

锕系元素化学研究方法 & 热点元素锕的研究进展概述

田国新^{1,2}, 杨雅婷¹, 柳 倩¹, 杨 琪¹, 杨素亮¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 哈尔滨工程大学 烟台研究生院, 山东 烟台 264006

摘要: 过去十年间, 随着全球核电规模的持续扩大及核技术在民生医疗方面应用的快速增长, 锕系元素化学研究在基础研究和应用方面均取得了长足的进展。为了进一步理解锕系元素基本化学性质, 在基础实验研究方面, 锕系元素离子与配体作用的共价性及离子大小与配体空间适配度是研究的重点; 在理论计算方面, 锕系元素离子内层电子相对论效应势改进的研究结果及锕系元素配合物的光谱计算值得关注。应用导向的配位化学研究成果最多, 特别是与分离和 α 放射性治疗相关的研究结果令人鼓舞。其中元素锕(Ac)是研究重点和热点, 不论从纵向还是横向来看, 过去十年对 Ac 元素的关注度、研究投入和取得的研究成果均超过了其他锕系元素和以往研究的总和。本文内容主要包括两个部分, 一是归纳概述锕系元素离子相关的光谱特性和相应的研究方法、锕系元素计算化学的难点和计算方法的改进思路; 二是具体介绍元素 Ac 的研究进展和结果, 并展望与医疗相关的 Ac 同位素的生产和应用前景, 特别是基于三价锕离子的特异性配体 Macropa 的治疗性药物。

关键词: 锕系元素; 锕; 配位化学; 计算化学; 吸收光谱

中图分类号: O615.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)04-0337-12

doi: 10.7538/hhx.2025.47.04.0337

Brief Review on Research Techniques for Actinide Chemistry and Hot Spot Element: Actinium

TIAN Guo-xin^{1,2}, YANG Ya-ting¹, LIU Qian¹, YANG Qi¹, YANG Su-liang¹

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264006, China

Abstract: Over the past decade, with the steadily increasing nuclear power around the world and the rapid growth of nuclear technology applications in healthcare, especially radiopharmaceutical therapy with isotopes emitting α particles, the research on actinide element chemistry has made significant progress in both fundamental research and applications. To further understand the physicochemical properties of actinide elements, the focus of experimental research has been on clarifying the proportion of covalence in the bonding of actinide ions with ligands, and on discriminating actinide ions by the size which is compatible to the spatial cavity of multi-dentate ligands. In theoretical computation, the results on optimizing the coordination geometry of actinide complexes with improved pseudo potentials for the relativistic effects of inner electrons in actinide ions and the progress in calculations on excitation states

related to the spectroscopy properties of actinide complexes are worth noting. Application-oriented coordination chemistry is the area of great production, especially the research on separation and alpha-radiotherapy with encouraging results, and the research on element actinium is an eye-catching focus and hotspot. Overall, the efforts on actinium research over the past decade have exceeded the total of previous years, while compared with other actinide elements, the attention to actinium in the past decade has surpassed that of all other actinide elements combined. This paper mainly includes two parts: first, a summary of the spectroscopic properties of actinide ions and the corresponding research methods, as well as the challenges in computation chemistry for actinide elements and the ideas for improving computation strategy; second, a specific introduction to the research progress and results from research on actinium, and a prospect for the production and application of actinium isotopes related to radiopharmaceutical therapy. Due to the larger ionic radius of Ac(III) compared to other Ln/An(III) , the stability of the complex of DOTA with Ac(III) is much lower than with Lu(III) . DOTA is the gold standard for bonding other Ln(III) and An(III) in nuclear medicine, but it does not present great binding capability with Ac(III) and the labeling kinetics are also relatively slow. To address this short back, a new macrocyclic chelator, Macropa, has been developed to replace DOTA. Because of its unique structure, the coordination ability of Macropa with La(III) which is the best surrogate for Ac(III) , can compete with DOTA, and does not suffer from the slow coordination kinetics associated with DOTA.

Key words: actinide element; Ac; coordination chemistry; computational chemistry; absorption spectrum

锕系元素是指原子序数从 89 到 103 的十五个金属元素。虽然整个系列跨越十五个原子序数,但由于被外层价电子轨道屏蔽的 7 个 5f 轨道可以容纳 0~14 个电子,锕系元素离子原子核正电荷数的增加对外层价电子轨道的影响大部分被填充到 5f 轨道的电子的负电荷抵消,使得 5f 系列锕系元素与 4f 系列镧系元素的情况类似,氧化价态相同的相邻锕系元素离子的物化性质很相近,相互之间的分离较困难。与镧系元素不同的是,虽然大部分锕系元素离子也能以 +3 价氧化态存在,但锕系元素离子的氧化价态更具多样性,从 +2 到 +7 价都有。锕系的第一个元素锕和镅以后的重锕系元素与对应的镧系元素很相似, +3 价它们是典型的稳定氧化态;钍、镤两种元素与过渡金属元素的性质更相近,生成化合物时二者的 5f 轨道均倾向不填充电子,稳定氧化态分别为 +4 和 +5 价,与对应的 4f 元素有明显的区别;铀、镎、钚、镅四种元素呈现了 5f 轨道参与成键的独有特征,典型的例子是它们的高氧化价态均能形成超稳定的线形三原子 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 锕酰结构单元。

锕系元素的所有核素均是放射性的,由于衰变半衰期差别很大,使得它们的存在量差别很大。只有 ^{232}Th 、 ^{235}U 、 ^{238}U 的半衰期足够长,在自然

界中有大量存在;在钍和铀的衰变链中持续产生平衡量锕和镤的核素,但由于它们的半衰期较短,平衡存在量与钍和铀相比要少很多;理论上铀矿石中通过中子俘获应该能产生极少量的镎和钚,但几乎不可能被确定探测,更不可能分离出来做性能研究。铀以后的锕系元素,可用于实验研究用量的材料均是通过核反应人工合成的,其中最大量的是钚,其次是镎、镅、镅、镅、镅。这几种锕系元素最有效的合成方法是在反应堆中长时间多次中子俘获反应获得,镅以后的锕系元素用多次中子俘获方法也难以获得,对它们的研究也相对比较缺乏。

在锕系概念提出的早期,由于基础探索和应用需求两方面的共同驱动,有关锕系元素理化性能的基础数据被大量获得。后来随着核能应用技术和成熟,主要的研究均逐步过渡到与核能和核技术相关的应用方面。由于钚可以通过核燃料循环过程大量生产,其关键的同位素可以用来制造核燃料,也可以用于国防武器、航天热源和电源器件,对于钚的研究一直是锕系元素研究的重点。对镎、镅、镅的研究是由应用需求驱动的,主要是发展清洁核能、闭式燃料循环需要将这些核燃料循环中产生的次要锕系元素

分离, 及进一步进行嬗变。过去十年间, 除去对钍、铀、镎、钷、钷、钷、钷几种与核燃料循环相关的锕系元素的研究持续进行外, 另外一个由应用驱动的锕系元素研究的热点是 ^{225}Ac 的生产及其在核医学中的应用。

本文内容主要包括两部分: 第一部分概括介绍常量锕系元素离子的基本物化性质, 特别是源于锕系元素 f 轨道独特的形成锕酰离子的性质和 f-f 跃迁的光谱性质及相对应的研究方法; 另一部分重点介绍元素锕的研究进展, 主要包括生产方法的概括和配位化学方面突破性的成果简介。

1 锕系元素离子化学特性概述

1.1 离子半径/电荷密度主导的硬酸阳离子性质

一般来说, 锕系元素离子的化学性质可以用“软硬”酸碱理论来定性概括。不同价态的锕系元素离子, 包括具有 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 结构的三原子锕酰单元可当作带电中心处理, 均能被归属为硬

酸阳离子。它们与带负电荷的阴离子或配位原子之间的作用强弱可以用静电吸引来比较评估。

显然, 对于+3 价和+4 价的锕系元素离子, 随着原子序数的增加, 离子半径趋势性减小(表1)。在大部分化合物系列中, 同价态锕系离子与配体或阴离子的作用是趋势性增强的, 这与三价镧系元素离子很相像。虽然这种一般性的概括更适用于整个系列相同价态离子的性质描述和比较, 但对于不同价态锕系元素离子之间的比较也具有指导意义。典型的案例是这些阳离子与 F 配位的稳定常数与阳离子实际有效电荷有很好的正相关, 包括锕酰离子在内。

1.2 5f 轨道参与强成键的锕酰离子结构特性

铀、镎、钷、钷四种锕系元素的 5f 轨道能参与外层电子轨道杂化, 并与氧原子的 2s2p 轨道以强共价键的方式形成稳定线性三原子锕酰离子的特性是锕系元素独有的, 是锕系元素与其它包括镧系元素在内的金属元素最大的区别。以铀

表1 锕系元素基本物化性质参数

Table 1 Physiochemical properties of actinide elements

物化性质	锕Ac	钍Th	镤Pa	铀U	镎Np	钷Pu	镅Am	锔Cm	锫Bk	锎Cf	锿Es	镆Fm	钷Md	锆No	铈Lr
原子序数Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
天然同位素	225 227 228	227–234	231 233 234	233–240	237 239 240	238–240, 244									
最长寿命同位素	227	232	231	238	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	266
最长寿命同位素半衰期	21.8 a	1.4× 10 ¹⁰ a	3.25× 10 ⁴ a	4.47× 10 ⁹ a	2.14× 10 ⁶ a	80.8× 10 ⁶ a	7.37× 10 ³ a	1.56× 10 ⁷ a	1.38× 10 ³ a	900 a	1.29 a	100.5 d	52 d	58 min	11 h
最常见同位素	227	232	231	238	237	239	241	244	249	252	253	255	256	255	260
最常见同位素半衰期	21.8 a	1.4× 10 ¹⁰ a	3.25× 10 ⁴ a	4.47× 10 ⁹ a	2.14× 10 ⁶ a	2.41× 10 ⁴ a	433 a	18.1 a	320 d	2.64 a	20.47 d	20.07 h	78 min	3.1 min	2.7 min
原子基态	6d ¹	6d ²	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴	5f ¹⁴
电子组态 (气态)	7s ²	7s ²	6d ¹ 7s ²	6d ¹ 7s ²	6d ¹ 7s ²	7s ²	7s ²	6d ¹ 7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7p ¹
氧化价态 (粗体为最稳定 价态)	2, 3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6, 7	3, 4, 5, 6, 7	2, 3, 4, 5, 6, 7	2, 3, 4, 6	2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3	2, 3	2, 3	3
离子半径/ nm: An ⁴⁺		0.114	0.104	0.103	0.101	0.100	0.099	0.099	0.097	0.096	0.085	0.084	0.084	0.084	0.083
An ³⁺	0.16		0.118	0.118	0.116	0.115	0.114	0.112	0.110	0.109	0.098	0.091	0.090	0.095	0.088
标准电势 E°/ V: (An ⁴⁺ /An ⁰)		−1.83	−1.47	−1.38	−1.30	−1.25	−0.90	−0.75	−0.55	−0.59	−0.36	−0.29			
(An ³⁺ /An ⁰)	−2.13			−1.66	−1.79	−2.00	−2.07	−2.06	−1.96	−1.97	−1.98	−1.96	−1.74	−1.20	−2.10
颜色:															
[M(H ₂ O) _n] ⁴⁺		无	黄	绿	黄绿	棕	红	黄	土黄	绿					
[M(H ₂ O) _n] ³⁺	无	蓝	深蓝	紫	紫	蓝紫	玫红	无	黄绿	绿	粉				

酰为例来说明铀酰三原子结构单元的特性。图1是铀酰离子(UO_2^{2+})的轨道能级图^[1],在铀酰离子的结构单元中,铀原子轨道能级与氧原子价键轨道2p轨道能级最为匹配的是5f轨道,其次是外层能量较低的6p和能量较高的6d轨道,因此也只有这三组轨道参与成键。而与5f轨道空间伸展比较接近的6s轨道因能级太低,参与成键后成键和反键轨道均填充电子,对稳定性没有贡献;更外层的7s轨道能量太高,不可能填充电子而参与成键。从可填充电子的数量和轨道能级排布看,7个5f轨道参与的分子轨道中有三个成键轨道、两个非键轨道、两个反键轨道。由于整个铀酰单元对成键有明显贡献的价电子共八个,四个来自两个氧原子的只填充了一个电子的2p轨道;另外四个来自铀原子,其中三个来自5f轨道,一个来自6d轨道。铀原子7s轨道的两个电子因活性高而不包含在铀酰离子结构单元中,为了清楚表示,图1中给出的只是 U^{2+} 的电子构型。这样的分子轨道组合和价层电子组态使得 UO_2^{2+} 类似一个具有闭壳层电子组态的阳离子。其它的铀酰离子, $\text{AnO}_2^+/\text{AnO}_2^{2+}$ ($\text{An}=\text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$),它们的分子结构和轨道能级与 UO_2^{2+} 类似,不同的是在两个5f非键轨道填充了1~4个电子。

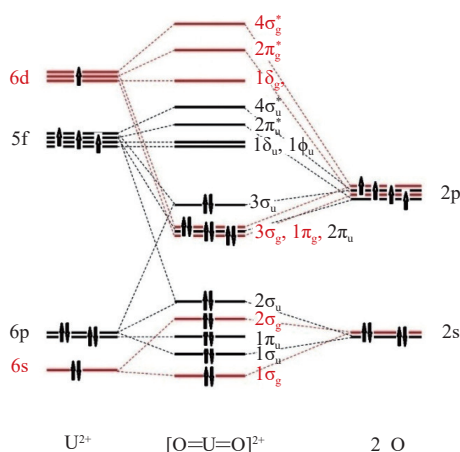


图1 铀酰离子的轨道能级和电子构型^[1]

Fig. 1 The molecular orbitales of uranyl(VI) and electron configuration^[1]

虽然除 UO_2^{2+} 以外的其它铀酰离子在它们的两个5f非键轨道填充了不同数量的电子,但由于这两个5f轨道没有参与分子杂化轨道,仍然很好地被外层的6d、7s轨道屏蔽,使得他们的配位特性与具有类闭壳层结构的 UO_2^{2+} 相似,在赤道面的

配位作用基本以静电吸引作用为主,可以容纳4~6个配位原子。

1.3 5f轨道弱贡献的+3价铀系离子性质

铀系元素离子和镧系元素离子均被归属到硬酸阳离子类别的一个主要原因是它们与最常见的硬碱,如含氧配体和阴离子有很强作用,且作用强弱基本均能够用离子半径大小主导静电吸引相互作用来很好地解释。这样的归属也支持了理论上4f和5f轨道基本被外层电子轨道屏蔽的说法,更多着眼于4f和5f两个系列的共性特征。

显然,4f和5f两个系列元素离子的区别也是明显的,典型的例子是前面介绍的5f系列部分元素可以生成包含强共价键的稳定铀酰离子,而4f元素却不能。除此以外,还有在对铀系元素离子的研究中常常被提到却一直没有被定量化的性质:部分+3价铀系离子配位中的共价性成分。一般的说法是虽然对应的+3价铀系和镧系元素半径相近,均属于硬酸阳离子,但与镧系元素离子相比较,铀系元素离子要稍稍偏软一点,因此在与较软的配位原子,如与含硫或氮的配体作用时,+3价的铀系元素离子要强一点。基于这样的一般性概念,实验研究确实也提供了切实的支持实例,最有代表性的例子是以纯化二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代磷酸(Cyanex301)为代表的二烷基/芳基二硫代磷酸类萃取剂和二哌嗪取代的吡啶/联吡啶类萃取剂选择性地从+3价镧系元素离子体系中分离+3价的铀系离子 Am^{3+} 和 Cm^{3+} [2-3]。

铀系元素与镧系元素离子化学性质既有相似性又有区别的特点使得对这两组离子的研究陷入悖论。一方面,因为二者性质相近,镧系元素离子易得且没有放射性,用离子半径相近的镧系元素离子模拟相应的铀系元素离子基本可以满足一般性的研究,既方便又经济;另一方面,在最重要的应用场景核燃料循环中,最为核心的难题是如何有效地从含有大量镧系元素离子的体系中分离少量的铀系元素离子 Am^{3+} 和 Cm^{3+} ,需要强调半径相近的镧系和铀系元素离子之间的区别来设计有效的分离试剂。

2 铀系元素离子价电子光谱及铀酰离子拉曼光谱特性概述

2.1 吸收光谱(价电子激发)性质

除+3价的 Ac^{3+} 、+4价的 Th^{4+} 、+1价的 PaO_2^+

和+3价 La^{3+} 外, 原理上其它镧系元素离子包括铀酰离子 UO_2^{2+} 均在紫外-可见-近红外区域(UV-Vis-NIR)有吸收, 它们在水溶液中的颜色列于表1。

镧系元素离子(铀酰离子除外)在紫外-可见-近红外区的吸收光谱均源于不同5f电子组态能级间的跃迁, 即5f-5f跃迁。根据Laporte选率规则, 起始态和终态的对称性奇偶性质(宇称)不能相同, 也就是说相同轨道(亚壳层)内的跃迁s-s、p-p、d-d、f-f跃迁均是不容许的; 均具有中心对称的s和d轨道之间跃迁、均是中心反对称的p和f轨道之间的跃迁也是禁阻的; 而s-p、s-f和p-d、d-f之间的跃迁是容许的。如果镧系离子的5f轨道完全被外层电子轨道屏蔽, 不参与和配位原子作用的杂化轨道, 5f-5f跃迁应该完全被禁阻, 观察不到吸收光谱。而实际上5f轨道上填充了电子的镧系元素离子(已知只要有能满足测试要求量的)均有吸收带, 而且相应的摩尔消光系数均比镧系元素离子的大很多。例如, Am^{3+} 在503.2 nm处的摩尔消光系数为423 L/(mol·cm)^[4], NpO_2^+ 在980 nm处的摩尔消光系数为400 L/(mol·cm)^[5], PuO_2^+ 在830 nm处的摩尔消光系数为550 L/(mol·cm)^[6], Cm^{3+} 在396.4 nm处的摩尔消光系数为52.9 L/(mol·cm)^[7]。之所以镧系元素离子的5f-5f跃迁没有被完全禁阻的原因是5f轨道实际上被屏蔽得并不完全, 比

镧系元素离子4f轨道被屏蔽得更不完全, 与配位键的振动耦合作用破坏了限制5f-5f跃迁对称中心的严格性。当然, 如果生成的配合物具有对称中心, 5f轨道与配位键的振动耦合也并不意味着5f轨道的对称性时, 5f-5f跃迁会完全被禁阻, 原来比较强的吸收可能变得观察不到。

需要说明的一点是, 虽然铀酰离子(AnO_2^+ / AnO_2^{2+} , An=Np、Pu、Am)与铀酰离子在赤道面的配位作用类似, 均以静电吸引相互作用为主, 但它们在紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)区的价电子光谱却差别很大。铀酰离子在紫外-可见区的吸收带是由填充在以氧原子2p轨道为主的成键杂化分子轨道里的电子跃迁到铀原子的非键f轨道的电子能级与铀酰 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 三原子振动能级耦合构成, 可以大体归属于配体-金属电荷转移跃迁。其它铀酰离子中, 能级最高的填充轨道是非键的两个5f轨道, 它们在紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)区的吸收谱带是由填充在这两个非键原子轨道的电子跃迁到更高能级的杂化分子轨道产生, 因能级较高的反键分子轨道的主要成分是铀原子的5f轨道, 因此它们基本归属于5f-5f不同电子能级间的跃迁。即前者属于配体-金属电荷转移跃迁, 而后者属于原子5f-5f轨道能级跃迁, 如图2所示。

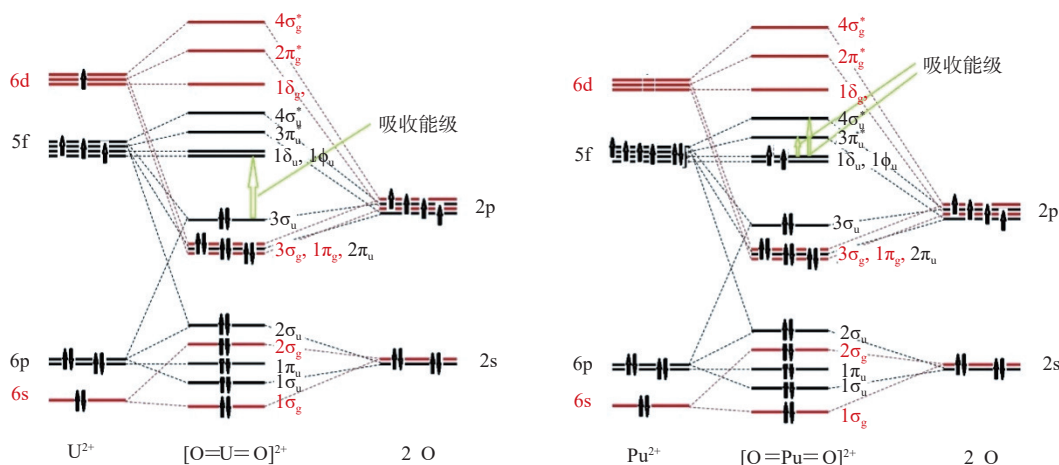


图2 六价铀酰和钚酰离子价电子吸收光谱能级示意图

Fig. 2 Energy levels of electronic absorption of uranyl(VI) and plutonyl(VI) ions

铀酰离子稳定的三原子线性结构为构建展示价电子跃迁选律(光谱选律)模型化合物提供了很大便利。由于铀酰离子轴向的两个氧原子的刚性限制, 其它配体均被约束在赤道面, 因此更

容易设计出以镧系元素离子为中心的具有对称中心的配合物。几个典型的化合物是 NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+} 、 PuO_2^+ 与二甘醇酸(ODA)、2,6-吡啶二酸(DPA)、四烷基-3-氧杂-戊二酰胺类萃取剂(TROGA)的

1:2 配合物, 如图 3 所示^[5, 8]。一个还没有完全解释清楚的现象是, 当这几个配体的两端是不同的官能团, 如一边为酰胺基团一边为羧酸基团时, 从分子结构角度看, 铈酰离子与这样不对称的三齿配体生成 1:2 配合物时仍然可以生成具有中心对称的配合物, 使得 f-f 跃迁被禁阻。然而实际实验观察结果是, 这些配体与铈酰离子 1:2 配合物的 5f-5f 跃迁吸收谱带与相应的自由离子和 1:1 配合物的吸收谱带强度差不多, 并没有被禁阻。已发表的晶体结构表明, 在这类不对称齿配体与铈酰离子的 1:2 配合物中, 配体的骨架平面

结构被扭曲且与铈酰离子轴线不垂直^[9-10]。研究人员给出的解释是空间位阻的原因, 但从两边结构对称的二羧酸或二酰胺配体生成的具有中心对称结构的配合物推理, 空间位阻的理由似乎不充分。一个可能的原因是, 由于被外层轨道屏蔽且对称性很高, 参与成键的 5f 轨道不能很好地与不对称的配体分子轨道重叠, 使得配合物的中心对称被破坏, 允许更多份额 5f-5f 跃迁发生, 产生吸收谱带。

显然, 铈酰离子的吸收光谱机制与具有 5f 电子填充的其它铈酰离子不同。铈酰离子的吸收

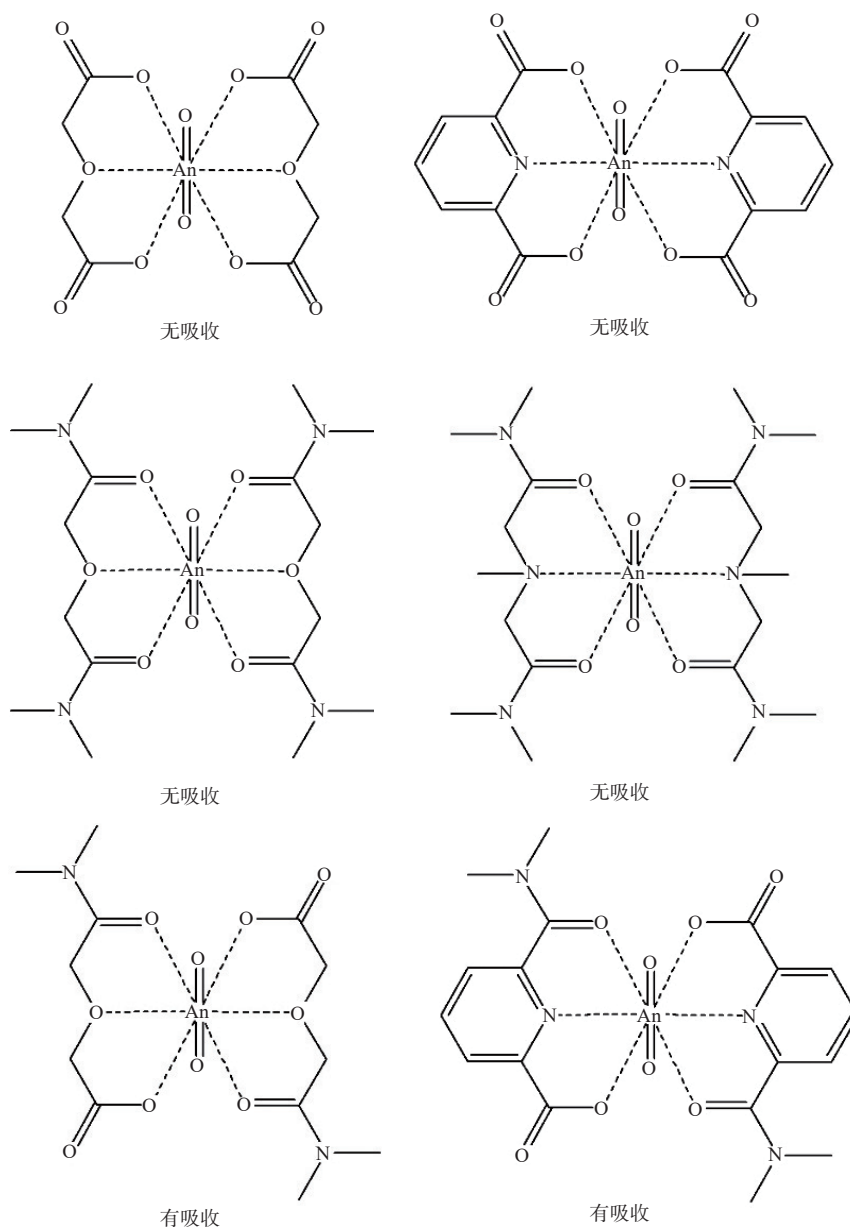


图 3 几种三齿配体与铈酰离子的 1:2 配合物结构图及吸收光谱特点 (An=Np(V), Pu(VI))^[5, 8-10]

Fig. 3 The structures of the complexes of six tri-dentate ligands with Np(V) and Pu(VI) and their absorption properties^[5, 8-10]

带是由主要以轴向氧原子 2p 轨道为主的 $3\sigma_u$ 轨道的电子到两个非键 5f 空轨道 $1\delta_u/1\sigma_u$ 的跃迁与轴向三原子结构振动的耦合产生, 可以说是 O 原子的 2p 轨道到 U 原子的 5f 轨道的跃迁(图 2)。虽然是属于不同类轨道之间的跃迁, 但由于 p 和 f 轨道具有相同的中心对称性, 铈酰离子在紫外可见区的吸收也相对较弱。

当铈酰(铈酰)离子赤道面有强吸收配体且与中心铈酰离子有强的配位作用, 配体分子轨道与铈酰离子轨道耦合形成配合物分子轨道时, 配合物的吸收谱带可能会变得强而宽, 强度也大大超出中心铈酰离子和赤道面配体吸收强度的简单加和, 并且原来铈酰离子与振动耦合产生的精细结构也几乎观察不到^[11-12]。

2.2 荧光光谱(价电子退激)性质

从原理上讲, 由 f 轨道高能级到 f 轨道低能级跃迁产生的荧光也是受到对称性选律的限制, 才使得荧光寿命相对较长。显然, 如果吸收光谱的终态是荧光光谱的退激过程的起始激发态、荧光光谱的终态是镧系离子电子能级基态时, 激发态通过发射荧光退激的过程是吸收光子激发电子到高能级过程的逆过程。但荧光退激过程的终态还可以是能级比基态高却比激发态低的任意电子能级, 这些能级差是无法在吸收过程中直接观察得到的, 只能通过吸收谱带之间的能级差间接推算。因此, 荧光光谱比吸收光谱可能提供更多的电子能级信息、更多的分子杂化轨道信息。

除了镧系离子直接吸收光子产生激发态外, 镧系元素配合物可以通过配体吸收光子后把能量转移到镧系离子中心方式激发镧系离子。特别是对于配体有强吸收带、且吸收带能级比镧系离子激发态能级略高但差别不大的情况下, 镧系离子通过配体能量转移被激发的效率很高, 离子配合物往往有很强的荧光。4f 组的镧系离子配合物同样也具有这样的光谱性质, 且有广泛的应用。

另外值得关注的一点是退激过程除通过发射荧光机制外还有其它途径, 比较重要的一个是与相近配体或溶剂分子振动耦合的机制。研究的比较清楚的是与配体或溶剂中 O—H、N—H 等振动能级较大的官能团的耦合。把每一个 O—H、N—H 基团看作一个单独的谐振子, 退激过程通过多个谐振子的协同作用实现。当激发态能级

可以通过少量(≤ 4)谐振子振动能级加和可以达到时, 通过谐振子振动退激过程就会非常有效, 镧系离子的荧光寿命会大幅缩短; 如果激发态能级较高, 大于 6 倍的谐振子振动能级时, 多个谐振子的协同作用变得很困难, 通过振动退激的份额可以被忽略。

根据镧系和镧系离子通过多个谐振子耦合退激过程效率与需要谐振子个数之间具有的线性关系, 通过测定配合物荧光寿命而推断第一配位层内谐振子数量的方法已经是测定配合物结构和组成的常用有效方法。特别是对于三价镧系和镧系离子, 它们的离子半径和化学性质在很大程度上相似, 因此 Eu(III) 和 Cm(III) 常常被用来分别代表三价镧系和镧系离子来研究两个系列配合物的组成和结构信息。

测定 Cm(III) 配合物的荧光寿命, 通过公式 $q = 0.65k_{\text{obs}} - 0.88$ (其中 $k_{\text{obs}} = 1/\tau$, τ 为 Cm(III) 的荧光寿命, ms) 计算 Cm(III) 第一配位层的水分子数 q ^[13-14]。

2.3 铈酰离子拉曼光谱特性

高对称性的线性三原子铈酰离子的两个对称性振动是拉曼活性的, 它们的拉曼散射强度系数与同样是高对称性的几个含氧酸根, 如硝酸根、碳酸根、硫酸根、高氯酸根等的相当。另外, 铈酰离子赤道面的配位原子个数和配位强度对铈酰离子的拉曼振动位移均会产生影响。对于强度的影响, 一般是配位稳定常数越大对中心铈酰离子的拉曼位移越大; 对于赤道面配体个数 n 和对称振动频率 ν_1 (cm^{-1}) 之间的关系则可以用一个经验公式: $\nu_1 = -A \times n + 870$ 来描述, 其中 A 是单个配体配位产生的化学位移。这一经验公式目前基本均应用于相同配位原子的配合物物种, 对于不同配体(配位原子)的叠加适用性还未见报道。

对于大多数配合物, 铈酰离子的对称振动拉曼散射强度变化不大。但对于高对称性物种, 如图 3 中 2, 6-吡啶二羧酸和二甘醇酸双酰胺配体与铈酰离子的 1:2 配合物中, 铈酰的对称振动拉曼散射强度会明显增强, 很好地展示了拉曼散射强度与分子对称性之间的内在关联^[15-16]。

另外需要提及的是以前用拉曼光谱技术研究铈酰离子配合物性质的工作基本均是以铈酰离子配合物为对象, 研究其它铈酰离子配合物较少的主要原因是材料和实验场所的限制。但从以前铈酰离子的研究结果看, 拉曼光谱技术能给出

其它技术不能提供的独特信息,是研究铜酰离子配合物的有力工具。尤其是其它铜酰离子的非键 5f 轨道中有 f 电子, f-f 跃迁在紫外-可见-近红外光谱有多个吸收带,这就为共振吸收拉曼光谱提供了可能性,可以大大提高体系的灵敏度,降低材料的使用量,因而降低对操作场地的限制要求。

3 铜系元素计算化学

得益于理论方法和高性能计算机的发展,计算化学越来越成为铜系元素化学研究中一项重要的研究手段,越来越多的研究成果依赖计算化学而获得,研究内容也涵盖方方面面。与轻元素体系计算模拟相比,铜系元素计算存在多方面的技术难点。轻元素模拟的理论方法成熟度高,已经形成较完善的技术体系,结合目前蓬勃发展的人工智能手段,能够实现对蛋白质结构的准确预测和构建。相比较而言,描述含 f 轨道电子的铜系元素和铜系元素的电子结构和化学反应的理论方法尚不够成熟,难以准确描述复杂的实验结果,更难做到预测并指导实验。因此,发展并完善适合 f 族元素体系的计算方法是铜系元素计算化学研究的首要任务。

铜系元素计算化学发展之所以较为滞后,是因为 f 族元素自身独有的性质。由于内层电子多、能量高,价层电子组态多,计算模拟 f 族元素面临两大难点问题: f 电子相对论效应和显著的电子相关效应。近年来,多组态、多参考等高精度算法逐渐被应用于处理铜系元素体系,相较密度泛函理论能够更准确地描述 f 电子相关效应;二分量近似或相对论赝势方法较大程度克服了铜系元素体系基态内层电子相对论效应影响,并极大减小了计算代价,在算力逐年提升的基础上,使大规模、长时间、复杂的铜系元素计算模拟成为可能。特别要提到的是,一段时期以来,针对镧系铜系元素分子和团簇体系的计算模拟成果丰硕,但溶液、熔盐态及周期性凝聚相体系的计算模拟进展缓慢。近年来, Lu 等^[17-18]开发出了适用于镧系铜系凝聚相体系模拟的 f-in-valence 和 f-in-core 的 GTH 赝势和基组,并成功应用于铜系分离和铜系组内分离过程的研究,实现了对镧系铜系凝聚相体系的高效模拟。

在铜系元素配合物光谱计算方面,由于 f 电子间的强库伦相互作用和旋轨耦合效应,铜系元

素化合物光谱能级分裂复杂、谱线增多、模拟难度大。文献[19-20]最早在国内开展了铜系化合物电子光谱模拟计算,基于 CASPT2、CASSCF/NEVPT2 并结合旋轨耦合效应,准确模拟了铀、镎的荧光光谱及超钷配合物——复杂二茂型铜配合物的紫外-可见-近红外光谱,与实验光谱特征高度一致,能够为精确解析实验光谱提供强有力的证据。兰友世等^[21]在现有溶液吸收光谱实验数据的基础上,系统评估了现有的电子相关效应模型和相对论量子化学方法,证实了 CASSCF/NEVPT2 方法在铜系配合物电子激发态描述上的优良表现,并实现了对铜系元素离子电子微观状态的准确能级指认。基于上述方法, Yang 等^[22]准确模拟了双酰胺类配体与 U(IV) 在不同溶剂阴离子体系中萃合物的结构和光谱,实现了光谱手段对实验优势物种的有效指认。事实上铜系化合物光谱多测得于溶液体系,溶剂分子将不可避免地影响光谱特性。Yang 等^[23]采用从头算方法模拟了铀酰-氟离子配合物体系的拉曼光谱,指出只有合理引入外配位层水分子,才能够实现对多氟体系铀酰拉曼振动的准确模拟。

总体来看,铜系化合物的理论及光谱计算目前已取得显著进展。未来,若能与低温光谱实验平台开展深入的协同研究,将能够获得更加精细的电子能级和振动能级数据,揭示铜酰离子 f-f 电子跃迁与振动耦合的内在机制,最终将有望实现由光谱特征到电子结构的反演。此外,开展多尺度模拟研究——将量子力学方法与分子动力学、蒙特卡罗方法有机结合,可能会更全面地阐释铜系化合物在不同尺度、不同环境条件下的化学行为规律。

4 Ac(III) 配位化学及²²⁵Ac 的生产与应用

元素镅是铜系元素的第一个成员,但相对于其后的其它铜系元素,尤其是与核能相关的钍、铀、镎、钷、镅、锔等铜系元素相比,对该元素的研究在本世纪之前是很少的。主要有三方面的原因:首先是可获得的量很少,无论是天然存在的还是人造的同位素半衰期均比较短,难以得到可供宏观测量研究的量;其次是没有明确的用途;最后是研究技术有限,其稳定价态离子 Ac³⁺没有 f 电子,适用于其它铜系元素离子的各种光谱技术均不能用于三价铜化合物和离子的研究。

由于近二十年来 α 治疗药物的兴起, 对于元素锕的研究才成为热点。

4.1 Ac(III) 配位化学

过去十年锕系元素化学相关研究最值得关注的研究热点和亮点是与元素锕(Ac)相关的, 这主要是由于Ac的一些同位素及它们的子体在医疗方面巨大的应用价值引起的。Ac是锕系元素系列的第一个元素, 以前由于可获取量的限制和用途不明的原因, 对Ac的研究与镅(Cm)以前的其它锕系元素相比显得很微不足道, 对其化学性质的了解多是源于和其镧系对应元素镧的比较^[24]。

Ac的已知同位素有28个, 受关注较多的是²²⁵Ac, ²²⁶Ac, ²²⁷Ac, ²²⁸Ac四种同位素, 其中²²⁷Ac和²²⁸Ac在自然界中有少量存在, 分别是²³⁵U和²³²Th的衰变子体, 被研究最多的²²⁵Ac在自然界中几乎探测不到, 它的半衰期约为9.9 d, 经过四次 α 和两次 β 衰变为稳定核素²⁰⁹Bi, 如图4所示。由于²²⁵Ac合适的半衰期和衰变过程释放的四个 α 和两个 β 粒子的能量适用于肿瘤治疗, 它是过去十年锕系元素核素中被研究最多的, 从生产到应用均备受关注。

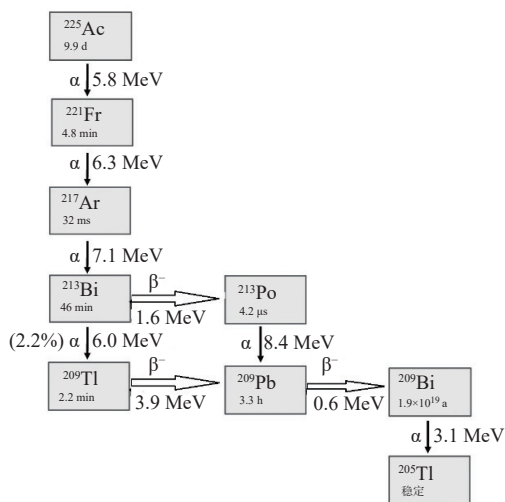


图4 ²²⁵Ac的衰变链

Fig. 4 Decay chain of ²²⁵Ac

锕元素的核外电子排布构型为[Rn]6d¹7s², 在水溶液体系中只有+3价一种稳定形态, 与对应的镧系的第一个成员镧很相似。一方面由于没有足够的量, 另一方面由于Ac(III)的价电子层没有电子填充而缺少价电子光谱, 使得对其水溶液化学性质的研究很困难, 十年以前几乎没有实验测量数据和结果发表。2016年美国Los Alamos国家

实验室的研究团队得到足够扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)测量实验量的²²⁷Ac, 与合作团队首次用实验方法测定了Ac(III)水溶液中的键长, 他们先后报道了Ac(III)水合离子中Ac(III)与水合层水分子中氧原子之间的键长及水合数、在浓盐酸溶液中Ac(III)与配位Cl⁻之间的键长和配位数^[25-26]。他们的研究表明, Ac(III)在盐酸体系中与Cl⁻的配位性能与Am(III)及Ln(III)有明显的区别, 在浓盐酸中有中性水合离子AcCl₃(aq)存在。2023年美国Berkeley国家实验室的研究团队首次合成并测定了一个Ac(III)配合物的晶体结构^[27]。他们的晶体结构数据表明, Ac(III)的成键与其它三价镧系和锕系元素离子有明显不同, 在配合物中虽然金属离子周围均有8个氧原子配位, 但Ac(III)-O_{H₂O}的平均键长为3.2 Å (1 Å=0.1 nm), 明显比水溶液中水合离子中Ac(III)-O_{H₂O}的平均键长2.6 Å长。然而对于其它三价镧系和锕系元素离子, 同系晶体中M(III)-O_{H₂O}的平均键长与相应的水合离子中的基本相同。这一结果表明, 用离子半径最为接近的La(III)模拟Ac(III)得到的结果可能与实际情况有明显差别, 在实际应用中, 尤其是核医药应用中应该加以额外重视。

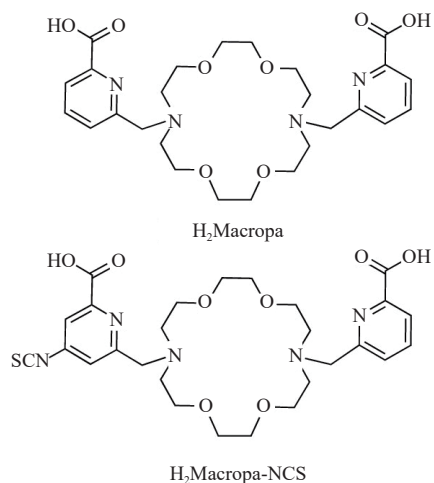
4.2 ²²⁵Ac用于肿瘤治疗

²²⁵Ac在医疗方面的应用研究可以追溯到三十多年前, 但激发研究热潮的是2016年报道的一个案例, 实验参考了¹⁷⁷Lu药物Lu(PSMA-617)的研究成果, 采用1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸(DOTA)配位三价金属离子, 用²²⁵Ac替代¹⁷⁷Lu。该²²⁵Ac标记的靶向治疗药物非常明显地消除了一个前列腺癌病人的肿瘤体积^[28]。

由于Ac(III)比Lu(III)的离子半径大, DOTA与Ac(III)结合的稳定性比Lu(III)小很多, 标记动力学也较慢。为此, 一个新的大环配位剂Macropa被研发出来替代DOTA, 结构如图5。靶向药物的主体一般通过一个吡啶环上引入—NCS基团链接。由于其特殊的结构, Macropa对三价镧系配位能力与绝大多数配体遵从镧系收缩效应不同, 随着离子半径减小配位能力迅速减小, 与半径最大的La(III)的配位能力最强, 可与DOTA竞争且克服了DOTA配位动力学慢的问题^[29-30]。

4.3 ²²⁵Ac生产

目前稳定供应的²²⁵Ac通过定期淋洗²²⁹Th源

图5 H₂Macropa 和 H₂Macropa-NCS 结构图Fig. 5 Structures of H₂Macropa and H₂Macropa-NCS

($T_{1/2}=7\ 340\ \text{a}$)得到。 ^{229}Th 的来源基本都是各国20世纪核能发展早期的武器计划或铀钍燃料循环计划中产生的 ^{233}U 的衰变,全世界通过这一途径生产Ac的量仅约为75 GBq,主要集中在美国^[31]。由于未来潜在的需求很大,近十多年研究人员一直在努力寻求新的技术来增加 ^{225}Ac 的生产量,每种方法各有优缺点,截至目前还没有一种能满足各方面的要求。

使用质子线性加速器对 ^{232}Th 靶进行轰击,通过 $^{232}\text{Th}(\text{p}, \text{x})^{225}\text{Ac}$ 反应的生产途径受到广泛关注。美国能源部下属的三个国家实验室从2014年开始利用原有的在纽约州和新墨西哥州两个高能直线质子加速器和在田纳西州的分离设施开展了大量的工作。由于生产方法自身的特点、加速器能量的限制(质子束流能量为100、200 MeV)、以及分离设施远离的条件限制,制备的 ^{225}Ac 产品中始终含有少量的 ^{227}Ac ,截至目前还没有用于临床研究及使用。加拿大TRIUMF国家加速器中心也进行了类似的研究,与美国项目不同的是其超导回旋加速器的质子束能量高,达到500 MeV,分离设施紧邻加速器,利用 $^{225}/^{227}\text{Ac}$ 母体 $^{225}/^{227}\text{Ra}$ 半衰期的差异分离得到 ^{227}Ac 含量很低的 ^{225}Ac 产品,但这一生产途径的经济性和生产稳定性还需要进一步改进。我国近些年在这方面的研究投入也在加大,与美国和加拿大相比还是有一定的差距,主要是我国没有现成的加速器设施,目前计划中的加速器设计质子束流能量均比较低,还处于原理验证和打通方法层面。

用低能质子回旋器的质子束对 ^{226}Ra 靶进行照射,通过 $^{226}\text{Ra}(\text{p}, 2\text{n})^{225}\text{Ac}$ 反应生产 ^{225}Ac 也是一个重要途径。这一方法的优点是可用的加速器比较多,产率也比较高,分离比较容易;但缺点也很明显:一个是所需靶材 ^{226}Ra 的供应有限,另外一个产品不可避免会有少量的 ^{226}Ac ,虽然可以通过较长的冷却时间等待寿命较短的 ^{226}Ac 衰变来降低其含量,但对于其最大允许量还没有标准。显然,如果靶材来源问题得到解决,这一方法较上文轰击 ^{232}Th 的生产方法更可行,也更具有经济性和稳定性^[32]。

利用高能电子加速器产生的高能射线照射 ^{226}Ra 靶通过 $^{226}\text{Ra}(\gamma, \text{n})^{225}\text{Ra}$ 光核反应制备 ^{225}Ra ,再衰变为 ^{225}Ac 是另外一种通过加速器制备的方法。理论上这一方法与上文两种加速器制备方法类似,有产生其它有害同位素的缺陷。因为 $^{226}\text{Ra}(\gamma, \text{n})^{225}\text{Ra}$ 光核反应产生的中子会被靶材 ^{226}Ra 俘获生成 ^{227}Ra ,衰变后生成 ^{227}Ac 。但与上文高能质子束流散裂方法轰击 ^{232}Th 方法不同,这种方法产生 ^{227}Ra 的量要比 ^{225}Ra 低两个数量级,辐照过的靶材经过适当的冷却后得到的 ^{225}Ra 同位素纯度很高,几乎不含有 ^{227}Ra ,由此得到的 ^{225}Ac 的同位素纯度也很高;缺点是靶材 ^{226}Ra 的供应有限。利用该方法生产无载体 ^{225}Ac 的知名机构是美国的一家医用同位素商业公司NorthStar,该公司2023年在美国威斯康辛州的Beloit市建成了以一台专用IBA Rhodotron® TT300-HE电子加速器为核心的 ^{225}Ac 生产中心^[33]。

除去利用加速器生产 ^{225}Ac 的方法外,原理上也可通过反应堆生产。主要是通过 $^{226}\text{Ra}(\text{xn}, \alpha\beta\gamma)^{229}\text{Th}$ 或 $^{228}\text{Th}(\text{n}, \gamma)^{229}\text{Th}$ 反应,前者需要 ^{226}Ra 原料,后者需要 ^{228}Th 原料,均不易得到;从产额和产品纯度来看,前者产额低,产品复杂,而后者只需一步中子俘获反应,产额较高^[34]。

4.4 $^{227,228}\text{Ac}$ 的分离和应用

^{227}Ac 和 ^{228}Ac 是 ^{235}U 和 ^{232}Th 的衰变子体,因此在自然界中与各自的母体平衡共生。由于近十年对 ^{225}Ac 的研究和需求快速升温, ^{227}Ac 和 ^{228}Ac 也受到相当的重视。 ^{227}Ac 的半衰期约为20 a,以少量杂质形式与 ^{225}Ac 共存时给 ^{225}Ac 的应用造成难以克服的困扰;但可利用量的 ^{227}Ac 却是最早被应用于肿瘤治疗的 α 核素。由于其子体 ^{223}Ra 合适的半衰期和射线能量,已经被成功应用于骨癌的

治疗。

可利用量的 ^{227}Ac 可以在铀矿冶过程中提取,也可以通过高能质子轰击 ^{232}Th 靶的方式获得。以获取 ^{227}Ac 为主要目的时,后一种方法在经济性方面的竞争力不足,但以生产 ^{225}Ac 的副产物形式获取时,其经济性会大大提升。

^{228}Ac 是 ^{232}Th 的衰变子体,虽然其半衰期仅约6 h,但却可以从其半衰期较长的母体 ^{228}Ra 持续获取,近年来也受到关注。主要用途是在药物研发过程代替 ^{225}Ac 来确定药物的理化性能及其在动物实验中的代谢性能^[35]。

5 结 语

显然锕系元素的研究一直主要是应用驱动的,20世纪50至80年代期间,由于国防和能源发展需求,对于超铀元素,尤其是钷进行了大量而深入的研究。从20世纪80年代开始,国防需求基本得到满足、核能发展进入稳定模式后,锕系元素研究进入持续的衰减阶段。过去十年得益于核医学方面的需求快速增长,对于元素Ac的研究成为热点。单从研究角度看,过去十年对于Ac的研究投入无论是人力还是资源方面均超过了所有其它锕系元素。如果核能发展持续现有模式,对于铀钍和超铀元素的研究投入最乐观的预期是与过去三十年持平。但对于元素Ac的研究热度很可能持续,更有可能升高,主要是过去十年对 ^{225}Ac 应用的期望和投入一直在增加,而到目前还没有一个药物进入临床盈利,需要更多的投入来实现盈利。

基于 ^{225}Ac 的治疗药物研究热度在持续,今后的研究重点应该逐步从核素的生产纯化向标记药物性质及治疗效果的评估方面转移。目前对Ac的标记技术和方法很大程度上借鉴了以往标记镧系离子的例子,尤其是 ^{177}Lu 相关药物。由于三价锕离子和镧离子的半径相差较大,适合镧离子标记的配体,如DOTA并不适合标记锕离子。设计适合锕离子标记的新的配体要考虑离子半径较大及更易于与较软配体结合两方面因素。

与元素Ac一枝独秀相比,如果核能发展及核燃料循环没有大的改变,其它锕系元素平淡无奇的状态将会至少持续下一个十年。乐观的方面是我国可能会推进钍基燃料循环及快堆技术,基于这两方面的发展需求,相应的燃料制造及

后处理过程中需要的分离试剂和流程将是研究重点。

参考文献:

- [1] Denning R G. Electronic structure and bonding in actinyl ions and their analogs[J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111(20): 4125-4143.
- [2] Bessen N P, Jackson J A, Jensen M P, et al. Sulfur donating extractants for the separation of trivalent actinides and lanthanides[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, 421: 213446.
- [3] Panak P J, Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine *N*-donor ligands[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(2): 1199-1236.
- [4] Tian G, Shuh D K. A spectrophotometric study of Am(III) complexation with nitrate in aqueous solution at elevated temperatures[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(39): 14565-14569.
- [5] Liu Q, Zhou J, Zhu L, et al. Extraction of actinides including neptunyl(V) by a symmetrical *N, N'*-dimethyl-*N, N'*-dioctyl-diglycolamide in comparison with symmetrical *N, N, N', N'*-tetraoctyl-diglycolamide: sterically structural insight into actinide separations[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2020, 38(5): 485-495.
- [6] Tian G, Teat S J, Rao L. Formation, structure, and optical properties of PuO_2^{2+} complexes with *N, N, N', N'*-tetramethyl-3-oxa-glutaramide[J]. *Inorg Chem Commun*, 2014, 44: 32-36.
- [7] Tian G, Edelstein N M, Rao L. Spectroscopic properties and hydration of the Cm(III) aqua ion from 10 to 85 °C[J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115(10): 1933-1938.
- [8] Gao Y, Dau P V, Parker B F, et al. Complexation of NpO_2^{2+} with amine-functionalized diacetamide ligands in aqueous solution: thermodynamic, structural, and computational studies[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(12): 6965-6972.
- [9] Xu L, Zhao X K, Cao H, et al. Complexation of hexavalent neptunium(VI) with oxydiacetic acid and its amide derivatives in aqueous solution: spectrophotometry and DFT calculations[J]. *Inorg Chem*, 2024, 63(14): 6173-6183.
- [10] Wei P, Pu N, Dong X, et al. Structural and stability trends of the complexation of hexavalent actinides with two dipicolinic acid derivatives: an experimental and theoretical study[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(17): 11664-11671.
- [11] Yang Q, Liu T, Tan J, et al. Identifying the missing protonated complex species and revisiting the overestimated stability constants of two known complexes of uranyl(VI) with dipicolinic acid[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(25): 9381-9384.
- [12] Xu C, Tian G, Teat S J, et al. Complexation of U(VI) with

- dipicolinic acid: thermodynamics and coordination modes[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(5): 2750-2756.
- [13] Edelstein N, Klenze R, Fanghanel T, et al. Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation[J]. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(7-8): 948-973.
- [14] 柳倩,杨素亮,田国新.光谱学方法在锕系/镧系元素配位化学研究中的应用[J].*原子能科学技术*, 2019, 53(10): 1797-1808.
- [15] Liu Q, Zhang Q, Yang S, et al. Raman spectral titration method: an informative technique for studying the complexation of uranyl with uranyl(VI)-DPA/oxalate systems as examples[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(39): 13180-13187.
- [16] 周今,张士博,杨雅婷,等.高氯酸铀酰与 TMDGA 配合物的两种同质多晶体的结构与光谱性质[J].*原子能科学技术*, 2025, DOI:10.7538/yzk.2025.youxian.0360.
- [17] Lu J B, Cantu D C, Xu C Q, et al. Norm-conserving pseudopotentials and basis sets to explore actinide chemistry in complex environments[J]. *J Chem Theory Comput*, 2021, 17(6): 3360-3371.
- [18] Lu J B, Cantu D C, Nguyen M T, et al. Norm-conserving pseudopotentials and basis sets to explore lanthanide chemistry in complex environments[J]. *J Chem Theory Comput*, 2019, 15(11): 5987-5997.
- [19] 苏静,李隽.锕系化合物荧光光谱理论研究进展[J].*化学进展*, 2011, 23(7): 1329-1337.
- [20] Goodwin C A P, Su J, Stevens L M, et al. Isolation and characterization of a californium metallocene[J]. *Nature*, 2021, 599(7885): 421-424.
- [21] 兰友世,杨素亮,柳倩,等.U(IV) 水合物吸收光谱相对论量子化学计算[J].*原子能科学技术*, 2023, 57(5): 888-897.
- [22] Yang Y, Lan Y, Liu Q, et al. A computational study on the coordination modes and electron absorption spectra of the complexes U(IV) with *N*, *N*, *N'*, *N'*-tetramethyl-diglycolamide and anions[J]. *RSC Adv*, 2023, 13(34): 23947-23954.
- [23] Yang Y, Liu Q, Lan Y, et al. Systematic Raman spectroscopic study of the complexation of uranyl with fluoride[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26(27): 18584-18591.
- [24] Deblonde G J, Zavarin M, Kersting A B. The coordination properties and ionic radius of actinium: a 120-year-old enigma[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 446: 214130.
- [25] Ferrier M G, Stein B W, Batista E R, et al. Synthesis and characterization of the actinium aquo ion[J]. *ACS Cent Sci*, 2017, 3(3): 176-185.
- [26] Ferrier M G, Batista E R, Berg J M, et al. Spectroscopic and computational investigation of actinium coordination chemistry[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 12312.
- [27] Wacker J N, Woods J J, Rupert P B, et al. Actinium chelation and crystallization in a macromolecular scaffold[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 5741.
- [28] Kratochwil C, Bruchertseifer F, Giesel F L, et al. ²²⁵Ac-PSMA-617 for PSMA-targeted α -radiation therapy of metastatic castration-resistant prostate cancer[J]. *J Nucl Med*, 2016, 57(12): 1941-1944.
- [29] Hu A, Brown V, MacMillan S N, et al. Chelating the alpha therapy radionuclides ²²⁵Ac³⁺ and ²¹³Bi³⁺ with 18-membered macrocyclic ligands macrodipa and py-macrodipa[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(2): 801-806.
- [30] Morgan K A, Rudd S E, Noor A, et al. Theranostic nuclear medicine with gallium-68, lutetium-177, copper-64/67, actinium-225, and lead-212/203 radionuclides[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(20): 12004-12035.
- [31] Oak Ridge Office of Environmental Management. Terra Power, Cardinal Health, Isotek, and DOE celebrate historic achievement in next generation cancer treatment[R/OL]. US Department of Energy, 2023-04-11.
- [32] Kasliwal R. Product quality considerations in actinium-225 radiopharmaceuticals: FDA-NRC workshop: targeted alpha emitting radiopharmaceuticals, with focus on Ac-225[R/OL]. US Food & Drug Administration, 2021-09-22.
- [33] NorthStar Medical Radioisotopes. White paper: accelerating production of non-carrier added actinium-225 (n. c. a. Ac-225)[R]. NorthStar Medical Radioisotopes, LLC, October 2023.
- [34] Hogle S, Boll R A, Murphy K, et al. Reactor production of thorium-229[J]. *Appl Radiat Isot*, 2016, 114: 19-27.
- [35] Aldrich K E, Lam M N, Eiroa-Lledo C, et al. Preparation of an actinium-228 generator[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(5): 3200-3206.