

超铀元素化合物共价性的理论研究进展

刘 阳^{1,2}, 王聪芝^{1,*}, 吴王锁², 石伟群^{1,*}

1. 中国科学院 高能物理研究所 核能放射化学实验室, 北京 100049;

2. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 超铀元素的物理化学性质十分相似, 其相互分离极其困难。一般认为超铀元素的氧化态通常为 +3, 且性质接近镧系元素。然而近年来的相关研究发现, Bk、Cf 元素化合物比 Pu、Am、Cm 化合物具有更强的共价相互作用。由于超铀元素毒性高、放射性强且大部分为短寿命核素, 实验制备和表征十分困难, 相关实验数据尤为匮乏。目前理论计算已成为了解超铀元素物理和化学性质的重要手段。本文主要介绍近年来超铀元素 (主要为 Am、Cm、Bk、Cf) 化合物成键性质方面的理论研究进展。

关键词: 超铀元素; 共价性; 计算化学; 密度泛函理论

中图分类号: TL241; O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2023)05-0397-11

doi: 10.7538/hhx.2023.45.05.0397

Recent Theoretical Advances in Bond Covalency of Transplutonium Compounds

LIU Yang^{1,2}, WANG Cong-zhi^{1,*}, WU Wang-suo², SHI Wei-qun^{1,*}

1. Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: The physical and chemical properties of transplutonium elements are very similar, and their in-group separation is extremely difficult. It is generally believed that the oxidation state of transplutonium elements is usually +3, and their properties are similar to lanthanides. However, related studies in recent years have found that some Bk, Cf compounds have stronger covalent interactions than Pu, Am, Cm compounds. Since transplutonium elements are high toxicity, strong radioactivity and mostly short-lived nuclides, experimental studies are very difficult, and relevant experimental data are particularly scarce. In recent years, theoretical calculations have become an important means to understand the physical and chemical properties of transplutonium elements. In this review, we summarize recent theoretical advances in the bonding nature of transplutonium (Am, Cm, Bk, Cf) compounds.

Key words: transplutonium elements; covalency; computational chemistry; density functional theory

随着全球能源需求的不断增加,核能作为一种能量密度高、洁净、低碳的能源备受关注。然而核能快速发展所带来的乏燃料后处理问题亟待解决。由于乏燃料中含有极强的放射性和大量未被充分利用的铀和钚,如果采用一次通过循环(乏燃料直接进行地质处置),不仅会浪费有限的核资源,还会对地球环境带来长期威胁。目前,国际上普遍采用的乏燃料后处理方案为 PUREX(plutonium uranium reduction extraction)流程^[1]联合高放废液(high level liquid waste, HLLW)“分离-嬗变”工艺^[2],即将铀和钚等进行分离、回收再利用,之后将废物固化后进行深地质层处置或进行分离嬗变。嬗变处理可将长寿命的次锕系(minor actinides, MA)核素转变为短寿命或稳定的核素,减轻环境负担。

尽管乏燃料中超铀元素 Am、Cm 的含量很低,但其放射性极强,因此将其从乏燃料中进行分离十分必要。此外,部分超铀元素同位素具有重要应用价值。例如,²⁴¹Am(半衰期为 433 a)是一种优于其它放射性核素的低能量伽马源,主要应用于烟雾探测器和钷-铍中子源(为铍元素(α, n)反应提供 α 粒子),也是同位素测厚仪和同位素 X 荧光仪的常用放射源。²⁴³Am 可用于高中子通量反应堆中生产 ²⁴⁴Cm、²⁴⁹Bk/Cf、²⁵²Cf,以及其他超铀元素^[3]。²⁴²Cm 可以生产更稳定的 ²³⁸Pu,可作同位素电池用于航空、航天等领域^[4]。Bk、Cf 同位素是在高通量同位素反应堆中通过一系列中子俘获与 β 衰变制备的。²⁴⁹Bk 可用于制备更重的锕系元素(如能够进行化学研究的 ²⁴⁹Cf)^[5]。²⁵²Cf 可作为高通量的中子源,用于启动核反应堆、中子活化分析、中子射线照相以及医学治疗等^[6]。

尽管目前对铀钚等前锕系元素化合物的研究相对较多,但由于超铀元素制备和观测困难,相关的实验数据十分匮乏,对其结构、化学成键和反应机理的认识非常有限。一般认为,轻锕系元素氧化态比较丰富,随着锕系元素原子序数的增大,5f 轨道的收缩使其三价氧化态更稳定,因此超铀元素的性质通常更接近镧系元素^[7]。然而最近的报道^[8]指出,与已知锕系元素 Pu、Am 和 Cm 化合物相比,Cf 的硼酸盐具有更显著的共价相互作用,这与镧系元素并不相同。共价相互作用可归因于轨道空间重叠或轨道能量简并,前者在轻锕系元素中更有利。随着锕系原子序数的增大,Bk、Cf 化合物 5f 轨道收缩导致轨道空间重叠有

一定程度的降低,但 5f 轨道能级降低使其与配体轨道发生能级简并的可能性增大^[9-13]。

由于研究超铀元素面临高毒性、高放射性且大部分同位素短寿命等挑战,通过实验方法探究相关化合物的结构和性质尤为困难。目前理论计算已成为了解超铀元素物理和化学性质的重要手段。借助于高性能计算平台,通过理论计算和模拟可以揭示超铀元素化合物性质的本质及规律性,进而预测未知化合物的性质,为实验研究提供理论依据^[14]。本文结合相关研究结果,对重点探讨超铀元素(主要为 Am、Cm、Bk、Cf)化合物共价性的理论研究进行概括介绍,包括无机含氧酸盐化合物以及锕系萃取分离相关配体化合物。

1 超铀无机含氧酸盐化合物

目前已知的超铀元素(Am、Cm、Bk、Cf)无机含氧酸盐化合物较为稀少,主要包括碘酸盐(IO_3^-)^[15-19]、亚磷酸盐(HPO_3^{2-})^[20]和硼酸盐($\text{BO}_3^{3-}/\text{BO}_4^{5-}$)化合物^[8,21-26]。前两种化合物的结构和性质与镧系元素相似,而硼酸盐体系不同,其中硼酸锕是首次报道的具有更强共价相互作用的化合物。因此,本文重点介绍超铀硼酸盐化合物。

硼酸根是一种极化能力很强的配体,可与锕系元素形成不同结构的硼酸盐化合物^[26-27]。美国佛罗里达州立大学的 Polinski 等^[21]先后制备了硼酸镅($\text{Am}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, AmBO)、硼酸钷($\text{Cm}_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, CmBOCl)、硼酸铈($\text{Cf}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5]$, CfBO)和硼酸镨($\text{Bk}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5]$, BkBO)化合物,其晶体结构如图 1 和图 2^[21]所示。在镧系(La-Lu)硼酸盐化合物中 Cl^- 的配位能力越来越弱直至不参与配位,但是锕系元素并不遵循此规律^[19]。如果基于纯离子相互作用,性质相似的超铀元素应该形成结构类似或相同的化合物。然而实际上,硼酸铈和硼酸镨的结构相似,但硼酸镅和硼酸钷的结构完全不同。

密度泛函理论(DFT)研究表明,AmBO 的最稳定结构为七重态,而 CmBO 和 CmBOCl 为八重态,且 Cm 为半充满 5f⁷ 电子构型。自然布居(NPA)的电子构型分析表明,Am 和 Cm 化合物中存在硼酸配位氧原子向锕系离子 5f 和 6d 轨道的电子转移。根据完全活性空间自洽场(CASSCF)计算,AmBO 和 CmBOCl 中 An 的 5f 轨道均是定域化的,不能与配位原子成键,但 6d 轨道参与成

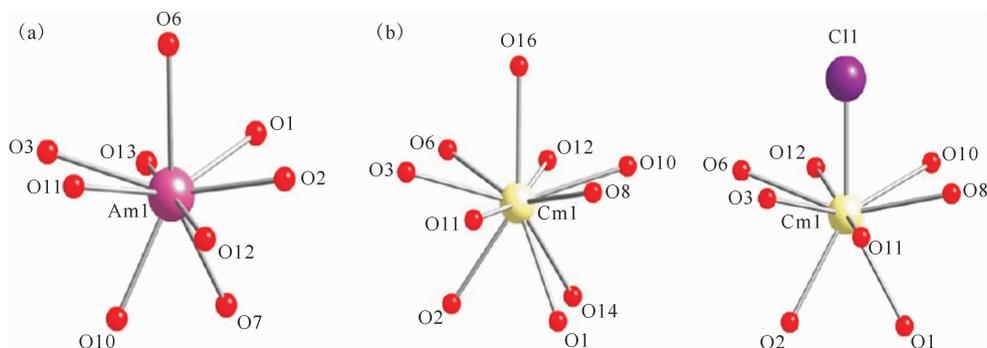


图 1 $\text{Am}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{AmBO})$ (a) 和 $\text{Cm}_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{CmBOCl})$ (b) 化合物金属第一配位层的几何结构^[21]

Fig. 1 The geometries of the metal centers of $\text{Am}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{AmBO})$ (a) and $\text{Cm}_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}](\text{CmBOCl})$ (b) compounds^[21]

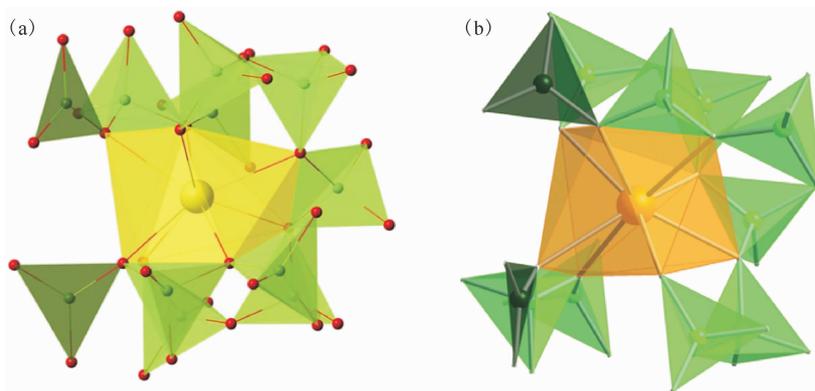


图 2 $\text{Bk}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5](\text{BkBO})$ (a) 和 $\text{Cf}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5](\text{CfBO})$ (b) 化合物金属中心的几何结构^[8,22]

Fig. 2 The geometries of the metal centers of $\text{Bk}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5](\text{BkBO})$ (a) and $\text{Cf}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5](\text{CfBO})$ (b) compounds^[8, 22]

键, 尽管贡献非常小。对 CfBO 化合物的成键性质分析表明, 配体与 Cf 离子之间存在电子转移, 且大部分额外电子位于 5f、6d 和 7p 轨道, 表明 Cf-O 键存在共价相互作用特征。CASSCF 的计算结果表明, 硼酸铀体系中存在一个异常显著的晶体场分裂, 至少 0.16e 从配体转移到 5f 轨道, 这与 DFT 计算结果一致。因此, 这些超铀元素化合物结构的差异与金属 5f/6d 轨道的贡献有关。

2 超铀元素萃取分离相关配体化合物

锕系元素萃取分离相关配体化合物的配体包括吡啶二甲酸、柔性多齿螯合配体、含硫配体、邻菲罗啉类以及冠醚大环类配体。

2.1 吡啶二甲酸(H_2DPA)配体化合物

美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 Kelley 等^[9]采用 PBE 泛函优化 $\text{An}-(\text{DPA})_n$ ($\text{An} = \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}, n = 1 \sim 3$) 化合物的结构, 同时使用真实溶

剂似导体屏蔽模型 (COSMO) 考虑溶剂化效应, 并采用从头算方法对 DFT 的结果进行验证。 H_2DPA 配体结构示于图 3。优化所得 1:3 化合物 $[\text{An}(\text{DPA})_3]^{3-}$ 的 An-O(DPA) 键长与 $\text{An}(\text{HDPA})_3$ 晶体结构的键长参数吻合较好^[22]。An-DPA 的键长从 Am→Cf 逐渐减小, 与金属离子的离子半径变化一致。自旋密度分析表明, DPA^{2-} 的配位不影响金属中心的氧化态, 尽管随着 DPA^{2-} 的配位, 配体的静电斥力增大, An-DPA 键长被拉长。1:1 的 $[\text{An}(\text{DPA})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ 和 1:2 的

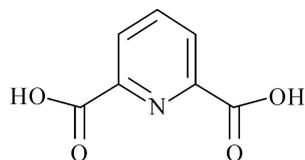
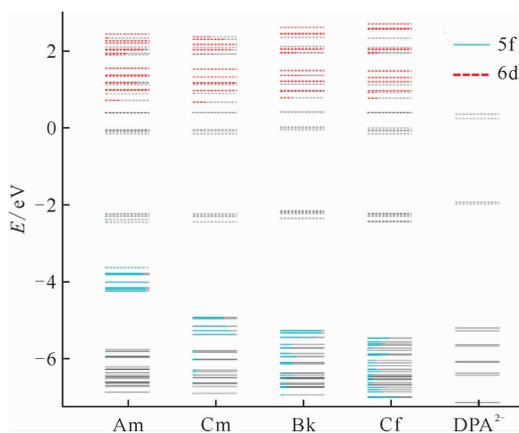


图 3 H_2DPA 配体的结构
Fig. 3 Structure of H_2DPA ligand

$[\text{An}(\text{DPA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 化合物为八配位结构,而 1:3 化合物 $[\text{An}(\text{DPA})_3]^{3-}$ 均为九配位结构。热力学分析表明, Bk 和 Cf 化合物比 Am、Cm 更稳定,这可能与体系的共价相互作用有关。

图 4 为 $[\text{An}(\text{DPA})_3]^{3-}$ ($\text{An} = \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}$) 的分子轨道(MO)图。对于 $[\text{Am}(\text{DPA})_3]^{3-}$, Am 的 5f 轨道表现出定域化的特征,这些轨道能级大约比 DPA 配体的高占据轨道高 1.5 eV。最高占据分子轨道(HOMO)-最低未占有分子轨道(LUMO)的能隙非常小,只有 0.15 eV。从 Am→Cf, An 的 5f 轨道的能级逐渐下降,并与 DPA 配体轨道发生能级简并,导致轨道混合增加,锕系金属的 5f 轨道更加离域化,从而使金属与配体之间的共价相互作用增强。在 Am 和 Cm 化合物中,有 6~7 个占据轨道具有较多(>80%)的 5f 轨道贡献。Bk 化合物有 3 个以 5f 轨道贡献为主的分子轨道,而 Cf 化合物只有一个类似的分子轨道,但两种配合物中均存在较多 5f 轨道贡献超过 5% 的分子轨道。因此,由 Am→Cf, 5f 轨道能级的降低促进其与配体氧原子 2p 轨道的能级简并。最近,作者报道了 $[\text{Es}(\text{DPA})_3]^{3-}$ 化合物^[28], 实验结果显示, Es 化合物的稳定常数高于相应的 Cf 体系,这说明超钷化合物共价性增强的趋势可以延续到 Es 体系。



蓝色和红色分别代表 An 的 5f 和 6d 原子轨道贡献,红色或蓝色线的长度与其在分子轨道中的贡献(百分比)成正比;虚线表示空轨道,实线表示占据轨道

图 4 $[\text{An}(\text{DPA})_3]^{3-}$ 化合物以及配体 DPA^{2-} 的分子轨道图^[9]
Fig. 4 Molecular orbital diagram of the $[\text{An}(\text{DPA})_3]^{3-}$ complexes as well as ligand DPA^{2-} ^[9]

2.2 柔性多齿螯合配体化合物

(1) An-DTPA 化合物

二乙烯三胺五乙酸(DTPA)是一种柔性多

齿螯合配体(图 5),具有三个叔胺氮原子和五个羧酸结合单元,可作为八齿配体参与配位。Deblonde 等^[29]利用扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)结合理论计算首次研究超钷元素化合物 An(III)-DTPA ($\text{An} = \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}$) 的溶液化学性质。

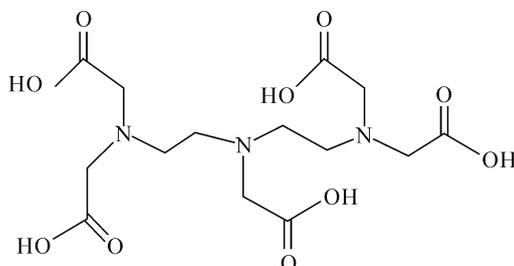


图 5 质子化的 DTPA 配体的结构

Fig. 5 Structure of protonated DTPA ligand

作者采用 PBE 泛函优化 $[\text{An}(\text{DTPA})]^{2-}$ 和 $[\text{An}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 化合物的结构。计算结果表明, $[\text{An}(\text{DTPA})]^{2-}$ 化合物的 An-O 键长均小于 $[\text{An}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 化合物,且从 Am→Cf, An-O 键的键长减小。EXAFS 分析表明 Cf-O 键键长比 Am、Cm、Bk 锕系化合物短。Es(III)-DTPA 化合物的结构与 Cf 几乎相同,但 Es-O 键的键长更短。由于 $[\text{Cf}(\text{DTPA})]^{2-}$ 的 Cf-O 键距比 $[\text{Cf}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 更接近 EXAFS 结果,推测 Cf、Es 化合物较短的 An-O 键可能是由于配位水分子消失形成无水化合物 $[\text{An}(\text{DTPA})]^{2-}$ 导致的。进一步通过 $[\text{An}(\text{DTPA})]^{2-} + (\text{H}_2\text{O})_9 \rightarrow [\text{An}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-} + (\text{H}_2\text{O})_8$ 反应进行了验证。计算的 Am、Cm 和 Bk 化合物反应 ΔG 为负值,而 Cf 和 Es 化合物的 ΔG 为正值,表明 Am、Cm 和 Bk 与 DTPA 配位的产物为 $[\text{An}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, 而 Cf 和 Es 以无水 $[\text{An}(\text{DTPA})]^{2-}$ 的形式存在。Cf-DTPA 化合物具有较短的 Cf-O 键,说明 Cf 体系可能存在更强的共价相互作用,利用这种成键性质的差异 DTPA 配体也许能够在超钷元素的组内分离中发挥作用。

后续作者研究了超钷元素 (Am、Bk、Cf、Es) 氨基聚羧酸盐化合物,其中配体为氨基三乙酸(NTA)、N-羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)、反式 1,2 环己二氨四乙酸(CDTA)和 DTPA^[28]。实验结果显示,与 Am 相比,配体与超钷元素 (Bk—Es) 的结合常数更大,且配位数越高稳定常数的增加越明显。理论研究以 An-DTPA 化合

物为代表分析锕系氨基聚羧酸化合物的电子结构,采用PBE0杂化泛函优化得到1:1 An-DTPA化合物的最低能量结构。相对于Am、Bk、Cf、Es的5f轨道与配位O或N原子的2p轨道的能级简并程度更高。Es-DTPA化合物仍遵循配位能力增强的趋势。因此,类似于DPA体系,超铀氨基聚羧酸盐化合物共价性增强的趋势可扩展至Es体系。

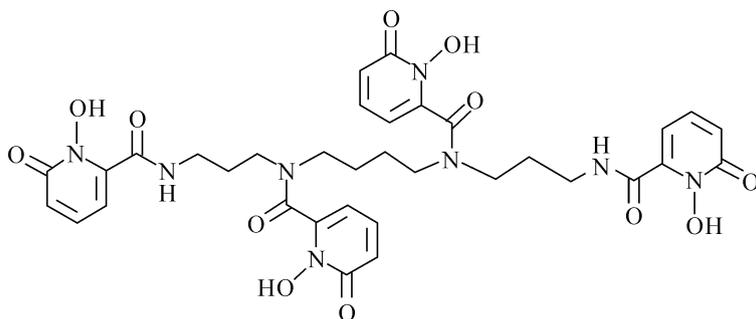
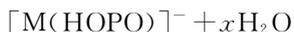


图6 质子化的3,4,3-LI(1,2-HOPO)配体的结构

Fig. 6 Structure of protonated 3, 4, 3-LI(1, 2-HOPO) ligand

Kelley等^[32]采用PBE泛函优化An(III)/An(IV)-3,4,3-LI(1,2-HOPO)(An=Am、Cm、Bk、Cf、Es)化合物的结构,计算的结构参数与EXAFS实验数据吻合较好。对于 $[\text{An}(\text{HOPO})]^-$, An-O键键长从Am→Cm逐渐增加,Cm→Cf逐渐降低。而 $[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 化合物的An-O键键长比 $[\text{An}(\text{HOPO})]^-$ 化合物的短。对于配位反应:



$[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 化合物反应的自由能较 $[\text{An}(\text{HOPO})]^-$ 更负,说明An(IV)与配体HOPO的配位比An(III)更有利,这与实验热力学研究结果一致。 $[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 中锕系离子在6d轨道上的电子转移与 $[\text{An}(\text{HOPO})]^-$ 相当,但在5f轨道上的电子转移明显更高。然而, $[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 化合物在5f轨道上的电子转移增加趋势在Bk处发生逆转,这是由于 $[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 化合物中Bk的氧化态为+4价,而Cm和Cf被还原,接近+3价氧化态。四价Bk的5f轨道处于半充满状态,相比于三价Bk更为稳定,所以四价Bk并没有被还原。

(2) An-HOPO 化合物

羟基吡啶酮类配体3,4,3-LI(1,2-HOPO)包含四个羟基吡啶酮1,2-HOPO基团,通过多胺骨架连接,与锕系离子能够形成八齿化合物,如图6所示。当完全脱质子时,HOPO带四个负电荷。金属离子可以通过1,2-HOPO单元中的羰基氧原子O(C)和羟基O(N)结合,有报道表明HOPO配体可能诱导金属离子的氧化或还原^[30-31]。

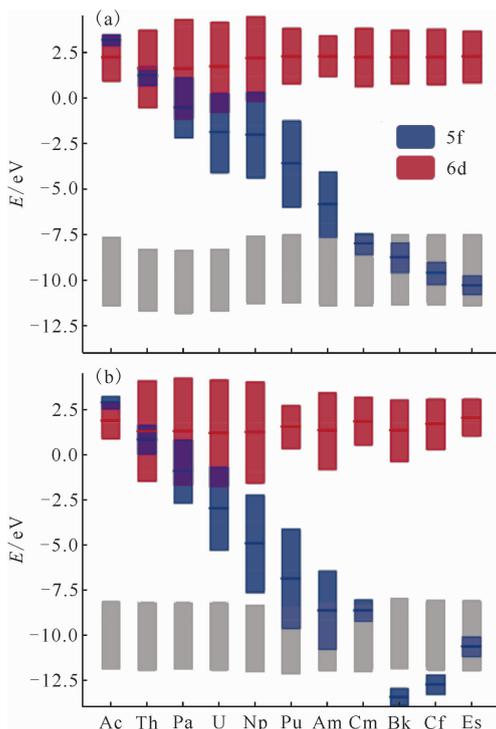
图7为 $[\text{An}(\text{HOPO})]^-$ 和 $[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 化合物的分子轨道分析。由图7可知:尽管在 $[\text{An}(\text{HOPO})]^-$ 和 $[\text{An}(\text{HOPO})]^0$ 化合物中,An的6d轨道保持在恒定的能级,但An的5f轨道能级降低,与配体轨道的能级逐渐接近,An 5f轨道与HOPO⁴⁻配体中1,2-HOPO单元的π轨道简并,导致金属中心与配体之间的轨道混合增强。例如,在 $[\text{Bk}(\text{HOPO})]^-$ 中,5f轨道贡献分布在29个分子轨道上,而且每个分子轨道中其贡献在5%以上,即 $[\text{Bk}(\text{HOPO})]^0$ 化合物5f轨道与配体轨道的混合逐渐增多。因此,在超铀元素化合物An-HOPO中,随着锕系元素原子序数的增大,化合物变得更加稳定。

(3) An-TPAEN 化合物

印度巴巴原子研究中心Ghanty及合作者^[33]采用DFT方法研究了水溶性配体N,N,N',N'-四(6-羧酸-2-吡啶甲基)乙二胺(H₄TPAEN)与超铀元素的配合作用。图8为优化的An-TPAEN化合物的几何结构。由图8可知,TPAEN配体通过四个羧酸氧原子和四个氮原子与锕系离子配位。从Am→Cf,An-O和An-N键的键长减小,且键长的减小大于锕系元素离子半径的收缩。能量分解分析(EDA)结果显示,从Am→Cf,静电相互作用降低,而轨道相互作用增强。此外,对配体

和金属能级的分析表明,从 Am→Cf, 镧系元素的能级越来越接近配体的 HOMO 轨道。该研究结果也说明超铀元素 (Bk、Cf) 与配体之间共价相互作用增强的趋势。

S、O 混合配体与超铀元素 Am、Cm、Bk、Cf 形成的化合物,并通过 EDA 方法分析化合物中的共价相互作用。



HOPO⁴⁻ 配体(包括吡啶环和配位氧原子)中 1,2-HOPO 单元的共轭 π 轨道(灰色);深色的线表示轨道的平均能量值,阴影区域则是标准偏差
图 7 [An(HOPO)]⁻ (a)和[An(HOPO)]⁰ (b) 化合物中 An 的 5f(蓝色)和 6d(红色) 轨道的平均能级^[32]

Fig. 7 Average energy levels of the 5f(blue) and 6d(red) orbitals in the [An(HOPO)]⁻ (a) and [An(HOPO)]⁰ (b) complexes^[32]

2.3 含硫配体 An-Cyanex 化合物

Ghanty 及合作者^[33] 理论研究了 Cyanex 类的

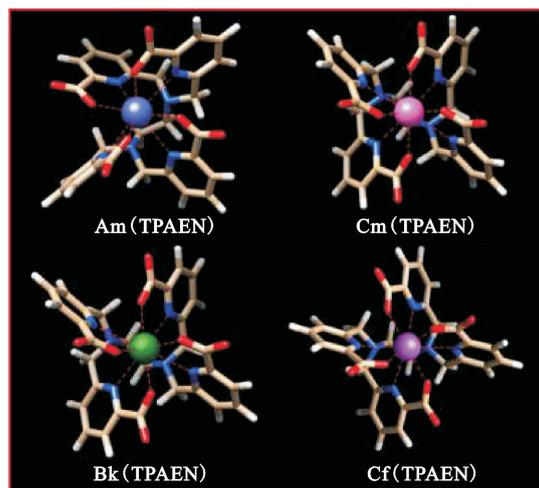


图 8 优化得到 Am³⁺、Cm³⁺、Bk³⁺ 和 Cf³⁺ 与八齿 TPAEN 配体化合物的几何结构^[33]
Fig. 8 Optimized geometries of Am³⁺, Cm³⁺, Bk³⁺, and Cf³⁺ complexes with the octa-coordinate TPAEN ligand^[33]

该工作采用 PBE 泛函优化了 An-Cyanex 化合物的结构,计算中使用甲基代替烷基链,对配体进行简化处理,同时采用 COSMO 隐式溶剂模型在水溶液中对化合物进行模拟。优化得到的中性化合物 An(Cyanex)₃ 的结构示于图 9。由图 9 可知:其中 Cyanex 301 通过两个硫原子与 An(III) 结合,Cyanex 302 通过一个硫原子和一个氧原子与 An(III) 结合,Cyanex 272 则通过两个氧原子与 An(III) 结合。An-Cyanex 化合物中 An-O 键键长小于 An-S 键,且键长从 Am→Cf 呈单调递减趋势,与镧系元素离子半径的减小趋势一致。对 An-Cyanex 化合物进行 EDA 分析,结果表明当结

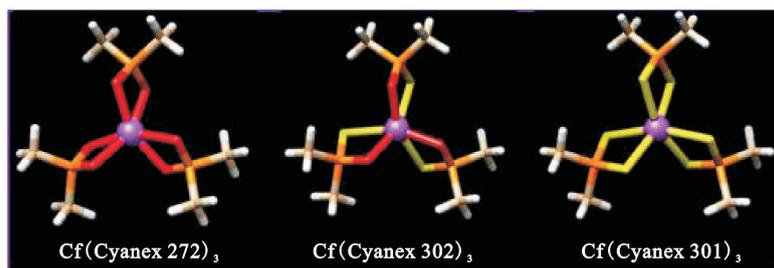


图 9 优化得到的 Cf 与 Cyanex 272、Cyanex 302 和 Cyanex 301 配体形成化合物的结构^[33]

Fig. 9 Optimized geometries of Cf complexes with Cyanex 272, Cyanex 302, and Cyanex 301 ligands^[33]

合位点由氧转变为硫时,共价相互作用增强,而静电相互作用降低。对于所有的 An-Cyanex 化合物,从 Am→Cf 静电相互作用减小,而共价相互作用增强。

2.4 邻菲啰啉类配体化合物

利用 DFT 方法,对邻菲啰啉类四齿预组织配体 *N,N'*-二乙基-*N,N'*-二甲苯基-2,9-二酰胺-1,10-邻菲啰啉(Et-Tol-DAPhen)和 2,9-二(5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并-1,2,4-三嗪基)-1,10-邻菲啰啉(CyMe₄-BTPhen)及其衍生物(邻菲啰啉骨架引入吸电子基团 Br 和给电子基团 phenol)对超铀元素的萃取分离行为进行深入研究^[34-35]。采用 PBE 泛函优化得到 AnL(NO₃)₃ 和 [AnL₂(NO₃)₂]²⁺ (An = Am, Cm, Bk, Cf) 化合物的结构(图 10 和图 11)。

如图 10 所示,Et-Tol-DAPhen 配体与金属阳离子配位时倾向于形成顺式构象,配体通过邻菲啰啉的氮原子和酰胺基团的羰基氧原子与中心铀系阳离子配位。同时,NO₃⁻ 作为二齿配体与 An(III)配位,形成配位数为 10 的 AnL(NO₃)₃ 和 [AnL₂(NO₃)₂]²⁺ 的化合物。对配体的分析表明,具有给电子基团的衍生物 L-phenol 显示出对铀

系元素更强的配位能力。在所研究的化合物中,An-O(L)键键长均短于 An-N(L)键,表明 O 原子的配位能力强于 N 原子。Cf³⁺ 化合物的 An-N(L)、An-O(L)和 An-O(NO₃⁻)键的键长最短。MO 分析表明,从 Am→Cf,铀系元素的 5f 轨道能级逐渐接近配体供体原子的 2p 轨道并发生简并。通过 EDA 分析将 AnL(NO₃)₃ 化合物分解为 An³⁺ 和 [L(NO₃)₃]³⁻ 两个片段,计算得到片段间的静电相互作用从 Am→Cf 逐渐减弱,而共价相互作用有所增强。从 Am→Cf,An 的 5f 轨道和配体配位原子的 2p 轨道能级简并程度有所提高。金属与配体的结合能分析表明,Cf³⁺ 与配体的结合强度最强。根据萃取反应,萃取过程中 L-phenol 配体的配合物更稳定。另外,这些配体表现出对铀系元素的不同组内分离能力,给电子基团的引入可能会增加共价相互作用,从而提高配体的提取能力,但可能不会增强组内分离能力。这些结果说明 Et-Tol-DAPhen 及其衍生物具有组内分离超铀元素的潜力。

对于 CyMe₄-BTPhen 类配体,优化的 AnL(NO₃)₃ 和 [AnL₂(NO₃)₂]²⁺ 化合物(图 11)中,An(III)位于配位腔中,并与邻菲啰啉骨架中的两个 N 原子

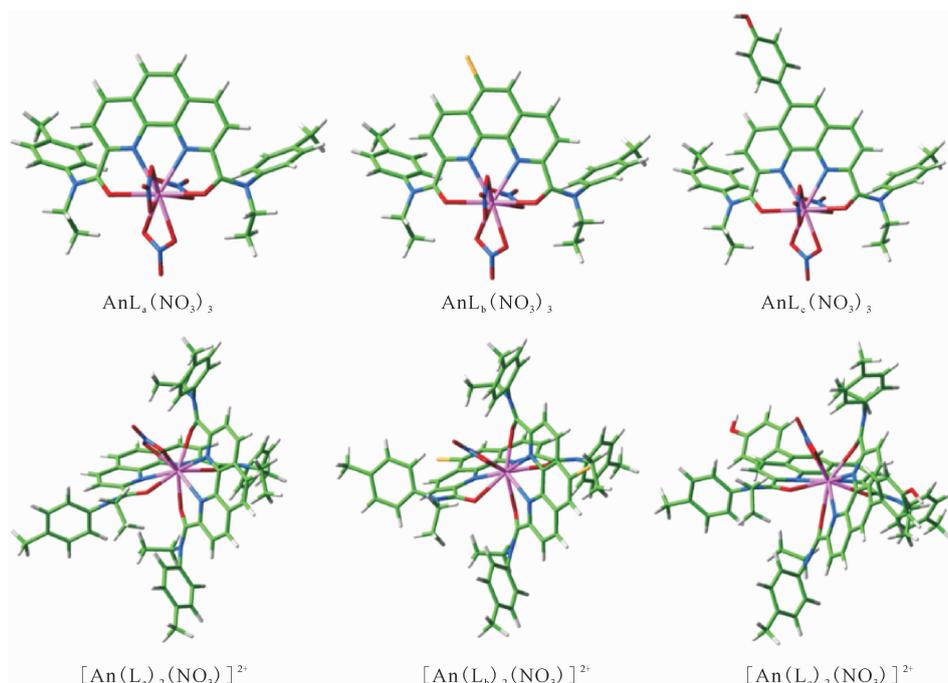
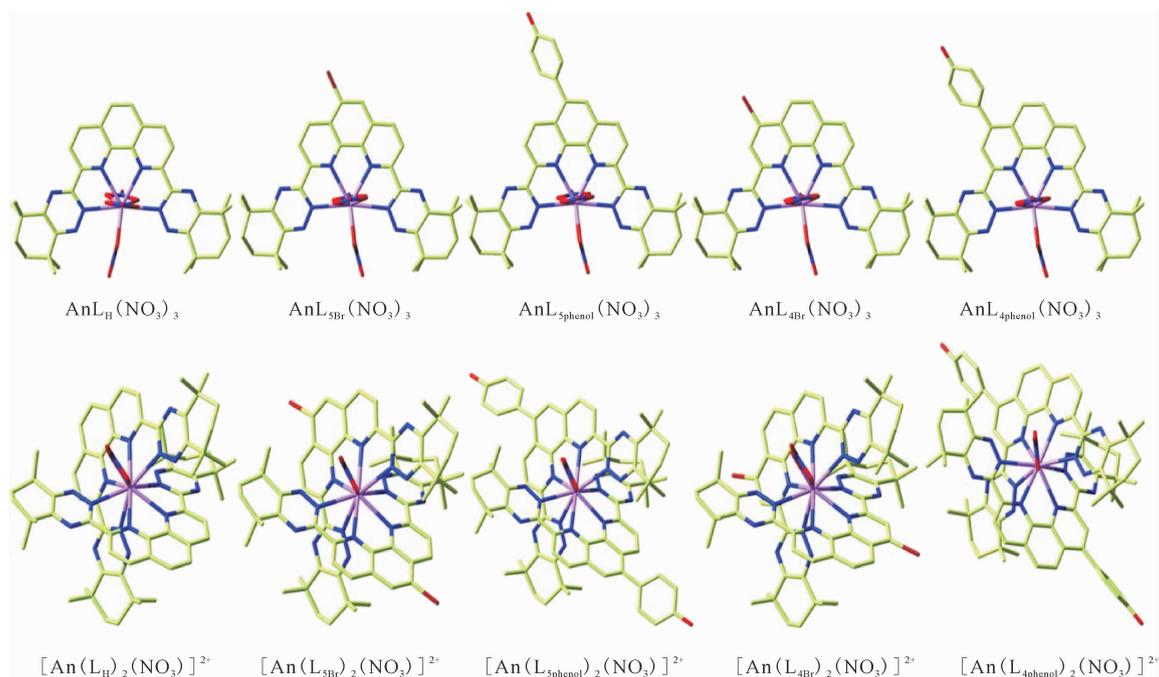


图 10 在 PBE/6-31G(d,p)/RECP 理论水平下优化得到的 AnL(NO₃)₃ 和 [AnL₂(NO₃)₂]²⁺ (An = Am, Cm, Bk, Cf) 化合物的几何结构^[34]

Fig. 10 The optimized structures of AnL(NO₃)₃ and [AnL₂(NO₃)₂]²⁺

(An = Am, Cm, Bk, Cf) at the PBE/6-31G(d, p)/RECP level of theory in the gas phase^[34]



图中 H 原子省略

图 11 在 PBE/6-31G(d,p)/RECP 理论水平下优化得到的 $\text{AnL}(\text{NO}_3)_3$ 和 $[\text{AnL}_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ 化合物的几何结构^[35]Fig. 11 The optimized molecular structures of $\text{AnL}(\text{NO}_3)_3$ and $[\text{AnL}_2(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ at the PBE/6-31G(d,p)/RECP level of theory in the gas phase^[35]

和两个三嗪环中的 N 原子配位, NO_3^- 作为二齿配体参与配位使结构达到 10 配位的结构。配体的静电势(ESP)和 MO 分析表明, 与吸电子 Br 基团的 L-5Br 和 L-4Br 配体相比, 具有给电子苯酚基团的 L-5phenol 和 L-4phenol 配体对 An(III) 的配位能力更强。化合物的 An-N 键键长从 Am \rightarrow Cf 逐渐减小, 与共价相互作用从 Am \rightarrow Cf 增加的结果一致, 另外给电子基团可以增强共价相互作用。MO 分析反映 5f 轨道能级从 Am \rightarrow Cf 逐渐降低并且与配体的 2p 轨道能量接近, 能级简并程度增加。热力学分析证实 Cf(III) 化合物较其它体系更稳定, 并且苯酚取代化合物的稳定性最高。此外, 在相同溶剂中比较 BTPhen 类和 DAPhen 类配体对超铀元素的萃取分离能力, 发现前者具有更强的共价相互作用以及萃取能力。BTPhen 类配体在 Cf/Cm 分离方面更具优势, 而 DAPhen 类配体则具有更强的 Am/Cm 分离能力。

2.5 铜系冠醚大环类化合物

冠醚含有易与金属离子配位的 O、N 等给电子原子, 且不同腔径的大环对不同的金属离子具有配位选择性^[36]。该工作^[37]采用 PBE0 杂化泛函优化 $[\text{Anbp}18\text{c}6]^+$ 和 $[\text{Anbpp}18\text{c}6]^+$ (An = Am、Cm、Bk、Cf) 化合物结构, 系统研究冠醚大环

类配体($\text{H}_2\text{bp}18\text{c}6$ 和 $\text{H}_2\text{bpp}18\text{c}6$)与超铀元素的相互作用以及萃取分离行为。

$\text{H}_2\text{bp}18\text{c}6$ 和 $\text{H}_2\text{bpp}18\text{c}6$ 配体的结构如图 12^[37]所示。 $\text{H}_2\text{bp}18\text{c}6$ 配体由 4,13-二氮杂-18-冠-6 的 18 元环和两个吡啶-2-羧基组成, 而 $\text{H}_2\text{bpp}18\text{c}6$ 配体具有相同的 18 元环和两个吡啶-2-膦基。在 PBE0/6-31G(d, p)理论水平上优化得到具有 C_i 和 C_1 对称性的配体结构。根据能量比较, 发现具有 C_i 对称性的结构更稳定。以 C_i 对称性的配体结构为基础, 对配体进行性质分析。配体的静电势和分子轨道分析说明 $\text{H}_2\text{bp}18\text{c}6$ 配体对金属离子具有更强的亲和力。化合物的成键分析表明, 金属离子与配体配位原子间的共价相互作用从 Am \rightarrow Cf 逐渐降低。冠醚大环中的 N、O 配位原子与 An(III) 的配位能力远弱于侧臂上的吡啶 N 和羧基/膦基 O 配位原子, 而且侧臂上的吡啶 N 和羧基/膦基 O 配位原子与 An(III) 的 An-N/O 键具有一定的共价相互作用, An 的 5f 和 6d 轨道主要参与配位。以 $[\text{An}(\text{TMDGA})_3]^{3+}$ 为有机相初始物考察该类配体反萃取分离铜系离子的能力, 计算结果列入表 1。由表 1 可知: 当冠醚配体 $\text{H}_2\text{bp}18\text{c}6$ 的侧链取代基团由羧基变换为磷酸基团($\text{H}_2\text{bpp}18\text{c}6$)后, 配体与铜系离子的相互作用

以及配体的萃取能力均有所降低,但配体的组内分离能力增强。由 Am→Cf,配体的萃取能力逐渐降低。随着锕系金属离子半径的逐渐减小,冠醚大环骨架对侧臂基团配位的限制作用变强,导

致该配体与 Cf 元素的配位强度变弱。因此,与邻菲罗啉类等配体不同,冠醚配体对超铀元素的配位能力逐渐降低,这主要是由冠醚配体的尺寸选择效应导致的。

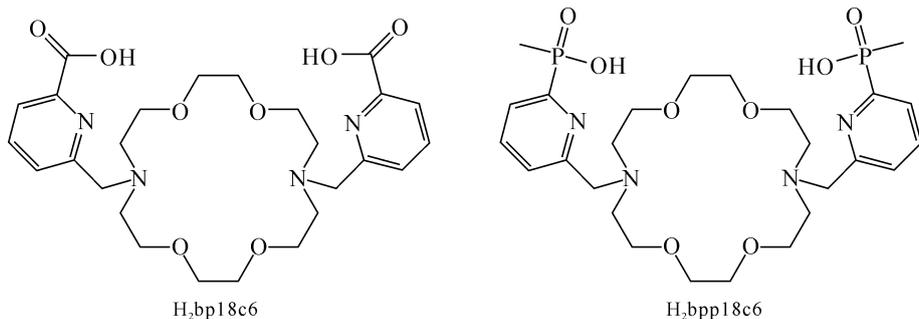


图 12 H₂bp18c6 和 H₂bpp18c6 配体的结构^[37]

Fig. 12 The structures of H₂bp18c6 and H₂bpp18c6 ligands^[37]

表 1 在 PBE0/6-311(d,p)/RECP 理论水平下计算的 [An(bp18c6)]⁺ 和 [An(bpp18c6)]⁺ 化合物反萃反应的 $\Delta G_{\text{back-ext}}$ 和 $\Delta\Delta G_{\text{back-ext}}$ ^[37]

Table 1 The $\Delta G_{\text{back-ext}}$ and $\Delta\Delta G_{\text{back-ext}}$ values for the reactions of [An(bp18c6)]⁺ and [An(bpp18c6)]⁺ complexes in aqueous solution at the PBE0/6-311(d, p)/RECP level of theory^[37]

化合物	$\Delta G_{\text{back-ext}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta\Delta G/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta\Delta G_{\text{back-ext}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
[Am(bp18c6)] ⁺	-73.55	$\Delta\Delta G_{\text{Am/Cm}}$	-1.29
[Cm(bp18c6)] ⁺	-72.26	$\Delta\Delta G_{\text{Cm/Bk}}$	-2.33
[Bk(bp18c6)] ⁺	-69.93	$\Delta\Delta G_{\text{Bk/Cf}}$	-2.33
[Cf(bp18c6)] ⁺	-67.60	$\Delta\Delta G_{\text{Cf/Am}}$	5.95
[Am(bpp18c6)] ⁺	-72.96	$\Delta\Delta G_{\text{Am/Cm}}$	-1.01
[Cm(bpp18c6)] ⁺	-71.95	$\Delta\Delta G_{\text{Cm/Bk}}$	-3.03
[Bk(bpp18c6)] ⁺	-68.92	$\Delta\Delta G_{\text{Bk/Cf}}$	-3.20
[Cf(bpp18c6)] ⁺	-65.72	$\Delta\Delta G_{\text{Cf/Am}}$	7.23

注:1) $\Delta G_{\text{back-ext}}$ 表示反萃过程 $[\text{An}(\text{TMDGA})_3]_{\text{org}}^{3+} + \text{H}_2\text{L}_{\text{(aq)}} \rightarrow [\text{AnL}]_{\text{(aq)}}^+ + 3\text{TMDGA}_{\text{(org)}} + 2\text{H}_{\text{(aq)}}^+$ 的吉布斯自由能;

2) $\Delta\Delta G_{\text{back-ext}}$ 表示不同锕系配合物反应自由能的差值,用以描述分离能力,例如: $\Delta\Delta G_{\text{Am/Cm}}$ 表示 $\Delta G_{\text{Am}} - \Delta G_{\text{Cm}}$

3) 1 cal=4.18 J

3 结论与展望

对近年来报道的超铀元素 (Am、Cm、Bk、Cf) 化合物的结构和成键性质等理论研究进展进行了综述。实验和理论研究发现,Bk、Cf 化合物更强的共价相互作用存在于多种不同的超铀元素化合物中。这些研究结果打破了超铀元素的性质类似于镧系元素这一认知。理论研究表明,超铀元素 5f 轨道收缩使轨道空间重叠降低,而 Bk、Cf 化合物 5f 轨道与配体轨道能级能量简并程度有所增

加。尽管如此,由于配位环境的影响,冠醚配体化合物并不遵循共价相互作用从 Am→Cf 逐渐增强的趋势,这主要是由配体的尺寸选择效应引起的。因此,理论上可以通过不同配体与超铀元素 Bk、Cf 的配位调节体系中金属与配体的共价相互作用,进而调控配体对超铀离子的萃取和分离能力。由于超铀元素实验研究的局限性,理论研究将发挥关键的作用。目前采用 DFT 方法对超铀元素化合物的研究表明,PBE 和 PBE0 泛函能够较好地重现实验以及高水平计算方法(耦合簇方法

CCSD(T)和基于 CASSCF 波函数的二阶微扰理论(CASPT2)等)的结果。综上所述,深入了解超铀元素化合物中共价相互作用的差异,探究规律性是今后超铀元素化学研究的重要课题,对超铀元素分离配体的开发具有重要指导意义。

参考文献:

- [1] Baumgartner F, Ertel D. The modern PUREX process and its analytical requirements[J]. *J Radioanal Nucl Ch*, 1980, 58(1-2): 11-28.
- [2] Kubota M, Fukase T. Formation of precipitate in high-level liquid waste from nuclear-fuel reprocessing[J]. *J Nucl Sci Technol*, 1980, 17(10): 783-790.
- [3] Runde W H, Schulz W W. Americium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. The Netherlands; Springer, 2006, 2(8): 1265-1395.
- [4] Abergel R J, Ansoborlo E. Curious curium[J]. *Nat Chem*, 2016, 8(5): 516.
- [5] Hobart D E, Peterson J R. Berkelium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. The Netherlands; Springer, 2006: 1444-1498.
- [6] Haire R G. Californium[M]//Morss L R, Edelstein N M, Fuger J. The chemistry of the actinide and transactinide elements. The Netherlands; Springer, 2006: 1499-1576.
- [7] Seaborg G T. Place in periodic system and electronic structure of the heaviest elements[J]. *Nucleonics*, 1949, 5(5): 16-36.
- [8] Polinski M J, Garner E B, Maurice R, et al. Unusual structure, bonding and properties in a californium borate[J]. *Nat Chem*, 2014, 6(5): 387-392.
- [9] Kelley M P, Su J, Urban M, et al. On the origin of covalent bonding in heavy actinides[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(29): 9901-9908.
- [10] Neidig M L, Clark D L, Martin R L. Covalency in f-element complexes[J]. *Coordin Chem Rev*, 2013, 257(2): 394-406.
- [11] Prodan I D, Scuseria G E, Martin R L. Covalency in the actinide dioxides: systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(3): 033101.
- [12] Kaltsoyannis N. Does covalency increase or decrease across the actinide series? implications for minor actinide partitioning[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(7): 3407-3413.
- [13] Minasian S G, Keith J M, Batista E R, et al. Determining relative f and d orbital contributions to M-Cl covalency in MCl_6^- (M=Ti, Zr, Hf, U) and $UOCl_5^-$ using Cl K-edge X-ray absorption spectroscopy and time-dependent density functional theory[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(12): 5586-5597.
- [14] 王东琪, van Gunsteren W F. 铜系计算化学进展[J]. *化学进展*, 2011, 23(7): 1566.
- [15] Runde W, Bean A C, Brodnax L F, et al. Synthesis and characterization of f-element iodate architectures with variable dimensionality, α - and β - $Am(IO_3)_3$ [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(6): 2479-2482.
- [16] Sykora R E, Assefa Z, Haire R G, et al. Hydrothermal synthesis, structure, Raman spectroscopy, and self-irradiation studies of $^{248}Cm(IO_3)_3$ [J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177(12): 4413-4419.
- [17] Sykora R E, Assefa Z, Haire R G, et al. First structural determination of a trivalent californium compound with oxygen coordination[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(2): 475-477.
- [18] Sykora R E, Assefa Z, Haire R G, et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of $Am(IO_3)_3$ and the photoluminescence behavior of $Cm(IO_3)_3$ [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(16): 5667-5676.
- [19] Polinski M J, Villa E M, Albrecht-Schmitt T E. Oxoanion systems containing trivalent actinides[J]. *Coordin Chem Rev*, 2014, 266: 16-27.
- [20] Cross J N, Villa E M, Wang S, et al. Syntheses, structures, and spectroscopic properties of plutonium and americium phosphites and the redetermination of the ionic radii of Pu(III) and Am(III)[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(15): 8419-8424.
- [21] Polinski M J, Grant D J, Wang S, et al. Differentiating between trivalent lanthanides and actinides[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(25): 10682-10692.
- [22] Silver M A, Cary S K, Johnson J A, et al. Characterization of berkelium(III) dipicolinate and borate compounds in solution and the solid state[J]. *Science*, 2016, 353(6302): aaf3762.
- [23] 高阳, 赵岩岩, 第五娟, 等. 新型铜系元素硼酸盐结构研究综述[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(1): 1-16.
- [24] Polinski M J, Wang S, Alekseev E V, et al. Bonding changes in plutonium(III) and americium(III) borates[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 38(123): 9053-9056.
- [25] Polinski M J, Wang S, Alekseev E V, et al.

- Curium(III) borate shows coordination environments of both plutonium(III) and americium(III) borates[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 124(8): 1905-1908.
- [26] Silver M A, Albrecht-Schmitt T E. Evaluation of f-element borate chemistry[J]. *Coordin Chem Rev*, 2016, 323: 36-51.
- [27] White F D, Dan D, Albrecht-Schmitt T E. Contemporary chemistry of berkelium and californium[J]. *Chem Eur J*, 2019, 25(44): 10251-10261.
- [28] Kelley M P, Bessen N P, Su J, et al. Revisiting complexation thermodynamics of transplutonium elements up to einsteinium[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(75): 10578-10581.
- [29] Deblonde G J P, Kelley M P, Su J, et al. Spectroscopic and computational characterization of diethylenetriaminepentaacetic acid/transplutonium chelates: evidencing heterogeneity in the heavy actinide(III) series[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(17): 4521-4526.
- [30] Sturzbecher-Hoehne M, Choi T A, Abergel R. Hydroxypyridinonate complex stability of group(IV) metals and tetravalent f-block elements: the key to the next generation of chelating agents for radiopharmaceuticals[J]. *Inorg chem*, 2015, 54(7): 3462-3468.
- [31] Deblonde G J, Sturzbecher-Hoehne M, Abergel R. Solution thermodynamic stability of complexes formed with the octadentate hydroxypyridinonate ligand 3, 4, 3-LI (1, 2-HOPO): a critical feature for efficient chelation of lanthanide(IV) and actinide(IV) ions[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(15): 8805-8811.
- [32] Kelley M P, Deblonde G J-P, Su J, et al. Bond covalency and oxidation state of actinide ions complexed with therapeutic chelating agent 3, 4, 3-LI (1, 2-HOPO)[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(9): 5352-5363.
- [33] Chandrasekar A, Ghanty T K. Uncovering heavy actinide covalency: implications for minor actinide partitioning[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(6): 3744-3753.
- [34] Liu Y, Wang C Z, Wu Q Y, et al. Theoretical prediction of the potential applications of phenanthroline derivatives in separation of transplutonium elements[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(16): 11469-11480.
- [35] Liu Y, Wang C Z, Wu Q Y, et al. Theoretical insights into transplutonium element separation with electronically modulated phenanthroline-derived bis-triazine ligands[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(14): 10267-10279.
- [36] 沈兴海,张京晶,高高,等. 典型超分子体系在放射化学领域的应用[J]. *化学进展*, 2011, 23(7): 1386.
- [37] Liu Y, Wang C Z, Wu Q Y, et al. Theoretical probing of size-selective crown ether macrocycle ligands for transplutonium element separation[J]. *Inorg Chem*, 2022, 61(10): 4404-4413.