

王受凹教授合作研究制备出国际首例钷的冠醚类化合物

近期，苏州大学放射医学与辐射防护国家重点实验室王受凹、清华大学化学系李隽和中国工程物理研究院的汪小琳合作开展了国内第一例钷的实验配位化学及理论研究，发现了利用孔穴效应和位阻效应在氧化还原过程中形成稳定的钷非常规价态的方法，获得了国内首个钷化合物的晶体结构，并首次通过放射性实验获得了固体中五价钷的电子跃迁谱，成为是国际上制备的首例钷的冠醚类化合物。

钷可以说是元素周期表中电子结构和化学性质最为复杂的元素，是唯一一种在水溶液中能够以四种价态（III、IV、V、VI）形式共存的元素；钷处于5f电子离域和局域化的交叉边缘，其所有外层轨道（6d、5f、7s、7p）在一定程度上均可参与成键；金属钷在不同的温度和压力下同素异形体多达六种。钷的同位素是核能的关键组分，其化合物是核乏燃料的核心组成成分，在太空核热电池领域也有重要应用。钷的基础及应用研究能为国防安全、乏燃料后处理、高放废物地质处置、核事故应急等提供重要的科学依据。由于钷的强放射性和化学毒性，在世界范围内开展钷化学研究的机构和人员极少。

在核燃料循环过程中，钷的常见价态为三价、四价和六价。在超铀元素化学中，钷的其他价态的化合物极其罕见。以剑桥晶体学数据库统计结果为例，目前为止仅有197例钷晶体结构化合物（而广泛熟知的铀化合物则高达7500余例，稳定元素铁的化合物高达50000余例），其中五价钷Pu(V)的结构报道仅有4例，其实验谱学性质和电子结构研究在国际上未见报道。五价钷的合成难点在于其极易在水溶液中歧化成四价钷和六价钷，同时强的配位作用及水解反应会进一步放大歧化反应的热力学趋势。

在科工局“长寿命核素分离与化学行为”科学挑战专题、基金委化学部“乏燃料后处理复杂体系中的锕系元素化学研究”重大项目和基金委杰出青年基金等的支持下，苏州大学放射医学与辐射防护国家重点实验室王受凹、清华大学化学系李隽和中国工程物理研究院的汪小琳合作开展了国内第一例钷的实验配位化学及理论研究，发现了利用孔穴效应和位阻效应在氧化还原过程中形成稳定的钷非常规价态的方法，获得了国内首个钷化合物的晶体结构，并首次通过放射性实验获得了固体中五价钷的电子跃迁谱（图1）。这是国际上制备的首例钷的冠醚类化合物。

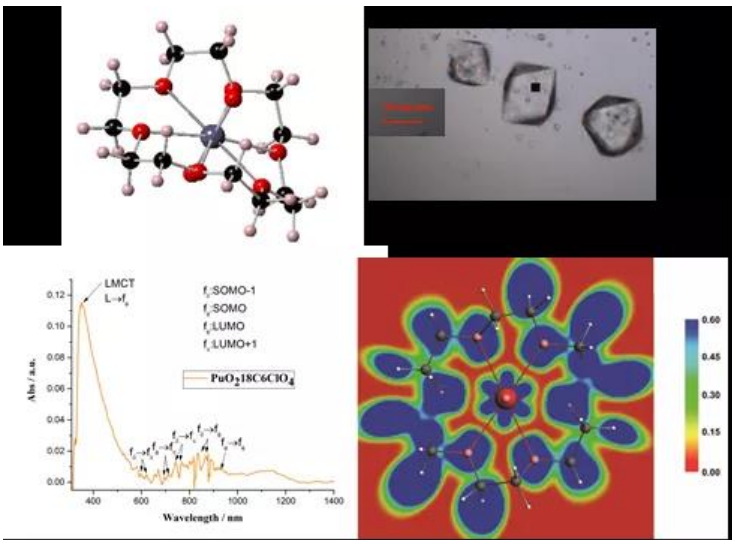


图1 Pu^V O₂[18-crown-6]⁺ 离子的几何、光谱和电子结构

铀元素化学联合研究团队通过引入具有合适尺寸的中性冠醚类配体，借助于在还原过程中形成配位陷阱捕获了 Pu^VO₂⁺离子。这种弱配位能力的配体可完全包裹Pu^VO₂⁺形成强的空间位阻效应切断五价钷发生歧化反应的动力学路径，从而最终形成了稳定的五价钷冠醚类化合物Pu^VO₂[18-crown-6]ClO₄。量子化学理论研究表明，五价钷的电子基态为[core]5f₅²5f₀¹，钷的5f₀轨道与冠醚氧的2p电子形成配位键，平面方向以离子键成分为主，而轴向钷氧之间由

强的共价键主导。该工作为介稳态超铀元素的制备提供了新思路，也标志着我国钷实验配位化学研究的开端。该工作以 Communication 的形式发表在CCS Chemistry，并在官网“Just Published”栏目上线。王亚星和胡淑娴为论文的共同第一作者。

文章详情:

Stabilization of Plutonium(V) Within a Crown Ether Inclusion Complex

Yaxing Wang, Shu-Xian Hu, Liwei Cheng, Chengyu Liang , Xuemiao Yin , Hailong Zhang , Ao Li , Daopeng Sheng , Juan Diwu , Xiaolin Wang*, Jun Li*, Zhifang Chai, and Shuao Wang*

Citation: CCS Chem.2020,2, 425–431

文章链接:

<https://www.chinesechemsoc.org/doi/10.31635/ccschem.020.202000152>

苏大概况
院部设置
组织机构
招生就业

教育教学
科学研究
合作交流
公共服务



(党委宣传部、新闻中心)

Copyright 苏州大学 2016, All Rights Reserved

苏州市十梓街1号 组织策划：校长办公室

苏ICP备10229414号-1

苏公网安备 32050802010530号



推荐使用IE8.0以上浏览器，1440*900以上分辨率访问本网站