

羟胺及其衍生物与 Pu(IV) 的 氧化还原反应定量构效关系

肖松涛, 叶国安, 欧阳应根, 刘协春, 朱晓乐

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 通过 Chem3D Ultra 软件构建羟胺及其衍生物的三维结构, 在预优化的基础上, 运用 gaussian03 程序包, 采用密度泛函 B3LYP 方法和 6-311+G(3d, 3p) 基组对 6 种羟胺及其衍生物进行了几何优化和能量计算, 获得了其稳定构型。并利用 HyperChem 软件包计算优化后的分子的疏水性参数等物理化学参数。运用数学统计软件 SPSS 对相应的物理化学参数进行相关性分析及逐步回归分析, 最终得到具有良好相关性的 QSAR 方程。方程表明: 分子总能量是影响羟胺及其衍生物对 Pu(IV) 还原速率的主要因素, 且与 Pu(IV) 还原速率呈负相关。

关键词: 羟胺及其衍生物; Pu(IV) ; 还原速率; 构效关系

中图分类号: TL241.1; O643.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)01-0050-07

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019056

Investigation on Quantitative Structure-Activity Relationships Between Hydroxylamine and Its Derivatives and Reduction of Pu(IV)

XIAO Song-tao, YE Guo-an, OUYANG Ying-gen, LIU Xie-chun, ZHU Xiao-le

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The importance of plutonium is only second to uranium in nuclear industry and its recovery had been researched extensively. The reduction of Pu(IV) by hydroxylamine and its derivatives is one of the main research directions. In this paper, the 3D structures of hydroxylamine and its derivatives were optimized and their energies were calculated by density functional theory(DFT) with B3LYP functional and 6-311+G(3d, 3p) basis set. The physicochemical parameters such as hydrophobic parameter, which could describe the structures were generated by HyperChem. The relationship between the half-reaction times and their physicochemical parameters was analyzed. Finally, the quantitative structure-activity relationships(QSAR) equation with a good correlation was obtained. The results show that the reaction relationship between the structure of hydroxylamine and its derivatives and Pu(IV) can be represented by QSAR equations. The total energy of molecular is a major factor affecting the reduction rate, and it is negatively correlated with the reaction rate.

Key words: hydroxylamine and its derivatives; Pu(IV) ; reduction rate; quantitative structure-activity relationships

核能是具有良好的应用前景的能源之一,核燃料后处理工艺对于核能的推广和应用具有重要的意义。核燃料后处理 PUREX 流程中铀与钚、镅分离的新型有机无盐还原剂的开发对核电发展具有重大意义,尤其是对提高核燃料闭式循环乏燃料处理工艺技术水平具有巨大促进作用。同时可以进一步降低核燃料后处理过程产生的最终废物体积;降低核燃料后处理对环境的影响;简化后处理工艺流程;降低核燃料后处理设施的建造成本和运行费用;有效控制镅走向,从而降低镅的提取成本;提高生产效率,降低各种费用^[1-2]。

自 1949 年 PUREX 流程确立以来,针对流程中钚(Pu)的还原剂的开发一直是各国核燃料后处理方面的科研工作者的主要研究内容之一。

氨基磺酸亚铁是最早开发的 Pu 还原剂,早期为许多国家后处理厂铀钚分离工艺所采用。其优点为反应速率快、使用方便、试剂制备比较简单;但氨基磺酸亚铁向系统中引入了大量的铁离子,大幅增加最终放射性固体废物,并且氨基磺酸根在破坏亚硝酸后产生 SO_4^{2-} ,它对设备有较强腐蚀性,且 SO_4^{2-} 与 Pu^{4+} 有较强络合作用,从而影响钚的收率^[3]。目前世界各国后处理厂基本不再使用。

目前成熟的技术是采用四价铀(U(IV))作还原剂,肼作支持还原剂。其优点为:不引入铁、 SO_4^{2-} 等杂质,钚的还原完全,反应速率快^[3]。缺点是:该试剂使 Np 的走向分散,不利于 Np 的提取;工艺过程受 Tc 的影响大,致使 U(IV)要大量过量^[4];操作比较复杂,U(IV)反萃液通常要分成几股加入到还原反萃设备的不同位置上;U(IV)易被氧化而造成 Pu 还原分离失效。德国卡尔斯鲁厄在此技术上开发了电还原铀钚分离,解决了 U(IV)易被氧化而造成 Pu 还原分离失效的问题,但产生了电极钝化、铀钚分离效率低等新问题^[5]。并且肼的氧化产物为叠氮酸,其沸点较低,约 37 °C,很容易挥发;在温热的硝酸水溶液中,叠氮酸会在气相浓集,引起不可预料的爆炸;叠氮酸也极易形成叠氮化合物,其中一些金属叠氮化合物受热或受到冲击即可能分解爆炸^[6]。

在 20 世纪 70 年代,开发了羟胺(HAN)-肼(HN)配对使用的有机还原剂,其分子结构简单,具有相当强的还原性^[7],是一种无盐还原剂,氧化后全部变为气体,在 PUREX 流程中的应用被广泛研究。但其还原 Pu(IV)反应受硝酸浓度影响

较大^[8],不能实现铀钚分离,只能用于 Pu 纯化浓缩循环,限制了其在流程中的应用;并且当体系中存在微量 Fe^{3+} 时,羟胺容易发生急速分解^[9-10],发生核化工厂爆炸,美国萨凡那河核燃料后处理厂 1964 年、1987 年和 1993 年分别发生硝酸羟胺被 Fe^{3+} 催化分解而引起的较大规模爆炸^[11]。

由于含有羟胺基团的化合物及其衍生物具有良好的还原性,自 20 世纪 70 年代末以来,各国后处理研发人员进行了大量的有机还原试剂研究^[12],但由于这些有机还原剂或者还原 Pu(IV)的速度不理想,或者氧化产物对 PUREX 流程后续工艺不利等原因,最终未能取得实质性进展^[13]。

中国原子能科学研究院先后研究了二甲基羟胺、羟乙基乙基羟胺、短链羟肟酸、羟基脲等^[14]针对 Pu 元素的有机还原剂和络合剂,其中何辉等^[15]开发的 N,N-二甲基羟胺-单甲基胍是一对较理想的有机还原剂,在铀钚分离及钚的净化浓缩中取得了较好的结果。但该还原剂体系对毫克量级浓度钚的还原反萃较困难,且其稳定性较差、产物复杂、易发生危险。郑卫芳等^[16]开发的短链羟肟酸中的乙异羟肟酸和甲异羟肟酸对 Np 和 Pu 既具有较弱的还原性又具有较强的络合性,其对微量 Np、Pu 的络合效果非常好,但难以用于铀钚分离及钚净化浓缩工艺。朱兆武等^[17]开发的羟基脲对 Np、Pu 具有较好的化学反应性质,但是其反应产物生成 NH_4^+ ,大量的硝酸铵存在极易发生爆炸,这使羟基脲安全性受到了质疑;同时羟基脲的还原产物非常复杂也是其不利的方面。晏太红等^[18]开发的对羟基脲对 Pu 具有较快的还原性质,但未继续进行后续研究。

近年来,无盐有机还原剂的研究比较少,只有肖松涛等^[19-22]还在进行这方面的研究工作,其原因在于各方面均比较符合核燃料后处理要求的无盐有机还原剂比较稀少,而新还原剂的开发比较困难。

一个用于核燃料后处理的无盐有机还原剂自提出之后要经历一系列研究,包括还原剂与 Pu(IV)反应、与 Np(VI)反应、与 Np(V)反应、与 HNO_2 反应、与 Tc(VII)反应、氧化产物分析、辐解产物的分析、酸溶液稳定性研究、铀钚分离研究、浓钚反萃研究、铀浓缩循环预处理研究以及破坏研究。因此一个可用于核燃料后处理的新型无盐有机还原剂从最初提出到最终确定能否应用,要经历 5~10 年的研究时间。鉴于此,引入量化计

算方法,建立有机还原剂与各种反应的构效关系对于缩短研究周期、加快研究进程是十分必要的。

量化计算目前已成为现代化学研究中的重要手段,国内外许多科研工作者^[23-27]采用密度泛函方法对有机化合物结构和锕系元素化学分别进行了理论研究,但尚未见到有科研工作者把无盐有机试剂开发和量化计算有机地结合起来。

本工作拟对羟胺及其衍生物结构与 Pu(IV)还原速率之间的关系进行数据分析,并拟建立相应的定量构效关系模型。

1 目标化合物的来源及结构

在核燃料后处理中,作为还原性试剂,羟胺及其衍生物与 HNO₂ 和 Pu(IV)反应研究较少,目前总共只对 6 种羟胺及其衍生物进行了该方面的研究,而且由于实验方法以及研究目的、体系的不同,不同科研工作者对相同化合物与 Pu(IV)反应的研究结果也不尽吻合,有的还相差较大,故尽可能选取实验方法相同的数据。羟胺及其衍生物与 Pu(IV)反应速率用反应速率常数表示,反应速率常数越大表示该化合物与 Pu(IV)反应速率越快。表 1 列出了多种羟胺及其衍生物(羟胺(HAN)、N,N-二甲基羟胺(DMHAN)、N,N-二乙基羟胺(DEHAN)、羟乙基乙基羟胺(EHEH)、羟基脲(HU)、乙基羟胺(EH))的骨架结构及其与 Pu(IV)的反应速率常数^[14-19]。

表 1 羟胺及其衍生物结构
及其与 Pu(IV)的反应速率常数
Table 1 Structure of hydroxylamine and
its derivatives and reaction rate constants
of Pu(IV) reduction

羟胺及其 衍生物	298 K 时反应速率常数 $k/((\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^n \cdot \text{s}^{-1})$	半反应时间 $t_{1/2}/\text{s}$	$\lg[t_{1/2}/\text{s}]$
EH	49.225	0.014	-1.851
DEHAN	206.714	0.003	-2.475
DMHAN	265.507	0.003	-2.583
EHEH	155 171.360	0.000	-5.350
HAN	0.159	4.370	0.640
HU	57 245.529	0.000	-4.917

注:n 为实数

2 计算方法

通过 ChemOffice 软件构建 6 种羟胺及其衍

生物的初始结构,并通过 Chem3DUltra 自带的分子力学 MM2 模块对其进行几何预优化,通过优化得到了羟胺及其衍生物的最低能量构象。进一步通过 gaussian03 程序包的密度泛函 B3LYP 方法和 6-311+G(3d,3p)基组对 6 种目标化合物进行了几何优化和能量计算,该算法可在满足计算精度的前提下使用较少的计算时间;并计算了振动频率,所有分子结构的振动频率计算值均无虚频,说明计算获得的构型是目标化合物的最稳定构型。本工作没有考虑溶剂效应,是由于硝酸水溶液体系中分子、离子形态比较复杂,目前还不能简单的连续介质模型来模拟。同时,由于本工作是一个规律探索研究,气相体系计算也具有良好的代表性。利用 HyperChem 软件包计算优化后的分子及质子化离子的疏水性参数、分子折射率、分子体积、分子表面积、分子摩尔质量、分子极化率以及水合能等结构描述符。从上述两个软件的计算结果中提取分子总能量(E)、最高占据轨道能量(E_{HOMO})、最低未占据轨道能量(E_{LUMO})、轨道跃迁能(ΔE)、分子偶极矩(μ)、疏水性参数($\lg P$)、分子折射率(R)、分子摩尔体积(V)、分子表面积(A)、分子摩尔质量(M)及水合能(E_{H})等结构描述符参数。运用数学统计软件 SPSS 对结构描述符进行相关性分析及回归分析,最终得到具有良好相关性的 QSAR 方程。计算收敛精度均为默认值。

3 结果与讨论

3.1 羟胺及其衍生物的 3D 分子稳定结构

采用 gaussian03 程序包的密度泛函 B3LYP 方法和 6-311 + G(3d, 3p)基组对 HAN、EH、DMHAN、DEHAN、EHEH、HU 的能量最低构象进行了几何结构全优化,并进行了频率分析,在计算结果中没有虚频出现,说明所得到的计算结果是合理可靠的,同时也表明所得到的构型是稳定构型,其优化后的 3D 结构示于图 1。

3.2 量子化学参数选取

由量化计算结果提取了如下参数:分子最低未占据轨道能量(E_{LUMO})、分子最高占据轨道能量(E_{HOMO})、分子轨道跃迁能(ΔE , $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)、分子偶极矩(μ)、分子总能量(E)。通过 HyperChem 分子模拟软件获得了以下参数:疏水性参数($\lg P$)、分子折射率(R)、分子摩尔体积(V)、分子表面积(A)、分子摩尔质量(M)及水合能(E_{H})

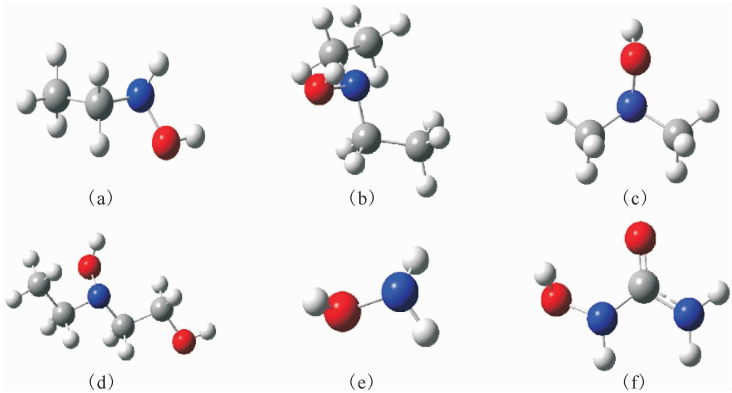
等结构描述符。羟胺及其衍生物与 Pu(IV)反应速率用反应速率常数 k 表示。目标量子化学参数列于表 2。

3.3 羟胺及其衍生物结构-Pu(IV)氧化还原反应关系方程建立

要建立结构性能方程(QSAR),需要对选取

的量子化学参数进行预处理,通过 Pearson 相关分析获得与 Pu(IV)还原反应速率常数较显著相关的参数,从而更有助于筛选各个结构参数与目标化合物反应速率之间的关系。

运用统计学软件 SPSS 对预选的 QSAR 参数进行相关性分析,获得 Pearson 相关系数矩阵(表 3)。



(a)——EH,(b)——DEHAN,(c)——DMHAN,(d)——EHEH,(e)——HAN,(f)——HU

图 1 羟胺及其衍生物的 3D 稳定构型图

Fig. 1 Optimized 3D structure of hydroxylamine and its derivatives

表 2 羟胺及其衍生物的量化参数

Table 2 Quantum parameters of hydroxylamine and its derivatives

还原剂	$E/a. u.$	$E_{HOMO}/a. u.$	$E_{LUMO}/a. u.$	$\Delta E/a. u.$	$\mu/Debye$	V	$lg P$	R	$M/a. u.$	A	$E_H/(kcal \cdot mol^{-1})$
HAN	-131.772	-0.274	0.012	0.286	0.624	325.787	-0.180	7.560	33.030	144.940	-24.640
DMHAN	-210.416	-0.240	0.002	0.242	0.899	635.935	-0.050	16.170	61.080	144.350	-8.000
DEHAN	-289.067	-0.236	0.005	0.241	0.905	946.093	0.630	25.670	89.140	144.400	-3.600
EHEH	-364.312	-0.244	-0.002	0.242	1.553	1 008.916	-0.150	27.210	105.140	245.930	-9.140
HU	-300.537	-0.269	-0.017	0.251	3.655	607.087	-1.090	13.620	76.050	268.020	32.510
EH	-209.212	-0.270	-0.012	0.258	0.859	573.902	0.080	15.250	59.070	169.810	-11.110

注:1 cal=4.18 J

表 3 Pearson 相关系数矩阵

Table 3 Pearson correlation matrix

	$\ln k$	$E/a. u.$	$E_{HOMO}/a. u.$	$E_{LUMO}/a. u.$	$\Delta E/a. u.$	$\mu/Debye$	V	$lg P$	R	$M/a. u.$	A	$E_H/(kcal \cdot mol^{-1})$
$\ln k$	1.000	0.928**	-0.370	0.622	0.765	-0.692	-0.694	0.390	-0.616	-0.853*	-0.825*	-0.679
E	0.928**	1.000	-0.506	0.417	0.769	-0.520	-0.876*	0.117	-0.820*	-0.976**	-0.711	-0.522
E_{HOMO}	-0.370	-0.506	1.000	0.312	-0.795	-0.239	0.799	0.556	0.809	0.650	-0.176	-0.069
E_{LUMO}	0.622	0.417	0.312	1.000	0.329	-0.735	-0.069	0.589	-0.003	-0.284	-0.700	-0.752
ΔE	0.765	0.769	-0.795	0.329	1.000	-0.232	-0.839*	-0.176	-0.806	-0.827*	-0.273	-0.413
μ	-0.692	-0.520	-0.239	-0.735	-0.232	1.000	0.075	-0.837*	-0.040	0.337	0.864*	0.941**

续表 3

	ln <i>k</i>	<i>E</i> /a. u.	<i>E</i> _{HOMO} / a. u.	<i>E</i> _{LUMO} / a. u.	Δ <i>E</i> / a. u.	μ/Debye	<i>V</i>	lg <i>P</i>	<i>R</i>	<i>M</i> /a. u.	<i>A</i>	<i>E</i> _H /(kcal · mol ⁻¹)
<i>V</i>	-0.694	-0.876 *	0.799	-0.069	-0.839 *	0.075	1.000	0.364	0.993 **	0.959 **	0.291	0.163
lg <i>P</i>	0.390	0.117	0.556	0.589	-0.176	-0.837 *	0.364	1.000	0.462	0.097	-0.744	-0.661
<i>R</i>	-0.616	-0.820 *	0.809	-0.003	-0.806	-0.040	0.993 **	0.462	1.000	0.924 * *	0.201	0.053
<i>M</i>	-0.853 *	-0.976 **	0.650	-0.284	-0.827 *	0.337	0.959 **	0.097	0.924 **	1.000	0.546	0.380
<i>A</i>	-0.825 *	-0.711	-0.176	-0.700	-0.273	0.864 *	0.291	-0.744	0.201	0.546	1.000	0.704
<i>E</i> _H	-0.679	-0.522	-0.069	-0.752	-0.413	0.941 **	0.163	-0.661	0.053	0.380	0.704	1.000

注: * 表示相关性在 0.05 层上显著(双尾), ** 表示相关性在 0.01 层上显著(双尾)

对表 3 的数据进行分析后可知,分子总能量与羟胺及其衍生物的反应速率常数相关性最为显著;分子表面积(*A*)、分子摩尔质量(*M*)与羟胺及其衍生物的反应速率常数(*k*)相关性也较强,而分子折射率(*R*)、分子摩尔体积(*V*)、分子最低未占据轨道能量(*E*_{LUMO})、分子最高占据轨道能量(*E*_{HOMO})、分子轨道跃迁能(Δ*E*)、分子偶极矩(μ)、疏水性参数(lg *P*)、水合能(*E*_H)与羟胺及其衍生物的反应速率常数(*k*)相关性较差。

通过 Pearson 相关性分析可知,分子总能量(*E*)与 Pu(IV)反应速率常数(*k*)相关性显著,可构筑其构效方程。

选取 HAN、EH、DMHAN、DEHAN、EHEH、HU 为目标化合物,采用多元线性逐步回归方法进行分析。结果列于表 4—表 7。

表 4 输入输出变量
Table 4 Variables entered/removed

模型	输入变量	移除变量	方法
1	分子总能量	-	逐步回归

注:1) 因变量:反应速率常数

逐步回归分析结果表明:1) 通过表 4、表 5 可知,分子总能量与反应速率常数具有显著的关联性,所定义模型确定系数的平方根为 0.928,确定系数为 0.861,调整后的确定系数为 0.826,即整

个方程能够解释反应速率常数变化的 92.8%; 2) 由表 6 知,方程回归平方和为 20.542,残差平方和为 3.320,总平方和为 23.862,*F* 统计量的值为 24.753,显著度 sig. =0.008<0.05,说明自变量与因变量之间具有较显著的线性关系;3) 由表 7 可知,羟胺及其衍生物与还原 Pu(IV)的反应速率常数定量构效关系方程为 $y = 3.379 + 0.024x$,*x* 为分子总能量,回归系数的显著性水平 sig. 均小于 0.05,标准化回归系数的绝对值表明自变量对因变量贡献的大小。

表 5 模型汇总
Table 5 Model summary

模型	复相关系数	确定系数	调整确定系数	标准差估计值
1	0.928 ¹⁾	0.861	0.826	0.910 98

注:1) 预测变量(常量):分子总能量 *E*;
2) 因变量:反应速率常数

表 6 方差分析表
Table 6 Anova

模型	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	显著度
1 回归	20.542	1	20.542	24.753	0.008
残差	3.320	4	0.830		
总计	23.862	5			

注:1) 预测变量(常量):分子总能量 *E*;
2) 因变量:反应速率常数

表 7 回归系数表
Table 7 Coefficients

模型	非标准回归系数		标准化回归系数	检验变量 <i>t</i>	显著度
	系数 <i>B</i>	标准误差	Beta		
1 (常量)	3.379	1.288		2.624	0.059
分子总能量	0.024	0.005	0.928	4.975	0.008

注:1) 因变量:反应速率常数

3.4 羟胺及其衍生物和 Pu(IV) 氧化还原反应速率常数与羟胺及其衍生物分子总能量之间关系

通过羟胺及其衍生物与还原反应速率常数关系的构效方程研究,认为羟胺及其衍生物的分子总能量与 Pu(IV)被还原反应速率常数具有较紧密的关系,即羟胺及其衍生物的分子总能量与 Pu(IV)被还原半反应时间的对数具有较紧密的关系,故建立它们的关系图示于图 2。

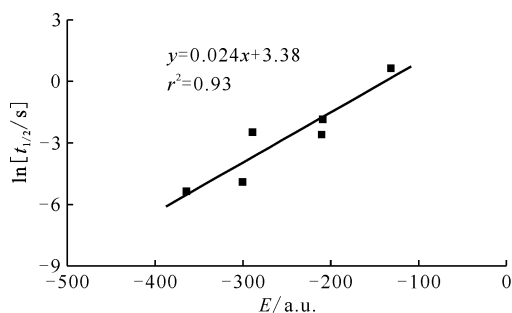


图 2 分子总能量与 Pu(IV)被还原半反应时间的关系

Fig. 2 Relationship between total energy and Pu(IV) half-reducing time

通过图 2 可知,羟胺及其衍生物的分子总能量与 Pu(IV)被还原半反应时间的对数通过多项式方程能建立较好的线性关系,根据方程模型得出分子总能量是影响羟胺及其衍生物对 Pu(IV)还原速率的主要因素,且与 Pu(IV)还原速率呈负相关。同时表明羟胺及其衍生物与 Pu(IV)的反应速率随着羟胺及其衍生物的分子总能量增大而降低。

4 结 论

(1) 通过 gaussian03 程序,采用密度泛函 B3LYP 方法和 6-311+G(3d,3p)基组对 6 种羟胺及其衍生物进行了几何优化和能量计算,获得其最稳定构型。通过量化计算结果和相关化学软件,获得了可描述羟胺及其衍生物特性的物理化学参数。

(2) 首次通过 SPSS 软件建立了羟胺及其衍生物结构与羟胺及其衍生物还原 Pu(IV)的反应速率之间的 QSAR 构效方程,根据方程模型得出分子总能量是影响羟胺及其衍生物对 Pu(IV)还原速率的主要因素,且与 Pu(IV)还原速率呈负相关。即羟胺及其衍生物的分子总能量越大,羟胺及其衍生物对 Pu(IV)还原速率越慢。

参考文献:

- [1] 姜圣阶,任凤仪,马瑞华,等.核燃料后处理工学[M].北京:原子能出版社,1991:99-104.
- [2] 任凤仪,周振兴,袁良本.国外核燃料后处理[M].北京:原子能出版社,2006:167-172.
- [3] Newton T W, Bake F B. Aqueous oxidation-reduction of uranium, neptunium, plutonium and americium[R]. Washington: American Chemistry Society, 1967: 268-275.
- [4] Garraway J, Wilson P D. The technetium-catalysed oxidation of hydrazine by nitric acid[J]. J Less-Common, 1984, 97(2): 191-203.
- [5] Koltunov V S, Marchenko V I, Nikiforov A S, et al. The role taken by technetium in the oxidation-reduction processes used in irradiated-fuel technology[J]. Atom Energy, 1986, 60(1): 35-41.
- [6] 于恩江,刘黎明,费洪澄,等. U(IV)用作 Purex 过程中 Pu(IV)还原剂的研究[J]. 核化学与放射化学, 1992, 14(4): 207-214.
- [7] Koltunov V S, Zhuravleva G I. Reduction kinetics of actinides with hydroxylamine III: reduction of plutonium(IV) in nitric acid solutions[J]. Radiokhim, 1978, 20(1): 94-101.
- [8] Koltunov V S, Tikhonov M F. Kinetics of actinidea with hydroxylamine I: neptunium(VI) reduction in nitric acid solution[J]. Radiokhim, 1977, 19(5): 94-101.
- [9] Koltunov V S, Tikhonov M F. Kinetics of actinidea with hydroxylamine II: neptunium(V) reduction in nitric acid solution[J]. Radiokhim, 1977, 19(5): 611-619.
- [10] 张清轩,罗隆俊,武德柱,等. Purex(2B)过程中硝酸羟氨还原 Pu(IV)的研究[J]. 原子能科学技术, 1982, 16(5): 560-565.
- [11] Technical report on hydroxylamine nitrate[R]. US: U. S. Department of Energy, 1998.
- [12] Koltunov V S, Baranov S M. Organic derivatives of hydrazine and hydroxylamine in future technology of spent nuclear fuel reprocessing[J]. Radiokhim, 1993, 35(6): 11-19.
- [13] Koltunov V S, Marchenko V I. Stabilization of Pu and Np valences in Purex process: problems and outlook[C]// The 5th International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal. Nice France: The French Nuclear Society and the European Nuclear Society, 1998: 425-431.
- [14] 叶国安. Purex 流程中有机无盐试剂的应用分析[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 152-158.

- [15] He Hui, Ye Guoan, Tang Hongbin, et al. An advanced Purex process based on salt-free reductants[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(1-2): 127-133.
- [16] 郑卫芳, 刘黎明, 常志远. 乙异肼酸改善 Purex 流程铀产品中 U-Pu 的分离[J]. *原子能科学技术*, 2000, 34(2): 110-115.
- [17] 朱兆武, 何建玉, 章泽甫, 等. 羟基脲还原 Pu(IV) 和在 U/Pu 分离中的应用研究[J]. *原子能科学技术*, 2004, 38(4): 306-311.
- [18] Yan T H, Zhen W F, Ye G A, et al. Synthesis of dihydroxyurea and its application to the U/Pu split in the PUREX process[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 279: 293-299.
- [19] 肖松涛, 叶国安, 刘协春, 等. 氨基羟基脲与 Pu(IV) 的还原动力学研究[J]. *原子能科学技术*, 2011, 45(3): 277-281.
- [20] 肖松涛, 叶国安, 刘协春, 等. 氨基羟基脲与 HNO_2 的还原动力学研究[J]. *原子能科学技术*, 2011, 45(4): 403-407.
- [21] 肖松涛, 叶国安, 潘永军, 等. 氨基羟基脲在 Purex 流程铀钚分离中的应用[J]. *原子能科学技术*, 2013, 47(1): 27-33.
- [22] Xiao Songtao, Li Li, Ye Guoan, et al. An improvement in APOR process I : uranium/plutonium separation process[J]. *Nucl Sci Tech*, 2015, 26: 040605 P1-6.
- [23] Chu T, Nikonov G I. Oxidative addition and reductive elimination at main-group element centers[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(7): 3608-3680.
- [24] Duncan R H, Schaefer H F, King R B. Metal-metal (MM) bond distances and bond orders in binuclear metal complexes of the first row transition metals titanium through zinc[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(24): 11626-11706.
- [25] Beweries T, Rosenthal U. Breaking the rules[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5: 649-650.
- [26] Falcone M, Chatelain L, Scopelliti R, et al. Nitrogen reduction and functionalization by a multimetallic uranium nitride complex[J]. *Nature*, 2017, 547: 332.
- [27] Zhang L, Zhang C C, Hou G H, et al. Small-molecule activation mediated by a uranium bipyridyl metallocene[J]. *Organometallics*, 2017, 36: 1179.