

超铀金属有机化学研究进展

赵政嘉^{a,b} 刘康^b 郭燕^b 于吉攀^{*,b} 石伟群^{*,a,b}

(^a 南华大学核科学与技术学院 衡阳 421001)

(^b 中国科学院高能物理研究所核能化学实验室 北京 100049)

摘要 锕系金属有机化合物因其独特的电子结构和成键性质而备受关注。锕系元素的高毒性和放射性以及对水和氧的超敏感性造成锕系金属有机化合物的合成条件及表征手段都比较苛刻。而超铀元素的获取途径更为严苛，加之极其强的放射性，超铀金属有机化合物的研究报道甚少。近年来，随着合成技术及表征技术的快速发展，一些结构新颖的超铀金属有机化合物被合成，通过对其电子结构、成键模式及理化性质的研究进一步加深了对超铀元素的认识和理解。综述了近年来超铀金属有机化合物的合成及其成键性质的研究，以期系统地理解超铀元素的电子结构和成键规律以及合成结构新颖的超铀金属有机化合物提供指导。

关键词 超铀元素；放射性；金属有机化合物；电子结构；成键性质

Research Progress of Transuranic Organometallic Chemistry

Zhao, Zhengjia^{a,b} Liu, Kang^b Guo, Yan^b Yu, Jipian^{*,b} Shi, Weiqun^{*,a,b}

(^a School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001)

(^b Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Actinide organometallic compounds have attracted much attention due to their unique electronic structure and bonding properties. Due to the high toxicity and radioactivity of actinide, especially supersensitive to water and oxygen, the synthesis conditions and characterization methods of actinide organometallic compounds are harsh. In particular, transuranic elements are difficult to obtain, the research on transuranic organometallic chemistry is rarely reported due to the high level of radioactivity. In recent years, with the rapid development of synthesis and characterization techniques, some transuranic organometallic compounds with novel structures have been synthesized. The research on their electronic structure, bonding mode and physicochemical properties has further deepened the knowledge and understanding of transuranic elements. The recent studies on the synthesis and bonding properties of transuranic organometallic compounds are reviewed, which will provide guidance for the systematic understanding of the electronic structure and bonding rules of transuranic elements and the synthesis of novel structures of transuranic organometallic complexes.

Keywords transuranic element; radioactivity; organometallic compound; electronic structure; bonding nature

1 引言

锕系(An)金属有机化学是以研究锕系化合物的组成、结构、成键特性和理化性质为主的重要学科分支。起初，研究对象以铀和钍为主^[1-4]，原因是这两种元素的放射性活度低，可在丙级放射化学实验室进行相关实验。随着铀和钍化学蓬勃发展，对其成键性质^[5-12]的进一步研究也加深了我们对5f和6d价轨道参与共价相互作用的理解，这也为乏燃料后处理中锕系元素的分离提供科学依据和理论指导。然而，铀和钍并不能代表全部的锕系元素，想要全面了解锕系元素的物理化学性质以及相关化合物的结构和成键性质，对超铀元素开展金属有机化学的研究是非常必要的。

相比于铀、钍配合物的合成，超铀配合物的制备条

件更加苛刻，而且需要特殊的实验装备。此外，在计算化学方面，需要更加完善和系统的计算体系；这是因为随着开壳层5f电子数量的增加，产生了较大的电子相关和自旋轨道耦合(SOC)效应。鉴于超铀金属有机化学研究的门槛高、难度大，世界上只有少数课题组在开展相关工作，理论研究工作也非常滞后。近年来，随着合成技术及表征技术的快速发展，一些结构新颖的超铀金属有机化合物被报道^[13-16]。在这些超铀金属有机配合物中，Cp (Cp=C₅H₅)配体被广泛使用，该配体对于大部分超铀元素都有很好的普适性。目前为止，已报道的超铀金属有机化合物包含镎、钷、钷、镅和锔元素。这些已被表征的超铀金属有机化合物，加深了人们对超铀元素认识。同时，对其成键性质的研究，特别是共价性的研究，对于乏燃料后处理中的镅、锔分离提供了重要的理

* E-mail: yujipan@ihep.ac.cn; shiwq@ihep.ac.cn

Received May 7, 2023; published July 17, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22176191, 21925603).

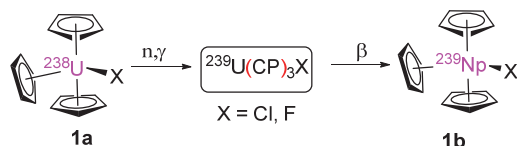
项目受国家自然科学基金(Nos. 22176191, 21925603)资助。

论支撑,也为新型萃取剂的设计合成提供了指导. 2021年, Goodwin 等^[17]发现镝(Dy)和铈(Cf)配合物之间的金属-配体键共价性的差别微小,表明超铀元素和镧系元素具有相似的成键性质. 这一发现表明我们可以通过实验手段来研究超铀元素的电子结构. 同时,实现先进核燃料循环的决定因素是乏燃料的妥善处置. 而乏燃料后处理的关键是将少量超铀元素镅(Am)和锔(Cm)分离出来. 因此,合成镅和锔的金属有机化合物并研究其成键性质就显得非常重要.

近年来, 镧系金属有机化合物的配体种类逐渐增多,这也为超铀金属有机化合物的发展提供了契机. 因此,超铀金属有机化学展现出的蓬勃生机值得我们深入研究. 本文将综述超铀金属有机化学的研究进展,分成三部分进行系统讨论,包括镧系金属有机化合物、钷金属有机化合物以及超钷金属有机化合物. 并对目前存在的问题和今后的发展趋势进行展望.

2 镧系金属有机化合物

早期的镧系金属有机化学普遍使用 Cp 配体,这是由于它丰富的结构和电子多样性以及在过渡金属有机化学等方面取得的巨大成功. 首例镧的金属有机配合物是环戊二烯基配体螯合的 $\text{Np}(\text{Cp})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Np}(\text{Cp})_4$. 该类配合物是在二茂铁的结构被证实后才被成功合成的^[18-20]. 值得注意的是,该配合物是通过放射化学方法合成而非化学方法. Baumgärtner 等^[18]将铀配合物 $^{238}\text{U}(\text{Cp})_3\text{X}$ (**1a**)置于热中子中,开创性地合成了 $^{239}\text{Np}(\text{Cp})_3\text{X}$ (**1b**) (Scheme 1).

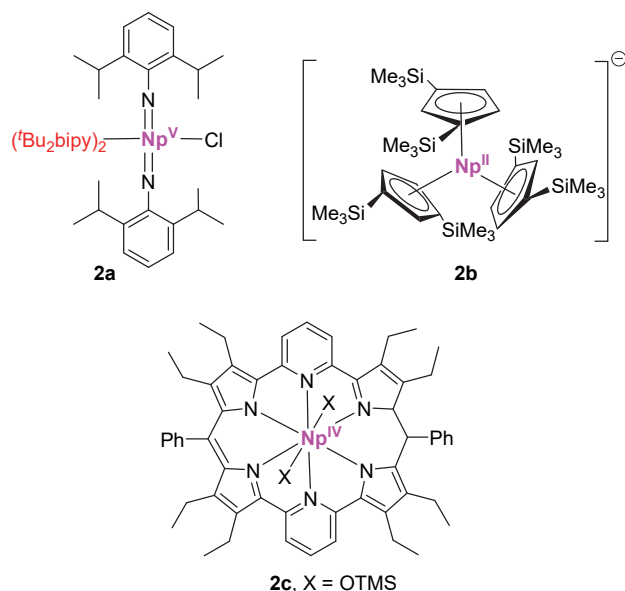


图式 1 通过放射化学合成镧的金属有机化合物

Scheme 1 Synthesis of neptunium organometallic compounds by radiochemistry

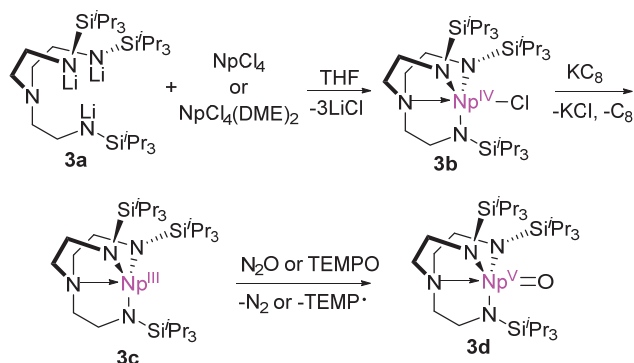
在镧的金属有机化合物方面, Gaunt 课题组进行了系统性的研究,也取得了一定的突破. 2015年, Gaunt 课题组^[21]发现铀双亚胺化合物可以扩展到铀以外的超铀元素. 通过用联吡啶配体和锂酰胺试剂处理 $\text{Np}(\text{IV})$ 前体而合成了线性双亚胺 $\text{Np}(\text{V})$ 配合物 $\text{Np}(\text{NDipp})_2\text{Cl}$ (**2a**). 理论计算证实 $\text{Np}(\text{V})$ 的 5f 和 6d 轨道能够与氮 2p 轨道发生显著的轨道重叠,从而可形成 $[\text{DippN}=\text{Np}^{\text{V}}=\text{NDipp}]^+$ 阳离子. 这是首个超铀双亚胺化合物,表明超铀元素也能构筑金属-配体多重键化合物. 2018年, Gaunt 课题组^[22]又报道了可结晶分离的 $\text{Np}(\text{II})$ 配合物 $[\text{Np}^{\text{II}}\text{Cp}^*]^-$ [$\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$] (**2b**). 密度泛函理论(DFT)计算表明,配合物中 Np^{2+} 离子的基态价电子构型为 $5f^46d^1$. 配合物 **2b** 在四氢呋喃(THF)溶液中

的光谱存在较强的吸收,最大吸收波长在 437 nm 处,并且可以延伸到 700 nm 以上. 含时密度泛函计算(TDDFT)表明 $[\text{Np}^{\text{II}}\text{Cp}^*]^-$ 的强吸收归因于 Np 的 6d 和 5f 轨道到 Cp^* 的 π^* 轨道跃迁及金属到配体的电荷转移. 2019年, Gaunt 等^[23]制备 $\text{Np}(\text{IV})$ -[dipyriamethyrin] Cl_2 配合物的尝试未能成功,可能是由于实验用量小且处理超铀元素较为复杂的缘故. 然而,偶然发现三甲基硅醇会促进 $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物的分离,它是一种具有金属光泽的粉紫色结晶固体. 单晶结构表明它是一种平面内氮杂环 $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物 $\text{Np}(\text{IV})$ -[dipyriamethyrin](OTMS) $_2$ (**2c**). 与其他镧系元素相比,尽管 $\text{Np}(\text{IV})$ 的离子半径比 $\text{U}(\text{IV})$ 和 $\text{Th}(\text{IV})$ 的小,但它们的配合物具有相似的 $\text{An}(\text{IV})-\text{N}$ 键长,分别为 0.263, 0.270 和 0.268 nm. 然而, $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物的两个 $\text{O}-\text{An}(\text{IV})$ 键距较同族 $\text{Th}(\text{IV})$ 缩短至 0.207(7)和 0.208(7) nm.



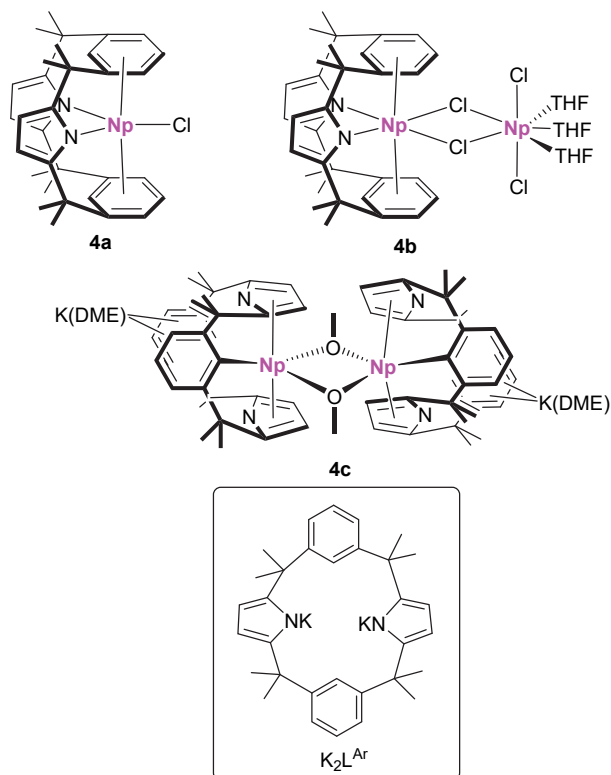
2016年, Liddle 课题组^[24]报道了一种三异丙基硅基(TIPS)保护的 Tren 配体螯合的 $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物 $\text{Np}(\text{Tren}^{\text{TIPS}})\text{Cl}$ (**3b**) (Scheme 2). 该配合物包含 $\text{Np}(\text{IV})-\text{Cl}$ 键,其键长为 0.262 nm. $\text{Np}(\text{IV})$ 配合物与苄基钾的初步反应表明,其反应性比 $\text{Th}(\text{IV})$ 和 $\text{U}(\text{IV})$ 弱,这可能是由于 $\text{Np}(\text{IV})$ 离子半径更小,导致 $\text{Tren}^{\text{TIPS}}$ 配体的位阻增大,阻止底物进一步靠近金属中心. 另外,该配合物中氯离子似乎可以与较软的碘离子交换,再通过还原得到三价 Np 衍生物. 2022年, Liddle 课题组^[25]又报道了 $\text{Tren}^{\text{TIPS}}$ 配体螯合的 $\text{Np}(\text{V})$ 配合物 $(\text{Tren}^{\text{TIPS}})\text{NpO}$ (**3d**). $\text{Tren}^{\text{TIPS}}$ 配体有三个硅基取代基且存在一个理想的口袋,能容纳和稳定末端的镧系金属-配体多重键. 作者首先用 KC_8 还原 $\text{Np}(\text{IV})-\text{Cl}$ 得到 $\text{Np}(\text{III})$ 配合物 **3c**,再通过 N_2O 或者 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)氧化得到 $\text{Np}(\text{V})$ 配合物 **3d**. **3d** 中 $\text{Np}-\text{O}$ 键的键长为 0.180 nm,而已报道的 Np 和 O 双键和叁键键长分别为 0.193 和 0.169

nm^[26], 这表明 **3d** 中的 Np—O 键键长处在双键和叁键之间.

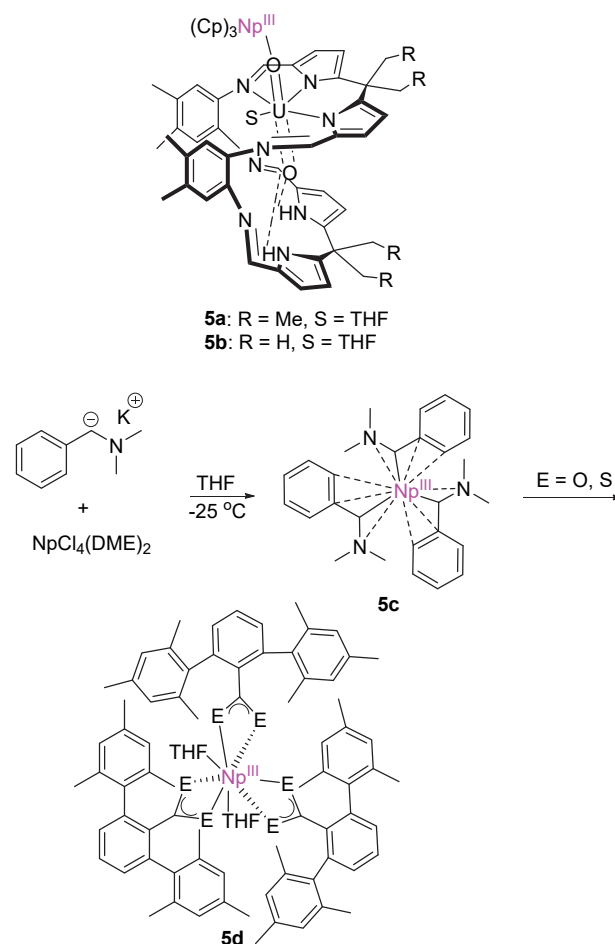


图式 2 [(Tren^{TIPS})NpCl]和[(Tren^{TIPS})NpO]配合物的合成
Scheme 2 Synthesis of [(Tren^{TIPS})NpCl] and [(Tren^{TIPS})NpO] complexes

2016 年, Arnold 课题组^[27]报道了三例 Np(III)金属有机化合物的合成. 作者首先通过 ²³⁷NpCl₄ 与 1.5 equiv. K₂L^{Ar} 反应生成 Np(III)配合物 **4a**, **4a** 为一深红色晶体. ²³⁷NpCl₄ 和 K₂L^{Ar} 以 1 : 1 的物质的量之比反应产生另一种深红色 Np(III)配合物 **4b**. 作者进一步将还原剂 NaK₃ 添加到 **4a** 的 1,2-二甲氧基乙烷(DME)溶液中, 溶液会变成紫黑色, 并析出 KCl. 紫黑色的 Np(II)复合物在溶液中不稳定, 一旦形成, 溶液颜色在 12 h 内会变至红棕色, 生成新的 Np(III)配合物 **4c**. 研究表明, Np(III)配合物可以作为单分子磁体, 并且 Np(II)的低氧化态在一定条件下是可获得. 通过与镧系类似物的比较, 观察到 Np(III)轨道上有显著的 6d 和 5f 电子贡献.



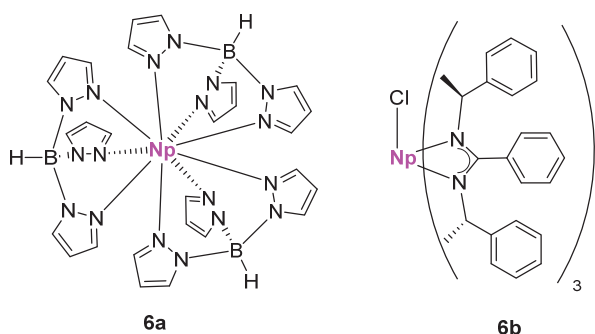
2016 年, Arnold 等^[28]首次尝试用另一种铜系配合物还原铈酰, 通过氧化还原反应成功实现了杂双金属三价铈金属有机化合物[Cp₃NpOUO(THF)(H₂L)]₃ [L = Schiff-base polypyrrolic Macrocycle] (**5a**, **5b**)的合成(Scheme 3). 其中, 化合物 **5a** 的 Np—C(环中心)的平均键长为 0.2709 nm, Cp₃Np—O 的键长为 0.249(7) nm. 2019 年, Myers 等^[29]合成了三价铈金属有机化合物 Np[η⁴-Me₂NC(H)-C₆H₅]₃ (**5c**). 该化合物是首例超铀烷基配合物. Np—C(次甲基)键长分别为 0.259(4)、0.258(4)和 0.257(4) nm. 相比于已报道的铈金属有机化合物 Np(C₅H₄SiMe₃)₃^[30], 其 Np—C 键长[在 0.273(6)~0.279(4) nm 之间]更短, 但比其 Np—C(环中心)的键长[0.248(2)、0.248(2)和 0.248(2) nm]稍长. 该配合物与大位阻羧酸或硫代羧酸反应得到氧或者硫代的三价 Np 配合物 **5d**. 以上为极少数的三价铈金属有机化合物的实例, 为铜系有机金属化合物的研究提供了基本的晶体结构数据.



图式 3 三价铈化合物合成及其反应性研究
Scheme 3 Study on the synthesis Np(III) complex and its reactivity

2020 年, März^[31]和 Apostolidis^[32]等分别报道了不同配体整合的铈金属有机化合物 Np[η³-HB(N₂C₃H₃)₃]₃ (**6a**)和[NpCl((S)-PEBA)₃] [(S)-PEBA = (S,S)-N,N-bis-(1-

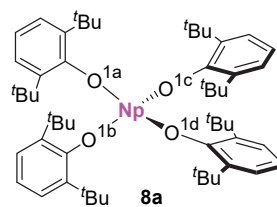
phenylethyl)-benzaminate] (**6b**)的合成与表征. 合成配位物 **6a** 和 **6b** 时用到的两类多齿配体为其他超铀元素金属有机配合物的合成提供了参考. 配合物 **6a** 结构中的配体 Tp [$\text{Tp} = \eta^3\text{-HB}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$] 的配位化学自 1966 年被报道以来得到了广泛的研究^[33-36]. Trofimenko^[33]将这种配体及其衍生物称为“蝎子”型配体. 这种配体及其衍生物呈三叉戟状, 可与大多数金属形成结构多样的配合物. 配合物 **6b** 是首例含手性配体整合的 Np(IV)配合物. 配合物 **6b** 展现出良好的反应性, 与 AgPF_6 、 TMSBr 以及 NaN_3 反应得到相应的 Np-F 、 Np-Br 和 Np-N_3 等化学键.



2021 年, Staun 等^[37]报道了首例三价钕氨基配合物 $[\{\text{K}(\text{DB-18-C-6})(\text{THF})\}_3(\mu_3\text{-Cl})][\text{Np}(\text{NR}_2)_3\text{Cl}]_2$ (**7b**) 的合成与表征 (Scheme 4). 配合物 **7b** 通过 $\text{NpCl}_4(\text{DME})_2$ 与 3 equiv. 的 NaNR_2 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) 在 THF 中反应, 以较高产率得到 Np(IV)配合物 $[\text{Np}(\text{NR}_2)_3\text{Cl}]$ (**7a**). **7a** 与 1.5 equiv. 的 KC_8 反应, 在 1 equiv. 的二苯基-18-冠-6 存在下, 以 63% 的产率生成黄色针状固体配合物 **7b**. 配合物 **7b** 结构中的 Np-N (0.229 nm) 比 **7a** [0.222(4) nm] 的稍长, 这与 Np^{3+} 的离子半径较大是一致的. 同年, Goodwin 等^[38]报道了一种简单合成 $\text{NpI}_3(\text{THF})_4$ 的新方法, 并进一步合成了一系列化合物 $[\text{Np}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ 、 $[\text{Np}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{I})(\text{THF})]$ 和 $[\text{Np}\{\text{N}(\text{Se} = \text{PPh}_2)_2\}_3]$. 首先, Np^{4+} 的水溶液脱水生成 $[\text{NpCl}_4(\text{DME})_2]$, 然后使用 Me_3SiI 进行卤化反应, 产生 $\text{NpI}_3(\text{THF})_4$, 随后通过不同

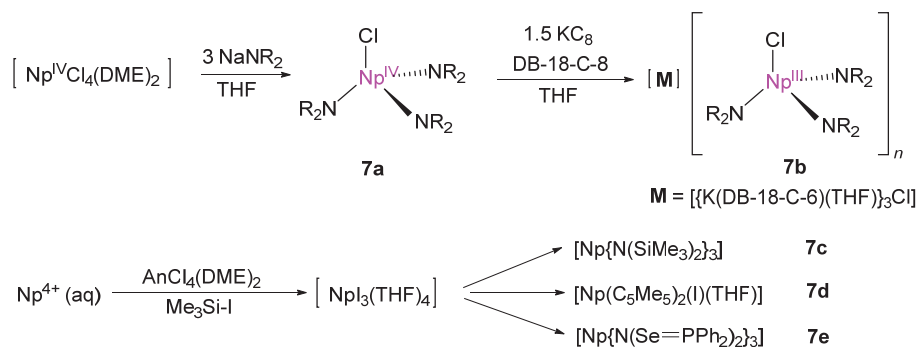
的反应条件分别制备了化合物 **7c**、**7d** 和 **7e**. 化合物 **7e** 中的 Np-Se 为首例被表征的三价 Np-Se. 这些化合物极大地丰富了钕金属有机化合物的研究.

最近, Arnold 课题组^[39]通过 NpCl_4 与 KOAr 反应合成了 Np(IV)配合物 $\text{Np}(\text{OAr})_4$ (**8a**), 合成方法与 $\text{U}(\text{OAr})_4$ 的方法类似. 重要的是作者描述了压力对其晶体学结构的影响, 并与 Th 和 U 的类似物比较, 旨在研究外界压力对配合物共价性的影响. 配合物 $\text{Np}(\text{OAr})_4$ 承受的最大压力为 4.1 GPa. 压力为 2.38 GPa 时, $\text{O}^{1a}\text{-Np-O}^{1b}$ 和 $\text{O}^{1a}\text{-Np-O}^{1c}$ 的角度分别减小和增大, 但形状指数的变化不到 Th 和 U 配合物的一半, 从常压下的 0.031 变化到 0.522. Np-O 键长在 1.5 GPa 处从 0.211(11) nm 缩短到 0.208(15) nm, 在 2.03 GPa 处, 缩短到 0.2054(8) nm. 同时, 研究表明 $\text{Np}(\text{OAr})_4$ 比 Th 和 U 的类似物更耐压.



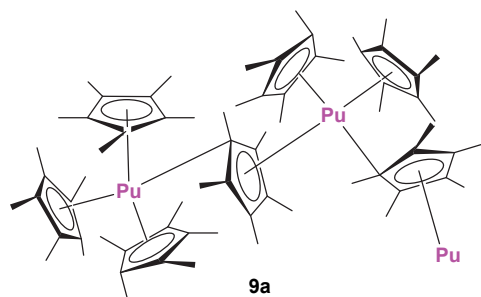
3 钷金属有机化合物

1940 年, Seaborg 等^[40]首次通过氘轰击 ^{238}U 得到高放射性超铀元素钷(Pu). 自 Pu 被合成以来, 其无机物被人们广泛研究. 与之相反的是, 钷金属有机配合物非常稀缺. 1965 年, Fischer 等^[41]用 PuCl_3 和 BeCp_2 在 70 °C 熔融状态下合成了 PuCp_3 配合物 **9a**, 这是第一个明确定义的钷金属有机配合物; 随后, Pu-环戊二烯配合物的范围扩大到 Pu(IV)衍生物^[42-43]. 但 PuCp_3 的晶体结构直到 2018 年才被 Walter 等^[44]详细研究报道. 晶体结构表明钷周围所有的 Cp 环都是 η^5 配位, 三价钷的路易斯酸性和高配位数导致其与相邻的 PuCp_3 上的一个 Cp 环形成一个 η^1 配位键. 整体来看, 最终形成了一种锯齿状结构的配合物.

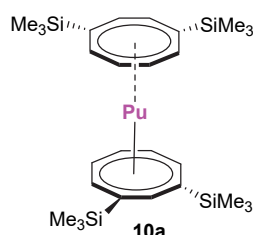


图式 4 钕金属有机化合物的合成

Scheme 4 Synthesis of neptunium organometallic compounds

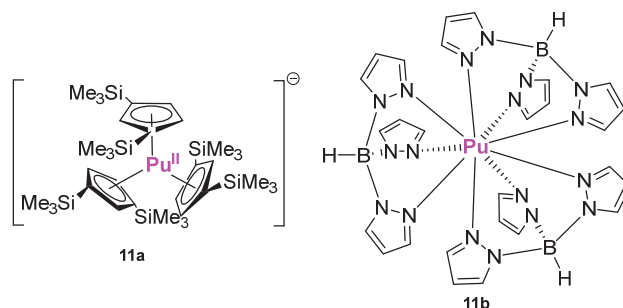


COT 配体, 如 1,4-COT^{II} [COT^{II}=C₈H₆(SiMe₃)₂ 或 C₈H₆(SiCH(CH₃)₂)₂]等在锕系金属有机化合物的合成中被广泛使用^[45-48]. 2017 年, Edelmann 课题组^[49]报道了首例基于 COT 配体的 Pu(IV)金属有机化合物 Pu(1,3-COT^{II})(1,4-COT^{II}) (10a), 并通过单晶衍射证实了其结构. 该化合物为血红色晶体, Pu 原子与环质心之间基本呈线性关系(176.78°), 与相应的 U 和 Th 配合物一致. Pu—C 的距离在 0.260(1)和 0.270(1) nm 之间, 其中 Pu—COT^{II} (环质心)的距离分别为 0.189 和 0.190 nm. 这些值比相应的 Th 配合物的值约短 0.010 nm, 比 U 类似物的值约短 0.003~0.004 nm. 然而, 这种差异是否由锕系原子收缩引起的离子半径收缩或键合共价的变化引起的尚不清楚. 化合物 Pu(1,3-COT^{II})(1,4-COT^{II})的成功制备为类似物 Np(1,3-COT^{II})(1,4-COT^{II})的合成提供了参考.

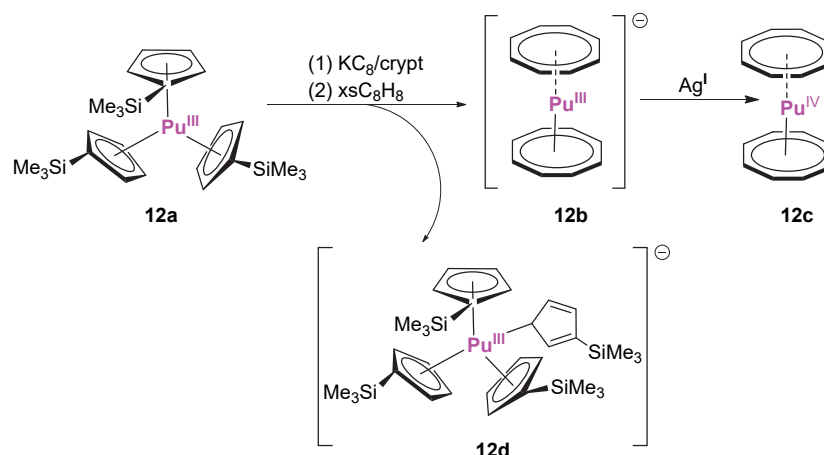


理论和实验研究表明, 钷具有元素周期表中最复杂的化学性质^[50]. 它存在 6 种 Pu 氧化态(0, +2, +3, +4, +5, +6, +7), 在溶液中可以同时存在 4 种不同

的氧化态(+2, +3, +4, +5). 2017 年, Windorff 等^[50a]使用 KC₈ 还原首次实现了二价钷化合物[Pu^{II}Cp^{III}]⁻ (Cp^{III}=C₅H₃(SiMe₃)₂) (11a)的合成. 化合物 11a 的结构通过 X 射线单晶衍射进行了证实. 其中三组 Pu—Cp^{III}(环质心)距离分别为 0.2509、0.2521 和 0.2536 nm, 这与 [Th^{II}Cp^{III}]⁻ (0.2512、0.2519 和 0.2533 nm)以及[Np^{II}Cp^{III}]⁻ (0.2513、0.2525 和 0.2542 nm)的三个金属—(环质心)的距离相当^[51]. 2014 年, Magnani 等^[52]报道了一种 Pu 配合物 PuTp₃ [Tp=η³-HB(N₂C₃H₃)₃]. 磁性研究表明该三价钷配合物具有慢磁弛豫行为. 它是首例钷单分子磁体, 为揭示锕系单分子磁体的弛豫机理提供了参考. 2020 年, März 等^[31]进一步报道了一系列基于 Tp 配体的锕系元素配合物, 包括 PuTp₃ (11b), NpTp₃ 和 UTp₃, 对它们进行了详细的研究和比较. 晶体结构表明 UTp₃ 和 NpTp₃ 的 An—N 距离非常相似, UTp₃ 中为 0.2617(1)和 0.2774(2) nm, NpTp₃ 中为 0.2616(1)和 0.2773(2) nm; 但 PuTp₃ 的 Pu—N 距离略短[0.2588(1)和 0.2762(2) nm], 这是由于三价锕系元素的离子半径收缩导致.



2020 年, Windorff 等^[53]通过氧化还原反应得到了三种新的钷配合物(C₈H₈)₂Pu^{IV} (12c)、[(C₈H₈)₂Pu^{III}]⁻ (12b)和[Cp₄Pu^{III}]⁻ (Cp^{III}=C₅H₄SiMe₃) (12d) (Scheme 5). 具体合成路线为: KC₈ 还原 Cp₃Pu^{III} 得到混合溶液与 C₈H₈ 反应生成[(C₈H₈)₂Pu^{III}]⁻和[Cp₄Pu^{III}]⁻, [Cp₄Pu^{III}]⁻可直接从该反应中结晶分离. 该反应生成的[(C₈H₈)₂Pu^{III}]⁻可进一



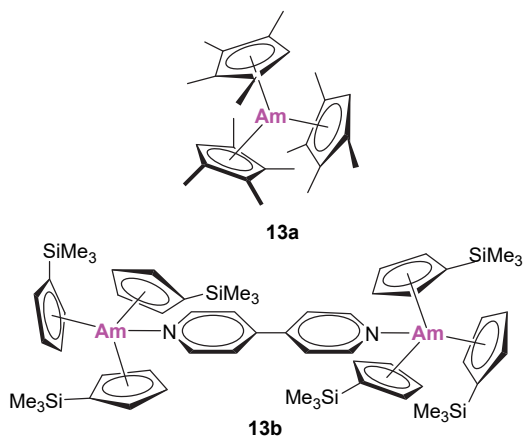
图式 5 钷金属有机化合物的合成及其反应性研究

Scheme 5 Study on the synthesis of plutonium organometallic compounds and their reactivities

步被氧化形成 $(C_8H_8)_2Pu^{IV}$. 这为同一底物分步反应, 分离多种超铀化合物提供了新思路. 这些化合物的合成丰富了铀化合物的晶体数据库, 为进一步开展锕系元素与镧系元素的结构差异及反应差异性研究提供了基础.

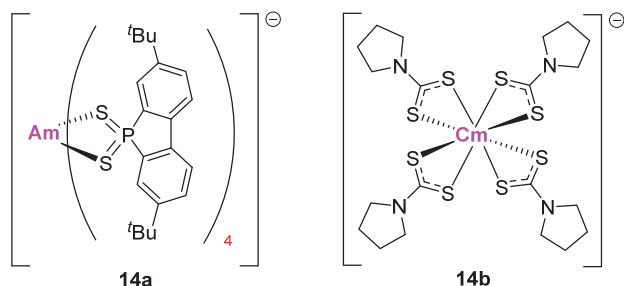
4 超铀金属有机化合物

事实上, 与超铀金属铀和钚有机化合物的合成研究已经有了一定的基础形成鲜明对比的是, 超铀元素的金属有机化学研究才刚刚起步. 镅, 95 号元素, 是第一个超铀元素. Street 等^[54]通过中子轰击 ^{239}Pu 首次产生了 ^{241}Am [半衰期($t_{1/2}$) = 432.7 y]. 而寿命较长的同位素 ^{243}Am ($t_{1/2}$ = 7370 y) 更适用于合成化学. 然而, ^{243}Am 是一种稀缺且昂贵的元素, 实验室通常只能使用少量的 ^{243}Am (5~50 mg). 2019 年, Goodwin 等^[55]报道了镅金属有机化合物 $Am(Cp^{tet})_3$ ($Cp^{tet} = C_5Me_4H$) 的合成. 作者以少量的 ^{243}Am (5 mg) 为初始原料, 首先合成无水化合物 $AmCl_3(DME)_n$, 进一步与过量的 KCp^{tet} 反应, 最后从 Et_2O 中得到 $Am(Cp^{tet})_3$ (**13a**) 的橙色晶体. 其 $Am-Cp^{tet}$ (环质心) 距离为 0.2517(8) nm. 同时, 该 $Am-C$ 也是首次被报道. 2021 年, Goodwin 等^[56]对 $Am(III)$ 进行了反应性研究, 合成了钳形配体整合的配合物 $Am\{(E=PPh_2)_2\}_3$ ($E=O, Se$). 对 Am 及其同构物 Nd 的配合物进行了结构和光谱分析. 通过从头算和 DFT 计算发现, $Am-Se$ 键和 $Nd-Se$ 键的 f 轨道参与有差异, $Am-O$ 键和 $Nd-O$ 键之间并没有这种区别. 2022 年, Long 等^[57]报道了镅金属有机化合物 $(Cp^*Am)_2(\mu-4,4'-bpy)$ (**13b**) 的合成. **13b** 具有独特的 $M-N$ 键, 并显示出一定的共价性. 由于配位的 4,4'-bpy 和 Cp^* 配体之间的位阻作用, **13b** 中的平均 $M-Cent$ 比文献中^[54]观察到的略长. 光谱技术结合理论计算进一步探究了配位环境对电子结构的影响.

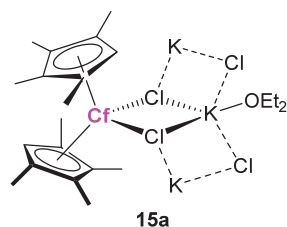


2016 年, Cross 等^[58]报道了一种镅(III)配合物 $Am[S_2P(tBu_2C_{12}H_6)]_4^-$ (**14a**). 单晶 X 射线测定的 $Am-S$ 键长为 0.2887(4)~0.2969(4) nm, 键长变化约 0.01 nm. 与原子半径跟镅几乎相同的镧系元素铈的配合物 $Nd[S_2P(tBu_2C_{12}H_6)]_4^-$ 相比, $M-S$ 键长平均缩短了 0.006

nm. 上述晶体学数据使我们对镧系元素电子结构和成键特点有了更深入的认识. 如今乏燃料后处理的重点之一就是分离镅这种微量镧系元素, 上述研究也会增加我们对发展先进核燃料循环的基本认识. 2020 年, Sperling 等^[59]报道了镅(III)配合物 $[Cm(pydtc)_4]^-$ ($pydtc = pyrrolidinedithiocarbamate$) (**14b**) 的合成, 并研究了高压(高达 11 GPa)下 5f/6d 轨道参与成键的成分变化. 研究发现, $Cm(III)$ 配合物中的金属轨道对 $Cm-S$ 的贡献在高压下显著增强, 5f 轨道的参与程度在 0 到 11 GPa 之间翻倍. 此外, 观察到不同配体 $Cm(III)$ 配合物和镧系配合物 $[Cm(pydtc)_4]^-$ 的 $f-f$ 发射光谱在加压后仅仅发生了较小的变化, 这与其键的性质受到较小扰动有关. 该研究结果表明, 镧系化合物的共价性是复杂的, 即使是相同的金属中心, 其高压下的共价性变化存在较大差异.



镅(Cf)在自然界中是不存在的, 它于 1950 年被成功制备, 这使人们能够更多地了解它的化学性质^[60]. 随后生产比铀重的元素(超铀元素)的方法出现, 使大量的制备镅成为现实. 但受其放射性高、丰度低及成本高的制约, 人们对该元素的认识很有限. 2021 年, Goodwin 等^[17]在先前工作的基础上, 制备和表征一种镅(Cf)金属有机化合物 $[Cf(C_5Me_4H)_2Cl_2K(OEt_2)]_n$ (**15a**), 填补了这一领域的空白. 该化合物中的 Cf 原子是伪四面体, 配位模型由两个氯化物和两个 η^5-Cp^{tet} 配体组成, $Cf-C$ 的键长为 0.2623(12)~0.2718(13) nm; $Cf-Cl$ 键长为 0.2653(4)~0.2670(6) nm. $Cl-Cf-Cl$ 键角分别为 89.84(14)° 和 89.98(19)°, $Cp^{tet}\cdots Cf\cdots Cp^{tet}$ 键角分别为 130.99(3)° 和 130.51(3)°. Goodwin 等选择使用 ^{249}Cf 同位素, 因为它的半衰期(351 y)较该元素的其他同位素长. 值得注意的是, 由于该工作的复杂性及困难性, 这项研究由多个科研机构共同完成.



5 超铀金属有机化合物的理论研究

过去的几年里, 随着合成化学的进步以及部分超铀

金属有机化合物的合成, 我们对超铀元素有了更深入的理解; 通过实验并结合理论计算^[61-62]对它们的电子结构、成键模式和理化性质进行了深入研究, 促进我们对 5f 元素的深度理解. 2019 年, Goodwin 等^[55]采用 SO-CASSCF/NEVPT2 的计算方法, 计算了化合物 $\text{Am}(\text{Cp}^{\text{tet}})_3$ 的基态电子结构. 计算结果表明, $\text{Am}(\text{Cp}^{\text{tet}})_3$ 化合物的电子结构为 $5f^6 6d^0$, 与先前报道的类似的化合物 $[\text{An}(\text{Cp})_3]^{[63-64]}$ 的电子结构一致. 2020 年, Berryman 等^[65]采用 DFT 与自然键轨道计算(NBO)相结合的方法研究了化合物 $\text{Np}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 的共价性问题. $\text{Np}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 优化后结构参数为: $\text{Np}-\text{O}-\text{C}$ 键角为 3.6° , $\text{O}-\text{Np}-\text{O}$ 键角为 2.0° . $\text{Np}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 配合物中的 $\text{Np}-\text{O}$ 键由 3 个自然定域分子轨道描述: 1 个 σ 型和 2 个 π 型, 得到金属原子对 $\text{Np}-\text{O}$ 键的贡献. 对于锕系元素, 金属原子对 $\text{Np}-\text{O}$ 键的贡献呈周期性增加($\text{Th} < \text{Pa} < \text{U} < \text{Np}$). 2022 年, Liddle 课题组^[25]采用 DFT, 计算 $(\text{Tren}^{\text{TIPS}})\text{Np}^{\text{VO}}$ 的 Np 和 O 多极衍生电荷(MDC_q)和多极衍生自旋密度(MDC_m)与 $5f^2$ 的 Np^{5+} 和 O^{2-} 离子的 MDC_q (+5 和 -2)和 MDC_m (-2 和 0)时发现, 二者间有明显不同. 这表明配体提供了电子给 Np . DFT 计算 Np 带 2.68 个电荷, 与 CASPT2/VDZP 计算得出的电荷 2.57 接近. Np-oxo 的 Mayer 键级与 Lewis 双键描述一致, 而 Nalewajski-Mrozek 键级更符合 Np-oxo 叁键, 这是由键的分子轨道(MO)处理产生的, 并且 CASPT2 计算的有效键级与后者的指标相一致. 通过 NBO 计算, 揭示了 $\text{Np}\equiv\text{O}$ 中 5f 轨道在化学键中占主导地位, 而 Np 的 6d 轨道参与程度要小得多. 该工作突出了锕系元素电子结构的复杂性以及 5f 轨道在锕系成键中的重要作用. 同时, 对多重键的研究仍然是探索锕系共价性的重要领域.

6 总结与展望

综上所述, 超铀金属有机化合物的研究已经取得了一定的进展, 特别是镆和钷的金属有机化学已经有了显著的进步; 但超钷金属有机化学的研究才刚刚起步. 因此, 超铀金属有机化学的研究漫长而缓慢. 近年来, 随着各种防护手段的提高以及多核核磁共振波谱和高分辨单晶 X 射线衍射等技术的进步, 超铀金属有机化学的研究越来越广泛. 已经报道的超铀金属有机化合物显示出丰富的配体和氧化还原多样性, 这不但为我们探究锕系和锕系元素间的共价性差异提供了参考, 也为未来先进核燃料循环的发展提供重要的基础数据和科学依据. 然而, 要深入了解高毒性和高放射性超铀元素的基本性质, 合成结构更加新颖的配合物是必要的手段. 因此, 设计合成结构新颖的超铀金属有机配合物并研究其化学性质是未来研究的重点; 并结合理论计算, 深入探究配合物的成键性质.

作者简介



赵政嘉, 2019 年 6 月毕业于辽宁师范大学化学化工学院, 获理学学士学位; 2022 年获辽宁师范大学有机化学专业硕士学位; 2022 年 9 月至今为南华大学和中国科学院高能物理研究所联合培养博士研究生.



刘康, 2016 年 6 月毕业于湖北大学化学化工学院, 获理学学士学位; 2021 年 12 月毕业于中国科学院高能物理研究所, 获理学博士学位; 2022 年 1 月至今于中国科学院高能物理研究所进行博士后研究. 目前主要研究方向为低价锕系化学.



郭燕, 博士, 讲师. 2008 年获宁夏大学学士学位; 2012 年获宁夏大学硕士学位; 2020 年获西北大学博士学位; 2020 年 9 月加入宁夏大学化学化工学院从事教学科研工作; 2022 年 2 月至今在中国科学院高能物理研究所从事博士后研究. 目前主要研究方向为低价金属配合物的合成及磁性研究.



于吉攀, 副研究员. 2008 年获江苏师范大学学士学位; 2011 年获南开大学硕士学位; 2014 年获清华大学博士学位; 2014 年 7 月至 2016 年 7 月于清华大学化学系进行博士后研究; 2016 年 7 月加入中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室; 目前主要研究方向为锕系元素化学.



石伟群, 研究员, 国家杰出青年科学基金获得者, 长期致力于核燃料循环化学与铜系元素化学相关基础研究, 在 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem.*、*Chem.*、*CCS Chem.*、*Nat. Commun.*、*Adv. Mater.*、*Environ. Sci. Technol.* 等国际知名期刊发表 SCI 论文 300 余篇, 成果被国内外同行广泛关注和引用, 文章总引 1 万余次, H 因子 55 (Google Scholar). 分别担任期刊《Chinese Chemical Letters》、《Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology》和《Journal of Nuclear Science and Technology》的编委与国际顾问编委, 中文期刊《核化学与放射化学》编委. 现为中国化学会核化学与放射化学专业委员会委员、中国核学会铜系物理与化学分会副理事长、中国有色金属学会熔盐化学与技术专业委员会副主任委员及中国核学会核化工分会理事兼副秘书长.

References

- Fortier, S.; Melot, B. C.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15512.
- Seaman, L. A.; Walensky, J. R.; Wu, G.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3556.
- Fortier, S.; Walensky, J. R.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11732.
- Seaman, L. A.; Pedrick, E. A.; Tsuchiya, T.; Wu, G.; Jakubikova, E.; Hayton, T. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10589.
- Wang, P.; Douair, I.; Zhao, Y.; Wang, S.; Zhu, J.; Maron, L.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 473.
- Fang, W.; Douair, I.; Hauser, A.; Li, K.; Zhao, Y.; Roesky, P. W.; Wang, S.; Maron, L.; Zhu, C. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 3268.
- Sun, X.; Gong, X.; Xie, Z.; Zhu, C. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2047.
- Feng, G.; Zhang, M.; Shao, D.; Wang, X.; Wang, S.; Maron, L.; Zhu, C. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 248.
- Du, J.; Alvarez-Lamsfus, C.; Wildman, E. P.; Woole, A. J.; Maron, L.; Liddle, S. T. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4203.
- Staun, S. L.; Sergentu, D. C.; Wu, G.; Autschbach, J.; Hayton, T. W. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6431.
- Yu, J.; Liu, K.; Wu, Q.; Li, B.; Kong, X.; Hu, K.; Mei, L.; Yuan, L.; Chai, Z.; Shi, W. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2125.
- King, D. M.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Science* **2012**, *337*, 717.
- Arnold, P. L.; Dutkiewicz, M. S.; Walter, O. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11460.
- Dutkiewicz, M. S.; Apostolidis, C.; Walter, O.; Arnold, P. L. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2553.
- Kaltsoyannis, N. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 2815.
- Walter, O. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 2927.
- Goodwin, C. A. P.; Su, J.; Stevens, L. M.; White, F. D.; Anderson, N. H.; Auxier, J. D.; Albrecht-Schönzart, T. E.; Batista, E. R.; Briscoe, S. F.; Cross, J. N.; Evans, W. J.; Gaiser, A. N.; Gaunt, A. J.; James, M. R.; Janicke, M. T.; Jenkins, T. F.; Jones, Z. R.; Kozimor, S. A.; Scott, B. L.; Sperling, J. M.; Wedal, J. C.; Windorff, C. J.; Yang, P.; Ziller, J. W. *Nature* **2021**, *599*, 421.
- Baumgärtner, F.; Fischer, E. O.; Laubereau, P. *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 560.
- Fischer, E. O.; Laubereau, P.; Baumgärtner, F.; Kanellakopulos, B. J. *Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 583.
- Baumgärtner, F.; Fischer, E. O.; Kanellakopulos, B.; Laubereau, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 634.
- Brown, J. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M.; Gaunt, A. J.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Tomson, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9583.
- Su, J.; Windorff, C. J.; Batista, E. R.; Evans, W. J.; Gaunt, A. J.; Janicke, M. T.; Kozimor, S. A.; Scott, B. L.; Woen, D. H.; Yang, P. J. *Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7425.
- Brewster, J. T.; Mangel, D. N.; Gaunt, A. J.; Saunders, D. P.; Zafar, H.; Lynch, V. M.; Boreen, M. A.; Garner, M. E.; Goodwin, C. A. P.; Settineri, N. S.; Arnold, J.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17867.
- Brown, J. L.; Gaunt, A. J.; King, D. M.; Liddle, S. T.; Reilly, S. D.; Scott, B. L.; Woole, A. J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5428.
- Dutkiewicz, M. S.; Goodwin, C. A. P.; Perfetti, M.; Gaunt, A. J.; Griveau, J. C.; Colineau, E.; Kovacs, A.; Woole, A. J.; Caciuffo, R.; Walter, O.; Liddle, S. T. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 342.
- Pyykkö, P. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326.
- Dutkiewicz, M. S.; Farnaby, J. H.; Apostolidis, C.; Colineau, E.; Walter, O.; Magnani, N.; Gardiner, M. G.; Love, J. B.; Kaltsoyannis, N.; Caciuffo, R.; Arnold, P. L. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 797.
- Arnold, P. L.; Dutkiewicz, M. S.; Zegke, M.; Walter, O.; Apostolidis, C.; Hollis, E.; Pecharman, A. F.; Magnani, N.; Griveau, J. C.; Colineau, E.; Caciuffo, R.; Zhang, X.; Schreckenbach, G.; Love, J. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12797.
- Myers, A. J.; Tarlton, M. L.; Kelley, S. P.; Lukens, W. W.; Walensky, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 14891.
- Dutkiewicz, M. S.; Apostolidis, C.; Walter, O.; Arnold, P. L. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2553.
- Fichter, S.; Kaufmann, S.; Kaden, P.; Brunner, T. S.; Stumpf, T.; Roesky, P. W.; März, J. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 8867.
- Apostolidis, C.; Kovacs, A.; Walter, O.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Morgenstern, A.; Rebizant, J.; Caciuffo, R.; Panak, P. J.; Rabung, T.; Schimmelpfennig, B.; Perfetti, M. J. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 11293.
- Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- Trofimenko, S. *Skorpionates: The Coordination Chemistry of Pyrazolylborate Ligands*, World Scientific Publishing, London, **1999**.
- Marques, N.; Sella, A.; Takats, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2137.
- Pettinari, C. *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*, Imperial College Press, London, **2008**.
- Staun, S. L.; Stevens, L. M.; Smiles, D. E.; Goodwin, C. A. P.; Billow, B. S.; Scott, B. L.; Wu, G.; Tondreau, A. M.; Gaunt, A. J.; Hayton, T. W. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2740.
- Goodwin, C. A. P.; Janicke, M. T.; Scott, B. T.; Gaunt, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20680.
- Shephard, J. J.; Berryman, V. E. J.; Ochiali, T.; Walter, O.; Price, A. N.; Warren, M. R.; Arnold, P. L.; Kaltsoyannis, N.; Parsons, S. *Nat. Chem.* **2022**, *13*, 5923.
- Seaborg, G. T. *The plutonium story*, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, LBL-13492.
- Baumgärtner, F.; Fischer, E. O.; Kanellakopulos, B.; Laubereau, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1965**, *4*, 878.
- Bagnall, K. W.; Plews, M. J.; Brown, D. J. *Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 263.
- Bagnall, K. W.; Plews, M. J.; Brown, D.; Fischer, R. D.; Klhne, E.; Landgraf, G. W.; Sienel, G. R. *Dalton Trans.* **1982**, 1999.
- Apostolidis, C.; Dutkiewicz, M. S.; Kovacs, A.; Walter, O. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 2841.
- Eisenberg, D. C.; Streitwieser, A.; Kot, W. K. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 10.
- Streitwieser, A. Jr.; Dempf, D.; La Mar, G. N.; Karraker, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7343.
- Karraker, D. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1105.
- Solar, J. P.; Burghard, H. P. G.; Banks, R. H.; Streitwieser, Jr. A.; Brown, D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2186.
- Apostolidis, C.; Walter, O.; Vogt, J.; Liebing, P.; Maron, L.; Edelmann, F. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5066.
- (a) Windorff, C. J.; Chen, G. P.; Cross, J. N.; Evans, W. J.; Furche, F.; Gaunt, A. J.; Janicke, M. T.; Kozimor, S. A.; Scott, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3970. (b) Seaborg, G. T.; McMillan, E. M.; Kennedy, J. W.; Wahl, A. C. *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 366. (c) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed., Eds.: Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J.; Katz, J. J., Springer, Dordrecht, The Netherlands, **2006**.
- Langeslay, R. R.; Fieser, M. E.; Ziller, J. W.; Furche, F.; Evans, W. J. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 517.
- Magnani, N.; Colineau, E.; Griveau, J. C.; Apostolidis, C.; Walter, O.; Caciuffo, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8171.
- Windorff, C. J.; Sperling, J. M.; Albrecht-Schönzart, T. E.; Bai, Z.; Evans, W. J.; Gaiser, A. N.; Gaunt, A. J.; Goodwin, C. A. P.; Hobart, D. E.; Huffman, Z. K.; Huh, D. N.; Klamm, B. E.; Poe, T. N.; Warzecha, E. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13301.

- [54] Street, Jr. K.; Ghiorso, A.; Seaborg, G. T. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 530.
- [55] Goodwin, C. A. P.; Su, J.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Blake, A. V.; Batista, E. R.; Daly, S. R.; Dehnen, S.; Evans, W. J.; Gaunt, A. J.; Kozimor, S. A.; Lichtenberger, N.; Scott, B. L.; Yang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11695.
- [56] Goodwin, C. A. P.; Schlingens, A. W.; Albrecht-Schonzart, T. E.; Batista, E. R.; Gaunt, A. J.; Yang, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 9459.
- [57] Long, B. N.; Beltrán-Leiva, M. J.; Celis-Barros, C. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 201.
- [58] Cross, J. N.; Macor, J. A.; Bertke, J. A.; Ferrier, M. G.; Girolami, G. S.; Kozimor, S. A.; Maassen, J. R.; Scott, B. L.; Shuh, D. K.; Stein, B. W.; Stieber, S. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12755.
- [59] Sperling, J. M.; Warzecha, E. J.; Celis-Barros, C.; Sergentu, D. C.; Wang, X.; Klamm, B. E.; Windorff, C. J.; Gaiser, A. N.; White, F. D.; Beery, D. A.; Chemey, A. T.; Whitefoot, M. A.; Long, B. N.; Hanson, K.; Kogerler, P.; Speldrich, M.; Zurek, E.; Autschbach, J.; Albrecht-Schonzart, T. E. *Nature* **2020**, *583*, 396.
- [60] Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 4th ed., Vols 1~6, **2011**.
- [61] Kelley, M. P.; Popov, I. A.; Jung, J.; Batista, E. R.; Yang, P. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1558.
- [62] Kaltsoyannis, N. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 2815.
- [63] Wu, Q. Y.; Lan, J. H.; Wang, C. Z.; Cheng, Z. P.; Chai, Z. F.; Gibson, J. K.; Shi, W. Q. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3102.
- [64] Lukens, W. W.; Speldrich, M.; Yang, P.; Duignan, T. J.; Autschbach, J.; Kçgerler, P. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11508.
- [65] Berryman, V.; Shephard, J. J.; Ochial, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 16804.
- (Zhao, C.)