{THF})$ 和 $\text{SmI}_2(\text{DME})(\text{THF})_3$ ^[136]。当使用三齿的二甘醇二甲醚配体时, 可以得到顺式和反式结构的八配位的 $\text{SmI}_2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ ^[148,149]。除了氧配体以外, 简单的中性氮配体也可以与 SmI_2 形成稳定的分子配合物, 如七配位的 $\text{MI}_2(\text{CH}_3\text{CN})_5$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)^[150], 六配位的 $\text{SmI}_2(\text{N-MeIm})_4$ 、 $[\text{SmI}(\mu\text{-I})(\text{N-MeIm})_3]_2$ (N-MeIm 为*N*-甲基咪唑)^[151]、 $\text{EuI}_2\text{-}(\text{PrNH}_2)_4$ ^[152]和 $\text{SmI}_2(\text{HMPA})_4$ (HMPA为六甲基磷酰三胺)^[135], 以及一维链状结构的 $[\text{Sm}(\mu\text{-I})_2(\text{NCCMe}_3)_2]_n$ ^[148]等。强给电子的配体如HMPA, 被发现可以极大地增强 SmI_2 的还原能力, 而质子型溶剂如醇等可以通过改变反应机理(如质子耦合电子转移等)加快还原反应动力学^[138]。另一方面, 其他卤化物或者类卤素化物如

图8 (a) $\text{MI}_2(\text{THF})_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)的合成; (b) $\text{SmI}_2(\text{THF})_5$ 的结构(网络版彩图)

Figure 8 (a) Synthesis of $\text{MI}_2(\text{THF})_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$); (b) structure of $\text{SmI}_2(\text{THF})_5$ (color online).

SmBr_2 、 SmCl_2 、 $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ 等被发现具有与 SmI_2 相近或更负的标准还原电势。因此, 其可以用来还原更难被还原的有机底物, 从而拓展还原反应的应用范围^[139,153]。本综述限于篇幅不能详尽地描述这类低价稀土二卤化物在有机合成中的应用, 感兴趣的读者可以参看Kagan、Flowers II、Szotak等撰写的相关综述^[15,16,138,139,145]。

环戊二烯基(Cp)类配体在稀土金属有机化学中占据重要地位^[154~156]。通过调整 Cp 环上的取代基可以改变配体的电子特性、调控配体的空间位阻效应、提高在常见有机溶剂中的溶解度等。稀土金属有机化学中常用的 Cp 类配体, 包括甲基、异丙基、叔丁基和三甲基硅基取代的 Cp 衍生配体。其中, 最常见的是全甲基取代的 Cp^* , 而 $\text{Cp}'(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)$ 、 $\text{Cp}''(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3})$ 、 $\text{Cp}^t(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})$ 、 $\text{Cp}^u(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Bu}_2\text{-1,3})$ 等配体也有着较广泛的应用。1980年, Zalkin等^[146]利用 NaCp^* 和 EuCl_3 或 YbCl_2 反应得到了可溶于有机溶剂的 $\text{Cp}^*_2\text{Eu}(\text{THF})$ 和 $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{THF})$, 并用单晶X射线衍射表征了后者的分子结构。1981年, Evans和Atwood等^[157]利用金属蒸气法制备了第一例溶于有机溶剂的二茂钐的配合物 $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$, 并对其进行了单晶结构的表征。随后, Evans等又相继报道了无溶剂配位的 Cp^*_2Sm 的合成与结构表征^[158], 以及用溶液法合成 $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ ^[159](图9)。对 Cp^*_2Sm 以及类似的 Cp^*_2Eu ^[160]的单晶结构表征显示, 两个 Cp^* 环呈现弯曲的配位模式, 这与二茂铁中完全平行的结构形成了鲜明对比(图10)。这种弯曲的结构被认为与稀土金属与 Cp^* 配体成键的高度离子性有关, 电荷极化导致弯曲的结构具有比平行的结构更低的能量^[160]。不过这种弯曲的结构可以通过增加 Cp 环上取代基的空间位阻, 或者形成能量上有利的次级结构来克服, 从而得到平行结构的二茂稀土金属配合物, 如平行结构的 $(\text{C}_5\text{Ph}_5)_2\text{Yb}$ ^[161]和 $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}$ ($\text{Cp}^{\text{BIG}}=\eta^5\text{-C}_5(4\text{-Bn-C}_6\text{H}_4)_5$)^[162]与非传统二价稀土金属配合物

图9 二茂钐 Cp^*_2Sm 的合成(网络版彩图)Figure 9 Synthesis of Cp^*_2Sm (color online). 图10 Cp^*_2Sm 的分子结构(热椭球参数50%, 氢原子被省略)(网络版彩图)Figure 10 Molecular structure of Cp^*_2Sm (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) [158] (color online).

$(\text{Cp}^{i\text{Pr}5})_2\text{M}$ ($\text{M}=\text{Tb}, \text{Dy}$) [73].

无溶剂配位的 Cp^*_2Sm 在非配位有机溶剂中具有极高的反应活性. 它可以与一系列无机小分子如 N_2 [163]、 CO [164]、 CO_2 [165]、三甲基铝 [166]、磷族元素 [167,168]、硫族元素 [169], 以及不饱和的有机分子如芳

烃 [170]、烯烃 [171]、炔烃 [172,173]、异腈 [174]、磷炔 [175] 等反应, 并得到新颖的稀土金属配合物结构, 其中钐从正二价被氧化到正三价. 图11展示了部分典型的反应, 其中值得注意的是, Cp^*_2Sm 与 N_2 和芳烃的反应是可逆的, 当加入较强配位能力的THF后, 得到 $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ 并释出中性的 N_2 和芳烃, 这凸显了钐的变价特性 [163,170]. 图12展示了 $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ 的单晶结构. Cp^*_2Sm 还原化学的研究为后续非经典乃至非传统低价稀土金属的还原化学奠定了基础和比较的标杆 [25,35,38].

磷杂环戊二烯类配体 PC_4R_4 (R 为氢、烷基、硅基、芳基等), 与 Cp 类配体具有相似的配位能力, 且有 π 体系 η^5 和磷上的孤对电子 η^1 两种结合方式. 此外, 磷原子的吸电子作用可以降低配体的给电子能力, 进而有利于稳定低价配合物 [156]. 1991年, Niel等 [176] 利用稀土金属单质钐和镱与 $\text{C}_4\text{Me}_4\text{P-PC}_4\text{Me}_4$ 反应, 或是稀土金属二碘化物与 $\text{K}(\text{PC}_4\text{Me}_4)$ 反应得到二价的磷杂环戊二烯配合物 $\text{M}(\eta^5\text{-PC}_4\text{Me}_4)_2(\text{THF})_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Yb}$) (图13). 相似的方法也可获得其他不同取代基、不同配位模式的磷杂环戊二烯类的配合物 [177].

除了 Cp 类配体, 经典二价稀土金属还能与其他的芳香性大环配体形成三明治型的配合物. 1969年, Hayes和Thomas等 [178] 报道了铕和镱的单质在液氮中与环辛四烯反应, 并得到分子式为 $\text{M}(\text{COT})$ ($\text{M}=\text{Eu}, \text{Yb}$; $\text{COT}=\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)的配合物, 但并未对其进行单晶结构的表征. 1987年, Wayda和Rogers等 [179] 合成了吡啶加合物 $\text{Yb}(\text{COT})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, 并对其进行了单晶X射线衍射表征, 发现其为单 COT 配位的半三明治型结构. Streitwieser

图11 Cp^*_2Sm 的反应性. (a) 与典型无机小分子; (b) 与芳烃(网络版彩图)Figure 11 Reactivity of Cp^*_2Sm . (a) With representative inorganic small molecules; (b) with arenes (color online).

图 12 $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ 的分子结构(热椭球参数 50%, 氢原子被省略)^[163](网络版彩图)

Figure 12 Molecular structure of $(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[163] (color online).

ser和Zalkin等^[180]在液氨中同时加入金属镱和钾与环辛四烯反应. 反应产物为 $\text{K}_2[\text{Yb}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$, 而单晶结构表征显示其为三明治型的中心对称结构, 二价镱离子位于对称中心上(图14). 2018年, Nocton等^[181]利用环壬四烯阴离子(Cnt)得到了首例九元环的二价稀土金属三明治型配合物 $\text{M}(\text{Cnt})_2$ ($\text{M}=\text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}$), 其中环壬四烯单阴离子与二价稀土金属离子的作用较弱, 能够被四氢呋喃或乙腈等溶剂分子取代(图14). 稀土金属铕、镱可以还原萘形成萘的二负离子桥联的反三明治型结构, 其可以作为还原剂还原多种有机分子或过渡金属有机化合物^[182-186]. 此外, 其他芳烃或者芳香类环状配体也能与二价的钐和镱等形成双层或多层三明治型的结构^[187-189].

稀土金属烷基化合物是稀土金属有机化学的重要组成部分, 既可以作为合成稀土金属胺类、烷氧基类化合物的前驱体, 也在小分子活化和催化反应中有着用武之地^[190]. 根据二价稀土金属离子相比于三价离子较低的价态和较弱的路易斯酸性等特点, 可以制备具

有极低配位数的无溶剂分子配位的双烷基稀土金属配合物, 形式配位数可以低至2. 1994年, Smith等^[191]用 YbI_2 与两当量的 $\text{K}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ 反应得到了首例无溶剂的双烷基稀土金属配合物 $\text{Yb}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$, 并对其进行了单晶X射线衍射的表征, 发现其具有弯曲的分子结构并存在甲基与镱的相互作用(图15). 同样的方法也可得到铕和钐的配合物 $\text{M}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ ($\text{M}=\text{Eu}, \text{Sm}$), 以及烷基上有不同取代基的镱的配合物 $\text{Yb}[\text{C}(\text{SiMe}_2\text{R})_3]_2$ ($\text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$)^[192]. Lappert等^[193,194]选用位阻较小的烷基可以得到溶剂化的烷基配合物 $\text{Yb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ (图15), 或酸根型复合物 $[\text{Yb}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3][\text{M}(\text{Solvent})_n]$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; Solvent= $\text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$; $n=0\sim4$). Sadow等^[195]报道了 $\text{Yb}(\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3)_2(\text{THF})_2$ (图15)的合成. 虽然有 $\beta\text{-SiH}$ 的存在, 但由于 $\text{Yb}\cdots\text{Si}$ 的相互作用以及 $[\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3]^-$ 的电荷离域提高了发生 $\beta\text{-H}$ 消除的能垒, 因此必须加入强的路易斯酸才能促进 $\beta\text{-H}$ 消除的发生. 2003年, Hill等^[196]通过 SmI_2 、两当量的 $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ 和 $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6)_2$ 的一锅法反应得到了第一例双(膦亚胺)亚甲基的二价钐配合物 $\text{Sm}[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NMe}_2)_2]_2$ ($\text{Mes}=\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6$) (图15). 他们随后通过改变反应的当量比得到一系列含有(膦亚胺)亚甲基的二价稀土配合物, 包含双核的 $[\text{M}(\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2)(\mu\text{-I})(\text{THF})_2]_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}$)以及单核的 $\text{Yb}[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2](\text{I})(\text{THF})_2$ (图15)等^[197-199]. 此外, Anwender和Scherer等^[200]报道了四烷基铝阴离子稳定的二价稀土金属配合物, 如 $\text{Yb}(\text{AlMe}_4)_2\text{-(Phen)}$ ($\text{Phen}=1,10\text{-phenanthroline}$) (图15).

除了烷基化合物以外, 二价稀土金属的芳基和炔基配合物也有一些报道. 不过, 与烷基配合物不同的是, 芳基和炔基配合物一般是由稀土金属单质与转金属试剂或者炔烃等直接反应制得^[47]. Deacon等^[201]在2000年报道了第一例晶体结构表征的全氟芳基二价钐

图 13 $\text{M}(\eta^5\text{-PC}_4\text{Me}_4)_2(\text{THF})_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Yb}$)的合成(网络版彩图)

Figure 13 Synthesis of $\text{M}(\eta^5\text{-PC}_4\text{Me}_4)_2(\text{THF})_2$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Yb}$) (color online).

图 14 二价稀土金属与大环配体形成的三明治型配合物 (网络版彩图)

Figure 14 Sandwich complexes of divalent rare earth metals with macrocyclic ligands (color online).

的配合物 $\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})_5$ (图 16), 由金属铕与 $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 通过转金属化反应得到. 金属镱与 $\text{HgPh}(\text{C}_6\text{F}_5)$ 和 Cp^*H 反应得到半三明治型的 $\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{THF})_3$ (图 16)^[202]. Niemeyer 等^[203,204] 报道了二价稀土金属的间三联苯配合物 $[\text{Yb}(\text{Dpp})(\text{I})(\text{THF})_3]$ ($\text{Dpp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Ph}_2\text{-2,6}$) 和 $[\text{M}(\text{Dpp})_2(\text{THF})_2]$ ($\text{M} = \text{Eu, Yb}$) (图 16), 由金属与间三联苯的碘化物反应得到.

此外, 低配位的胺基类配合物也是一类非常重要的二价稀土金属配合物. Mills 和 Winpenny 等^[205] 利用大位阻的 $[(^i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{N}]^-$ 配体与 $\text{SmI}_2(\text{THF})_2$ 反应, 得到接近线性的低配位二价钐的配合物 (图 17). 在此基础上, 他们又进一步将此结构扩展到铕、镱和铥 (图 17)^[206]. SmI_2 与 $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 的盐消除反应可以得到胺基配合

物 $[(^i\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2]\text{SmN}(\text{SiMe}_3)_2$. 在此结构中, 除了 Sm-N 键外, 还包含钐与苯环的配位作用^[207]. 镱单质与汞的胺基碘化物的转金属化反应也可得到相应的胺基配合物 $[\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)[\text{C}_6\text{H}_2^i\text{Pr}(\text{CHPh}_2)\text{-4,2,6}\}]_2$, 其结构中取代基上的苯环参与辅助配位^[208].

氮原子、磷原子、氧原子、硫原子、氢原子等配位的经典二价稀土金属配合物还有很多, 此处限于篇幅不一一罗列, 感兴趣的读者可以参看一些相关的综述以及一些典型的例子^[103,205,209-220]. 其中具有典型意义的包括: Takats 等^[213] 利用大位阻的三吡唑硼酸盐类 (Tp) 配体定低配位数的二价稀土金属并得到了如分子型稀土金属超氧化物等意想不到的结果; Gambarotta 等利用卟啉原类配体得到了可能存在分子内 Sm-Sm 相互作用的二价钐的配合物^[212] 以及氮气、乙烯等还原的产物^[221-224]. Mazzanti 等^[103,189] 与 La Pierre 等^[225] 利用 $[(^i\text{BuO})_3\text{SiO}]^-$ 与 $[(^i\text{BuO})_3\text{Si}_2\text{N}]^-$ 配体稳定二价铕、镱、钐的配合物并探索了其反应性. 而直至今日, 经典二价稀土金属的化学仍在继续发展中, 这彰显了变价稀土金属化学的活力.

4.4.2 非经典二价稀土金属(铥、镱、钐)

在 17 种稀土金属中, $\text{M}^{3+/2+}$ 的标准还原电势 (表 2)

图 15 经典二价稀土金属烷基化合物示例 (网络版彩图)

Figure 15 Examples of classical divalent rare earth metal alkyl complexes (color online).

图 16 经典二价稀土金属芳基化合物示例 (网络版彩图)

Figure 16 Examples of classical divalent rare earth metal aryl complexes (color online).

图 17 经典二价稀土金属低配位的胺基化合物示例(网络版彩图)

Figure 17 Examples of classical divalent rare earth metal low-coordinate amido complexes (color online).

仅次于铈、镨、钕的是铟(-2.3 V vs. NHE)、镱(-2.5 V vs. NHE)和钆(-2.6 V vs. NHE)。这些稀土金属的二碘化物的还原性较二碘化钕更强, 可用于还原更惰性的有机底物, 并在有机合成中有着一定应用^[226~229]。尽管在固相化合物中很早就有二价铟、镱和钆的相关报道, 并证实其具有与经典二价稀土相同的 $4f^{n+1}$ 的电子结构。但是, 由于其较负的还原电势被认为无法在溶液相中稳定存在, 所以长期以来, 合成结构表征的二价铟、镱和钆的分子配合物的尝试也一直未获成功^[230]。因此, 铟、镱、钆被归类为非经典二价稀土金属, 以示与易得的经典二价稀土金属以及在固相中为 $4f^n 5d^1$ 电子结构的非传统低价稀土金属的区别^[25]。直至1997年, Bochkarev和Evans等^[120]合作报道了第一例结构表征的二价铟的分子配合物 $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ 。随后, Bochkarev、Evans和Schumann等^[113,121,227]又相继独立或合作报道了分子型 DyI_2 与 NdI_2 的配合物及其单晶结构表征。有了分子型二碘化物作为反应前驱体, 非经典二价稀土金属铟、镱、钆的化学在之后的10年间飞速发展, 也为之后非传统二价稀土金属的萌芽做好了铺垫。以下我们介绍了非经典二价稀土金属化学的典型配合物与反应性研究, 感兴趣的读者可以参看该领域的相关综述做更深入的了解^[25,27,30~33,35,43]。

$\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ 由金属铟在DME中还原 TmI_3 得到(图18)。单晶X射线衍射显示, 二价铟离子为七配位, 包含两分子螯合的DME以及一个单齿配位的DME, 而两个碘离子则位于竖直方向, 其五角双锥的结构与七配位的 $\text{SmI}_2(\text{THF})_5$ 相似^[120]。若在THF/DME的混合溶剂中, 则结晶得到混合配位的 $\text{TmI}_2(\text{THF})(\text{DME})_2$, 也是七配位结构^[121]。相应的 $\text{DyI}_2(\text{DME})_3$ 则为三分子DME螯合的八配位结构, 这可能是由于 Dy^{2+} 较 Tm^{2+} 有更大的离子半径^[227]。此外, 第一例结构确认的Nd(II)配合物 $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$ 也与 $\text{SmI}_2(\text{THF})_5$ 类似, 为七配位的五角双锥结构(图19)^[121]。 TmI_2 、 DyI_2 和 NdI_2 在异丙胺中也可以得

图 18 $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ 的合成(网络版彩图)

Figure 18 Synthesis of $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ (color online).

图 19 $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$ 的分子结构(热椭球参数50%, 氢原子被省略)^[121](网络版彩图)

Figure 19 Molecular structure of $\text{NdI}_2(\text{THF})_5$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[121] (color online).

到相应的溶剂加合物 $[\text{MI}_2(\text{i-PrNH}_2)_n]$ ($M=\text{Nd}$: $n=5$; $M=\text{Dy}$, Tm : $n=4$), 其中铟配合物的分子结构通过单晶X射线衍射得到确认^[152]。二价铟的三氟甲磺酸盐可由石墨钾 KC_8 还原 $\text{Tm}(\text{OTf})_3$ 得到, 其晶体结构为 $[\text{Tm}(\mu\text{-OTf})_2(\text{DME})_2]_n$ 聚合物^[231]。二价铟的硼氢化物—— $\text{Tm}(\text{BH}_4)_2(\text{DME})_2$, 可以通过在DME中用 KC_8 还原 $\text{Tm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 或通过 KBH_4 与 $\text{TmI}_2(\text{THF})_3$ 的盐类复分解反应得到^[232]。

制备非经典二价稀土金属的金属有机化合物难度远大于制备其二卤化物, 这是因为金属有机配体如 Cp^* 等都是强给电子配体, 从而大大加强了非经典二价稀土金属的金属有机化合物的还原性^[63]。例如, 早期试图将经典二价稀土金属与 Cp^* 配体的反应直接照搬到二价铟、镱、钆类似物的合成上的尝试均失败了, 反应产物不是二价稀土金属的金属有机化合物, 而是发生了配体交换、溶剂分解, 甚至氮气还原的三价稀土金属的配合物^[233,234]。2002年, Evans等^[122]利用 KCp^* 与 $\text{TmI}_2(\text{THF})_3$ 反应成功得到了首例二价铟的金属有机化合物 $\text{Cp}^*{}'_2\text{Tm}(\text{THF})$ (图20), 不过在同样的反应条件下, 使用 DyI_2 则得到了氮气还原的产物 $(\text{Cp}^*{}'_2\text{Dy})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$

图 20 $\text{Cp}''_2\text{Tm}(\text{THF})$ 的合成(网络版彩图)Figure 20 Synthesis of $\text{Cp}''_2\text{Tm}(\text{THF})$ (color online).

N_2)(关于氮气还原化学的讨论详见下文4.4.4节). 这凸显了二价稀土金属不同的还原能力对于其二价金属配合物的稳定性与反应性的影响.

第十五族元素取代的类环戊二烯基配体也可用于稳定非经典的二价稀土金属. Nief等^[216,235~237]利用具有不同取代基的磷杂环戊二烯和砷杂环戊二烯基配体, 成功合成了一系列二价钪配合物(图21). 通过对这一系列二价钪的杂环戊二烯基配合物的相对稳定性的比较, 他们发现在环上增加大位阻取代基的数量可以提高二价稀土金属配合物的稳定性. 随后, 他们利用大位阻的三甲基硅基或叔丁基取代的Cp配体(图21), 成功地用还原法制备了稳定的二价钪的配合物, $(\text{Cp}''')_2\text{Tm}(\text{THF})$ ($\text{Cp}'''=1,2,4-(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2$)和 $(\text{Cp}''')_2\text{Tm}(\text{THF})$ ($\text{Cp}'''=1,2,4-\text{tBu}_3\text{C}_5\text{H}_2$). 这些化合物的结构都被单晶X射线衍射确定, 并且能在溶液中稳定存在^[152,237,238]. 在此基础上, 他们进一步把这类化学拓展

到二价镱和铽上. 与离子半径较小的钪不同, 还原法得到的二价镱和铽的配合物 $(\text{Cp}''')_2\text{M}(\mu\text{-X})\text{K}(18\text{-crown-6})$ ($\text{X}=\text{I}$, $\text{M}=\text{Dy}$, Nd ; $\text{X}=(\text{BH}_4)^-$, $\text{M}=\text{Dy}$; 18-crown-6=1,4,7,10,13, 16-hexaoxacyclooctadecane, 18-冠醚-6)是与碱金属盐的加合物(图21)^[239,240]. Cp''' 配体支撑的二价稀土金属配合物的稳定性遵循镱>镱>铽, 与它们的标准还原电势的顺序一致. 其中, 铽的配合物在氩气氛下可发生分子内C-H键活化, 或在氮气氛下得到氮气的还原产物^[240].

在成功把三吡唑硼酸盐类(Tp)配体引入经典二价稀土金属化学后, Takats等^[210,213,214]报道了利用 $\text{K}(\text{Tp}')$ ($\text{Tp}'=\text{hydro-tris}(3\text{-tBu-5-Me-pyrazolyl})\text{borate}$)与 $\text{TmI}_2(\text{THF})_x$ 反应可以合成二价钪的配合物 $(\text{Tp}')\text{TmI}(\text{THF})$. 由于Tp类配体特殊的电子特性与空间位阻效应, 其可以进一步与多种试剂反应得到二价钪的烷基、氨基和硼氢化物 $(\text{Tp}')\text{TmR}$ ($\text{R}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, HBEt_3) (图22).

非经典二价稀土金属钪、镱、铽有着相较经典二价稀土金属铕、镱、钆更负的标准还原电势(表2). 因此, 其反应性更为活泼, 可以还原经典二价稀土金属配合物不能还原或者活化的底物. Bochkarev和Schumann等^[241]比较了 TmI_2 、 SmI_2 与 Cp^*_2Sm 对环状不饱和烃的还原反应, 并比较了其相对的还原能力. 他们发现 TmI_2 的还原能力显著强于 SmI_2 , 但是弱于 Cp^*_2Sm , 他们将

配体:

图 21 环戊二烯基与杂环戊二烯基类配体支撑的非经典二价稀土金属配合物的合成(网络版彩图)

Figure 21 Synthesis of non-classical divalent rare earth metal complexes supported by cyclopentadienyl and phospholyl ligands (color online).

其归因于产物稳定性等非还原电势方面的原因. 因此, 将通常可用于制备经典二价稀土金属配合物的盐类复分解反应沿用到非经典二价稀土金属上, 往往导致配体交换并进一步还原, 而稀土金属被氧化到正三价(图23(a))^[234,242~245]. 还原性更强的DyI₂则可以还原TmI₂和Cp^{*}₂Sm均不能还原的萘, 得到(C₁₀H₈)DyI(DME)₂(图23(b))^[227]. Bochkarev等^[246]发现DyI₂和NdI₂尽管不与苯、甲苯、联苯等反应得到可以分离的产物, 但是后者可以加速稀土金属二碘化物的分解, 反应被认为通过二价稀土金属歧化的机理进行. 非经典二价稀土金属的配合物还可以还原有机和金属有机化合物^[247,248], 并在有机化学中替代常用的SmI₂, 以达到更快的反应动力学或者扩大反应的底物范围^[139,226,227,249,250].

在非经典二价稀土金属配合物的反应性研究中, 与之后非传统二价稀土金属化学发展最相关的就是其氮气还原化学. Evans等^[123,233]发现在氮气氛下, 向MI₂溶液中加入给电子能力更强的配体(如Cp类、氨基或酚基配体)时, 原位生成的二价稀土金属配合物的还原

图22 Tp'配体稳定的二价铥的配合物的合成(网络版彩图)
Figure 22 Synthesis of divalent thulium complexes stabilized by Tp' ligand (color online).

图23 非经典二价稀土金属与萘的反应性(网络版彩图)
Figure 23 Reactivity of non-classical divalent rare earth metals with naphthalene (color online).

能力会大大增强, 可以立即还原氮气得到氮气还原产物. 受此启发, Evans等^[251]进一步尝试从三价稀土金属前驱体出发, 在加入强还原剂如碱金属的条件下, 除了铥、镱、钆以外, 其他的之前不存在稳定二价分子配合物的稀土金属, 如铈等也可以发生氮气还原反应. 对其反应机理的研究, 特别是围绕是否存在瞬态的二价稀土金属中间体的探索, 为之后非传统二价稀土金属配合物的合成与化学研究铺平了道路. 我们在4.4.4节专门对稀土氮气还原化学进行了论述.

4.4.3 三明治型零价稀土金属芳烃配合物

三明治型金属芳烃配合物对于金属有机化学成键理论的发展起到了至关重要的作用, 其中二苯铬的合成更是金属有机化学发展史上的里程碑^[252~254]. 二苯铬与同时代的二茂铁的发现, 激发了合成化学家的热情去寻求将这两种特殊的结构拓展到整个元素周期表中. 而稀土金属, 由于特殊的价电子壳层f轨道, 无疑也吸引了很多化学家的注意力. 但是, 与稀土金属环戊二烯基化学的快速发展不同, 类似二苯铬的三明治型零价稀土金属芳烃配合物直到1987年才由Cloke等^[255]首先报道. 这部分是由于稀土金属的电正性高而无法被金属铝还原, 因此, 常用的合成三明治型低价过渡金属芳烃配合物的还原性的Friedel-Crafts合成法对稀土金属并不适用. 不过, 在探索三明治型低价过渡金属芳烃配合物的合成中, Timms^[256]和Green等^[257]发展了利用金属蒸气与有机配体共冷凝的方法合成金属有机化合物, 包括三明治型的零价金属芳烃配合物^[258]. 随后, Cloke等^[255]利用金属蒸气共冷凝法首度合成了三明治型零价稀土金属芳烃配合物, 开辟了零价稀土金属化学的领域. 从时间顺序来说, 这一部分化学发展的时间要早于非经典二价稀土金属和非传统二价稀土金属化学; 而从合成方法来说, 金属蒸气共冷凝法与常规的溶液相金属有机化学合成有较大不同. 因此, 我们将单独通过一节来介绍这一领域的发展.

1987年, Cloke等^[255]利用金属钇或钆的蒸气与过量的1,3,5-三叔丁基苯反应得到三明治型稀土金属芳烃配合物M(1,3,5-^tBu₃C₆H₃)₂ (M=Y, Gd) (图24), 并用单晶X射线衍射表征了Gd(1,3,5-^tBu₃C₆H₃)₂的分子结构(图25). 随后, 当Cloke等^[259]试图将这一合成方法应用到其他稀土金属上时, 发现不同的稀土金属的三明治型芳烃配合物具有不同的稳定性, 其中钇、钆、钪、

图 24 $M(1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 的合成(网络版彩图)Figure 24 Synthesis of $M(1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ (color online). 图 25 $\text{Gd}(1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 的分子结构(热椭球参数50%, 氢原子被省略)^[255](网络版彩图)Figure 25 Molecular structure of $\text{Gd}(1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[255] (color online).

铽、镱、铈、钪、镱、钆的配合物 $M(1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3)_2$ ($M=\text{Y, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Sc}$)在常温下能稳定存在, 而 $M^{3+/2+}$ 标准还原电势负值较小的稀土金属铈、铈、钆、钆以及原子半径较大的稀土金属镧、铈、镱的三明治型配合物则不稳定或无法得到(图26)。

Cloke等^[34,259]认为, 此类三明治型零价稀土金属芳烃配合物的相对稳定性与稀土金属原子基态的电子构型有关, 即稀土金属原子两种电子构型 $4f^n5d^06s^2$ 和 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 间的相对能量差。借鉴二苯铬等过渡金属三明治型芳烃配合物的成键理论^[260], 他们主张, 零价

稀土金属与芳烃的成键作用主要是通过金属的d轨道与芳烃的 π 反键轨道的相互作用来实现的。而4f轨道由于其类内核电子的特性, 其对成键相互作用的贡献几乎可以忽略。在稀土金属中, 铈、铈、镧、铈、铈和镧的基态电子构型为 $4f^{n-1}5d^16s^2$ (铈为 $3d^14s^2$, 铈为 $4d^15s^2$)。因此, 理论上这些稀土金属最易形成稳定的三明治型芳烃配合物。事实上, 铈、铈、铈和镧确实可以形成稳定的三明治型芳烃配合物。而其他稀土金属在基态没有d电子, 因此为了与芳烃成键, 这些稀土金属需要发生 $f \rightarrow d$ 的电子跃迁, 即从基态 $4f^n5d^06s^2$ 跃迁到激发态 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 。假设具有 $4f^n5d^06s^2$ 电子构型的稀土金属与芳烃的相互作用强度相近, 那么三明治型零价稀土金属芳烃配合物的稳定性则直接与稀土金属的 $f \rightarrow d$ 电子跃迁能^[261]相关。这正与 $f \rightarrow d$ 电子跃迁能较高的铈、铈、铈、铈无法形成稳定的三明治型芳烃配合物一致(图26)。另一方面, 尽管镧、铈、镧原子的基态具有 $4f^{n-1}5d^16s^2$ 的电子构型或其 $f \rightarrow d$ 电子跃迁能较小, 但因为其原子半径最大, 芳烃配体的空间位阻不足以形成稳定的配合物。需要指出的是, 对这类配合物的磁化率测试显示其实验值既不同于自由原子或自由三价离子的值, 也不同于简单的电子耦合模型的理论值^[259]。这表明, 在配合物中f电子壳层受到了芳烃配体的显著扰动, 也暗示了此类配合物中的电子结构与成键作用可能比Cloke等最初提出的模型更复杂^[144]。之后, Sergeev、Arnold、Cloke等^[262~264]还利用光谱等手段深入研究了铈、铈、铈、铈等稀土金属蒸气与1,3,5-三叔丁基苯或联苯共冷凝反应的动力学。这些研究揭示了此类稀土金属在低温下也能生成类似的三明治

Z	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
CH	+	+	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	-	-	+
N	+							-						-	-	
P			-				-						+			

+: 常温下能够稳定存在; -: 常温下不稳定或者无法得到

图 26 三明治型零价稀土金属芳烃配合物的稳定性(网络版彩图)

Figure 26 Stability of zerovalent rare earth metals bis(arene) sandwich complexes (color online).

治型零价稀土金属芳烃配合物, 但由于其较低的热稳定性导致其无法被分离得到。

原子半径最小的钪原子与1,3,5-三叔丁基苯的反应, 除了生成零价的 $\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_3)_2$ 外, 还得到了另一个二价钪的产物, 其中钪插入到芳烃配体的C-H键中(图24)^[265]。尽管无法从混合物中单独分离出二价钪的产物, 但是其EPR光谱、UV-Vis吸收光谱等都显示其中钪为正二价。对两者热力学稳定性的研究表明其不能相互转化, 且零价钪产物的热稳定性更高。Cloke等^[265]提出二价钪产物的生成发生在蒸气共冷凝的过程中, 而钪作为稀土金属中原子半径最小、路易斯酸性最强的金属, 相较于其他稀土金属, 更容易发生对

C-H键的插入。在后续的报道中, Cloke与合作者^[34,263,266]利用氮或磷取代的六元杂环芳烃, 如2,4,6- $\text{Bu}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ 和2,4,6- $\text{Bu}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{P}$, 与部分稀土金属通过蒸气共冷凝法也得到了相应的杂环芳烃配合物, 并研究了其相对稳定性(图26)。他们发现, 杂原子取代并不能显著提高镧等原子半径较大的稀土金属, 以及钪等经典二价稀土金属的三明治型芳烃配合物的稳定性^[263]。此外, 当使用 tBuCP 作为蒸气共冷凝法的有机源时, Cloke等发现, 可以在原位实现含磷五元或六元杂环的构建, 并最终形成三明治型的低价稀土金属芳烃配合物。如使用钪蒸气与 tBuCP 在77 K下共冷凝, 可分离得到两种产物, 包括深紫色的三明治型结构的二价钪的配合物 $\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_3)_2$ ^[267]和深绿色的三层结构的一价钪的配合物 $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\text{Sc}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3\text{Bu}_3)$ ^[105](图27(a))。Cloke、Nixon和Green等^[268,269]结合实验表征与理论计算发现, 相比于全碳的五元和六元芳环, 磷杂的芳环具有更强的接受过渡金属和主族金属电子的能力, 因此能够更好地稳定低价金属原子或离子。随后, 他们将这一发现应用到了低价稀土金属化学中。使用石墨钾还原 $\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)_2(\eta^2\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)$ 可以得到双钪配合物 $[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)_2](\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$ (图27(b))。单晶X射线衍射和DFT计算显示这个双钪配合物是一个Sc(I)和Sc(III)的混合价态混合物(图28), 但分子磁性和EPR表征则无法给出确定的结

图 27 (a) $\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_3)_2$ 和 $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\text{Sc}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3\text{Bu}_3)$ 的合成; (b) $[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)_2](\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$ 的合成(网络版彩图)

Figure 27 (a) Synthesis of $\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_3)_2$ and $[(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)\text{Sc}]_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-P}_3\text{C}_3\text{Bu}_3)$; (b) synthesis of $[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)_2](\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2\text{Bu}_2)]$ (color online).

图 28 $[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2'\text{Bu}_2)_2](\mu\text{-}\eta^2:\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2'\text{Bu}_2)[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2'\text{Bu}_2)_2]$ 的分子结构(热椭球参数50%, 无序结构中仅有一个模型被显示, 氢原子被省略)^[270](网络版彩图)

Figure 28. Molecular structure of $[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2'\text{Bu}_2)_2](\mu\text{-}\eta^2:\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2'\text{Bu}_2)[\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_3\text{C}_2'\text{Bu}_2)_2]$ (50% probability ellipsoids, a disordered tertbutyl group and hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[270] (color online).

论^[270].

三明治型零价稀土金属芳烃配合物异乎寻常的稳定性引起了实验化学家与理论化学家的浓厚兴趣. Cloke和Marks等^[271]合作测定了这类三明治型零价稀土金属芳烃配合物的稳定性. 他们通过碘解法测定了部分稀土金属的三明治型芳烃配合物 $\text{M}(\text{1,3,5-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{-H}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Y, Gd, Dy, Ho, Er}$), 发现其中稀土金属-芳烃键的解离能为47~72 kcal/mol, 并与稀土金属的标准气化焓成正的线性相关. 与第六族过渡金属铬、钼、钨的三明治型芳烃配合物相比, 稀土金属芳烃配合物的金属-芳烃键的解离能显著高于铬, 其中钪配合物的解离能甚至接近二(甲苯)钨. 进一步地, 根据热力学数据计算得到的三明治型金属芳烃配合物的生成焓显示, 不同于第六族金属与芳烃形成金属芳烃配合物的反应是吸热反应, 稀土金属钪、钷、镱、铽、镱与芳烃形成三明治型芳烃配合物是放热反应, 即热力学上自发的过程. 这些热力学结果提示, 零价稀土金属与中性芳烃形成的配合物中的键合作用与之前三价稀土金属离子与中性芳烃配体的弱相互作用有显著区别, 也不同于三价稀土金属离子与 Cp^- 等带负电荷的有机配体的静电相互作用. 随后, Fraga^[142]和Marks等^[142,143]合作通过量子化学从头算等方法对零价稀土金属的三明治型芳烃配合物的电子结构、成键性质进行了研究. 计算

结果很好地重现了此类配合物的分子结构与解离能等特性, 并通过与第四族和第六族过渡金属的芳烃配合物的比较, 进一步阐明了此类三明治型金属芳烃配合物的电子结构与成键性质, 即以零价金属向芳烃配体的反键轨道的反馈键为主^[142,143]. 我国的黎乐民院士等^[272]通过理论计算提出了 $6s \rightarrow 5d$ 的电子跃迁能才是决定此类稀土金属芳烃配合物稳定性的关键, 即 $6s \rightarrow 5d$ 的电子跃迁能较低的稀土金属能够形成稳定的三明治型零价稀土金属芳烃配合物. 这一提议与Fraga^[142]和Marks等^[142]提出的稀土金属以 d^3 或者 d^2s^1 电子构型与芳烃成键的模型相吻合, 同时也很好地解释了重稀土金属形成的三明治型芳烃配合物的稳定性较差的原因(相对论效应导致重稀土金属的 $6s$ 轨道能量降低, 而 $5d$ 轨道能量升高). 此外, Bursten等^[273]和Dolg^[274]对 f 区元素与前过渡金属的零价三明治型芳烃配合物进行了系统的量子化学计算, 并预测了镧系元素类似物的稳定性与分子结构.

4.4.4 稀土金属氮气还原化学

稀土氮气还原化学在低价稀土金属化学发展历程中起着重要的承上启下的作用, 因此在这里我们专门用一节来介绍. 氮气是最稳定的双原子分子, 其中 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的键能极高且极性很弱. 生物固氮是最复杂的生物化学过程之一, 每固定一分子氮气需要消耗16分子腺嘌呤核苷三磷酸. 而工业上哈伯-博施法可以高效地将氮气与氢气反应合成氨气, 不过这一反应必须在高温高压下进行, 因此需要消耗大量能源且不易小型化. 合成化学家一直在寻找可以在常温常压下活化氮气的金属配合物. 1988年, Evans等^[163]报道了第一例稀土金属还原氮气的反应, Cp^*Sm 可以在低温与常压下与氮气反应得到 $(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ (图12). 通过对钐的氮气还原产物的结构与核磁共振波谱(NMR)表征, 钐被确认为正三价而氮气则被还原为负二价. 随后, Gambarotta等^[221]报道了卟啉类大环配体支撑的二价钐配合物在金属锂存在下对氮气的还原, 得到了多核的氮气还原产物, 其中氮气被还原为负四价离子. Floriani和Gambarotta等^[223,275]之后又陆续报道了镱、钆、钐等稀土金属配合物在金属钠的还原下可以得到氮气还原的产物. 由于镱、钐的金属配合物在氮气还原反应前后都为正三价的配合物, 因此稀土金属在氮气还原反应中起的作用并不明确^[275]. 存在以下两种可

能: (1) 三价稀土金属被原位还原为二价, 然后二价稀土金属离子活化了氮气; (2) 不经过二价稀土金属离子中间体, 三价稀土金属离子与碱金属协同活化了氮气. 对于这一反应过程的深入研究, 不仅极大地拓展了稀土金属氮气还原化学的范围, 更催生了非传统二价稀土金属化学的萌芽.

在21世纪的前五年, Evans等系统性地研究了非经典二价稀土金属铥、镱、钕和其他当时尚没有稳定二价分子配合物的稀土金属(即4.4.5节中的非传统二价稀土金属)的氮气还原化学. 首先, 他们发现向 MI_2 ($\text{M}=\text{Tm}, \text{Dy}, \text{Nd}$) 的乙醚或者四氢呋喃溶液中加入 KCp^* ^[233]、 KCp'' ^[122]、 $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ^[123]、 $\text{K}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2,6)$ ^[123]等有机配体的碱金属盐后, 得到的产物并非二价稀土金属的配合物而是三价稀土金属的氮气还原产物, 其中氮气被还原为负二价的 $(\text{N}_2)^{2-}$ 配体(图29(a)). 在这些反应体系里, 由于存在二价稀土金属的前

驱体, 氮气还原可能发生在不稳定的二价稀土金属配合物上. 不过, 随后Evans等^[251]发现从三价铥的配合物 $\text{Tm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 出发, 在金属钾的还原作用下, 也可以发生氮气还原反应得到 $([(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Tm})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ (图29(b)). 在反应过程中, 深色的二价铥中间体并没有被观察到, 尽管不能完全排除极少量瞬态的二价铥的配合物生成. 于是, Evans等尝试将 $\text{K}/\text{Tm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 的还原体系延伸到当时尚不存在稳定二价分子配合物的稀土金属钬、铒和镱上, 并成功制得了这些稀土金属的类似物 $([(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ ($\text{M}=\text{Ho}, \text{Y}, \text{Lu}$) (图29(b)). 随后, Evans等^[276]发现钕、钐、铽、镱、镱等稀土金属也可以得到类似的氮气还原产物 $([(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ (图29(b)), 并且金属钠和钾都可以作为反应的还原剂. 不过离子半径较大的镧、铈、镨等稀土金属在同样的反应条件下得到的主要是配体交换的产物 $[\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_4]^-$

图 29 以 $(\text{Z}_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ 型氮气还原产物为代表的稀土金属氮气还原化学. (a) MI_2/KZ 体系; (b) $\text{K}/\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 体系; (c) $\text{KC}_8/(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{M}$ 体系; (d) $\text{KC}_8/[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{M}][(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]$ 体系(网络版彩图)

Figure 29 Dinitrogen reduction of rare earth metals represented by the $(\text{Z}_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ products. (a) The system of MI_2/KZ ; (b) the system of $\text{K}/\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$; (c) the system of $\text{KC}_8/(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{M}$; (d) the system of $\text{KC}_8/[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{M}][(\mu\text{-Ph})_2\text{BPh}_2]$ (color online).

[K(THF)₆]等. 不过使用稳定性更佳的Cp类配体支撑的三价稀土金属前驱体(C₅Me₄H)₃M (M=La, Nd) (图29(c))或有较好离去基团(BPh₄)⁻的(Cp^{*}₂La)[(μ-Ph)₂BPh₂] (图29(d)), 就可以得到相应的氮气还原产物[(C₅Me₄H)₂(THF)M]₂(μ-η²:η²-N₂) (M=La, Nd)和[Cp^{*}₂(THF)La]₂(μ-η²:η²-N₂)^[277]. 之后这些合成策略被进一步推广到镧^[278]、铈^[279]、镨^[279]等稀土金属氮气还原产物的制备上. 这一时期的稀土金属氮气还原化学也被收录在一些综述中^[35,280].

除了简单的环戊二烯基、氨基或酚基配体外, 精心设计的配体体系支撑的稀土金属配合物也可以发生氮气还原反应. 2008年, Takats等^[281]报道了在合成Tp'配体支撑的二价铥的伯氨基配合物的过程中, 得到了氮气还原的产物[(Tp')Tm(NHC₆H₃-2,5-ⁱBu₂)]₂(μ-η²:η²-N₂). 2009年, Nief和Junk等^[240]合作报道了从大位阻的Cp^{III}配体支撑的二价钕的配合物(Cp^{III})₂Nd(μ-I)K(18-crown-6)或三价钕的配合物(Cp^{III})₂NdI与石墨钾的混合体系出发, 均可以得到氮气还原的产物[(Cp^{III})₂Nd]₂(μ-η²:η²-N₂). Bochkarev等^[124]证实了固相二碘化物MI₂ (M=Nd, Dy)可以在300~550℃下与常压氮气反应得到氮化物(MI₂)₃N. 在使用三价稀土金属前驱体与碱金属的还原体系下, Evans等发现离去基团对于反应的产率有着重要的影响. 通过使用(BPh₄)⁻作为离去基团, Evans等^[282]从[(C₅Me₄H)₂Sc][(μ-Ph)BPh₃]出发, 合成了首例钪的氮气化合物[(C₅Me₄H)₂Sc]₂(μ-η²:η²-N₂). 此外, Evans等^[283]还发现在Cp^{*}₂YX (X=anionic ligands)系列中, 氨基、烷基、烯丙基、环戊二烯基等都无法作为离去基团在还原条件下得到相应的氮气还原产物; 但是, (Cp^{*}₂YH)₂可以在石墨钾还原下, 失去KH并得到氮气还原的产物(Cp^{*}₂Y)₂(μ-η²:η²-N₂). 在进行还原反应条件的探索中, Evans等^[155]发现了一种新的还原反应机制“位阻诱导还原”. 由于Cp^{*}配体较大的空间位阻, Cp^{*}₃M一度被认为无法得到. Evans等^[284]在Cp^{*}₂Sm对环辛四烯的还原反应中意外得到Cp^{*}₃Sm, 对其结构的分析显示由于三个Cp^{*}配体互相排斥, 钐离子与Cp^{*}环的距离异乎寻常的长. 进一步研究发现, Cp^{*}₃Sm可以作为单电子还原剂与一系列小分子发生反应, 起到类似Cp^{*}₂Sm的作用^[285,286]. 随后, Evans等^[287-289]将这一体系延伸到其他稀土金属上也发现了类似的还原性. 通过对一系列稀土金属和Cp类配体的比较, Evans等^[155,286,290]认为这一反应性的来源是较大

的空间位阻导致稀土金属离子与环戊二烯基配体的相互作用减弱, 从而使后者更易以自由基的形式被消除, 因此将其命名为“位阻诱导还原”. 在研究Cp类配体与位阻诱导还原的关系时, Evans等^[291]发现(η³-C₅Me₄H)配体可以在光照条件下被消除并还原氮气, 得到稀土金属的氮气还原产物, 这为稀土金属光化学的发展提供了可能.

2009年, 稀土金属氮气还原化学迎来了一个新的高峰. Evans等^[292]报道了首个三电子还原的稀土金属氮气还原产物. 当将DyI₂与KOAr (Ar=C₆H₃ⁱBu₂-2,6)在-78℃的THF溶液下混合, 产物中不仅有两电子的氮气还原产物[(ArO)₂(THF)Dy]₂(μ-η²:η²-N₂), 也存在两种三电子氮气还原的产物[(ArO)₂(THF)Dy]₂(μ-η²:η²-N₂)-[K(THF)₆]与少量[(ArO)₂(THF)Dy]₂(μ₃-η²:η²:η²-N₂)K(THF) (图30(a)). 从三价稀土金属前驱体出发, 利用K/Y[N(SiMe₃)₂]₃的还原体系, 也同样可以得到三电子还原的(N₂)³⁻产物([(Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ-η²:η²-N₂)[K(THF)₆]与([(Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ₃-η²:η²:η²-N₂)K (图30(b)). 对这些稀土金属氮气还原产物的单晶X射线衍射、EPR光谱、红外光谱等表征, 都支持其中的氮气配体为负三价阴离子自由基. DFT计算显示, 自旋密度都集中在(N₂)³⁻配体与[M₂N₂]平面相垂直的π反键轨道上. 图31展示了[(ArO)₂(THF)Dy]₂(μ₃-η²:η²:η²-N₂)K(THF)的分子结构.

稀土金属的三电子氮气还原产物由于其自由基特性, 具有特殊的化学与物理性质. 2010年, Evans等^[293]报道了利用高反应活性的([(Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ₃-η²:η²:η²-N₂)K活化一氧化氮并得到首例两电子还原的(NO)²⁻阴离子自由基. 单晶X射线衍射、EPR光谱和DFT计算表明, ([Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ-η²:η²-NO)具有与([(Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ₃-η²:η²:η²-N₂)K相似的电子结构, 其中自旋密度都集中在(NO)²⁻配体与[M₂NO]平面相垂直的π反键轨道上. 随后, Evans等^[294]进一步将三电子氮气还原化学拓展到其他稀土金属上, 包括镧、铈、镨, 并发现可以通过化学还原与氧化的方法实现二电子氮气还原配合物([(Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ-η²:η²-N₂)与三电子氮气还原配合物([(Me₃Si)₂N]₂(THF)Y)₂(μ-η²:η²-N₂)[K(THF)₆]相互间的转化. 在2011年, Evans等^[295]报道了在K/Y[N(SiMe₃)₂]₃的还原体系中首次观察到了二价钪离子的EPR信号, 这为非传统二价稀土金属化学的突破提供了启示. 此外, 他们发现

图 30 稀土金属的三电子氮气还原反应. (a) DyI_2/KOAr ; (b) $\text{K/Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (网络版彩图)

Figure 30 Three-electron reduction in the activation of dinitrogen by rare earth metals. (a) DyI_2/KOAr ; (b) $\text{K/Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (color online).

图 31 $[(\text{ArO})_2(\text{THF})\text{Dy}]_2(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)\text{K}(\text{THF})$ 的分子结构 (热椭圆参数 50%, 氢原子被省略) (网络版彩图)

Figure 31 Molecular structure of $[(\text{ArO})_2(\text{THF})\text{Dy}]_2(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)\text{K}(\text{THF})$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) [292] (color online).

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Y}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)[\text{K}(\text{THF})_6]$ 与质子源 $(\text{Et}_3\text{NH})(\text{BPh}_4)$ 反应可以发生 $(\text{N}_2)^3$ 自由基的歧化, 而得到 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Y}_2(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)$ 和 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{-Y}_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ [140]. 同年, Evans 和 Long [296] 合作报道了 $[\text{K}(18\text{-crown-6})][[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{M}]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Dy}$) 的合成和分子磁性表征, 发现其中铈的三

电子氮气还原配合物是当时性能最佳的单分子磁体. 该记录旋即又被铈的三电子氮气还原配合物 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2][[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Tb}]_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ 打破 [297]. $(\text{N}_2)^3$ 配体的高负电荷密度与自由基特性, 使得被桥联的两个稀土金属离子间产生了异乎寻常的强的磁交换作用, 而这也是此类配合物表现为性能优异的单分子磁体的原因 [296].

稀土金属氮气还原化学与非传统二价稀土金属化学的发展息息相关. Evans 等 [140] 首度在稀土金属氮气还原体系中发现二价钇离子存在于溶液相的证据, 为随后非传统二价稀土金属配合物的合成与分离起到了重要的指导作用. 另一方面, 非传统二价稀土金属化学的发展又反哺了稀土金属氮气还原化学. 2017 年, 在研究 $\text{K}/\text{crypt}/\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (crypt=2.2.2-cryptand) 体系中二价钪的反应性时, Evans 等 [298] 发现在低温氮气气氛下可以得到首例末端配位的稀土金属二电子氮气还原产物 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Sc}]_2(\mu\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-N}_2)$ (图 32). 从 1988 年得到的首例稀土金属氮气还原产物 $(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-N}_2)$ 开始, 30 年内报道了数十个稀土金属氮气还原产物的单晶结构, 无一例外全部是 $(\text{N}_2)^{x-}$ ($x=2$ 或 3) 侧面配位的分子结构. 对其反应性的研究表明, 该配合物对光敏感, 在紫外光照下会释放氮气并得到二价钪的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$. 随后, Evans 等重新审视了 $\text{K}/\text{crypt}/\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Tb}$) 的还原体系, 发现二价稀土金属配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$

图 32 [K(crypt)]₂[[[(Me₃Si)₂N]₃Sc]₂(μ-η¹:η¹-N₂)] 的分子结构 (热椭球参数 50%, 阳离子 [K(crypt)]⁺ 部分与氢原子被省略)^[298] (网络版彩图)

Figure 32 : Molecular structure of [K(crypt)]₂[[[(Me₃Si)₂N]₃Sc]₂(μ-η¹:η¹-N₂)] (50% probability ellipsoids, two [K(crypt)]⁺ cations and hydrogen atoms are omitted for clarity) [298] (color online).

(SiMe₃)₂]₃]与二电子氮气还原产物[K(crypt)]₂[[[(Me₃Si)₂N]₃M]₂(μ-η¹:η¹-N₂)]间存在可逆的平衡反应。低温下, 氮气还原产物占据优势, 而升温会导致氮气的释放与二价稀土金属配合物的生成。在钆的体系中, 末端配位的[K(crypt)]₂[[[(Me₃Si)₂N]₃Gd]₂(μ-η¹:η¹-N₂)]与侧面配位的[K(crypt)]₂[[[(Me₃Si)₂N]₃M]₂(μ-η²:η²-N₂)]具有非常相似的能量, 两者比例大约为3:7。DFT计算显示末端配位的配合物的电子结构的基态是三重态, 存在两个简并的由稀土金属的d_π轨道与(N₂)的π反键轨道线性组合形成的分子轨道; 而侧面配位的配合物的电子结构基态为单重态, 只有一个由稀土金属的d_π轨道与(N₂)的π反键轨道被填满。从电子效应上来说, 侧面配位的配合物具有较低的能量, 但是考虑到空间位阻效应, 当稀土金属上存在3个大位阻的[N(SiMe₃)₂]⁻配体时, 末端配位的配合物的能量可能较低。对于离子半径最小的钪离子, 末端配位的配合物能量更低; 对于离子半径中等的钆离子, 末端配位与侧面配位的配合物能量相近。需要指出的是, 之前K/M[N(SiMe₃)₂]₃还原体系得到的氮气还原产物中, 由于消除了一个[N(SiMe₃)₂]⁻配体从而显著降低了产物的空间位阻, 因此只分离得到了侧面配位的氮气还原产物^[299]。尽管稀土金属氮气还原体系与非传统二价稀土金属化学体系的高度重合与复杂性给其研究造成了很大的困难, 但

也为其中丰富的化学提供了可能性。在接下来的4.4.5一节, 我们着重介绍了稀土金属非传统氧化态化学中当前成果最丰硕的非传统二价稀土金属化学。

4.4.5 非传统二价稀土金属

二价稀土金属化学的发展经历了两次重大的飞跃。第一次飞跃是从经典二价的铈、镱、钐到非经典二价的铟、镓、铊, 其里程碑是Bochkarev和Evans等^[113,120]合作报道了分子型非经典二价稀土金属二碘化物的合成。而更重要的第二次飞跃, 则是从在固相中存在“盐型”二碘化物的传统二价稀土金属向在固相中仅存在“金属型”二碘化物的非传统二价稀土金属, 其标志是Lappert等^[300]首度实现并经Evans等^[61,295,301]拓展的非传统二价稀土金属三(环戊二烯基)配合物的合成。非传统二价稀土金属分子配合物的合成并不是凭空诞生的, 更不是一蹴而就的, 而是凝聚了几代化学家前赴后继的努力。在这一节我们回顾了非传统二价稀土金属化学的发展。在内容安排上, 主要遵循该领域历史发展的脉络, 分为以下4部分: (1) 早期不明确的非传统低价稀土金属化学; (2) 三(环戊二烯基)体系的非传统二价稀土金属配合物; (3) 其他配体体系的非传统二价稀土金属配合物; (4) 非传统二价稀土金属配合物的特性及其与铈系元素类似物的对比。由于笔者水平有限, 也限于篇幅, 难免有遗漏之处。感兴趣的读者可以通过以下综述, 以及Evans教授个人学术生涯的回顾对此领域做更深入的了解^[28,46-50]。

(1) 早期不明确的非传统低价稀土金属化学

早在1976年, Bertolini等^[302]报道了可能是第一例非传统二价稀土金属分子配合物的K₂[Ce(COT)₂]。不过该配合物并没有单晶结构的表征, 后期也没有重复性的实验验证。此外, 对于其性质的描述, 如具有很好的热稳定性等, 也与非传统二价稀土金属极高的反应活性相矛盾。因此, 现有的实验证据无法确定该配合物中含有二价铈离子。1980年前后, Evans等^[303-306]利用金属蒸气共冷凝法尝试了稀土金属原子与不饱和烃的反应, 并合成了一系列可以被分离纯化的稀土金属不饱和烃化合物。尽管没有得到这些配合物的单晶结构, 但是Evans等通过表征其水解产物提出了一些可能的分子结构。这类配合物与4.4.3节描述的三明治型零价稀土金属芳烃配合物有相似之处, 但这一领域后期并没有被延续下去。

Lappert是非传统低价稀土金属化学的先驱, 其课题组一直致力于合成低价的稀土金属有机化合物, 并探索其反应性. 1995年, Lappert等^[307]报道了在DME溶液中常温下还原 Cp^*_3M ($\text{M}=\text{La}$, Ce)并得到DME分子中C—O键断裂的产物. 该反应被认为经历了二价稀土金属的中间体, 由于其高度活泼性活化了溶剂分子中的C—O键, 最终生成了热力学上稳定的M—O键. 随后, Lappert等^[308]尝试了用苯作为溶剂, 在加入冠醚18-crown-6与金属钾的条件下, 反应得到了第一个结构表征的苯的二负离子与钾和镧形成的反三明治型配合物. 通过对 $\text{K}/\text{Cp}^*_3\text{La}/\text{DME}$ 体系的再审视, Lappert等^[64]观察到了二价镧的中间体的EPR信号, 并利用循环伏安法测定了可逆氧化还原电对 $[\text{Cp}^*_3\text{La}]^{0/-}$ 的还原电势 $E_{1/2}=-1.96\text{ V vs. NHE}$ (相应的 $[\text{Cp}^*_3\text{Ce}]^{0/-}$ 的还原电势 $E_{1/2}=-1.91\text{ V vs. NHE}$ ^[309]). 这是首次在实验上获得非传统二价稀土金属离子在溶液相中存在的证据, 并且循环伏安法测得的可逆氧化还原电对 $[\text{Cp}^*_3\text{M}]^{0/-}$ 显示用碱金属等强还原剂进行化学还原在热力学上是可行的. 1998年, Lappert等^[310]报道了首个结构表征的可能的非传统二价稀土金属分子配合物 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)_2][(\text{Cp}^*_2\text{La})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (图33). 基于该配合物的单晶X射线衍射表征以及电荷平衡原理, Lappert等认为其中含有苯的负一价阴离子和两个二价镧离子. 不过, 由于苯作为配体可能存在多种氧化态, 不能排除苯为负三价阴离子, 而镧为正三价离子的可能性. 随后, Lappert等^[311]在甲苯溶液中用金属钾还原 Cp^*_3M 得到了类似的反三明治型配合物 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)_2][(\text{Cp}^*_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ ($\text{M}=\text{La}$, Ce). 值得一提的是, Lappert等^[39,312,313]还利用K/18-crown-6或K/18-crown-6/ Cp^*_3M 的还原体系得到了一系列苯或甲苯的还原产物, 包括首个结构表征的苯和甲苯的负一价自由基阴离子^[313]. 以上这些工作为后续

合成非传统二价稀土金属分子配合物铺平了道路.

(2) 三(环戊二烯基)体系的非传统二价稀土金属配合物

在以上工作的基础上, 2008年, Lappert与Maron、Protchenko等^[300]合作, 合成并通过单晶结构、分子磁性、EPR光谱和DFT计算等确认了首例明白无误的二价稀土金属分子配合物. 在氩气氛下, 用K/18-crown-6或K/crypt体系还原三价镧的前驱体 Cp^*_3La , 可以分别得到顺磁性的产物 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{OEt}_2)][\text{Cp}^*_3\text{La}]$ 或 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^*_3\text{La}]$. 由于穴醚对钾离子的封装效果更好, 因此穴醚的反应更干净且产率更高. 不过, 用K/crypt体系还原 Cp^*_3Ce 无法得到可分离结晶的产物; 而用K/18-crown-6体系则得到混合价态的 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{OEt}_2)_2][\text{CeCp}^*_3]\cdot[\text{CeCp}^*_3]$, 其结构中包含比例为1:1的二价(Cp^*_3Ce)⁻阴离子与三价的 Cp^*_3Ce 中性分子(图34).

对 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{OEt}_2)]$ 和 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^*_3\text{La}]$ 的X射线单晶衍射表征显示, 晶体结构中阳离子 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{OEt}_2)]$ 或 $[\text{K}(\text{crypt})]^+$ 与阴离子(Cp^*_3La)⁻部分完全分离, 而其结构数据基本排除了存在溶剂化电子的可能(图35). 在阴离子(Cp^*_3La)⁻部分中, 镧与三个 Cp^* 配体环中心的平均距离分别为2.632和2.620 Å, 仅略长于中性的三价镧前驱体 Cp^*_3La 中的2.600 Å. 同时镧与 Cp^* 配体环上碳原子的平均键长分别为2.893和2.884 Å, 也仅比 Cp^*_3La 中的2.852 Å略长. 在(Cp^*_3Ce)⁻和 Cp^*_3Ce 的比较中, 也发现了类似的键长变化. 这一伴随稀土金属离子被还原的较小的键长增加, 与传统二价稀土金属还原后金属离子与配体的键长明显增加(约为0.16~0.19 Å)有显著的区别^[46]. Lappert等认为这一区别是由于传统二价稀土金属被还原后电子进入了4f壳层, 而镧被还原后电子填充到5d轨道上. 即镧从三价还原为二价, 其电子构型由 $4f^05d^0$ 变为 $4f^05d^1$. 这一电子构型变化与固态光谱得出的自由的二价镧离子基态

图 33 反三明治型双镧苯负离子配合物的合成(网络版彩图)

Figure 33 Synthesis of benzene-bridged inverted sandwich complex of dilanthanum (color online).

图 34 首例非传统二价稀土金属分子配合物($\text{Cp}^{\text{III}}_3\text{M}^-$) ($\text{M}=\text{La}$ or Ce)的合成(网络版彩图)

Figure 34 Synthesis of the first non-traditional divalent rare earth metal molecular complexes ($\text{Cp}^{\text{III}}_3\text{M}^-$) ($\text{M}=\text{La}$ or Ce) (color online).

图 35 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{III}}_3\text{La}]$ 的分子结构(热椭球参数50%, 氢原子被省略)^[300](网络版彩图)

Figure 35 Molecular structure of $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{III}}_3\text{La}]$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[300] (color online).

为 $4f^05d^1$ 相一致^[19]. 当电子填充在空间上高度弥散, 且与配体有较强相互作用的 $5d$ 轨道时, 其对键长的影响可能较小, 这一点与过渡金属氧化态变化对键长的影响较小相似. 如在第四族金属锆的 Cp_3Zr 或 $\text{Cp}^{\text{II}}_2\text{ZrCl}$ 等体系中, 从 Zr^{4+} 到 Zr^{3+} 的还原($4d^0 \rightarrow 4d^1$)前后, 四价或三价锆离子与 Cp 配体环中心的距离几乎没有变化^[314,315].

Lappert等还通过EPR光谱、分子磁性和DFT计算等进一步确认了还原产物中二价镧的电子结构. 固体样品的EPR光谱显示了非常宽的不对称的单峰, 而乙醚溶液的EPR光谱则显示为清晰的八重峰, 其中 $g=1.990$ 且与 ^{139}La 的超精细耦合常数达133.5 G. 这一EPR信号充分证实了镧上有一个未成对电子. 超导量子干涉仪(SQUID)表征显示还原产物具有顺磁性, 其磁性行为在16~300 K满足居里-韦斯定律, 且室温下其磁矩为1.40 μ_B . DFT计算很好地重现了实验得到的单

晶结构. 自旋密度分析表明, 单电子主要位于镧上. 此外, NBO分析显示阴离子部分的最高单占据分子轨道(SOMO)位于镧的 $5d_{z^2}$ 轨道上, 而这恰是三价镧前驱体 $\text{Cp}^{\text{III}}_3\text{La}$ 的最低未占据分子轨道(LUMO). 值得一提的是, 在结构类似的第四族金属锆的配合物 Cp_3Zr 中, 三价锆离子的电子构型也是 $4d^1$, 其中单电子占据的也是 $4d_{z^2}$ 轨道^[314].

$[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{III}}_3\text{La}]$ 及其类似物的合成是稀土金属的非传统氧化态化学的里程碑式的突破, 对其分子结构及电子结构的研究明确无疑地确认了分子配合物中存在具有 $[\text{Xe}]4f^05d^1$ 电子构型的二价镧离子. 这一发现不仅打破了只有存在“盐型”二碘化物的稀土金属能在分子配合物中以+2价存在的观念, 也首次证实了二价稀土金属离子可以具有局域的 $5d$ 电子. 前者表明除了镧、铈以外其他尚不存在稳定二价分子配合物的稀土

金属, 如钪、镨、钆、铽、铈、镱、镱等也可能以+2价存在, 而对其合成的努力也将更有力的放矢. 后者的意义尤其重大, 因为相比于空间上收缩的4f轨道, 5d轨道在空间上较弥散, 这使其能够直接与配体的轨道重合成共价性的化学键. 此外, 两个具有5d¹电子构型的二价稀土金属离子也有可能形成稀土金属-稀土金属的金属-金属键. 因此, 二价镧配合物的合成与确认对于稀土金属配位化学而言具有划时代的意义^[26].

Lappert教授在开创了非传统二价稀土金属化学领域后不久退休了, 不过同领域的另一位先驱Evans教授迅速接过了这面大旗, 并在随后的几年间将这一化学拓展到了所有的稀土金属上, 完成了非传统二价稀土金属的版图^[61,295,301]. 在之前的10年间, Evans等一直致力于研究M/M'Z₃ (M=Na, K, KC₈; M'=稀土金属; Z=负一价的阴离子, 如N(SiMe₃)₂和Cp^{*}等). 早在2004年, Evans等^[277]就报道了Cp₂La(μ-Ph)₂BPh₂在KC₈的还原条件可以得到氮气还原产物[Cp^{*}₂(THF)La]₂(μ-η²:η²-N₂) (图36), 而三(环戊二烯基)体系的(C₅Me₄H)₃La与KC₈的反应也得到类似的氮气还原产物[(C₅Me₄H)₂(THF)La]₂(μ-η²:η²-N₂). 与此形成鲜明对比的是, Lappert等在K/Cp''₃La的还原体系中没有观察到任何氮气还原的迹象. 更令人意外的是, Evans等^[295]在重复Lappert等的实验时发现, 二价镧的配合物[K(18-crown-6)(OEt₂)]Cp''₃La不仅不能还原氮气, 而且可以在氮气氛围下合成. 有意思的是, 若向[K(18-crown-6)(OEt₂)]-

[Cp''₃La]中加入过量的KCp^{*}, 可以在氮气氛围下发生氮气还原反应得到[Cp^{*}₂(THF)La]₂(μ-η²:η²-N₂) (图36). 这一反应性既表明二价镧的分子配合物在适当配体支撑下可以还原氮气, 也说明不同的Cp类配体支撑的二价稀土金属离子具有不同的稳定性. 毫无疑问, 带有两个大位阻的三甲基硅基的Cp''配体对于稳定离子半径最大的镧是理想的选择. 这是因为相比于空间效应类似的叔丁基, 三甲基硅基能够更好地分散负电荷从而稳定带有负电荷的还原产物. 这一点可以从[Cp''₃La]^{0/-}并不极端的还原电势($E_{1/2}=-1.96\text{ V vs. NHE}$ ^[64])看出. 不过, 由于镧系收缩效应的存在, 位阻很大的Cp''配体不一定适用于所有的稀土金属, 特别是中等(钆)甚至偏小的稀土金属(镱). Lappert等^[309]后续对Cp''₃Y的合成与反应性报道也证实了这一点. 通过循环伏安法测定Cp''₃Y的电化学性质, 显示[Cp''₃Y]^{0/-}电对并不可逆, 而其 $E_p=-2.72\text{ V}$, 远负于[Cp''₃La]^{0/-}.

Evans等^[140]曾在KC₈/Y[N(SiMe₃)₂]₃的还原体系中, 观察到低温下溶液中存在二价钇离子的EPR信号. 因此, 他们首先尝试将二价镧离子的合成拓展到二价钇离子上. 由于Y³⁺的离子半径远小于La³⁺导致合成位阻较大的Cp''配体的Cp''₃Y较困难, Evans等^[295]首先合成了位阻稍小的Cp'₃Y, 并尝试了对它的还原. 当使用KC₈/18-crown-6的还原体系, 在-35℃成功制得了首例结构表征的二价钇配合物[K(18-crown-6)][Cp'₃Y] (图37). 该配合物的乙醚溶液呈暗紫色, 在室温下EPR谱

图 36 不同Cp类配体对稀土金属还原化学选择性的影响(网络版彩图)

Figure 36 Effects of different Cp ligand to the selectivity of reduction of rare earth metals (color online).

图 37 二价稀土金属配合物 $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3M]$ ($M=Y, Ho, Er$)的合成(网络版彩图)

Figure 37 Synthesis of divalent rare earth metals complexes $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3M]$ ($M=Y, Ho, Er$) (color online).

上有一个对称的双重峰($g_{iso}=1.991$, 与 ^{89}Y 的超精细耦合常数为36.6 G). 这与之之前在 $KC_8/Y[N(SiMe_3)_2]_3$ 体系中观察到的二价钇离子信号相近(双重峰 $g_{iso}=1.976$, 与 ^{89}Y 的超精细耦合常数为110 G)^[140], 符合 $4d^1$ 的电子构型. 比较三价的 Cp^*_3Y 和二价的 $(Cp^*_3Y)^-$ 的单晶结构发现, 其对应的 $Y-Cp'_{centroid}$ 的平均距离分别为2.405和2.426 Å, 仅有微小的变化. 这与Lappert等^[300]之前报道的二价镧的配合物中 $La-Cp''_{centroid}$ 的距离变化一致, 提示两者可能具有相似的 d^1 电子构型.

在合成二价钇的配合物 $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3Y]$ 后, Evans等^[301]选择了三价离子半径与钇相近且 $M^{3+/2+}$ 标准还原电势(表2)比镧、铈等负值更小的铽与铒, 作为下一步二价稀土金属分子配合物的合成目标. 使用之前合成 $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3Y]$ 报道的反应条件, 将石墨钾在 $-45^\circ C$ 加入含有 Cp^*_3M ($M=Ho, Er$)与18-crown-6的乙醚溶液, 也观察到了类似二价钇的暗紫色溶液. 但是, 由于还原产物的高度敏感性, 该方法无法以较高的产率得到结晶的产物. 因此, Evans等改进了合成方法: 通过将浓缩的 Cp^*_3M ($M=Ho, Er$)与18-crown-6的乙醚溶液, 在低温下快速通过含有过量 KC_8 的玻璃柱, 可以使产物在通过玻璃柱后快速从溶液中结晶析出. 单晶X射线衍射表征显示, $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3M]$ ($M=Ho, Er$)与二价钇的类似物同构, 其中 $M-Cp'_{centroid}$ 的距离仅比相应的三价稀土金属前驱体长0.021~0.029 Å. 与自由的 La^{2+} 具有 $4f^05d^1$ 电子构型和自由的 Y^{2+} 具有 $4d^1$ 的电子构型不同, 自由的 Ho^{2+} 具有 $4f^{11}5d^0$ 的电子构型且其离子半径显著大于具有 $4f^{10}5d^0$ 电子构型的 Ho^{3+} ^[19]. 因此, 如果 $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3Ho]$ 中 Ho^{2+} 具有 $4f^{11}5d^0$ 的电子构型中, 那么还原后, $Ho-Cp'_{centroid}$ 距离应该会有显著的增加. 而实验得到的分子结构中, $M-Cp'_{centroid}$ 的距离仅略微增加, 这与 $4f^{11}5d^0$ 的电子构型相悖, 但符合 $4f^{10}5d^1$ 的电子构型,

即还原产生的电子没有进入 $4f$ 轨道而是与镧和钇一样填充进了 d 轨道. $[K(18\text{-crown-6})][Cp^*_3M]$ ($M=Y, Ho, Er$)的UV-Vis吸收光谱非常相似, 表明这三种二价稀土金属配合物可能具有相似的结构. DFT计算结果表明, 三价 Cp^*_3M 前驱体的LUMO与 $(Cp^*_3M)^-$ 的最高占据轨道(HOMO)均为稀土金属的 d_{2x} 轨道(图38), 即还原得到的二价铽与二价铒具有 $4f^{10}5d^1$ 的电子构型. 这可能是因为近似 D_{3h} 对称性的配位环境下, d_{2x} 轨道的能量远低于其他 d 轨道, 也低于 $4f$ 轨道. 因此, 非传统二价稀土金属离子在此配位环境下, 可能均具有 $4f^{10}5d^1$ 的电子构型. 这一电子构型也与之之前Bursten等^[316]对 Cp_3An ($An=Th, Pa, U, Np, Pu$)系列的电子结构计算得出的结论相呼应.

二价铽和二价铒分子配合物的合成及其意料之外的 $4f^{10}5d^1$ 的电子构型, 促使Evans等进一步拓展非传统二价稀土金属的版图. 此时, 在元素周期表上还剩下

图 38 Cp^*_3M 的LUMO与 $(Cp^*_3M)^-$ 的HOMO ($M=Y, Ho$)示意图^[46] (网络版彩图)

Figure 38 LUMOs of Cp^*_3M and HOMOs of $(Cp^*_3M)^-$ ($M=Y, Ho$)^[46] (color online).

镨、钐、铽、镱四种稀土金属尚没有二价分子配合物的报道。其中, 镨的固相二碘化物中存在一种晶形为“盐型”^[126], 而熔融的氯化物-金属体系也显示其二价离子的稳定性次于传统二价稀土金属钐, 但优于铈^[118]。镨与镧、铈类似, 其二价离子为 $4f^45d^1$ 的电子构型, 但是由于镨的离子半径在镧系元素中最小, 因此合成其三价前驱体 $\text{Cp}'_3\text{Lu}$ 不如其他稀土金属那么简明^[317]。根据表2, 钐、铽具有最负的 $M^{3+/2+}$ 标准还原电势, 应当是最难被还原为二价离子的稀土金属。2013年, Evans和Furche等合作报道了还原 $\text{Cp}'_3\text{M}$ ($M=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$)得到对应的二价稀土金属分子配合物的反应。当使用 K/crypt 的还原体系时, 可以得到分子式为 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ ($M=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Lu}$)的同系物^[61]。使用上文中描述的 KC_8 玻璃柱的合成方法^[301], 得到了首例结构表征的二价铽的分子配合物 $[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}')(\text{Cp}'_3\text{Tb})$ (图39)。与之前得到的 $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 结构不同, 在 $[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}')(\text{Cp}'_3\text{Tb})$ 中, 阳离子 $[\text{K}(\text{18-crown-6})]^+$ 并没有与阴离子部分的一个环戊二烯基靠近, 而是与一个环戊二烯基负离子形成反三明治型结构。由于 KCp' 是前述 $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 合成中常见的分解产物, Evans等认为 $[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}')(\text{Cp}'_3\text{Tb})$ 可能是由初始生成的产物 $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Cp}'_3\text{Tb}]$ 与 KCp' 进一步反应得到的。通过对反应溶液的浓缩, 可以分离得到

$[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Cp}'_3\text{Tb}]$ 。但是继续向其中加入过量的 KCp' 和18-crown-6, 并没有得到预期的 $([\text{K}(\text{18-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}'))(\text{Cp}'_3\text{Tb})$, 而是形成了一维链式的配位聚合物 $([\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Cp}'_3\text{Tb}])_\infty$ (图39)。二价铽体系存在多种结晶产物提示阴离子部分 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 并不需要额外的钾离子配位来稳定, 相反 $\text{K}^+\cdots\text{Cp}'$ 的相互作用可能还会导致产物的分解。因此, 如果能够消除这一相互作用, 也许能够提高这一体系里二价稀土金属分子配合物的稳定性。

相比于冠醚18-crown-6, 穴醚2.2.2-cryptand多了两个氮原子配位且具有三维的立体结构, 可以更好地稳定钾离子并将其完全包裹住。此外, 在之前Lappert等^[300]报道的二价镧配合物的合成中, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{La}]$ 也具有更好的稳定性。果不其然, Evans等发现 K/crypt 的还原体系可以以较高的产率合成一系列二价稀土金属的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 。该反应甚至可以在室温下进行($<5\text{ min}$), 并且不需要使用任何特殊的反应装置, 只需要将稍过量的 KC_8 加入 $\text{Cp}'_3\text{M}$ 与2.2.2-cryptand的THF溶液中即可。除了二价的钐、铈、钐、铽之外, 该体系还可以稳定二价镨、钐、镱(图40)^[61]。单晶X射线衍射显示, 在 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 的晶体结构中, 还原后 $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ 距离的增加值在 $0.027\sim0.032\text{ \AA}$ 之间, 与前述报道的 $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系的结果相近^[295,301]。对 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ ($M=\text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$)的DFT计算结

图 39 K/18-crown-6的还原体系合成二价铽的分子配合物(网络版彩图)

Figure 39 Synthesis of divalent terbium molecular complexes using the system of K/18-crown-6 (color online).

图 40 [K(crypt)][Cp'₃M] (M=Y, Pr, Gd, Tb, Ho, Er, Lu)的合成(网络版彩图)

Figure 40 Synthesis of [K(crypt)][Cp'₃M] (M=Y, Pr, Gd, Tb, Ho, Er, Lu) (color online).

果表明, 这些配合物的HOMO主要具备5d¹特征. 其中, 二价镧离子由于其全充满的4f⁷轨道, 只能采取4f¹⁴5d¹的电子构型; 二价钪离子由于半充满的4f⁷构型的稳定性, 其自由离子的基态是4f⁷5d¹的电子构型; 但是, 二价镨和二价铽离子也采用类似的4fⁿ5d¹的电子构型. 这说明在三(环戊二烯基)体系中, 近似D_{3h}对称性的配位环境对稀土金属离子5d轨道的裂分导致能量最低的5d_{z²}轨道能量降到了4f轨道之下, 从而使得非传统二价稀土金属离子普遍采用4fⁿ5d¹的电子构型. 同时, 这7种二价稀土金属配合物[K(crypt)][Cp'₃M] (M=Y, Ho, Er, Tb, Pr, Gd, Lu)具有相似的UV-Vis吸收光谱也支持其具有类似的d¹电子构型. 对有EPR信号的[K(crypt)][Cp'₃M] (M=Y, Lu, Gd)的EPR表征显示, 钪的配合物为双重峰($g_{iso}=1.991$, $^{89}Y: A_{iso}=36.6$ G)、镨的配合物为八重峰($g_{iso}=1.974$, $^{175}Lu: A_{iso}=428.5$ G)、钆的配合物为宽的单峰($g_{iso}=1.987$). 这些EPR信号也都符合4fⁿ5d¹的电子构型, 而与4fⁿ⁺¹5d⁰的电子构型不符.

至此, 所有的稀土金属, 除了放射性的钷以外, 都有了二价的分子配合物. 但是, 彼时非传统二价稀土金属化学尚处于起步阶段, 还有很多基本的问题尚待解答. 其中, 排在最前面的两个问题是: (1) 这些非传统二价稀土金属离子的电子构型为4fⁿ5d¹, 与之前报道的传统二价稀土金属离子的电子构型4fⁿ⁺¹5d⁰不同. 产生这种不同的原因是什么, 以及是否存在一个普遍的规律去解释二价稀土金属电子构型的变化; (2) 考虑到之前合成非传统二价稀土金属的配合物多以失败告终, 而Cp'和Cp''是当时仅有的能够稳定非传统二价稀土金属离子的配体. 那么其是否具有特殊性, 即是否只有三(环戊二烯基)体系能够稳定非传统二价稀土金属离子, 甚至仅有硅基取代的环戊二烯基配体才能够稳定此类非传统二价稀土金属离子. 接下来我们介绍

了Evans以及合作者在随后的几年间报道的一系列合成、表征与计算方面的工作, 来试图回答以上两个问题.

2015年, Evans和Furche等通过分子结构、UV-Vis和EPR光谱以及DFT理论计算等对Cp'₃M/[K(crypt)]-Cp'₃M体系进行了全面比较. 其中M涵盖了几乎所有的稀土金属, 包括之前报道的钪、镨、钆、铽、铈、镱、镱和Lappert等早先报道的镧、铈, 以及六个传统二价稀土金属铈、镱、钆、铽、镱、钆. 除了放射性的钷以外, 只有离子半径最小的钪由于无法得到三价的Cp'₃Sc前驱体, 因此没有包含在这一系列内. 通过合成这一同系物, 可以在相同的配位环境下对比不同的二价稀土金属离子的电子结构. 从三价Cp'₃M和二价[K(crypt)][Cp'₃M]的M-Cp'_{centroid}距离对比(表6)可见, 所有非传统二价稀土金属(钪、镧、铈、镨、钆、铽、铈、镱、镱)还原后M-Cp'_{centroid}距离增加的量都很小(0.027~0.032 Å). 这与Lappert等^[300]之前报道的(Cp'₃M)⁻ (M=La, Ce)体系的结果类似, 说明这些非传统二价稀土金属离子都具有4fⁿ5d¹的电子构型(钪为4d¹). 而对于传统二价稀土金属(铈、镱、钆、铽、镱、钆)而言, 仅有铈、镱、钆、铽四种金属在还原后M-Cp'_{centroid}距离发生了显著的增加(0.123~0.156 Å). 而镱和钆在还原后M-Cp'_{centroid}距离仅分别增加0.036和0.030 Å, 与其他非传统二价稀土金属类似. 这提示在近似D_{3h}的(Cp'₃M)⁻配位环境中, Dy²⁺和Nd²⁺可能为4fⁿ5d¹电子构型, 而非4fⁿ⁺¹构型. 同时, 这些二价稀土金属配合物的UV-Vis吸收光谱也显示, (Cp'₃Dy)⁻和(Cp'₃Nd)⁻明显不同于其他传统二价稀土金属(Cp'₃M)⁻ (M=Eu, Yb, Sm, Tm), 但与非传统二价稀土金属(Cp'₃M)⁻ (M=dilanthanum Y, Pr, Gd, Tb, Ho, Er, Lu)相近. DFT计算也得出了相同的结论, 即Dy²⁺和Nd²⁺在(Cp'₃M)⁻中分别为4f⁹5d¹

表 6 三价 $\text{Cp}'_3\text{M}$ 和二价 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 的 $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ 距离对比Table 6 Comparison of $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ distances for trivalent $\text{Cp}'_3\text{M}$ and divalent $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$

稀土金属	M-Cp' _{centroid} 距离 (Å)		还原后M-Cp' _{centroid} 距离增加值 (Å)	
	Cp' ₃ M	(Cp' ₃ M) ⁻	非传统二价离子	传统二价离子
镧	2.559	2.586	0.027	
铈	2.529	2.558	0.029	
镨	2.508	2.535	0.027	
钕	2.489	2.519		0.030
钐	2.459	2.608		0.149
铕	2.451	2.607		0.156
钆	2.437	2.468	0.031	
铽	2.423	2.454	0.031	
镱	2.407	2.443		0.036
镱	2.405	2.436	0.031	
铥	2.394	2.426	0.032	
镱	2.386	2.416	0.030	
镱	2.379	2.502		0.123
镱	2.365	2.508		0.143
镱	2.361	2.392	0.031	

和 $4f^35d^1$ 的电子构型。由此,得到了第二种低价稀土金属的分类方法,即可分为三类。第一类是在固相二碘化物与 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 分子配合物中均为 $4f^{n+1}5d^0$ 的电子构型,包含镧、铈、钐、铽四种金属。第二类是无论在固相二碘化物还是 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 分子配合物中均为 $4f^n5d^1$ 的电子构型(固相中d电子离域),包含钕、镨、铈、镱、铽、铥、镱、镱。值得一提的,是由于二价铈离子的电子构型必然为 $3d^1$,因此尽管没有 $(\text{Cp}'_3\text{Sc})^-$,但铈也应该归到此类,因此此类共有10种金属。第三类为可在两种电子构型间变换的镱和钕,两者在固相二碘化物中为 $4f^{n+1}5d^0$ 的电子构型,但在 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 分子配合物中则为 $4f^n5d^1$ 的电子构型。这一分类方法可以与自由二价稀土金属离子从 $4f^{n+1} \rightarrow 4f^n5d^1$ 跃迁需要的能量联系起来^[19],所需能量越低其二价离子越倾向于 $4f^n5d^1$ 的电子构型(图41)^[76]。需要指出的是,由于5d和4f轨道能量的高低可以通过配体的几何结构与配体场强来进行调控,因此这种分类方式的界限并不是绝对的。例如,固相 PrI_2 的一种晶形 $\text{PrI}_2\cdot\text{IV}$ 中 Pr^{2+} 为 $4f^3$ 的电子构型^[126],那么镨也可以归类为构型交叉。另一方面,固相 NdI_2 在加压的条件下可以变成金属性,即其中的 Nd^{2+} 的电子构型发生了从 $4f^4$ 到 $4f^35d^1$ 的变换^[127]。固相

下二价稀土金属电子构型的变换也提示,在分子配合物中也可以通过改变配体的几何结构或配体场强来调控二价稀土金属的电子构型^[49]。

随后,Evans等通过多方合作从分子磁性、XANES、理论计算以及磁圆二色(MCD)光谱等角度来进一步探究 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系中二价稀土金属离子的电子结构。2015年,Evans与Long等^[141]合作用

图 41 还原前后 $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ 距离对比与二价稀土金属离子的电子构型的关系^[76](网络版彩图)Figure 41 The relationship of difference in $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ distances and electron configuration of divalent rare earth ions ^[76] (color online).

SQUID表征了 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 与 $\text{Cp}'_3\text{M}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)的分子磁性. 直流与交流磁化率的测试结果支持之前对这些二价稀土金属离子的基态电子构型的指认, 并且发现其中 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Dy}]$ 和 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Ho}]$ 的磁矩分别达到了11.3和11.4 μ_{B} , 为当时已报道的最大的单离子磁矩. 此外, 该研究发现简单的 LS 耦合模型可以很好地预测二价重稀土金属如钐、铽、镝、钕、钪的磁矩, 即理论计算值与室温下的实验值相接近. 但是, 对于二价轻稀土金属如铈、镧、铕, 没有一种简单的模型可以与实验值较好地吻合. 这提示, 对于此类非传统二价稀土金属离子, 其电子结构与磁性行为可能比 $4f^n5d^1$ 描述的电子构型更复杂.

2017年, Evans与Kozimor、Yang等^[78]合作利用XANES光谱并结合高精度的DFT计算对一系列二价稀土金属配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)的电子结构进行了评估. 结果显示, 对于基态电子构型为 $4f^{n+1}5d^0$ 的二价稀土金属离子, L_3 -edge的XANES光谱能够很好地区分稀土离子的价态是+2或+3. 这是因为还原导致 $4f$ 轨道增加了一个电子, 从而显著提高了内层 $2p$ 电子的能量, 使得 L_3 -edge的XANES峰向较低能量移动了7~8 eV(电子伏特). 但是对于基态电子构型为 $4f^n5d^1$ 的二价稀土金属离子, 其二价或三价离子的 L_3 -edge的XANES峰几乎重叠, 还原过程仅造成其能量向低场移动0.2~1.0 eV. 高精度的DFT计算也重现了这些二价稀土金属离子的电子结构与 L_3 -edge的XANES光谱, 并与实验值有较好的吻合. 同时, DFT计算表明, 该体系使用 C_{3h} 点群来描述最为合适. 在 C_{3h} 点群下, $5d_{z^2}$ 轨道几乎与 Cp' 上充满的 π 轨道没有任何键合作用, 从而表现为非键轨道. 这使得 $5d_{z^2}$ 轨道的能量远低于其他的 $5d$ 轨道, 同时对其的填充并不会影响稀土离子与 Cp' 配体的相互作用, 这也是还原后 $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ 距离仅略微增加的原因^[78]. 当发生还原时, 若电子进入 $4f$ 轨道, 将显著增加稀土离子的半径($4f$ 为类内核电子, 对其的填充将提高所有内核电子的能量, 使得稀土离子的半径增加), 从而削弱稀土离子与 Cp' 配体的相互作用; 但若电子填充入 $5d_{z^2}$ 轨道, 其非键轨道特性使得体系的能量升高有限, 而 $\text{M}-\text{Cp}'_{\text{centroid}}$ 距离仅略微增加, 这有利于最大限度地保留稀土离子与 Cp' 配体的配位相互作用. 因此, 还原的电子进入 $5d_{z^2}$ 轨道在能量上来说是最为有利的. 由于所

有稀土金属的 $5d$ 轨道(钐的 $3d$ 轨道、钕的 $4d$ 轨道)具有相近的能量^[261], 因此用同一个体系 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 即可稳定所有的非传统二价稀土金属. 不过, 需要指出的是, 这只是一个简略的模型, 仍然存在一些缺陷. 比如对于轻稀土金属, 由于其 $4f$ 和 $5d$ 轨道在能量上相近, 且其 $4f$ 轨道在空间径向分布上收缩没有重稀土金属明显, 因此其二价离子可能存在多组态与 $f-d$ 杂化^[141]. 另一方面, 对于重稀土金属, 由于显著增强的相对论效应, 其 $6s$ 轨道的能量快速下降到 $5d$ 轨道甚至更低的水平, 使得其二价离子的电子构型中存在明显的 $6s$ 的组分^[73,78].

Evans与Autschbach和Neidig等^[79]合作利用磁圆二色谱(MCD)法评估 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$)等配合物的电子结构. 在以 $f-f$ 跃迁为主的近红外区, 仅 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{PrCp}'_3]$ 有吸收, 而其他二价稀土配合物都没有吸收峰. 这之前推断的二价稀土金属离子的电子构型是吻合的: Y^{2+} 和 La^{2+} 均没有 f 电子, 而 Eu^{2+} 和 Gd^{2+} 的电子构型分别为 $4f^7$ 和 $4f^75d^1$, 两者均没有自旋允许的 $f-f$ 跃迁. 另一方面, Pr^{2+} 具有 $4f^25d^1$ 的基态电子构型, 相对于三价稀土金属离子尖锐的 $f-f$ 跃迁吸收峰, 由于 Pr^{2+} 存在显著的 $f-d$ 杂化, 因此其 $f-f$ 跃迁出现了明显的峰展宽. 在UV-Vis区间, 所有的二价稀土金属离子都有较宽的吸收峰. 结合计算模拟, 这些吸收峰被归属于 $nd_{z^2} \rightarrow (n+1)p_z$ 或 $nd_{z^2} \rightarrow (n+1)p_x/p_y$ 跃迁. MCD的结果支持了早先对这些二价稀土金属离子的基态电子构型的判断, 而其更高的分辨率能够为这些电子构型的判别提供更精细的数据支撑.

除了结合多种光谱表征、磁性测量与理论计算来进一步探究 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系中二价稀土金属离子的电子结构, Evans等还通过更换环戊二烯基配体上的取代基来探索这些取代基的电子效应与空间位阻对二价稀土金属离子稳定性的影响. 一般而论, 从电子效应来说, 硅基能够有效地分散负电荷, 从而稳定含有二价稀土金属离子的阴离子; 而烷基则是单纯的给电子效应, 较多的烷基取代会降低二价稀土金属阴离子的稳定性. 从空间位阻上看, 空间位阻越大, 二价稀土金属配合物的动力学惰性越高; 但是, 过大的空间位阻又可能反过来降低二价稀土金属配合物的热力学稳定性^[309]. 2015年, Evans与Furche等^[75]合作报道了对部分均一或者混合的三(环戊二烯基配体)钕和钐体系中, 二价钕与二价钐的相对稳定性的研究. 用 KC_8/crypt 体

系还原 $\text{Cp}_3\text{Y}(\text{THF})$ 、 $\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{Y}(\text{THF})$ 、 $\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{Y}$ 、 $\text{Cp}^{\text{Nd}}_2\text{YCp}$ 和 $\text{Cp}^{\text{Pr}}_2\text{YCp}^{\text{Me}}(\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \text{Cp}^{\text{Me}}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{Cp}^{\text{Pr}}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{-1,3})$ 时, 可以观察到均生成了与前述 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Y}]$ 一致的深色溶液. 对其EPR光谱的表征均显示清晰的双重峰($g_{\text{iso}}=1.990\sim 1.991$; ^{89}Y : $A_{\text{iso}}=34.6\sim 46.9\text{ G}$). 其范围包含了之前报道的 $(\text{Cp}'_3\text{Y})^-$ ($g_{\text{iso}}=1.991$, ^{89}Y : $A_{\text{iso}}=36.6\text{ G}$)^[295], 不过与 $\text{K/Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 体系观察到的 Y^{2+} 信号($g_{\text{iso}}=1.976$; ^{89}Y : $A_{\text{iso}}=110\text{ G}$)相比有较大差别^[140]. 研究发现, 这些均一或者混合的三(环戊二烯基配体)二价钇的阴离子的稳定性都不如之前报道的 $(\text{Cp}'_3\text{Y})^-$, 其中仅有 $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_2\text{YCp})^-$ 能够被单晶X射线衍射表征. 对钐的类似物的EPR光谱表征也给出了相似的结论, 即都可以用 K/crypt 的还原体系生成二价钐离子, 但是仅有 $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_2\text{GdCp})^-$ 可以被单晶结构表征, 且这些二价钐的阴离子稳定性都不如 $(\text{Cp}'_3\text{Gd})^-$. 当换用茚基($\text{Cp}^{\text{In}}=\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$)时, 对 $\text{Cp}^{\text{In}}_3\text{M}$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}$)的还原尽管得到了深棕色的溶液, 但是对钐的体系并没有在EPR谱上观测到 Y^{2+} 特征的双重峰信号. 仅有镱的还原产物 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Dy}(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_9\text{H}_6)_2]$ 能够被结构表征, 其中含有两个C-H活化后的 $(\text{C}_9\text{H}_7)^{2-}$ 配体起到了桥联两个镱离子的作用, 同时每个镱离子还有一个 $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$ 和一个 $(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)$ 配体配位. 通过电荷平衡可推断镱离子为正二价, 但由于缺少进一步的实验表征和理论计算无法推测其基态电子构型. 对这些均一或者混合的三(环戊二烯基配体)稀土金属体系的三价中性前驱体与二价阴离子的DFT计算分析表明, Cp 、 Cp^{Me} 、 Cp^{Pr} 等配体体系还原后增加电子定域在金属中心, 且符合 d^1 的基态电子构型. 不过, 对于 $(\text{Cp}^{\text{In}}_3\text{M})^-$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$)体系, 其还原后增加电子带有显著的配体轨道的属性. 这有助于解释为何无法得到稳定的二价 $(\text{Cp}^{\text{In}}_3\text{M})^-$ 以及 Cp^{In} 配体本身被C-H活化了.

2018~2019年, Evans等^[318~322]连续发表了五篇以合成为主的文章, 深入挖掘了环戊二烯基配体上取代基对二价稀土金属稳定性的影响, 并探讨了稀土金属与环戊二烯基配体的适配性问题. 首先, 出于比较 $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{M})^-$ 与 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系的目的, Evans等^[318]重复了Lappert等合成首例非传统二价稀土金属配合物 $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{La})^-$ 与 $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{Ce})^-$ 的实验, 并将之推广到另两个离子半径较大的轻稀土金属镱和铈上. 类似于二价镧的配合物, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)都可以通过 K/crypt 的还原体系得到并被结构表征. 其单晶结构数据、

UV-Vis吸收光谱与分子磁性对应的 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)非常相似, 说明两者均具有 $4f^75d^1$ 的基态电子构型. 不过, 热稳定性研究发现, 在室温下, $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{M})^-$ 比 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 分解得更快. 这一点与离子半径相近的镧系元素类似物不同. 后者中, $(\text{Cp}^{\text{Pr}}_3\text{M})^-$ 的稳定性显著优于 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$.

随后, Evans等^[319,321]报道了 $\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M}(\text{THF})$ 体系的还原化学, 发现对于不同的稀土金属与不同的还原体系(KC_8/crypt vs. $\text{KC}_8/18\text{-crown-6}$), 得到的二价稀土金属产物的稳定性也不同. 其中, K/crypt 的还原体系可以还原 $\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M}(\text{THF})$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Y}$)得到含有二价稀土金属离子的溶液, 但无法分离得到稳定的二价稀土金属配合物. 通过EPR光谱与反应性研究可以确认溶液相中存在亚稳定的 $(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})^-$. 但是, EPR信号显示单电子与 ^{139}La 或 ^{89}Y 的超精细耦合常数大于 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系. 这与 Cp^{Me} 较弱的分散负电荷能力, 导致还原产生的电子高度局域在金属中心相符^[319]. 紧接着, Evans等^[321]发现对于铽、铈、镱这三种离子半径较小的重稀土金属, 当使用 $\text{KC}_8/18\text{-crown-6}$ (2当量)还原体系时, 可以结晶得到 $([\text{K}(18\text{-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}^{\text{Me}}))(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) (图42(a)). 铽与铈的配合物的分子结构可以被单晶X射线衍射表征, 其中阳离子部分为反三明治型结构, 与之前报道的 $([\text{K}(18\text{-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}^{\text{Pr}}))(\text{Cp}'_3\text{Tb})$ 相似^[61]. 通过对照 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Tb}, \text{Ho}$)的晶体结构数据与UV-Vis光谱, 这些稀土金属配合物中的二价金属离子也符合基态为 $4f^95d^1$ 电子构型的特征. 相同反应条件下无法得到镱的类似物的单晶结构, 但是换成 KC_8/crypt 的还原体系可以得到 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{Dy}]$ 的单晶结构(图42(b)). 尽管较差的单晶结构数据无法提供足够清晰的结构数据, 但其UV-Vis吸收光谱表明此配合物中 Dy^{2+} 的基态电子构型为 $4f^95d^1$. $(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})^-$ 的稳定性显著低于 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$, 这可能是由于甲基的给电子效应与较小的空间位阻造成的.

几乎与以上报道同时, Evans等^[320]报道了使用空间位阻较大的 Cp^{tet} ($\text{Cp}^{\text{tet}}=\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$)配体可以稳定离子半径较大与中等的二价稀土金属离子. 用 K/crypt 体系还原 $\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}$ 可以得到 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (图42(c)), 所有上述二价稀土金属配合物均得到了单晶结构表征. 值得一提的是, 尽管 $\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{Y}$ 也可以被还原得到有EPR信号的深蓝色溶液, 但是 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{Y}]$ 的稳定性却明显低于离子半径

图 42 含有不同取代基的环戊二烯基配体对于二价稀土金属离子合成的影响。(a) $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}^{\text{Me}})_2(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{Tb, Ho, Er}$); (b) $[\text{K}(\text{crypt})](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{Dy})$; (c) $[\text{K}(\text{crypt})](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, and Dy}$); (d) $[\text{K}(18\text{-crown-6})](\mu\text{-Cp}^{\text{Me}})_2(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ 与 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{Ce, Gd}$) (网络版彩图)

Figure 42 Effects to the synthesis of divalent rare earth ions of different substituted cyclopentadienyl ligands. (a) $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2(\mu\text{-Cp}^{\text{Me}})_2(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{Tb, Ho, Er}$); (b) $[\text{K}(\text{crypt})](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{Dy})$; (c) $[\text{K}(\text{crypt})](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, and Dy}$); (d) $[\text{K}(18\text{-crown-6})](\mu\text{-Cp}^{\text{Me}})_2(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ and $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ ($\text{M}=\text{Ce, Gd}$) (color online).

与其相近的铽和镱。进一步的EPR表征显示, $(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{Y})^+$ 对应的 ^{89}Y 超精细耦合常数达到了62.8 G, 远大于 $(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})^+$ [295] 以及其他三(环戊二烯基)体系 [75], 仅略小于 $\text{K/Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 中的110 G。同样的趋势也在镧的配

合物 $[\text{K}(\text{crypt})](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{La})$ 被观察到。在 $[\text{K}(\text{crypt})](\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})$ 系列中, 镧、铈、镨、钕、钐、铽在还原后 $\text{M}-\text{Cp}^{\text{Me}}_{\text{centroid}}$ 距离增加了0.045~0.058 Å, 虽然略高于 Cp^{Me} 系列的0.018~0.022 Å, 以及 Cp^{Me} 系列的0.026~0.031 Å, 但

仍明显小于基态电子构型为 $4f^6$ 的二价钐还原前后 $\text{Sm}-\text{Cp}^{\text{tet}}_{\text{centroid}}$ 距离 $0.147 \text{ \AA}$ 的增加. 因此, 晶体结构数据支持这些二价稀土金属离子的基态电子构型为 $4f^5d^1$. 同时, UV-Vis吸收光谱也得出了相同的结论, 尽管相对于 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}]$ 系列的吸收光谱普遍出现了红移. 这一点随后被含时密度泛函理论(TDDFT)分析证实, 在 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}]$ 系列中存在能量更低但吸收强度更大的 $5d \rightarrow 6p$ 跃迁. 有趣的是, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{Dy}]$ 的晶体结构数据显示 $\text{M}-\text{Cp}^{\text{tet}}_{\text{centroid}}$ 距离在还原后增加了 $0.099 \text{ \AA}$, 接近钐的配合物而与其他二价稀土金属离子存在明显差异. 其UV-Vis光谱也缺少 $4f^95d^1$ 基态电子构型的二价稀土金属离子所有的可见与近红外区的极宽的强吸收, 而是更接近 $4f^{10}$ 电子构型的f-f跃迁的光谱特性. 这一结果表明在 $(\text{Cp}'_3\text{Dy})^-$ 中, Dy^{2+} 具有 $4f^{10}$ 的基态电子构型, 这之前报道的 $(\text{Cp}'_3\text{Dy})^-$ 中 Dy^{2+} 为 $4f^95d^1$ 的基态电子构型不同. 这进一步证实了二价镧属于构型交叉型二价稀土金属, 也说明分子配合物中配体环境对二价稀土金属离子的电子构型具有显著的影响. $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}]$ 系列在室温下的分解速率表明, 对于离子半径较大的轻稀土金属如镧、铈、镨、钕、钐, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}]$ 系列的稳定性甚至好于 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$. 但是对于离子半径较小的铕, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{Tb}]$ 稳定性则不如相应的 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Tb}]$. 相比于 Cp' , Cp^{tet} 具有更大的空间位阻效应, 但对负电荷的分散能力则是 Cp' 更好. 对于离子半径较大的轻稀土金属, 空间位阻效应占据了

主导, 因此 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M}]$ 系列更稳定; 但对于离子半径较小的铕而言, 电子效应起到了主要作用, 因而 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Tb}]$ 更稳定.

2019年, Evans等^[322]报道了 Cp^{t} 配体支撑的 $\text{Cp}^{\text{t}}_3\text{M}$ 体系也可以被还原, 得到结构表征的二价稀土金属配合物. 叔丁基与三甲基硅基在结构上相似, 因此 $(\text{Cp}^{\text{t}}_3\text{M})^-$ 体系具有与 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系相近的空间位阻效应, 但是前者分散负电荷的能力逊于后者. 通过两者的比较, 可以直观地看到电子效应对二价稀土金属离子稳定性的影响. 用 $\text{KC}_8/18\text{-crown-6}$ 体系在THF溶液中还原 $\text{Cp}^{\text{t}}_3\text{M}$ 可以得到 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2][\text{Cp}^{\text{t}}_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Gd}$). 当反应在 Et_2O 溶液中进行时, $\text{Cp}^{\text{t}}_3\text{Ce}$ 还原得到的产物是一维链式的聚合物 $[\text{K}(18\text{-crown-6})](\mu\text{-Cp}^{\text{t}})_2\text{-CeCp}^{\text{t}}_\infty$ (图42(d)). 这一结构与之前报道的二价铕的一维链式聚合物 $[(18\text{-crown-6})\text{K}][\text{Cp}'_3\text{Tb}]\infty$ 的结构相似^[61]. 在一维链式聚合物结构中, 每个结构单元包含两个桥联的 $(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2\text{-Cp}^{\text{t}})^-$ 配体, 而每个桥联 Cp^{t} 环上有两个碳原子分别从 $[\text{K}(18\text{-crown-6})]^+$ 的两侧靠近钾离子. 这些二价铕与钐的配合物的晶体结构参数以及UV-Vis光谱特征均符合 $4f^95d^1$ 的基态电子构型.

(3) 其他配体体系的非传统二价稀土金属配合物

2015年, Evans、Furche和Long等^[77]合作报道了反三明治型桥联苯的双镧与双铈配合物 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\text{Cp}'_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}$) (图43(a)), 并通过单晶结构、分子磁性、UV-Vis光谱、DFT与TDDFT计算等分析了其电子结构. 基于电荷平衡原理, 存在两种可能

图 43 (a) $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\text{Cp}'_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}$)的合成; (b) $\text{M}(\text{Cp}^{\text{t}5})_2$ ($\text{M}=\text{Tb}, \text{Dy}$)的合成(网络版彩图)

Figure 43 (a) Synthesis of $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\text{Cp}'_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}$); (b) synthesis of $\text{M}(\text{Cp}^{\text{t}5})_2$ ($\text{M}=\text{Tb}, \text{Dy}$) (color online).

的电子结构, $\text{La}^{3+}/(\text{C}_6\text{H}_6)^4-/ \text{La}^{3+}$ 与 $\text{La}^{2+}/(\text{C}_6\text{H}_6)^{2-}/ \text{La}^{2+}$. 类似的反三明治型桥联苯的配合物在文献中也有过报道, 如Lappert等^[77]报道的 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)_2][(\text{Cp}^{\text{II}}\text{La})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, Diaconescu等^[323,324]报道的 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2]_2[(\text{NN}^{\text{TBS}}\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Ph})]$ ($\text{NN}^{\text{TBS}}=\text{fc}(\text{NSi}^t\text{BuMe}_2)_2$, $\text{fc}=1,1'$ -ferrocenediyl; $\text{M}=\text{Sc}$, Y , La , Lu , Gd , Dy , Er). Lappert等认为 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)_2][(\text{Cp}^{\text{II}}\text{La})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ 的电子结构为 $\text{La}^{2+}/(\text{C}_6\text{H}_6)^-/ \text{La}^{2+}$, 但Diaconescu等利用XANES、 ^{89}Y 核磁等表征手段推断 $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2]_2[(\text{NN}^{\text{TBS}}\text{Y})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Ph})]$ 的电子结构为 $\text{Y}^{3+}/(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph})^4-/ \text{Y}^{3+}$. 由于苯环的 π 反键轨道与稀土金属的 d_δ 轨道在能量与对称性上匹配, 因此可以形成共价性的 δ 键. 这使得对于稀土金属氧化态的推断变得困难. 单晶结构、分子磁性、UV-Vis吸收光谱等表征手段都无法给出确定的电子结构信息. 不过, DFT计算显示HOMO与HOMO-1主要由苯环的 π 反键轨道与钪的 d_δ 轨道混合而成, 其中HOMO与HOMO-1分别有39%与36%的成分来自钪的轨道. Evans等基于此计算得到的自然布居分析(NPA)显示钪的5d轨道有1.4个电子密度, 从而判定 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\text{Cp}'_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ 中钪为正二价. 但是, 这种基于DFT计算得出的氧化态有两个疑虑: 首先, DFT计算结果与使用的计算方法和基组密切相关, 使用不同方法或基组可能得到差异很大的数值; 其次, 对于存在较强共价性成键的体系, NPA得到的电子密度会产生很大的偏差. 譬如在高锰酸根中, 由于 $(\text{MnO}_4)^-$ 中 Mn-O 键高度共价, 使得NPA得出的锰的氧化态会远低于+7价. 但是从价键理论出发, $(\text{MnO}_4)^-$ 中锰的氧化态毫无疑问就是+7价. 因此, $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\text{Cp}'_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ 体系确实能表现出一些低价稀土金属化学的性质, 但并不能确凿无疑地说明其中的稀土金属是正二价离子.

2019年, Long、Harvey、Furche等^[73]合作报道了中性的直线型二价稀土金属茂配合物 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}$ ($\text{Cp}^{\text{IPr5}}=\eta^5\text{-C}_5^i\text{Pr}_5$; $\text{M}=\text{Tb}$, Dy) 的合成和分子磁性. 大位阻的环戊二烯基配体, 包括 Cp^{III} 与 Cp^{IPr5} , 之前被用于合成基于三价镧配合物的具有高磁滞温度的单分子磁体^[325-328], 体现了对稀土金属离子较好的保护作用. 借鉴于之前报道的 Cp^{III} 支撑的二价镧和铈的配合物, $(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{M}(\mu\text{-X})\text{K}(18\text{-crown-6})$ 的合成, Long等^[158,328]首先合成了三价稀土金属前驱体 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{MI}$, 并利用 KC_8 将

其还原为 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}$ (图43(b)). 单晶X射线衍射显示铽和镝的配合物 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}$ 都为直线型, 其中稀土金属离子中心位于分子的反演中心, 且整个分子具有很高的对称性(图44). 直线型的结构与高的分子对称性, 使其不同于众多弯曲的中性二价或阳离子型三价茂型稀土金属配合物. 甚至之前报道的具有平行、线型结构的 $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}$ 的晶体结构中, 也存在钐离子在平面上的移位^[162]. 但在 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}$ 中, 因为高的分子对称性, 稀土金属离子位于反演中心, 故不存在类似的移位. 晶体结构数据显示, 铽和镝的配合物在还原后, $\text{M}-\text{Cp}^{\text{IPr5}}_{\text{centroid}}$ 的距离仅分别增加了0.060和0.049 Å, 这一数据表明二价铽和镝离子应为 $4f^n5d^1$ 的基态电子构型. DFT计算结果也表明二价镝和铽配合物的HOMO具有明显的 $5d_{z^2}$ 轨道的特征, 符合 $4f^n5d^1$ 的电子构型. 另外, NPA结果提示存在 $5d_{z^2}-6s$ 的轨道杂化, 导致HOMO也具有显著的6s轨道的特征. 计算结果暗示, 共价性的 σ 键可能是使得此类中性二价铽和镝的茂型配合物具有直线型结构的原因. 值得一提的是, $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}$ 是在室温下的苯溶液中, 与 KC_8 反应6天后得到的. 并且, 其在室温氩气氛下, 可以长时间稳定地以固态或者己烷溶液形式存在. 因此, 其热稳定性远好于之前报道的阴离子型 $[\text{M}(\text{L})_3]^-$ 的非传统二价稀土金属配合物 ($\text{L}=\text{Cp}'$, Cp'' , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). Long等进一步研究了 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}$ 的分子磁性并与对应的三价阳离子型配合物 $[(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{M}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 进行了比较. 其中, $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{Tb}$ 具有当前已报道的非镧

图44 $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{Tb}$ 的分子结构(热椭球参数50%, 氢原子被省略)^[73](网络版彩图)

Figure 44 Molecular structure of $[(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{Tb}]$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[73] (color online).

单分子磁体中最高磁翻转能垒和最高磁滞温度; 但是, $(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{Dy}$ 的单分子磁体性质却差于三价镧的 $[(\text{Cp}^{\text{IPr5}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. 这是因为还原使得铽从 $4f^8$ 电子构型的非Kramers离子变成了 $4f^85d^1$ 电子构型的Kramer离子, 相反镧从 $4f^9$ 电子构型的Kramers离子变成了 $4f^95d^1$ 电子构型的非Kramer离子.

在4.4.4节稀土金属氮气还原化学中提到, Evans等在 $\text{K}/\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 的还原体系中观察到 Y^{2+} 的EPR信号, 并认为其可能是短暂存在于溶液相中的 $(\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3)^-$. 但是由于其高度不稳定, 无法分离得到还原产物并进行结构表征. 另一方面, 稀土金属中离子半径最小的铈由于无法合成 $\text{Cp}'_3\text{Sc}$ 型的三价前驱体, 所以尚没有 $(\text{Cp}'_3\text{M})$ 型的二价分子配合物. 2017年, Evans、Furche和Boyle等^[251,277,329] 意外发现当使用 K/crypt 体系还原 $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 时, 没有发生其他稀土金属常见的氮气还原反应, 却得到了二价铈的分子配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$. 除了 K/crypt 还原体系外, $\text{K}/18\text{-crown-6}$ 和 Cs/crypt 的还原体系也可以得到相应的 $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 和 $[\text{Cs}(\text{crypt})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ (图45). 尽管早在20世纪90年代, Cloke等就报道了在零价三明治型稀土金属芳烃配合物体系内可以得到二价铈的配合物 $\text{Sc}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Bu}_3)[\eta^6, \eta^1\text{-Bu}_2\text{-(CMe}_2\text{CH}_2)_6\text{H}_3](\text{H})$ ^[265] 和 $\text{Sc}(\eta^5\text{-P}_2\text{C}_3\text{Bu}_3)_2$ ^[267], 但是两者都只有EPR而没有单晶结构的表征. 因此, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 是第一个单晶结构表征的确定无疑的二价铈的配合物. 单晶X射线衍射显示, $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 中阴离子部分的结构, 既不同于传统二价稀土金属类似物的多聚物结构 $(\text{M}'[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{M}[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2])_n$ ($\text{M}'=\text{Na}, \text{K}; \text{M}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)^[330,331], 也不同于中性的三价前驱体 $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$. 铈离子位于三个氮原子构成的平面上, Sc-N 键的平均距离较三价前驱体中的对应值增加了约 $0.08 \text{ \AA}$. 这个增加大于 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系中基态电子构型为 $4f^n5d^1$ 的二价稀土金属离子对应的 $\text{M-Cp}'_{\text{centroid}}$ 的距离增加值, 但仍小于传统二价稀土金属离子对应的 $0.1\sim0.2 \text{ \AA}$ 的增加值^[76]. EPR光谱和UV-Vis吸收光谱也确认了二价铈离子的存在. 其中, EPR信号为八重峰 ($g_{\text{iso}}=1.977$, 与 ^{45}Sc 的超精细耦合常数为 214 G), 而UV-Vis吸收光谱也有类似 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系的金属d轨道向配体轨道跃迁的较强吸收峰^[76]. DFT计算显示, 三价铈前驱体的LUMO和二价铈还原产物的HOMO均

具有 $3d_{z^2}$ 轨道的特征. 令人意外的是, $[\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]^-$ 甚至可以在氮气氛下制备. 但是, $[\text{K}(18\text{-crown-6})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 可以还原 CO_2 得到 $[\text{K}_2(18\text{-crown-6})_3][[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Sc}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4\text{-}\kappa^1\text{-O:}\kappa^1\text{-O}'')]$ 和 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Sc}(\mu\text{-OCO-}\kappa^1\text{-O:}\kappa^1\text{-O}')\text{K}(18\text{-crown-6})]$ 的还原产物.

随后, Evans、Furche和Boyle等^[298] 进一步发现在低温避光的反应条件下, $\text{K}/\text{crypt}/\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 体系可以还原氮气, 并得到首例稀土金属的末端氮气还原产物. 具体的研究内容已经在4.4.4节中进行了介绍. 这一发现令Evans等决定重新审视 $\text{K}/\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 这一还原体系得到二价稀土金属配合物的可能性, 尽管之前关于 $\text{K}/\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 的研究表明, $(\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3)^-$ 较差的稳定性使其不足以被分离并进行结构表征. 2018年, Evans、Long和Furche等^[72] 合作报道了利用 $\text{K}/\text{crypt}/\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) 的还原体系, 可以得到能被结构表征的二价稀土金属配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ (图46). 其中, 对于钐、铽、镱, 用金属钾还原得到的 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 可以被结晶并进行单晶结构表征(图47); 而对于铈、镱、钕、钐, 用金属钾还原无法得到可结晶的产物, 当使用金属铷替代后, 可以得到能被单晶结构表征的 $[\text{Rb}(\text{crypt})][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$. 晶体结构数据显

图 45 二价铈的配合物 $(\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3)^-$ 的合成(网络版彩图)

Figure 45 Synthesis of divalent scandium complexes $(\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3)^-$ (color online).

图 46 $[\text{M}'(\text{crypt})][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ ($\text{M}'=\text{K}$ 或 Rb) 的合成(网络版彩图)

Figure 46 Synthesis of $[\text{M}'(\text{crypt})][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ ($\text{M}'=\text{K}$ or Rb) (color online).

图 47 [K(crypt)][Gd[N(SiMe₃)₂]₃]的分子结构(热椭球参数50%, 删除了一个无序的三甲硅基和一个无序的钆离子, 氢原子被省略)^[72](网络版彩图)

Figure 47 Molecular structure of [K(crypt)][Gd[N(SiMe₃)₂]₃] (50% probability ellipsoids, a disordered trimethylsilyl group, a disordered gadolinium atom and hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[72] (color online).

示, 对于钐、铽、镝、钕, 还原后M-N键的平均距离较三价前驱体中的对应值增加了0.04~0.06 Å; 而对于铕, 还原后M-N键的平均距离较三价前驱体中的对应值增加了0.12 Å. 这一结果提示在[K(crypt)][M[N(SiMe₃)₂]₃]体系中, 除了二价铕具有4f⁷5d¹的基态电子构型, 其他稀土金属(钐、铽、钕、镱、镱)都具有4fⁿ5d¹的基态电子构型. 有意思的是, 与[K(crypt)][Sc[N(SiMe₃)₂]₃]中钪位于三个氮原子构成的平面不同, 在这些二价稀土金属的类似物中, 无序的金属离子距离三个氮原子构成的平面有约0.5 Å的距离. 这可能是由于这些稀土金属的离子半径远大于钪. UV-Vis吸收光谱也支持这一电子结构的判断, 并与之前报道的[K(crypt)][Cp^{*}₃M]体系可类比^[76]. DFT计算显示, (Gd[N(SiMe₃)₂]₃)⁻的HOMO主要具有5d_{z²}轨道的特征, 符合4f⁷5d¹的基态电子构型. 此外, 通过对这一系列的配合

物进行分子磁性表征, 发现[K(crypt)][Dy[N(SiMe₃)₂]₃]具有已报道的最大的单离子磁矩11.67 μ_B. 值得一提的是, 这一系列的非传统二价稀土金属配合物的热稳定性与[K(crypt)][Cp^{*}₃M]体系不同, 且不具有周期性. 在[K(crypt)][Cp^{*}₃M]体系中, 热稳定性随稀土金属离子半径的减小而减小; 但是在[K(crypt)][M[N(SiMe₃)₂]₃]体系中, 其稳定性顺序表现为Nd<<Gd, Tb>Dy>Ho, Er, 其中最稳定的是中等大小的稀土金属离子.

2020年, Evans等^[332]终于成功结晶分离了早在2011年就在氮气还原反应中观察到EPR信号的(Y[N(SiMe₃)₂]₃)⁻, 并报道了其单晶结构. Evans等发现, 通过将钾离子的螯合剂从一当量的crypt换为两当量的18-crown-6, 可以更快地使二价稀土金属配合物从溶液中结晶析出, 从而能够获得二价钇的配合物[K(18-crown-6)₂][Y[N(SiMe₃)₂]₃]. 使用相同的方法, 还可以得到钐、铽、镝、钕、铕、铕等的二价类似物[K(18-crown-6)₂][M[N(SiMe₃)₂]₃] (图48). 晶体的结构参数以及UV-Vis光谱均表明, 与之前报道的[K(crypt)][M[N(SiMe₃)₂]₃]相似^[72], [K(18-crown-6)₂][M[N(SiMe₃)₂]₃]体系中, 钐、铽、镝、钕、铕的二价离子均为4fⁿ5d¹的基态电子构型. 二价钇离子的电子构型也与之前EPR表征显示的4d¹相符, 而二价铕离子的基态电子构型4fⁿ⁺¹也符合预期. 热稳定性研究表明, 18-crown-6并不能比crypt更好地稳定二价稀土金属溶液, 两者的溶液具有相似的稳定性. 但是, 由于两当量的18-crown-6能够比一当量的crypt更快地使还原产物结晶(2~3 h相比24 h以上). 因此, 使用冠醚体系成功结晶, 并利用单晶X射线衍射表征了之前一直无法得到结构表征的(Y[N(SiMe₃)₂]₃)⁻. 对原位生成的[K(18-crown-6)₂][M[N(SiMe₃)₂]₃]与CO的反应性研究表明, 利用18-crown-6作为钾离子螯合剂, 也有利于表征二价钐、镝、钕、铕等与CO反应产生的双CO偶联的产物[K₂(18-crown-6)₃][(Me₃Si)₂N]₃M(μ-OC≡CO)], 使其能够快速结晶并被单晶X射线衍射进行结构表征. 这一研究再次表明, 对于具有高反应活性的非传统二价稀土金属的还原体系, 一些容易被忽视的因素可能对反应的可行性与结晶性起到至关重要的作用.

关于(M[N(SiMe₃)₂]₃)⁻体系还原氮气的反应及两者的相互关联请参看4.4.4节及相关的参考文献^[140,298,299]. 值得注意的是, 对于非传统二价稀土金属, 目前观察到的氮气还原的可逆性仅发生于阴离子体

系, 即稀土金属氮气还原产物带负电荷的状态下^[298,299]. 一旦稀土金属失去带有负电荷的配体, 体系变成中性后, 稀土金属氮气还原产物就保持稳定, 不会再失去氮气得到二价稀土金属的配合物了. 这一点与中性的 Cp^*_2Sm 体系还原氮气的可逆性不同^[163], 再次凸显了非传统二价稀土金属化学与传统二价稀土金属化学的区别.

由于三价稀土金属离子高度的亲氧性, 带负电荷的氧配体也是合成非传统二价稀土金属配合物的选择之一. Meyer等^[333]在2014年报道了利用三(芳基氧)芳烃配体 $[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]^{3-}$ (结构见图49)支撑的二价铈的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}$, 其中三角支架型配体中的芳环对于稳定二价铈中心起到了关键作用. 值得一提的是, 在 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}$ 中, U^{2+} 被认为具有 $5f^4 6d^0$ 的电子构型, 这与Evans和Furche等^[334]之前得到的二价铈的分子配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{U}]$ 中, U^{2+} 的 $5f^3 6d^1$ 的基态电子构型不同. 这是首次有实验证据提示, 在分子配合物中, 低价f区金属离子的基态电子构型可能受到配体的调控而发生改变. 随后, $[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}$ 被发现可以催化水的电解制氢, 展现了f区金属配合物在均相催化中的巨大潜力^[335]. 铈与

芳环的相互作用被证实催化水电解制氢的过程中起到了关键的作用, 这是因为芳环作为 π 给体与 δ 受体既能够稳定铈的高氧化态, 也能够稳定铈的低氧化态^[336,337]. 基于镧系元素与锆系元素的相似性, Evans、Meyer与Furche等^[338]合作报道了三(芳基氧)芳烃配体支撑的稀土金属配合物的还原化学. 利用三(芳基氧)芳烃配体前体 $(^{\text{Ad,Me}}\text{ArOH})_3\text{mes}$ 与 $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 反应, 可以得到三价稀土金属前驱体 $[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M}$. 随后用 KC_8/crypt 体系对其进行还原, 可以得到一系列二价稀土金属的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M}$ ($\text{M}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) (图49). 不过, 与之前报道的 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{M}]$ 体系能够达到较高产物纯度不同, 在 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M}$ 体系中, 还会伴随三价的稀土金属氢化物 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{MH}$ 或氢氧化物 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M}(\text{OH})$ 的生成. 比如, $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{Gd}$ 与 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{GdH}$ 会以约2:1的比例共结晶. 晶体结构参数显示, 相比于铈配合物在还原后铈-芳烃距离的明显缩短(0.170 Å), 在对应的钆的配合物中, 钆-芳烃距离缩短得较少(0.123 Å). 这与4f轨道相比于5f轨道在空间上更收缩的特性相符. DFT计算结果表明, Nd^{2+} 为 $4f^4$ 的基态

图 48 $[\text{K}(18\text{-crown-6})_2][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 的合成(网络版彩图)

Figure 48 Synthesis of $[\text{K}(18\text{-crown-6})_2][\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ (color online).

图 49 $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M}$ 的合成(网络版彩图)

Figure 49 Synthesis of $[\text{K}(\text{crypt})][(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M}$ (color online).

电子构型, 这与 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Nd}]$ 中 Nd^{2+} 为 $4f^35d^1$ 的基态电子构型相异, 进一步证实了二价钕具有构型交叉的特点. 其中SOMO为存在一定钕-芳烃相互作用的 $4f$ 轨道, 而 d_{z^2} 轨道的能量则较SOMO高出2.9 eV. 造成 Nd^{2+} 基态电子构型改变的原因可能是配体(氧配体相比于 Cp' 配体), 也可能源自配合物构型的变化(平面三角形相比于三角支架型, 特别是芳环支架的影响). 另一方面, 二价钆的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][((^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{Gd}]$ 的EPR表征与DFT计算都支持 Gd^{2+} 的基态电子构型为 $4f^75d^1$.

随后, Evans、Meyer与Furche继续合作报道了对这一体系在稀土金属中的拓展, 合成了 $[\text{K}(\text{crypt})][((^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{M}]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Yb}$) (图49). 并通过晶体结构数据、UV-Vis吸收光谱、EPR光谱以及DFT计算, 探究了不同稀土金属配合物的电子结构. 晶体结构数据显示, 对于经典二价稀土金属钐和铕, 其还原后 $\text{M}-\text{O}$ 距离变化分别为0.13和0.14 Å. 这提示钐和铕在还原后为基态电子构型为 $4f^{n+1}$ 的二价离子. 而对于离子半径较大的镧、铈、镨, 其还原后的EPR光谱和UV-Vis吸收光谱提示还原可能发生在配体的芳环上, 而非稀土金属中心. DFT计算进一步显示, $[\text{K}(\text{crypt})][((^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{M}]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$)中, HOMO或SOMO轨道的主要成分是配体芳环的 π^* 轨道, 即其电子构型为 M^{3+} 与 $[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]^{4-}$. 进一步地, Evans、Meyer与Furche等^[339]合成了钇的类似物, 并结合EPR光谱与核磁共振波谱等深入研究了该还原体系, 确认了在 $[\text{K}(\text{crypt})][((^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{M}]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Y}$)中, 还原发生在配体的底座芳环上. 此外, 核磁共振波谱确认了 $[\text{K}(\text{crypt})][((^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{YH}]$ 中氢负离子的存在. 在此基础上, 他们提出了可能的形成氢化物的机理: 配体还原造成配体上的苄基失去氢从而产生氢负离子. 值得一提的是, 除了经典二价稀土金属钐和铕在还原后, $\text{M}-\text{mes}_{\text{centroid}}$ 的距离显著增加外, 其余稀土金属, 无论还原是发生在金属还是配体上, 还原后 $\text{M}-\text{mes}_{\text{centroid}}$ 的距离都表现为一定程度缩短(0.103~0.136 Å). 这提示除了经典二价稀土金属外, 其余稀土金属, 甚至包括基态电子构型为 $4f^4$ 的钆, 与底座芳烃的相互作用在还原后都得到了明显的加强^[340]. 在合成与表征的基础上, Meyer与Evans等^[341]报道了 $[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{M}]$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$)在电催化还原水制氢过程中, 具有一定的反应活

性. 除了铕之外, 其他稀土金属的配合物对电解水制氢都有催化效果. 其中, 钐的过电势最小, 而离子半径越大的稀土金属催化活性越高. 机理研究显示, 在电解条件下, 首先发生了 $[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes})\text{M}]$ 的单电子还原, 随后生成了半当量的氢气与稀土金属的氢氧化物, 最后氢氧根负离子被水分子取代完成反应循环. 这与对应的铕配合物的催化体系中, 两电子还原的过程($\text{U}^{\text{III}}-\text{U}^{\text{V}}$)不同^[336], 体现了稀土金属与铕由于可得氧化态不同造成的反应性差异.

2018年, Evans等^[342]考察了酚基配体稳定非传统二价稀土金属离子的适配性, 并报道了二价钪的三酚基配合物的合成、结构与EPR表征. 通过 KC_8/crypt 体系还原三价稀土金属前驱体 $\text{M}(\text{OAr}')_3$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$; $\text{OAr}'=\text{OC}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2-2,6-\text{Me}-4$), 所有稀土金属都可以观察到深色的THF溶液(图50(a)). UV-Vis吸收光谱提示, 生成了基态电子构型为 $4f^n5d^1$ 的二价稀土金属离子. 对钪和钪的还原体系进行EPR光谱表征显示, 存在与 ^{89}Y 或 ^{45}Sc 较强超精细耦合的信号, 证实溶液中存在 $4d^1$ 电子构型的 Y^{2+} 或 $3d^1$ 电子构型的 Sc^{2+} . 由于有限的稳定性, 仅有离子半径最小的二价钪的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}(\text{OAr}')_3]$ 能够结晶, 并被单晶X射线衍射进行结构表征(图51). Sc^{2+} 位于三个配位氧原子形成的三角平面的中心, $\text{Sc}-\text{O}$ 距离相比于三价前驱体显著增加约0.09 Å, 接近 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 中 $\text{Sc}-\text{N}$ 距离在还原后的增加(约0.08 Å)^[329]. 为了探究 Y^{2+} 与 Sc^{2+} 在这一体系中明显的热稳定性区别, 利用Guzeei等^[343]发展的方法对配合物的空间饱和度进行了分析. 结果表明, 两者热稳定性的差别可能是源自 $[\text{Y}(\text{OAr}')_3]^-$ 的空间饱和度过低. 此外, 通过比较一系列含有

图 50 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{M}(\text{OAr}')_3]$ 与 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Y}(\text{OAr}^{\text{Ad,Ad,tBu}})_3]$ 的合成(网络版彩图)

Figure 50 Synthesis of $[\text{K}(\text{crypt})][\text{M}(\text{OAr}')_3]$ and $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Y}(\text{OAr}^{\text{Ad,Ad,tBu}})_3]$ (color online).

图 51 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}(\text{OAr}')_3]$ 的分子结构(热椭球参数 50%, 氢原子被省略)^[342](网络版彩图)

Figure 51 Molecular structure of $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Sc}(\text{OAr}')_3]$ (50% probability ellipsoids, hydrogen atoms are omitted for clarity) ^[342] (color online).

Y^{2+} 的还原产物的溶液相 EPR 信号, 发现其稳定性与 ^{89}Y 的超精细耦合常数存在关联. 超精细耦合常数越大, 说明单电子越局域在钇上, 其对应的热稳定性可能也越低. 不过, 该规律并非金科玉律, 如 $(\text{Cp}^*\text{Y})^-$ 也无法被分离得到. 除了单电子局域程度外, 适当的空间饱和度和可能对于提高产物的动力学稳定性起着重要作用.

2020 年, Evans 与 Meyer 等^[74] 合作报道了通过使用空间位阻更大的金刚烷基取代的酚基, 可以实现对 Y^{2+} 配合物的动力学稳定. 用 KC_8/crypt 体系还原 $\text{Y}(\text{OAr}^{\text{Ad,Ad,tBu}})_3$ ($\text{OAr}^{\text{Ad,Ad,tBu}} = \text{OC}_6\text{H}_2\text{Ad}_2\text{-2,6-}^t\text{Bu-4}$, $\text{Ad} = 1\text{-adamantyl}$), 可以得到常温下能够在溶液中稳定存在的 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Y}(\text{OAr}^{\text{Ad,Ad,tBu}})_3]$ (图 50(b)). 晶体结构数据、UV-Vis 吸收光谱与 EPR 光谱都支持存在 $4d^1$ 电子构型的 Y^{2+} , 其中室温下的 EPR 信号 ($g_{\text{iso}} = 1.98$, ^{89}Y : $A_{\text{iso}} = 153.3 \text{ G}$) 与之前报道的 $[\text{Y}(\text{OAr}')_3]^-$ 的相近. 此外, 通过 Guzei 方法计算得到的 $[\text{Y}(\text{OAr}^{\text{Ad,Ad,tBu}})_3]^-$ 的 G 参数为 90%, 远大于 $[\text{Y}(\text{OAr}')_3]^-$ 的 G 参数 77%. 这表明, 单电子的局域程度与配体的空间饱和度都对二价稀土金属配合物的热稳定性起到关键的作用.

2017 年, Mazzanti 等^[104] 报道了一例四层三明治结构的三铈配合物 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[[(\text{KL}_3\text{Ce})(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]_2\text{-Ce}]$ ($\text{L} = \text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$) 并对其进行了晶体结构、UV-Vis 吸收光谱与 DFT 计算的研究. 利用三(叔丁基硅氧基)

配体支撑的三价铈的前驱体, 用 10 当量的 K 在 crypt 存在下还原 $\text{KCe}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4$ 的甲苯/四氢呋喃混合溶液可以以较低的产率制得四层三明治型配合物 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[[(\text{KL}_3\text{Ce})(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]_2\text{-Ce}]$ (图 52). 单晶 X 射线衍射显示, 分子结构中存在近乎直线构型的两个平行的甲苯配体和三个铈离子. 其中, 中间的铈离子与两个甲苯配体形成夹心式结构, 而两侧的两个铈离子则与一个甲苯配体和三个三(叔丁基硅氧基)配体成键. 此外, 晶体结构中存在四个钾离子: 其中, 两个被穴醚螯合, 另两个则存在于阴离子中, 与三(叔丁基硅氧基)配体成键. 与之前 Evans、Furche 和 Long 等^[77] 报道的 $[\text{K}(\text{crypt})]_2[(\text{Cp}'_2\text{M})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$) 相似, 由于存在可变价态的芳烃配体, 使得对于稀土金属中心氧化态的判断变得模糊. DFT 计算表明, 结构中存在三个基态电子构型为 $4f^2$ 的 Ce^{2+} 与两个甲苯的二负离子, 而稀土金属与甲苯形成了三个 δ 键. 此外, 三价铈的前驱体 $\text{KCe}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4$ 可以被 AgOTf 氧化, 并得到四价铈的配合物 $\text{KCe}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_4$. 这表明, 三(叔丁基硅氧基)配体具有稳定铈的三种价态 (+2、+3、+4) 的能力.

(4) 非传统二价稀土金属配合物的特性及其与铜系元素类似物的对比

周期性规律. 从 2008 年 Lappert 等报道了首例非传统二价稀土金属的分子配合物, 到 2020 年的 12 年间,

图 52 $[K(\text{crypt})]_2[(\text{KL}_3\text{Ce})(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]_2\text{Ce}$ 的合成(网络版彩图)

Figure 52 Synthesis of $[K(\text{crypt})]_2[(\text{KL}_3\text{Ce})(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]_2\text{Ce}$ (color online).

不仅所有的稀土金属(除了放射性的钷)都已经有了二价的分子配合物, 而且能够稳定二价稀土金属离子并得到单晶结构表征的配体体系也迅速增加. 截至本综述写作期间, 共有11种配体体系已被报道能够稳定非传统二价稀土金属离子(表7). 其中, 以Cp类配体为主的有7种, 占据主导地位. 具有 C_3 或近似 C_3 对称性的结构有8种, 占绝大多数. 除此之外, 含有芳烃配体的有两种, 分别为反三明治型与多层三明治型结构. 直线型结构的有两种, 一种是 $(\text{Cp}^{\text{Pr}5})_2\text{M}$ 体系^[73], 而另一种则是 $[(\text{KL}_3\text{Ce})(\mu\text{-}\eta^6\text{-}\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]_2\text{Ce}^{2-}$ 中位居中间的铈离子^[104]. 无论是从配体的种类, 还是分子结构的对称性来说, 非传统二价稀土金属配合物已经具备显著的多样性, 且其范围和深度仍在迅速扩大中.

从表7中, 可以得出一些周期性的规律, 包括配体的适配性、轻稀土与重稀土金属稳定性的差异、构型交叉型二价稀土金属的特殊性等. 首先, 关于配体的适配性, 目前还没有一种配体体系可以稳定所有的二价稀土金属离子, 普适性最好的两种配体体系分别是 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 和 $([(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M})^-$. 前者除了二价钪之外, 可以稳定所有其他非传统二价稀土金属的配合物, 并获得单晶结构表征^[61,76,295,301]; 而后者则可以稳定, 除了离子半径最大的镧、铈、镨外的绝大多数非传统二价稀土金属离子^[72,329,332]. 与 $([(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M})^-$ 体系形成对比的是 $(\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M})^-$ 体系, 可以稳定离子半径较大的二价稀土金属离子^[320]. 类似的还有 $(\text{Cp}''_3\text{M})^-$ ^[300,318]与 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ ^[322]体系, 也可以稳定离子半径较大的二价稀土金属离子, 但是其适配范围相比 $(\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M})^-$ 体系更窄. $(\text{Cp}^{\text{Me}}_3\text{M})^-$ 体系则主要能够稳定离子半径中等的二价稀土金属离子^[321]. $(\text{Cp}^{\text{Pr}5})_2\text{M}$ 具有很强的特殊性, 其铽和镱的化合物具有目前所有已知非传统二价稀土金属配合物中最高的热稳定性^[73]. 但由于该体系研究的稀

土金属种类还比较少, 尚不能给出该体系的稀土金属适配范围. $[(\text{ArO})_3\text{M}]^-$ 体系也有类似的问题, 当芳环上的取代基较小时, 仅有离子半径最小的钪可以得到能够被单晶结构表征的二价金属配合物^[342]. 但是当换用较大的取代基(1-金刚烷基)时, 则可以得到较难得到的二价钇配合物^[74]. 而较大取代基的酚基配体与其他稀土金属的适配性研究尚未进行. 含有芳烃阴离子配体的体系由于芳烃配体的可变价态以及芳烃与稀土金属离子能够形成的较强共价性的 δ 键, 使得对于其中稀土金属离子的氧化态的判断变得较为困难^[77,104]. 最后, 三角支架型的 $([(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{M})^-$ 体系则存在一定特殊性^[338~340]. 对于离子半径较大的稀土金属, 如镧、铈、镨以及没有4f电子的钇, 其还原发生在配体的底座芳环上. 但是对于离子半径中等的稀土金属, 其还原产物总是与副反应产生的三价氢化物共结晶, 造成了晶体结构数据真实性存疑, 从而影响了对其二价稀土金属离子的基态电子构型的判断. 此外, 该体系中, Nd^{2+} 被认为具有 $4f^4$ 的基态电子构型^[338].

其次, 轻稀土金属与重稀土金属的二价分子配合物在稳定性和电子结构上存在明显差异. 对于 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系, 二价稀土金属配合物的稳定性随着稀土金属离子半径的减小而减小^[76]. 但是, 在 $([(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M})^-$ 体系中, 中等尺寸的钆和铽的二价配合物具有最佳的稳定性, 而更大或者更小的二价稀土金属离子的稳定性则明显较差^[72]. 总体来说, 一种单一的配体往往仅适于稳定轻稀土金属或者重稀土金属的一种, 这凸显了镧系收缩对非传统二价稀土金属化学也有着重要影响. 此外, 轻稀土金属与重稀土金属的二价离子在电子结构上, 也存在一定的差异. LS 耦合模型可以较好地预测二价重稀土金属离子的磁矩, 但是该模型对于轻稀土金属, 如铈、镨、钆等的预测与实测值有较

表 7 不同配体体系的单晶结构表征的非传统二价稀土金属配合物

Table 7 Structurally-authentic non-traditional divalent rare earth complexes supported by a variety of ligand systems

配体体系	镧	铈	镨	钕	钐	铽	镱	铕	铈	铈	镱	镱
(Cp ₃ M) ^{−[61,76,295,301]}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(Cp [″] ₃ M) ^{−[300,318]}	+	+	+	+								
(Cp ^{tet} ₃ M) ^{−[320]}	+	+	+	+	+	+	+					
(Cp [†] ₃ M) ^{−[322]}		+										
(Cp ^{Me} ₃ M) ^{−[321]}						+	+	+			+	
(Cp ^{iPr5}) ₂ M ^[73]						+	+					
[(^{Ad,Me} ArO) ₃ mes]M) ^{−[338~340]}	L	L	L	+	+		?			L	?	
[(Me ₃ Si ₂ N) ₃ M) ^{−[72,329,332]}				+	+	+	+	+	+	+	+	+
[(ArO) ₃ M] ^{− a) [74,342]}										+		+
[(Cp ₂ M) ₂ (C ₆ H ₆) ^{2−[77]}	+?	+?										
[(KL ₃ Ce)(C ₇ H ₈) ₂ Ce] ^{2− b) [104]}		+?										

a) Ar=OC₆H₂[†]Bu₂-2,6-Me-4, M=Sc; Ar=OC₆H₂Ad₂-2,6-[†]Bu-4, M=Y; b) L=O(SiO[†]Bu)₃; +: 体系中二价稀土金属离子的基态电子构型为4fⁿ5d¹ (钆为4d¹, 铈为3d¹); +[−]: 体系中二价稀土金属离子的基态电子构型为4fⁿ⁺¹; L: 还原发生在配体上, 稀土金属中心仍为+3价; ?: 没有可靠的结构数据导致稀土金属价态判断不清晰; +?: 存在可变价态的配体导致稀土金属价态判断存疑

大差距^[141]。由于LS耦合模型是基于4f与5d电子没有显著相互作用的假设上的。因此, 这说明对于重稀土金属这一假设成立, 而对于轻稀土金属这一假设可能不成立。由于镧系收缩效应, 相比于轻稀土金属, 重稀土金属的4f轨道更收缩且其能量更低, 因此其4f与5d电子符合没有明显相互作用的假设。而对于轻稀土金属, 由于4f轨道与5d轨道在能量上较接近, 可能存在明显的f-d杂化, 而这会导致LS耦合模型的假设失效。另外, 由于重稀土金属的相对论效应显著增加, 导致6s轨道的能量快速下降。因此, 非传统二价稀土金属离子基态电子构型中, 6s轨道的组分明显增加, 存在显著的5d₂与6s轨道的杂化^[73]。

构型交叉型二价稀土金属镨、钕、镱等, 在固相二碘化物中存在“盐型”的4fⁿ⁺¹基态电子构型, 而在(Cp₃M)[−]体系中均为4fⁿ5d¹的基态电子构型^[76]。不过, 在随后的研究中, Evans与Meyer等发现在[(^{Ad,Me}ArO)₃-mes]M)[−]体系中Nd²⁺的基态电子构型为4f⁴; 而在(Cp^{tet}₃M)[−]体系中, Dy²⁺的基态电子构型为4f¹⁰, 但Nd²⁺的基态电子构型则为4f³5d¹。一般来说, 采取4fⁿ⁺¹基态电子构型的倾向与表2中M^{3+/2+}的变化趋势一致, 即标准还原电势负值越小的稀土金属越倾向于采取4fⁿ⁺¹基态电子构型。由于4f轨道较少受外界配体影响, 一般认为配体对5d₂轨道能级的影响是决定构型交叉型二价稀土金属的基态电子构型的主要因素。但是, 目前还没

有有效的根据配体种类或配位结构来预测构型交叉型二价稀土金属在分子配合物中的基态电子构型的方法。通过合成更多的由不同配体体系稳定的二价稀土金属配合物, 并结合特征性的表征方法如XANES^[78]和分子磁性^[79,141]与更精确的理论计算方法^[78], 有望进一步解开构型交叉型二价稀土金属的基态电子构型之谜。

反应性。当前, 非传统二价稀土金属化学主要致力于利用较大空间配位饱和度的配体体系来稳定二价稀土金属离子, 而较大的空间位阻屏蔽了底物对稀土金属的配位, 从而阻碍了对其反应性的探索。不过由于非传统二价稀土金属极强的还原性, 其仍然可以与小分子如CO^[332]、N₂^[140,298,299]、CO₂^[329]等发生反应, 将后者还原为对应的阴离子。此外, 非传统二价稀土金属配合物还可以还原环状芳烃如萘、联苯和环辛四烯至其二负离子, 并得到相应的稀土金属芳烃阴离子的配合物^[344,345]。此外, Evans等^[319]还报道了二价稀土金属配合物与四氢呋喃溶剂发生开环反应, 以及与硅烷的反应性研究。其中, 前者是阴离子型非传统二价稀土金属配合物常见的分解途径之一。

作为强还原剂, 对二价稀土金属离子间相对还原性强弱的确定无疑有着重大意义。由于在混合体系中分离二价稀土金属配合物具有很大的难度, Evans等^[346]借助于原位的EPR光谱系统性地研究了多个体

系, $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 、 $(\text{Cp}''_3\text{M})^-$ 、 $(\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{M})^-$ 、 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M})^-$ 、 $[(\text{ArO})_3\text{M}]^-$, 内部以及相互间的还原能力的强弱. 利用具有特征EPR信号的 Sc^{2+} 、 Y^{2+} 、 La^{2+} 、 Gd^{2+} 和 Lu^{2+} 作为定标, 通过观察反应前后的EPR信号可以定性地得出二价稀土金属配合物还原能力的相对强弱. 如在 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系中, 铈、镧、镱的二价离子可以互相还原对应的三价离子, 说明三者的还原能力相似. 但是, 三者均可以还原三价的钪离子, 但是反过来二价钪离子并不能还原这些稀土金属的三价离子, 这说明二价钪离子在该体系中具有最弱的还原性. 对于本身没有EPR信号的二价铪离子, 研究发现其可以还原其他的三价稀土金属离子, 但是逆反应则因为无法用EPR观测到二价铪离子只能存疑. 因此对于 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系, 可以得出其还原能力的相对强弱遵循 $\text{Tb(II)} \gtrsim \text{Y(II)} \approx \text{La(II)} \approx \text{Lu(II)} > \text{Gd(II)}$ 的顺序. 类似地, 可以得到 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M})^-$ 体系的相对还原性强弱为 $\text{Tb(II)} \approx \text{Gd(II)} \gtrsim \text{Y(II)} > \text{Sc(II)}$. 值得一提的是, 在不同体系中, 二价稀土金属离子的还原性顺序还会发生变化: 如在 $(\text{Cp}'_3\text{M})^-$ 体系中, $\text{Y(II)} > \text{Gd(II)}$; 但在 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{M})^-$ 体系中, $\text{Gd(II)} \gtrsim \text{Y(II)}$. 这说明不同配体体系对二价稀土金属的还原能力也有影响. 因此, Evans等进一步研究了同种稀土金属在不同体系中的还原能力的相对强弱. 对于二价铈离子, 其遵循 $[(\text{ArO})_3\text{Y}]^- \approx [(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Y})^- > (\text{Cp}'_3\text{Y})^-$ 顺序, 这一顺序也与EPR信号的超精细耦合常数的大小一致. 对于二价铪离子, $[(\text{ArO})_3\text{Sc}]^- \approx [(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Sc})^-$. 对于二价镧离子, $(\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{La})^- \approx (\text{Cp}'_3\text{La})^- > (\text{Cp}''_3\text{La})^-$. 在原位EPR实验的过程中, 不同配体体系间除了电子转移外, 还会发生配体交换反应, 这些交换产生的新的二价稀土金属物种可以被EPR观察到. 这些原位EPR实验说明, 二价稀土金属配合物体系在动力学上具有高度的可变性. 此外, 传统二价稀土金属钪的配合物, 以及非经典二价稀土金属铪、镱、钆的二碘化物都不能还原任何三价镧或铈的配合物至二价, 说明非传统二价稀土金属离子具有比传统二价稀土金属离子更强的还原性.

与钢系金属类似物的对比. 稀土金属与钢系金属同属于f区元素, 其化学与物理性质具有一定的相似性. 相比稀土金属的4f轨道, 钢系金属, 特别是前钢系金属(铜~镉)的5f轨道具有一定的空间延展性. 另一方面, 前钢系金属的6d轨道能量与5f轨道能量相近. 这都使得前钢系金属的5f与6d轨道都能有效参与成键, 极

大地丰富了其化学性质^[51,52,347]. 基于钢系金属与稀土金属的相似性, Evans与Furche等^[334]于2013年报道了首例单晶结构表征的二价铈的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{U}]$. 随后, Evans等发现 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}''_3\text{M}]$ 体系对于前钢系金属来说有着更好的稳定性^[348], 并将该体系拓展到了二价钪^[349]、二价铈^[350]、二价镱^[351]的合成. 此外, 其他配体体系也被发现可以稳定二价前钢系金属. 2014年, Meyer等^[333]报道了二价铈的配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}]$ 的合成与表征. 2018年, McCracken、Shores、Boncella、Odom等^[352]报道了二价铈的配合物 $\text{U}(\text{NHAr}^{\text{iPr6}})_2$ ($\text{Ar}^{\text{iPr6}} = 2,6-(2,4,6-\text{iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$)的合成与表征. 2019年, Evans等^[353]又报道了 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{U}]$ 和 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 的合成与表征. 2020年, Tong、Mansikkamäki、Layfield等^[354]报道了首例直线型的二价铈配合物 $(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2\text{U}$ 的合成与表征. 可以看出, 二价前钢系金属配合物与非传统二价稀土金属配合物的合成具有很大的相似性. 以研究最多的铈为例, 多种体系, 包括Cp类配体、三角支架型配体、芳烃类配体、氨基配体等, 都可以稳定二价铈. 此外, 二价铈配合物大多可以在非传统二价稀土金属配合物中找到类似物. 但是, 相比于稀土金属的4f与5d轨道, 前钢系金属的5f与6d轨道在空间分布与能量更接近, 因此二价钢系金属的基态电子构型更多变. 从同一配体体系 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}''_3\text{M}]$ 的不同金属来看, 二价钪为 $5f^06d^2$ 、二价铈为 $5f^36d^1$ 、二价镱为 $5f^46d^1$ 、二价铈为 $5f^6$. 从同一金属的不同配体体系来看, 二价铈的基态电子构型在 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{U}]$ 、 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}''_3\text{U}]$ 、 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}^{\text{tet}}_3\text{U}]$ 、 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{U}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3]$ 中为 $5f^36d^1$, 但在 $[\text{K}(\text{crypt})][[(^{\text{Ad,Me}}\text{ArO})_3\text{mes}]\text{U}]$ 和 $\text{U}(\text{NHAr}^{\text{iPr6}})_2$ 中却为 $5f^4$. 而 $(\text{Cp}^{\text{iPr5}})_2\text{U}$ 的基态则为含有7s/6d混杂成分的 $5f^36d^1$ 电子构型. 复杂多变的基态电子构型也佐证了前钢系金属中存在显著的5f-6d轨道的杂化. 2020年, Evans等^[355]利用原位EPR光谱探究了二价稀土金属镧和铈与二价或三价钢系金属钪和铈的还原能力的相对强弱. 结果表明, 三价钢系金属配合物 $\text{Cp}''_3\text{M}$ ($\text{M}=\text{Th}, \text{U}$)不能将三价稀土金属配合物 $\text{Cp}''_3\text{La}$ 和 $\text{Cp}'_3\text{Y}$ 还原为相应的二价配合物. 但是, 二价的 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}''_3\text{M}]$ ($\text{M}=\text{Th}, \text{U}$)则可以将 $\text{Cp}''_3\text{La}$ 和 $\text{Cp}'_3\text{Y}$ 还原为二价的 $(\text{Cp}''_3\text{La})^-$ 和 $(\text{Cp}'_3\text{Y})^-$. 另一方面, 二价的稀土金属配合物 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}''_3\text{La}]$ 和 $[\text{K}(\text{crypt})][\text{Cp}'_3\text{Y}]$ 也能还原三价的钪配合物 $\text{Cp}''_3\text{Th}$ 至二价阴离子 $(\text{Cp}''_3\text{Th})^-$. 这一结果

表明,在此配体体系中,二价的镧、铈、钍、铀具有相近的还原能力.限于篇幅和综述范围,本文对二价锕系金属配合物的合成、结构表征与电子结构研究不再做描述.我们近期将在《核化学与放射化学》出版关于锕系元素非寻常氧化态的综述,欢迎感兴趣的读者到时阅读.

5 总结与展望

从以上内容可见,稀土金属化学的发展正走出正三价的局限.近10年来,稀土金属的非传统氧化态化学的迅速发展,打破了大部分稀土金属在分子配合物与溶液相中没有可变氧化态的教条.本综述从稀土金属的电子结构出发,总结了稀土金属非传统氧化态的发展历史与脉络,特别是近年来的重大突破与快速发展.综述内容囊括了高价与低价稀土金属,以及气相、固相、溶液相、分子配合物等多个方面,全面回顾了稀土金属不同价态化学的发展历程,着重突出了当前稀土金属非传统氧化态化学的发展方向.

除铈以外的高价稀土金属化学目前尚处于起步阶段.截至目前,仅有三例Tb(IV)配合物^[65-67]和一例Pr(IV)配合物^[68]被报道. Mazzanti等发展的硅氧基配体和La Pierre等设计的膦亚胺配体都是强给电子的负电荷配体,而且配位的氧或氮原子与高价稀土金属中心的成键有相当的共价性.发展更多的能够稳定正四价稀土金属离子的配体体系,并研究正四价稀土金属离子的反应性是当前该领域的重中之重.此外,由于正四价稀土离子的离子半径显著小于正三价稀土离子,而4f轨道的空间径向分布变化不大,因此正四价稀土离子的4f轨道存在直接参与成键的可能性.固相高价稀土金属化合物的研究已经表明,四价镨的4f¹电子受到配位场的影响,与前锕系金属铀等相近^[96],而且在BaPrO₃中还存在不同寻常的4f¹与4f¹的磁耦合^[92]. XANES等表征显示,在四价铈、四价镨和四价铽的配合物中,稀土金属的4f轨道都一定程度地参与了成键^[71].未来对高价稀土金属4f轨道参与成键的研究将使得稀土金属研究进入一个全新的阶段,即4f轨道成为真正意义上的价键轨道.另外,高价稀土金属有机化合物的研究当前仅限于少数四价铈的配合物^[37].未来发展更多的配体去稳定四价铈,甚至四价镨和四价铽的金属有机化合物将是一个极具挑战也非常有益的

研究方向.

低价稀土化学,特别是非传统低价稀土金属化学,可能正处在有史以来最好的黄金时期.过去10多年来,除放射性的钷以外的所有稀土金属的二价分子配合物都被合成与结构表征,并且适配的配体体系也在快速发展^[28,46-50].对于二价稀土金属离子的电子结构与反应性的研究也快速深入^[76,78,79,299,341,346,355].其中最有趣的现象之一是存在一类构型交叉型二价稀土金属离子,其基态电子构型受配体体系影响,可能在4fⁿ5d¹和4fⁿ⁺¹两种电子构型间发生切换^[76,320,338].此外,非传统二价稀土金属离子4fⁿ5d¹的基态电子构型也为新的化学键的合成提供了可能.如稀土金属间的金属-金属键就可能通过弥散的5d轨道而成键^[356].另外,二价稀土金属离子特殊的磁性也为稀土金属磁性和电子结构研究打开了新的天地.比如二价重稀土离子具有已知最高的单离子磁矩^[72,141],而二价铽的配合物(Cp^{Pr5})₂Tb则是除镱外当前磁滞温度和磁弛豫能垒最高的单分子磁体^[73].另一方面,二价轻稀土金属的磁性不能用简单的耦合模型预测,这表明其中可能存在显著的f-d杂化^[141],这为进一步探索4f轨道成键之谜提供了入口.

展望未来,稀土金属的非传统氧化态化学可能有两个主要的发展方向.第一,通过配体设计等方法来稳定更多的稀土金属非寻常氧化态.例如,正五价的镨在气相中已经被观察到,这为在固相或分子配合物中稳定五价镨提供了可能.此外,固相中存在LaI^[130]与GdCl_{1.5}^[129],而分子配合物中也存在正一价的铈配合物^[105,270],这为合成更多正一价分子配合物启迪了思路.零价三明治型稀土金属芳烃配合物独自构成一个特殊的体系,表明零价稀土金属也能够以分子配合物的形式稳定存在^[34,144].发展常规的合成方法来制备此类配合物,并研究其反应性将是这个领域的新挑战和新机遇.近年来, M(CO)₈⁻型稀土金属羰基化合物在气相中被观察到^[357,358],也为低价稀土化学的发展提供了一个新的方向.第二,利用稀土金属的多种氧化态来发展氧化还原化学,特别是类似于过渡金属的多电子氧化还原过程.比如,铈已知有+2、+3、+4三种氧化态,通过实现二价铈到四价铈的相互转化,将为发展稀土金属介导的二电子氧化还原过程提供基础.为了实现这个目标,首先需要设计出能够同时稳定单一稀土金属多种氧化态的配体体系.相比于专一稳定高价或低价稀土金属的配体体系,能够同时稳定多种氧化态的

配体体系的设计难度更大, 这将是未来稀土金属配位化学发展的一个重大挑战。

综上, 稀土金属的非传统氧化态化学是当前稀土金属化学中最富生机也是最具潜力的领域之一。非传统氧化态的发现不仅打破了稀土金属化学单调的旧识, 同时为稀土金属光电磁材料设计与新化学键和新反应的探索开辟了全新的天地。自1794年发现第一个

稀土元素钇以来, 两百多年稀土金属化学的发展方兴未艾。特别是最近几十年来, 受益于以徐光宪先生为代表的中国科学工作者发展的高效稀土分离萃取技术, 稀土金属的可得性大幅度提高。这不仅带来了稀土在众多领域的广泛应用, 也激励了化学家开展基础的合成与理论研究。而稀土金属的基础化学与理论的突破也将为未来稀土更高效与丰富的应用打下基础。

参考文献

- 1 Cotton S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2006
- 2 Atwood DA. *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, 2012
- 3 Rudnick RL, Gao S. In *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2014. 1–51
- 4 Cheisson T, Schelter EJ. *Science*, 2019, 363: 489–493
- 5 Wang Z. *Chem Bull*, 2012, 75: 669–672 (in Chinese) [王治浩. 化学通报, 2012, 75: 669–672]
- 6 Zhang J, Zhao B, Schreiner B. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*. Heidelberg: Springer, 2016
- 7 Qi D. *Hydrometallurgy of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 2018
- 8 Buenzli JCG, Piguet C. *Chem Soc Rev*, 2006, 37: 1048–1077
- 9 Rinehart JD, Long JR. *Chem Sci*, 2011, 2: 2078–2085
- 10 Heffern MC, Matosziuk LM, Meade TJ. *Chem Rev*, 2014, 114: 4496–4539
- 11 Dong H, Du SR, Zheng XY, Lyu GM, Sun LD, Li LD, Zhang PZ, Zhang C, Yan CH. *Chem Rev*, 2015, 115: 10725–10815
- 12 Pimentel GC, Spratley RD. *Understanding Chemistry*. San Francisco: Holden-Day, 1971
- 13 Connick RE. *J Chem Soc*, 1949, S235–S241
- 14 Wang L, Zhou H, Hu J, Huang B, Sun M, Dong B, Zheng G, Huang Y, Chen Y, Li L, Xu Z, Li N, Liu Z, Chen Q, Sun LD, Yan CH. *Science*, 2019, 363: 265–270
- 15 Szostak M, Spain M, Procter DJ. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9155–9183
- 16 Szostak M, Fazakerley NJ, Parmar D, Procter DJ. *Chem Rev*, 2014, 114: 5959–6039
- 17 Duffy LA, Matsubara H, Procter DJ. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1136–1137
- 18 Ashida Y, Arashiba K, Nakajima K, Nishibayashi Y. *Nature*, 2019, 568: 536–540
- 19 Dorenbos P. *J Phys-Condens Matter*, 2003, 15: 575–594
- 20 Dorenbos P. *J Phys-Condens Matter*, 2003, 15: 2645–2665
- 21 Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. *Chem Rev*, 2016, 116: 5987–6041
- 22 Hu A, Guo JJ, Pan H, Zuo Z. *Science*, 2018, 361: 668–672
- 23 An Q, Wang Z, Chen Y, Wang X, Zhang K, Pan H, Liu W, Zuo Z. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 6216–6226
- 24 Sridharan V, Menendez JC. *Chem Rev*, 2010, 110: 3805–3849
- 25 Evans WJ. *Coord Chem Rev*, 2000, 206–207: 263–283
- 26 Meyer G. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4962–4964
- 27 Nief F. Chapter 246 molecular chemistry of the rare-earth elements in uncommon low-valent states. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 2010. 241–300
- 28 Woen DH, Evans WJ, Chapter 293-expanding the +2 oxidation state of the rare-earth metals, uranium, and thorium in molecular complexes. In: Bünzli JCG, Pecharsky VK, Eds. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 2016. 337–394
- 29 Gomba TP, Ramanathan A, Rice NT, La Pierre HS. *Dalton Trans*, 2020, doi: 10.1039/D0DT01400A
- 30 Evans WJ. *J Organomet Chem*, 2002, 647: 2–11
- 31 Evans WJ. *J Organomet Chem*, 2002, 652: 61–68
- 32 Bochkarev MN. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 835–851

- 33 Nief F. *Dalton Trans*, 2010, 39: 6589–6598
- 34 Cloke FGN. *Chem Soc Rev*, 1993, 22: 17–24
- 35 Evans WJ. *Inorg Chem*, 2007, 46: 3435–3449
- 36 El-Ghoozi M, Avignat D. *J Fluorine Chem*, 2001, 107: 229–233
- 37 Anwander R, Dolg M, Edelmann FT. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6697–6709
- 38 Evans WJ. *Polyhedron*, 1987, 6: 803–835
- 39 Cristina Cassani M, Gun'ko YK, Hitchcock PB, Hulkes AG, Khvostov AV, Lappert MF, Protchenko AV. *J Organomet Chem*, 2002, 647: 71–83
- 40 Mikheev NB, Kulyukhin SA, Kamenskaya AN, Rumer IA, Konvalova NA. *Radiochemistry*, 2004, 46: 324–339
- 41 Mikheev NB, Kulyukhin SA, Kamenskaya AN, Rumer IA, Konvalova NA. *Radiochemistry*, 2004, 46: 521–535
- 42 Mikheev NB, Kulyukhin SA, Kamenskaya AN, Konvalova NA, Rumer IA. *Radiochemistry*, 2005, 47: 423–439
- 43 Evans WJ. *J Alloys Compd*, 2009, 488: 493–510
- 44 Platt AWG. Zerovalent organometallics. In: Scott RA, Ed. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2013. 1–6
- 45 Platt AWG. Divalent lanthanides in solution. In: Scott RA, Ed. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2017. 1–10
- 46 Evans WJ. *Organometallics*, 2016, 35: 3088–3100
- 47 Nicholas HM, Mills DP. Lanthanides: Divalent organometallic chemistry. In: Scott RA, Ed. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2017. 1–10
- 48 Anonymous. *J Organomet Chem*, 2018, 857: 2–4
- 49 Meyer G. *J Solid State Chem*, 2019, 270: 324–334
- 50 Ryan AJ, Evans WJ. The periodic table as a career guide: a journey to rare earths. In: Mingos DMP, Ed. *The Periodic Table I: Historical Development and Essential Features*. Cham: Springer International Publishing, 2019. 197–224
- 51 Choppin GR. *J Alloys Compd*, 2002, 344: 55–59
- 52 Neidig ML, Clark DL, Martin RL. *Coord Chem Rev*, 2013, 257: 394–406
- 53 Löble MW, Keith JM, Altman AB, Stieber SCE, Batista ER, Boland KS, Conradson SD, Clark DL, Lezama Pacheco J, Kozimor SA, Martin RL, Minasian SG, Olson AC, Scott BL, Shuh DK, Tyliczszak T, Wilkerson MP, Zehnder RA. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2506–2523
- 54 Cross JN, Su J, Batista ER, Cary SK, Evans WJ, Kozimor SA, Mocko V, Scott BL, Stein BW, Windorff CJ, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8667–8677
- 55 Kerridge A. *Chem Commun*, 2017, 53: 6685–6695
- 56 Minasian SG, Batista ER, Booth CH, Clark DL, Keith JM, Kozimor SA, Lukens WW, Martin RL, Shuh DK, Stieber SCE, Tyliczszak T, Wen X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18052–18064
- 57 Smiles DE, Batista ER, Booth CH, Clark DL, Keith JM, Kozimor SA, Martin RL, Minasian SG, Shuh DK, Stieber SCE, Tyliczszak T. *Chem Sci*, 2020, 11: 2796–2809
- 58 Birmingham JM, Wilkinson G. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 42–44
- 59 Shannon RD. *Acta Cryst A*, 1976, 32: 751–767
- 60 Morss LR. *Chem Rev*, 1976, 76: 827–841
- 61 MacDonald MR, Bates JE, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 9857–9868
- 62 Mikheev NB, Auerman LN, Rumer IA. *Inorg Chim Acta*, 1985, 109: 217–220
- 63 Bond AM, Deacon GB, Newnham RH. *Organometallics*, 1986, 5: 2312–2316
- 64 Cristina Cassani M, Lappert MF, Laschi F. *Chem Commun*, 1997, 1563–1564
- 65 Palumbo CT, Zivkovic I, Scopelliti R, Mazzanti M. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9827–9831
- 66 Rice NT, Popov IA, Russo DR, Bacsa J, Batista ER, Yang P, Telser J, La Pierre HS. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 13222–13233
- 67 Willauer AR, Palumbo CT, Scopelliti R, Zivkovic I, Douair I, Maron L, Mazzanti M. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3549–3553
- 68 Willauer AR, Palumbo CT, Fadaei-Tirani F, Zivkovic I, Douair I, Maron L, Mazzanti M. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5538–5542
- 69 Friedrich J, Qiao Y, Maichle-Mössmer C, Schelter EJ, Anwander R. *Dalton Trans*, 2018, 47: 10113–10123
- 70 Rice NT, Su J, Gompf TP, Russo DR, Telser J, Palatinus L, Bacsa J, Yang P, Batista ER, La Pierre HS. *Inorg Chem*, 2019, 58: 5289–5304

- 71 Rice NT, Popov IA, Russo DR, Gompa TP, Ramanathan A, Bacsá J, Batista ER, Yang P, La Pierre HS. *Chem Sci*, 2020, 11: 6149–6159
- 72 Ryan AJ, Darago LE, Balasubramani SG, Chen GP, Ziller JW, Furche F, Long JR, Evans WJ. *Chem Eur J*, 2018, 24: 7702–7709
- 73 Gould CA, McClain KR, Yu JM, Groshens TJ, Furche F, Harvey BG, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12967–12973
- 74 Moehring SA, Miehlisch M, Hoerger CJ, Meyer K, Ziller JW, Evans WJ. *Inorg Chem*, 2020, 59: 3207–3214
- 75 Corbey JF, Woen DH, Palumbo CT, Fieser ME, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *Organometallics*, 2015, 34: 3909–3921
- 76 Fieser ME, MacDonald MR, Krull BT, Bates JE, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 369–382
- 77 Kotyk CM, Fieser ME, Palumbo CT, Ziller JW, Darago LE, Long JR, Furche F, Evans WJ. *Chem Sci*, 2015, 6: 7267–7273
- 78 Fieser ME, Ferrier MG, Su J, Batista E, Cary SK, Engle JW, Evans WJ, Lezama Pacheco JS, Kozimor SA, Olson AC, Ryan AJ, Stein BW, Wagner GL, Woen DH, Vitova T, Yang P. *Chem Sci*, 2017, 8: 6076–6091
- 79 Fleischauer VE, Ganguly G, Woen DH, Wolford NJ, Evans WJ, Autschbach J, Neidig ML. *Organometallics*, 2019, 38: 3124–3131
- 80 Hu Z, Kaindl G, Vandr D, Hoppe R, Wortmann G. *J Alloys Compd*, 1994, 205: 263–269
- 81 Zhang Q, Hu SX, Qu H, Su J, Wang G, Lu JB, Chen M, Zhou M, Li J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6896–6900
- 82 Hu SX, Jian J, Su J, Wu X, Li J, Zhou M. *Chem Sci*, 2017, 8: 4035–4043
- 83 Monteiro B, Bandeira NAG, Loureno C, Lucena AF, Carretas JM, Gibson JK, Maralo J. *Chem Commun*, 2019, 55: 14139–14142
- 84 Su J, Hu S, Huang W, Zhou M, Li J. *Sci China Chem*, 2016, 59: 442–451
- 85 Soderholm L, Goodman GL. *J Solid State Chem*, 1989, 81: 121–128
- 86 Avignant D, Largeau E, Gaumet V, Dugat P, El-Ghozzi M. *J Alloys Compd*, 1998, 275–277: 1–5
- 87 Largeau E, El-Ghozzi M, Avignant D. *J Solid State Chem*, 1998, 139: 248–258
- 88 Gasgnier M, Schiffmacher G, Albert L, Caro PE, Dexpert H, Esteva JM, Blancard C, Karnatak RC. *J Less Common Met*, 1989, 156: 59–73
- 89 Gruen DM, Koehler WC, Katz JJ. *J Am Chem Soc*, 1951, 73: 1475–1479
- 90 Brauer G, Pfeiffer B. *J Less Common Met*, 1963, 5: 171–176
- 91 MacChesney JB, Williams HJ, Sherwood RC, Potter JF. *J Chem Phys*, 1966, 44: 596–601
- 92 Hinatsu Y. *J Solid State Chem*, 1993, 102: 362–367
- 93 Hinatsu Y, Itoh M, Edelstein N. *J Solid State Chem*, 1997, 132: 337–341
- 94 Tezuka K, Hinatsu Y, Shimojo Y, Morii Y. *J Phys-Condens Matter*, 1998, 10: 11703–11712
- 95 Fiscus JE, zur Loye HC. *J Alloys Compd*, 2000, 306: 141–145
- 96 Tezuka K, Hinatsu Y. *J Solid State Chem*, 2001, 156: 203–206
- 97 Doi Y, Ninomiya K, Hinatsu Y, Ohoyama K. *J Phys-Condens Matter*, 2005, 17: 4393–4401
- 98 Hobart DE, Samhoun K, Young JP, Norvell VE, Mamantov G, Peterson JR. *Inorg Nucl Chem Lett*, 1980, 16: 321–328
- 99 Varlashkin PG, Begun GM, Peterson JR. *J Less Common Met*, 1985, 109: 123–134
- 100 Li X, Dong W, Qi Y, Wang D, Yang R. *Polyhedron*, 1991, 10: 1479–1483
- 101 Noh W, Girolami GS. *Polyhedron*, 2007, 26: 3865–3870
- 102 Gregson M, Lu E, Mills DP, Tuna F, McInnes EJJ, Hennig C, Scheinost AC, McMaster J, Lewis W, Blake AJ, Kerridge A, Liddle ST. *Nat Commun*, 2017, 8: 14137
- 103 Andrez J, Pcaut J, Bayle PA, Mazzanti M. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10448–10452
- 104 Kelly RP, Maron L, Scopelliti R, Mazzanti M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15663–15666
- 105 Arnold PL, Cloke FGN, Hitchcock PB, Nixon JF. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 7630–7631
- 106 Meyer G. *Chem Rev*, 1988, 88: 93–107
- 107 Huang Y, Freiser BS. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 4434–4435
- 108 Ranasinghe YA, MacMahon TJ, Freiser BS. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 9112–9118
- 109 Freiser BS. *Acc Chem Res*, 1994, 27: 353–360
- 110 Maralo J, Santos M, Matos AP, Gibson JK, Haire RG. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 12647–12656
- 111 Corbett JD. Conproportionation routes to reduced lanthanide halides. In: Meyer G, Morss L R, Eds. *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. 159–173
- 112 Meyer G, Gerlitzki N, Hammerich S. *J Alloys Compd*, 2004, 380: 71–78
- 113 Bochkarev MN, Fagin AA. *Russ Chem Bull*, 1999, 48: 1187–1188

- 114 Bochkarev MN, Fagin AA. *Chem Eur J*, 1999, 5: 2990–2992
- 115 Bochkarev MN, Fagin AA, Fedushkin IL, Trifonov AA, Kirillov EN, Eremenko IL, Nefedov SE. *Mater Sci Forum*, 1999, 315–317: 144–153
- 116 Evans WJ, Allen NT, Workman PS, Meyer JC. *Inorg Chem*, 2003, 42: 3097–3099
- 117 Corbett JD. *Rev Chim Miner*, 1973, 10: 239–257
- 118 Bronstein HR. *J Phys Chem*, 1969, 73: 1320–1326
- 119 Meyer G. *Z Anorg Allg Chem*, 2007, 633: 2537–2552
- 120 Bochkarev MN, Fedushkin IL, Fagin AA, Petrovskaya TV, Ziller JW, Broomhall-Dillard RNR, Evans WJ. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36: 133–135
- 121 Bochkarev MN, Fedushkin IL, Dechert S, Fagin AA, Schumann H. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 3176–3178
- 122 Evans WJ, Allen NT, Ziller JW. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 359–361
- 123 Evans WJ, Zucchi G, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10–11
- 124 Fagin AA, Salmova SV, Bochkarev MN. *Russ Chem Bull*, 2009, 58: 230–233
- 125 McCollum BC, Dudis DS, Lachgar A, Corbett JD. *Inorg Chem*, 1990, 29: 2030–2032
- 126 Gerlitzki N, Meyer G, Mudring AV, Corbett JD. *J Alloys Compd*, 2004, 380: 211–218
- 127 Beck HP. *Z Naturforschung B*, 1976, 31: 1548–1549
- 128 Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960. 403
- 129 Lokken DA, Corbett JD. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 1799–1800
- 130 Martin JD, Corbett JD. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34: 233–235
- 131 Ryazanov M, Kienle L, Simon A, Mattausch H. *Inorg Chem*, 2006, 45: 2068–2074
- 132 Meyer G, Morss LR. *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*. Dordrecht: The Netherlands: Kluwer Academic Publishers Press, 1991
- 133 Jacobs H, Fink U. *Z Anorg Allg Chem*, 1978, 438: 151–159
- 134 Girard P, Namy JL, Kagan HB. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 2693–2698
- 135 Hou Z, Wakatsuki Y. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 1205–1206
- 136 Evans WJ, Gummersheimer TS, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 8999–9002
- 137 Dahlén A, Prasad E, Flowers RA, Hilmersson G. *Chem Eur J*, 2005, 11: 3279–3284
- 138 Flowers R II. *Synlett*, 2008, 1427–1439
- 139 Szostak M, Procter DJ. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9238–9256
- 140 Fang M, Lee DS, Ziller JW, Doedens RJ, Bates JE, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3784–3787
- 141 Meihaus KR, Fieser ME, Corbey JF, Evans WJ, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9855–9860
- 142 Di Bella S, Lanza G, Fragalà IL, Marks TJ. *Organometallics*, 1996, 15: 3985–3989
- 143 King WA, Di Bella S, Lanza G, Khan K, Duncalf DJ, Cloke FGN, Fragalà IL, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 627–635
- 144 Collins R, Durrant JP, He M, Layfield RA. Chapter 307-electronic structure and magnetic properties of rare-earth organometallic sandwich compounds. In: Bünzli JCG, Pecharsky VK, Eds. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 2019. 89–121
- 145 Kagan HB, Namy JL. Chapter 50-preparation of divalent ytterbium and samarium derivatives and their use in organic chemistry. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 525–565
- 146 Tilley TD, Andersen RA, Spencer B, Ruben H, Zalkin A, Templeton DH. *Inorg Chem*, 1980, 19: 2999–3003
- 147 Watson PL, Tulip TH, Williams I. *Organometallics*, 1990, 9: 1999–2009
- 148 Chebolu V, Whittle RR, Sen A. *Inorg Chem*, 1985, 24: 3082–3085
- 149 Sen A, Chebolu V, Rheingold AL. *Inorg Chem*, 1987, 26: 1821–1823
- 150 Kubus M, Voigt L, Pedersen KS. *Inorg Chem Commun*, 2020, 114: 107819
- 151 Evans WJ, Rabe GW, Ziller JW. *Inorg Chem*, 1994, 33: 3072–3078
- 152 Bochkarev MN, Khoroshenkov GV, Kuzyaev DM, Fagin AA, Burin ME, Fukin GK, Baranov EV, Maleev AA. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359: 3315–3320
- 153 Collin J, Giuseppone N, Machrouhi F, Namy JL, Nief F. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 3161–3164
- 154 Schumann H, Meese-Marktscheffel JA, Esser L. *Chem Rev*, 1995, 95: 865–986
- 155 Evans WJ, Davis BL. *Chem Rev*, 2002, 102: 2119–2136

- 156 Mills DP, Liddle ST, Ligand design in modern lanthanide chemistry. In: Stradiotto M, Lundgren RJ, Eds. *Ligand Design in Metal Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd., 2016. 330–363
- 157 Evans WJ, Bloom I, Hunter WE, Atwood JL. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 6507–6508
- 158 Evans WJ, Hughes LA, Hanusa TP. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 4270–4272
- 159 Evans WJ, Grate JW, Choi HW, Bloom I, Hunter WE, Atwood JL. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 941–946
- 160 Evans WJ, Hughes LA, Hanusa TP. *Organometallics*, 1986, 5: 1285–1291
- 161 Deacon GB, Forsyth CM, Jaroschik F, Junk PC, Kay DL, Maschmeyer T, Masters AF, Wang J, Field LD. *Organometallics*, 2008, 27: 4772–4778
- 162 Ruspic C, Moss J, Schürmann M, Harder S. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2121–2126
- 163 Evans WJ, Ulibarri TA, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6877–6879
- 164 Evans WJ, Grate JW, Hughes LA, Zhang H, Atwood JL. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3728–3730
- 165 Evans WJ, Seibel CA, Ziller JW. *Inorg Chem*, 1998, 37: 770–776
- 166 Evans WJ, Chamberlain LR, Ulibarri TA, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6423–6432
- 167 Evans WJ, Gonzales SL, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 9880–9882
- 168 Evans WJ, Gonzales SL, Ziller JW. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 1138–1139
- 169 Evans WJ, Rabe GW, Ziller JW, Doedens RJ. *Inorg Chem*, 1994, 33: 2719–2726
- 170 Evans WJ, Gonzales SL, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2600–2608
- 171 Evans WJ, Drummond DK. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 2772–2774
- 172 Evans WJ, Bloom I, Hunter WE, Atwood JL. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 1401–1403
- 173 Evans WJ, Hughes LA, Drummond DK, Zhang H, Atwood JL. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1722–1723
- 174 Evans WJ, Drummond DK. *Organometallics*, 1988, 7: 797–802
- 175 Recknagel A, Stalke D, Roesky HW, Edelmann FT. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28: 445–446
- 176 Nief F, Mathey F. *Synlett*, 1991, 745–746
- 177 Nief F, Ricard L. *J Organomet Chem*, 1994, 464: 149–154
- 178 Hayes RG, Thomas JL. *J Am Chem Soc*, 1969, 91: 6876
- 179 Wayda AL, Mukerji I, Dye JL, Rogers RD. *Organometallics*, 1987, 6: 1328–1332
- 180 Kinsley SA, Streitwieser A, Zalkin A. *Organometallics*, 1985, 4: 52–57
- 181 Xémard M, Zimmer S, Cordier M, Goudy V, Ricard L, Clavaguéra C, Nocton G. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14433–14439
- 182 Bochkarev MN, Trifonov AA, Fedorova EA, Emelyanova NS, Basalgina TA, Kalinina GS, Razuvaev GA. *J Organomet Chem*, 1989, 372: 217–224
- 183 Trifonov AA, Bochkarev MN, Schumann H, Loebel J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30: 1149–1151
- 184 Bochkarev MN, Fedushkin IL, Cherkasov VK, Nevodchikov VI, Schumann H, Görlitz FH. *Inorg Chim Acta*, 1992, 201: 69–74
- 185 Fedorova EA, Glushkova NV, Bochkarev MN, Schumann H, Hemling H. *Russ Chem Bull*, 1996, 45: 1996–1999
- 186 Petrov ES, Roitershtein DM, Rybakova LF. *J Organomet Chem*, 2002, 647: 21–27
- 187 Summerscales OT, Jones SC, Cloke FGN, Hitchcock PB. *Organometallics*, 2009, 28: 5896–5908
- 188 Selikhov AN, Cherkasov AV, Fukin GK, Trifonov AA, del Rosal I, Maron L. *Organometallics*, 2015, 34: 555–562
- 189 Kelly RP, Toniolo D, Tirani FF, Maron L, Mazzanti M. *Chem Commun*, 2018, 54: 10268–10271
- 190 Zimmermann M, Anwender R. *Chem Rev*, 2010, 110: 6194–6259
- 191 Eaborn C, Hitchcock PB, Izod K, Smith JD. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 12071–12072
- 192 Eaborn C, Hitchcock PB, Izod K, Lu ZR, Smith JD. *Organometallics*, 1996, 15: 4783–4790
- 193 van den Hende JR, Hitchcock PB, Holmes SA, Lappert MF, Tian S. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1995, 3933–3939
- 194 Hitchcock PB, Khvostov AV, Lappert MF. *J Organomet Chem*, 2002, 663: 263–268
- 195 Yan KK, Upton BM, Ellern A, Sadow AD. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15110–15111
- 196 Hill MS, Hitchcock PB. *Dalton Trans*, 2003, 4570–4571
- 197 Panda TK, Zulys A, Gamer MT, Roesky PW. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 5078–5089
- 198 Wiecko M, Roesky PW, Burlakov VV, Spannenberg A. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 2007: 876–881

- 199 Wiecko M, Roesky PW. *Organometallics*, 2009, 28: 1266–1269
- 200 Sommerfeldt HM, Meermann C, Schrems MG, Törnroos KW, Frøystein NÅ, Miller RJ, Scheidt EW, Scherer W, Anwender R. *Dalton Trans*, 2008, 1899–1907
- 201 Forsyth CM, Deacon GB. *Organometallics*, 2000, 19: 1205–1207
- 202 Deacon GB, Forsyth CM. *Organometallics*, 2003, 22: 1349–1352
- 203 Heckmann G, Niemeyer M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 4227–4228
- 204 Niemeyer M. *Acta Crystlogr E Struct Rep Online*, 2001, 57: m578–m580
- 205 Chilton NF, Goodwin CAP, Mills DP, Winpenny REP. *Chem Commun*, 2015, 51: 101–103
- 206 Goodwin CAP, Chilton NF, Vettese GF, Moreno Pineda E, Crowe IF, Ziller JW, Winpenny REP, Evans WJ, Mills DP. *Inorg Chem*, 2016, 55: 10057–10067
- 207 Basalov IV, Yurova OS, Cherkasov AV, Fukin GK, Trifonov AA. *Inorg Chem*, 2016, 55: 1236–1244
- 208 de Bruin-Dickason CN, Boutland AJ, Dange D, Deacon GB, Jones C. *Dalton Trans*, 2018, 47: 9512–9520
- 209 Strzelecki AR, Timinski PA, Helsel BA, Bianconi PA. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 3159–3160
- 210 Hasinoff L, Takats J, Zhang XW, Bond AH, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 8833–8834
- 211 Maunder GH, Sella A, Tocher DA. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 2689–2690
- 212 Song JI, Gambarotta S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34: 2141–2143
- 213 Zhang X, Loppnow GR, McDonald R, Takats J. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7828–7829
- 214 Takats J. *J Alloys Compd*, 1997, 249: 52–55
- 215 Fedorova EA, Trifonov AA, Kirillov EN, Bochkarev MN. *Russ Chem Bull*, 2000, 49: 946–948
- 216 Turcitu D, Nief F, Ricard L. *Chem Eur J*, 2003, 9: 4916–4923
- 217 Wang J, Amos RIJ, Frey ASP, Gardiner MG, Cole ML, Junk PC. *Organometallics*, 2005, 24: 2259–2261
- 218 Marks S, Heck JG, Habicht MH, Oña-Burgos P, Feldmann C, Roesky PW. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16983–16986
- 219 Garcia J, Allen MJ. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 2012: 4550–4563
- 220 Bartlett PN, Champion MJD, Light ME, Levason W, Reid G, Richardson PW. *Dalton Trans*, 2015, 44: 2953–2955
- 221 Jubb J, Gambarotta S. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 4477–4478
- 222 Dubé T, Gambarotta S, Yap GPA. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 1432–1435
- 223 Dubé T, Ganesan M, Conoci S, Gambarotta S, Yap GPA. *Organometallics*, 2000, 19: 3716–3721
- 224 Ganesan M, Gambarotta S, Yap GPA. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 766–769
- 225 Gompa TP, Jiang N, Bacsá J, La Pierre HS. *Dalton Trans*, 2019, 48: 16869–16872
- 226 Evans WJ, Allen NT. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 2118–2119
- 227 Evans WJ, Allen NT, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 11749–11750
- 228 Zhu Z, Wang C, Xiang X, Pi C, Zhou X. *Chem Commun*, 2006, 2066–2068
- 229 Xiang X, Shen Q, Wang J, Zhu Z, Huang W, Zhou X. *Organometallics*, 2008, 27: 1959–1962
- 230 Kirillov EN, Trifonov AA, Nefedov SE, Eremenko IL, Edelmann FT, Bochkarev MN. *Z für Naturforschung B*, 1999, 54: 1379–1384
- 231 Xémard M, Jaoul A, Cordier M, Molton F, Cador O, Le Guennic B, Duboc C, Maury O, Clavaguéra C, Nocton G. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4266–4271
- 232 Momin A, Bonnet F, Visseaux M, Maron L, Takats J, Ferguson MJ, Le Goff XF, Nief F. *Chem Commun*, 2011, 47: 12203–12205
- 233 Evans WJ, Allen NT, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7927–7928
- 234 Fedushkin IL, Girgsdies F, Schumann H, Bochkarev MN. *Eur J Inorg Chem*, 2001, 2001: 2405–2410
- 235 Nief F, Turcitu D, Ricard L. *Chem Commun*, 2002, 1646–1647
- 236 Nief F, de Borms BT, Ricard L, Carmichael D. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005: 637–643
- 237 Jaroschik F, Nief F, Le Goff XF, Ricard L. *Organometallics*, 2007, 26: 3552–3558
- 238 Jaroschik F, Nief F, Ricard L. *Chem Commun*, 2006, 426–428
- 239 Jaroschik F, Nief F, Le Goff XF, Ricard L. *Organometallics*, 2007, 26: 1123–1125
- 240 Jaroschik F, Momin A, Nief F, Le Goff XF, Deacon G, Junk P. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1117–1121
- 241 Fedushkin IL, Bochkarev MN, Dechert S, Schumann H. *Chem Eur J*, 2001, 7: 3558–3563

- 242 Bochkarev MN, Fedushkin IL, Fagin AA, Schumann H, Demtschuk J. *Chem Commun*, 1997, 1783–1784
- 243 Korobkov I, Aharonian G, Gambarotta S, Yap GPA. *Organometallics*, 2002, 21: 4899–4901
- 244 Bochkarev MN, Khoroshenkov GV, Schumann H, Dechert S. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 2894–2895
- 245 Bowman LJ, Izod K, Clegg W, Harrington RW. *Organometallics*, 2007, 26: 2646–2651
- 246 Bochkarev MN, Fagin AA, Khoroshenkov GV. *Rus Chem Bull*, 2002, 51: 1909–1914
- 247 Katkova MA, Fukin GK, Fagin AA, Bochkarev MN. *J Organomet Chem*, 2003, 682: 218–223
- 248 Jaroschik F, Momin A, Martinez A, Harakat D, Ricard L, Le Goff XF, Nocton G. *Organometallics*, 2016, 35: 2032–2038
- 249 Evans WJ, Workman PS, Allen NT. *Org Lett*, 2003, 5: 2041–2042
- 250 Fagin AA, Bochkarev MN, Kozimor SA, Ziller JW, Evans WJ. *Z Anorg Allg Chem*, 2005, 631: 2848–2853
- 251 Evans WJ, Lee DS, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 454–455
- 252 Fischer EO, Hafner W. *Z Naturforsch*, 1955, 10: 665–669
- 253 Seyferth D. *Organometallics*, 2002, 21: 2800–2820
- 254 Seyferth D. *Organometallics*, 2002, 21: 1520–1530
- 255 Brennan JG, Cloke FGN, Sameh AA, Zalkin A. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987, 1668–1669
- 256 Timms PL. *J Chem Soc D*, 1969, 1033a
- 257 Cloke FGN, Green MLH. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1981, 1938–1943
- 258 Pampaloni G. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 402–419
- 259 Anderson DM, Cloke FGN, Cox PA, Edelstein N, Green JC, Pang T, Sameh AA, Shalimoff G. *J Chem Soc Chem Commun*, 1989, 53–55
- 260 Rayón VM, Frenking G. *Organometallics*, 2003, 22: 3304–3308
- 261 Martin WC, Zalubas R, Hagan L. *Atomic Energy Levels—The Rare-Earth Elements*. Washington DC: National Bureau of Standards (NIST), 1978
- 262 Bochenkov VE, Zagorskii VV, Sergeev GB. *Mol Cryst Liquid Cryst Sci Tech Sect A Mol Cryst Liquid Cryst*, 2001, 356: 299–303
- 263 Arnold PL, Petrukhina MA, Bochenkov VE, Shabatina TI, Zagorskii VV, Sergeev GB, Cloke FGN. *J Organomet Chem*, 2003, 688: 49–55
- 264 Vlasov AV, Shabatina TI, Ivanov AY, Sheina GG, Nemukhin AV, Sergeev GB. *Mendeleev Commun*, 2005, 15: 10–11
- 265 Cloke FGN, Khan K, Perutz RN. *J Chem Soc Chem Commun*, 1991, 1372–1373
- 266 Arnold PL, Cloke FGN, Hitchcock PB. *Chem Commun*, 1997, 481–482
- 267 Arnold PL, Cloke FGN, Nixon JF. *Chem Commun*, 1998, 797–798
- 268 Clentsmith GKB, Cloke FGN, Francis MD, Green, JC, Hitchcock PB, Nixon JF, Suter JL, Vickers DM. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, 1715–1721
- 269 Cloke FGN, Green JC, Hanks JR, Nixon JF, Suter JL. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, 3534–3536
- 270 Clentsmith GKB, Cloke FGN, Green JC, Hanks J, Hitchcock PB, Nixon JF. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1038–1041
- 271 King WA, Marks TJ, Anderson DM, Duncalf DJ, Cloke FGN. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 9221–9223
- 272 Lu H, Li L. *Theor Chem Accounts—Theor Computation Modeling (Theoretica Chim Acta)*, 1999, 102: 121–126
- 273 Li J, Bursten BE. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 10243–10244
- 274 Dolg M. *J Chem Inf Comput Sci*, 2001, 41: 18–21
- 275 Campazzi E, Solari E, Floriani C, Scopelliti R. *Chem Commun*, 1998, 2603–2604
- 276 Evans WJ, Lee DS, Rego DB, Perotti JM, Kozimor SA, Moore EK, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14574–14582
- 277 Evans WJ, Lee DS, Lie C, Ziller JW. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5517–5519
- 278 Evans WJ, Lee DS, Johnston MA, Ziller JW. *Organometallics*, 2005, 24: 6393–6397
- 279 Evans WJ, Rego DB, Ziller JW. *Inorg Chem*, 2006, 45: 10790–10798
- 280 Evans WJ, Lee DS. *Can J Chem*, 2005, 83: 375–384
- 281 Cheng J, Takats J, Ferguson MJ, McDonald R. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1544–1545
- 282 Demir S, Lorenz SE, Fang M, Furche F, Meyer G, Ziller JW, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11151–11158
- 283 Schmiede BM, Ziller JW, Evans WJ. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10506–10511
- 284 Evans WJ, Gonzales SL, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 7423–7424
- 285 Evans WJ, Forrestal KJ, Ziller JW. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 9273–9282

- 286 Evans WJ, Cano DA, Greci MA, Ziller JW. *Organometallics*, 1999, 18: 1381–1388
- 287 Evans WJ, Nyce GW, Clark RD, Doedens RJ, Ziller JW. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 1801–1803
- 288 Evans WJ, Perotti JM, Kozimor SA, Champagne TM, Davis BL, Nyce GW, Fujimoto CH, Clark RD, Johnston MA, Ziller JW. *Organometallics*, 2005, 24: 3916–3931
- 289 Evans WJ, Davis BL, Champagne TM, Ziller JW. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 12678–12683
- 290 Woen DH, Kotyk CM, Mueller TJ, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2017, 36: 4558–4563
- 291 Fieser ME, Bates JE, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3804–3807
- 292 Evans WJ, Fang M, Zucchi G, Furche F, Ziller JW, Hoekstra RM, Zink JI. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11195–11202
- 293 Evans WJ, Fang M, Bates JE, Furche F, Ziller JW, Kiesz MD, Zink JI. *Nat Chem*, 2010, 2: 644–647
- 294 Fang M, Bates JE, Lorenz SE, Lee DS, Rego DB, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *Inorg Chem*, 2011, 50: 1459–1469
- 295 MacDonald MR, Ziller JW, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15914–15917
- 296 Rinehart JD, Fang M, Evans WJ, Long JR. *Nat Chem*, 2011, 3: 538–542
- 297 Rinehart JD, Fang M, Evans WJ, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14236–14239
- 298 Woen DH, Chen GP, Ziller JW, Boyle TJ, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14861–14864
- 299 Ryan AJ, Balasubramani S, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 9302–9313
- 300 Hitchcock P, Lappert M, Maron L, Protchenko A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1488–1491
- 301 MacDonald MR, Bates JE, Fieser ME, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8420–8423
- 302 Greco A, Cesca S, Bertolini W. *J Organomet Chem*, 1976, 113: 321–330
- 303 Evans WJ, Engerer SC, Neville AC. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 331–333
- 304 Evans WJ, Engerer SC, Piliero PA, Wayda AL. Organometallic chemistry of the lanthanides under reductive conditions. In: Tsutsui M, Ed. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*. Boston: Springer, 1979. 941–952
- 305 Evans WJ, Coleson KM, Engerer SC. *Inorg Chem*, 1981, 20: 4320–4325
- 306 Evans WJ. Recent advances in the low valent approach to f-element organo-metallic chemistry. In: McCarthy GJ, Silber HB, Rhyne JJ, Eds. *The Rare Earths in Modern Science and Technology*. Boston: Springer, 1982. 61–70
- 307 Gun'ko YK, Hitchcock PB, Lappert MF. *J Organomet Chem*, 1995, 499: 213–219
- 308 Cassani MC, Gun'ko YK, Hitchcock PB, Lappert MF. *Chem Commun*, 1996, 1987–1988
- 309 Coles MP, Hitchcock PB, Lappert MF, Protchenko AV. *Organometallics*, 2012, 31: 2682–2690
- 310 Cassani MC, Duncalf DJ, Lappert MF. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 12958–12959
- 311 Gun'ko YK, Hitchcock PB, Lappert MF. *Organometallics*, 2000, 19: 2832–2834
- 312 Cassani MC, Gun'ko YK, Hitchcock PB, Lappert MF, Laschi F. *Organometallics*, 1999, 18: 5539–5547
- 313 Hitchcock PB, Lappert MF, Protchenko AV. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 189–190
- 314 Lukens WW, Andersen RA. *Organometallics*, 1995, 14: 3435–3439
- 315 Urazowski IF, Ponomaryev VI, Nifant'ev IE, Lemenovskii DA. *J Organomet Chem*, 1989, 368: 287–294
- 316 Bursten BE, Rhodes LF, Strittmatter RJ. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 2756–2758
- 317 Peterson JK, MacDonald MR, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2013, 32: 2625–2631
- 318 Palumbo CT, Darago LE, Windorff CJ, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2018, 37: 900–905
- 319 Woen DH, Huh DN, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2018, 37: 3055–3063
- 320 Jenkins TF, Woen DH, Mohanam LN, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *Organometallics*, 2018, 37: 3863–3873
- 321 Huh DN, Ziller JW, Evans WJ. *Dalton Trans*, 2018, 47: 17285–17290
- 322 Angadol MA, Woen DH, Windorff CJ, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2019, 38: 1151–1158
- 323 Huang W, Dulong F, Wu T, Khan SI, Miller JT, Cantat T, Diaconescu PL. *Nat Commun*, 2013, 4: 1448
- 324 Huang W, Le Roy JJ, Khan SI, Ungur L, Murugesu M, Diaconescu PL. *Inorg Chem*, 2015, 54: 2374–2382
- 325 Goodwin CAP, Ortu F, Reta D, Chilton NF, Mills DP. *Nature*, 2017, 548: 439–442
- 326 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11445–11449
- 327 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Science*, 2018, 362: 1400–1403
- 328 Randall McClain K, Gould CA, Chakarawet K, Teat SJ, Groshens TJ, Long JR, Harvey BG. *Chem Sci*, 2018, 9: 8492–8503

- 329 Woen DH, Chen GP, Ziller JW, Boyle TJ, Furche F, Evans WJ. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2050–2053
- 330 Tilley TD, Andersen RA, Zalkin A. *Inorg Chem*, 1984, 23: 2271–2276
- 331 Evans WJ, Johnston MA, Clark RD, Anwender R, Ziller JW. *Polyhedron*, 2001, 20: 2483–2490
- 332 Ryan AJ, Ziller JW, Evans WJ. *Chem Sci*, 2020, 11: 2006–2014
- 333 La Pierre HS, Scheurer A, Heinemann FW, Hieringer W, Meyer K. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7158–7162
- 334 MacDonald MR, Fieser ME, Bates JE, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13310–13313
- 335 Halter DP, Heinemann FW, Bachmann J, Meyer K. *Nature*, 2016, 530: 317–321
- 336 Halter DP, Heinemann FW, Maron L, Meyer K. *Nat Chem*, 2018, 10: 259–267
- 337 Mazzanti M. *Nat Chem*, 2018, 10: 247–249
- 338 Fieser ME, Palumbo CT, La Pierre HS, Halter DP, Voora VK, Ziller JW, Furche F, Meyer K, Evans WJ. *Chem Sci*, 2017, 8: 7424–7433
- 339 Palumbo CT, Halter DP, Voora VK, Chen GP, Ziller JW, Gembicky M, Rheingold AL, Furche F, Meyer K, Evans WJ. *Inorg Chem*, 2018, 57: 12876–12884
- 340 Palumbo CT, Halter DP, Voora VK, Chen GP, Chan AK, Fieser ME, Ziller JW, Hieringer W, Furche F, Meyer K, Evans WJ. *Inorg Chem*, 2018, 57: 2823–2833
- 341 Halter DP, Palumbo CT, Ziller JW, Gembicky M, Rheingold AL, Evans WJ, Meyer K. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2587–2594
- 342 Moehring SA, Beltrán-Leiva MJ, Pérez-Hernández D, Arratia-Pérez R, Ziller JW, Evans WJ. *Chem Eur J*, 2018, 24: 18059–18067
- 343 Guzei IA, Wendt M. *Dalton Trans*, 2006, 3991–3999
- 344 Kocyk CM, MacDonald MR, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2015, 34: 2287–2295
- 345 Palumbo CT, Fieser ME, Ziller JW, Evans WJ. *Organometallics*, 2017, 36: 3721–3728
- 346 Moehring SA, Evans WJ. *Organometallics*, 2020, 39: 1187–1194
- 347 Kaltsoyannis N. *Inorg Chem*, 2013, 52: 3407–3413
- 348 Windorff CJ, MacDonald MR, Meihaus KR, Ziller JW, Long JR, Evans WJ. *Chem Eur J*, 2016, 22: 772–782
- 349 Langeslay RR, Fieser ME, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. *Chem Sci*, 2015, 6: 517–521
- 350 Windorff CJ, Chen GP, Cross JN, Evans WJ, Furche F, Gaunt AJ, Janicke MT, Kozimor SA, Scott BL. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3970–3973
- 351 Su J, Windorff CJ, Batista ER, Evans WJ, Gaunt AJ, Janicke MT, Kozimor SA, Scott BL, Woen DH, Yang P. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 7425–7428
- 352 Billow BS, Livesay BN, Mokhtarzadeh CC, McCracken J, Shores MP, Boncella JM, Odom AL. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 17369–17373
- 353 Ryan AJ, Angadol MA, Ziller JW, Evans WJ. *Chem Commun*, 2019, 55: 2325–2327
- 354 Guo F, Tsoureas N, Huang G, Tong M, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 2299–2303
- 355 Moehring SA, Evans WJ. *Chem Eur J*, 2020, 26: 1530–1534
- 356 Dumas MT, Ziller JW, Evans WJ. *ACS Omega*, 2019, 4: 398–402
- 357 Jin J, Yang T, Xin K, Wang G, Jin X, Zhou M, Frenking G. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6236–6241
- 358 Jin J, Pan S, Jin X, Lei S, Zhao L, Frenking G, Zhou M. *Chem Eur J*, 2019, 25: 3229–3234

Chemistry of non-traditional oxidation states of rare earth metals

Yi Wang, Wenliang Huang^{*}

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Application, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Corresponding author (email: wlhuang@pku.edu.cn)*

Abstract: The chemistry of rare-earth metals (Sc, Y and lanthanides) has been dominated by trivalent oxidation states, except for divalent europium, ytterbium, and samarium and tetravalent cerium. The lack of readily accessible oxidation states limits the participation of rare earth metals in redox chemistry. Therefore, expanding the oxidation states of rare earth metals and synthesizing molecular rare earth metal complexes of non-traditional oxidation states are not only the long-term goal sought by synthetic chemists but also the pre-requisite for developing redox chemistry mediated by rare earth metals. Recently, major breakthroughs have been achieved in this field. All rare earth metals, except radioactive promethium, have been shown to exist in divalent states in molecular complexes, while molecular complexes of tetravalent terbium and praseodymium have been synthesized for the first time. Judicious ligand design is key to stabilizing these non-traditional oxidation states of rare earth metals. Moreover, upon studying the electronic structures and bonding interactions of these complexes, it has been shown that the coordination environment has a non-negligible influence on the electron configuration of rare earth metals. In this review, we will first analyze the electron configuration of rare earth metals and introduce the history of pursuing oxidation states other than +3 for rare earth metals. Then we will show the recent advancement in expanding the non-traditional oxidation states of rare earth metals with a focus on molecular complexes of both high and low valent rare earth metals. At the end, we will provide perspectives and outlook for the future development of this field.

Keywords: rare earth metals, oxidation states, molecular complexes, electronic structure, ligand design

doi: [10.1360/SSC-2020-0154](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0154)