

配体结构对铀配位性能影响的理论研究

匙芳廷^{1,2}, 文 君^{2,*}, 熊 洁², 胡 胜², 魏贵林¹, 易发成¹

1. 西南科技大学, 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要:海水提铀中吸附剂的吸铀机理对提高海水提铀效率和选择性有重要的理论指导意义。本工作运用密度泛函理论研究了不同配体对铀酰离子(UO_2^{2+})选择性配位机理。首先通过理论模拟所得数据与文献数据进行比较, 键长偏差均不大于 0.006 nm, 验证了计算方法和参数设置的合理性; 其次比较了乙酰肼、乙酰氧肟酸、*N*-羟基乙脒和甲基偕胺肟与 UO_2^{2+} 配位几何结构和热力学性质, 得出气态下 *N*-羟基乙脒与 UO_2^{2+} 有较好的配位性能, 从电子云密度和空间位阻角度出发进行分析, 电子云密度越大、空间位阻越小、碱性越强和给电子效应越强等几种因素可以提高配体对铀的配位选择性; 水溶液中甲基偕胺肟(CH_3AO)以 η_2 构型与 UO_2^{2+} 配位选择性最好, 通过分子轨道的模拟, 得出 $\text{—C}=\text{N—O}$ 键存在 $p-\pi$ 共轭效应, 加强了 CH_3AO 与 UO_2^{2+} 配位。

关键词:海水提铀; 密度泛函; 配体结构设计; 分子轨道

中图分类号: TL941 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2016)04-0238-09

doi: 10.7538/hhx.2016.38.04.0238

Density Functional Theory Study on Selective Complexation of Uranyl(VI) With Ligands Possessing Different Configuration

CHI Fang-ting^{1,2}, WEN Jun^{2,*}, XIONG Jie², HU Sheng², WEI Gui-lin¹, YI Fa-cheng¹

1. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Density functional theory calculations have been performed on a series of uranyl-ligands to investigate. The computational findings are in good agreement with available data from literature, with average error in bond length below 0.006 nm, which verifies rationality of calculation method and parameter settings. The structural, electronic, and thermochemical properties of uranyl complexing with acethydrazide, acetohydroxamic acid, *N*-hydroxyacetamidine, and methyl amidoxime were studied. Results show that compared with other ligands, methyl amidoxime in η_2 configuration complexing with uranyl displays best selectivity. Through calculation of molecular orbitals, $\text{—C}=\text{N—O}$ exists $p-\pi$ conjugation effect which

收稿日期: 2015-09-11; 修订日期: 2015-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21401152); 西南科技大学博士研究基金项目(13zx7130); 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室预研项目(15yyhk08); 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室团队项目(14tdhk01)

作者简介: 匙芳廷(1982—), 女, 山东聊城人, 博士, 副教授, 从事海水提铀吸附剂研究与放射性废物处理研究

* 通信联系人: 文 君(1985—), 男, 四川乐山人, 副研究员, 放射化学专业, E-mail: junwen@caep.cn

enhances coordination properties. From the point of substituent inductive effect, ligand structure was designed.

Key words: recovery uranium from seawater; density functional theory; designation of ligand structure; molecular orbital

海水提铀对于解决未来核电发展铀缺乏问题具有重要的意义。海水中溶解了大量的铀,约为45亿吨,是陆地储量的1 000倍^[1-3]。目前很多国家如日本、美国、印度等已经开始投入大量的人力物力研究从海水中提铀,国内也已经有了了一定的发展。海水中铀的浓度很低仅3.3 ng/mL,并且共存有其它金属离子(如铁、铝、锌、镍、钒、钼等),这对海水中提取铀存在干扰,且大大降低了提铀效率^[4]。目前偕胺肟基吸附剂多用于海水提铀。由于海水环境的复杂性,偕胺肟基配体与海水中铀的配位机理一直是人们研究的热点^[5]。早在20世纪80年代德国Jülich核研究中心已发现偕胺肟配体存在两种构型:开环式和闭环式。闭环式构型在盐酸溶液中不稳定系数达25%,并指出在反复循环使用中三齿配体的不稳定性或许是导致偕胺肟基聚丙烯树脂在吸附/解析循环中性能下降的原因^[6]。美国伯克利国家实验室的饶林峰课题组^[7]通过实验方法计算反应过程的热力学参数,同时结合密度泛函理论模拟验证偕胺肟基配体为三齿配体(戊二酰亚胺二肟)与 UO_2^{2+} 形成稳定配合物。同时,实验研究表明,戊二酰亚胺二肟与Fe(III)生成的配合物较戊二酰亚胺二肟与 UO_2^{2+} 生成的配合物更稳定^[8]。而另外一些美国研究者通过实验研究^[9],与密度泛函理论模拟^[10]得出偕胺肟与 UO_2^{2+} 以 η_2 构型形成配合物。我国还有研究者采用密度泛函理论模拟得出偕胺肟以单齿配体与 UO_2^{2+} 配位^[11]。由此可见,人们对偕胺肟配体对 UO_2^{2+} 的配位机理及选择性强弱仍存在争议,研究偕胺肟配体与 UO_2^{2+} 配位方式,以及其它与偕胺肟结构类似的配体对 UO_2^{2+} 的配位机理有重要的意义。理论量子化学应用于铜系元素为理论模拟偕胺肟基吸附剂与 UO_2^{2+} 的配位机理提供了计算软件和计算方法上的参考^[12-20]。因此,本工作拟采用密度泛函理论模拟,研究和比较甲基偕胺肟、*N*-羟基乙脒、乙酰肼、乙酰氧肟酸与 UO_2^{2+} 的配位机理。

1 计算方法

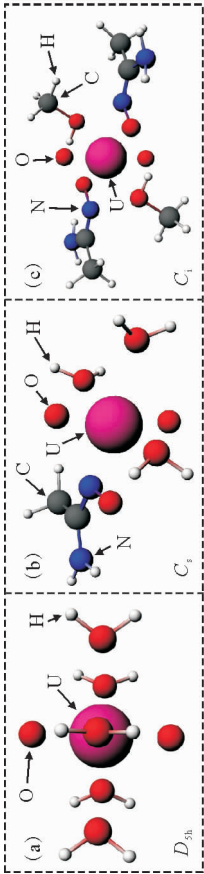
从理论的角度,含铜系元素体系的计算必须

考虑相对论效应和大量的电子相关性,在此类体系中离散的5f轨道使得成键模式更加复杂。本工作采用阿姆斯特丹密度泛函(ADF)软件,采用相对论效应,稳定内层轨道(s,p)和活化外层轨道(d,f),但是会对结果带来偏差,因此采用零级正则近似(zero order regular approximation, ZORA),广义梯度近似(generalized gradient approximation)、PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)和TZP基组。原子冻结的芯层为 $\text{U}[1s^2-5d^{10}]$ 、 $\text{O}[1s^2]$ 、 $\text{N}[1s^2]$ 、 $\text{C}[1s^2]$ 。分别计算了甲基偕胺肟、*N*-羟基乙脒、乙酰肼、乙酰氧肟酸与 UO_2^{2+} 的几何优化结构、频率、电子轨道占据、分子轨道能量等。同时研究了水溶液中的溶剂作用,采用ADF中COSMO方法计算,对于H和O运用溶剂排除表面和Klamt半径,它们的半径大小为 $r(\text{H})=0.130\text{ nm}$ 和 $r(\text{O})=0.172\text{ nm}$,铀原子半径为 $r(\text{U})=0.170\text{ nm}$ 。通过计算比较配位反应过程的热力学参数焓变(ΔH)、熵变(ΔS)和吉布斯自由能变(ΔG),考察配体对 UO_2^{2+} 的配位性质和机理。从取代基的诱导效应方面出发,设计配体结构。

2 结果与讨论

2.1 几何结构优化

文献[21]报道, UO_2^{2+} 的配位数为4~6,配位原子垂直于轴向分布在赤道面。通过理论和实验验证,在水溶液中 UO_2^{2+} 配位数多为5,气态下配位数多为6。文献报道 UO_2^{2+} 与偕胺肟(AO)有多种不同构型,目前研究较多的是 η_2 构型,配位数为1,同时赤道面配位3个 H_2O 。本工作计算了气相和水溶液中 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{AO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $[\text{UO}_2(\text{AO})_2(\text{MeOH})_2]$ 的优化几何结构,结果示于图1。由图1可知,三者的对称性分别为 D_{5h} 、 C_s 和 C_i 。优化参数与文献数据比较的结果列入表1。由表1可知,气态下键长(d)的理论模拟数据平均偏差分别为0.006 0、0.002 2、0.002 3 nm,水溶液下理论模拟数据平均偏差分别为0.002 3、0.002 3、0.002 6 nm,以上计算验证了理论模拟方法选取的可靠性。平均偏差的计算公式如式(1)。表1还列出了 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 的键角,表明



(a)—— $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, (b)—— $[\text{UO}_2(\text{AO})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, (c)—— $[\text{UO}_2(\text{AO})_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$
AO 以 η_2 的构型与 U 结合

图 1 配合物优化几何结构与对称性

Fig. 1 Structures of uranyl ligand complexes with different symmetries

表 1 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{AO})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{AO})_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$ 优化几何结构参数

Table 1 Selected bond lengths and bond angle of the $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{AO})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ and $[\text{UO}_2(\text{AO})_2(\text{MeOH})_2]^{2+}$

[UO ₂ (H ₂ O) ₅] ²⁺		[UO ₂ (AO)(H ₂ O) ₃] ⁺			[UO ₂ (AO) ₂ (MeOH) ₂]							
<i>d</i> (U=O)	<i>d</i> (U—OH ₂)	<i>d</i> (U=O)	<i>d</i> (U—O)	<i>d</i> (U—N)	∠(O=U=O)	<i>d</i> (U=O)	<i>d</i> (U—OMe)	<i>d</i> (U—N)	<i>d</i> (U—O)	<i>d</i> (O—N)	<i>d</i> (C=N)	
文献值	1.740 ^[21]	2.410 ^[21]	1.786 ^[22]	2.255 ^[22]	2.349 ^[22]	174.32° ^[22]	1.789 ^[23]	2.458 ^[23]	2.398 ^[23]	2.383 ^[23]	1.409 ^[23]	1.290 ^[23]
气态	计算值	1.773	2.497	1.804	2.229	2.328	169.20°	1.816	2.624	2.421	2.364	1.298
	偏差 ¹⁾	0.033	0.087	0.018	0.026	0.021	5.12°	0.027	0.166	0.023	0.019	0.008
水溶液	计算值	1.784	2.448	1.815	2.243	2.322	171.0°	1.828	2.617	2.408	2.344	1.300
	偏差 ¹⁾	0.044	0.038	0.029	0.012	0.027	3.32°	0.039	0.159	0.010	0.039	0.010

注: 1) 偏差为文献报道数据与计算数据的偏差

[UO₂ (H₂O)₅]²⁺ 和 [UO₂ (AO)₂ (MeOH)₂] 是对称结构,O = U = O 键角为 180°; 比较 [UO₂ (AO) (H₂O)₃]⁺ 的实验数据和文献数据可知,气态下键角偏差为 5. 12° (2. 937%),水溶液下键角偏差为 3. 32° (1. 904%),水溶液下 O = U = O 键角减小,可能存在溶剂化作用,使得配体与 U 之间键长缩短,因此键角减小。通过比较说明,理论模拟对一些结构参数起到一定预测作用,因此采用的计算方法和参数设置合理。

$$\overline{\Delta a} = \frac{\sum_{i=1}^n |a_i - \overline{a_i}|}{n}$$

(1)

式中: $\overline{\Delta a}$,计算平均偏差; n ,计算次数为 3; a_i ,单次计算值; $\overline{a_i}$,平均值。

海水提铀中吸附剂功能基团的选择吸附性是吸附过程的关键环节,为了预测其它功能团的选择性,选取了结构类似偕胺肟的其它配体与 UO₂²⁺ 配位,配体分别为乙酰肟(A₁)、乙酰氧肟酸(A₂)、N-羟基乙脒(A₃)、甲基偕胺肟(A₄)。N-羟

基乙脒是甲基偕胺肟的同分异构体,配体结构示于图 2。为了比较几种功能配体与 UO₂²⁺ 配位性强弱,理论模拟了配体与 UO₂²⁺ 的螯合构型(双齿配体螯合配位用 k₂ 表示);同时比较了 A₄ 与 UO₂²⁺ 配合物 k₂ 与 η₂(N—O 以 π 键侧面与 U 配位)构型的稳定性强弱。

几种配体与 UO₂²⁺ 形成的配合物几何结构参数列入表 2。配体提供电子进入 U 的 5f 和 6d 空轨道,配体提供电子越多 UO₂²⁺ 中 U = O 键受到排斥力越大,U = O 键键长越长;气态下,配合物 [UO₂ (k₂-A₁) (H₂O)₃]⁺ 到 [UO₂ (k₂-A₄) (H₂O)₃]⁺ U = O 键长从 0. 177 9 nm 增至 0. 180 6 nm, [UO₂ (η₂-A₄) (H₂O)₃]⁺ U = O 键长比 [UO₂ (k₂-A₄) (H₂O)₃]⁺ 略微少 0. 000 2 nm。而在水溶液中, U = O 键长顺序为 [UO₂ (η₂-A₄) (H₂O)₃]⁺ > [UO₂ (k₂-A₃) (H₂O)₃]⁺ > [UO₂ (k₂-A₄) (H₂O)₃]⁺ > [UO₂ (k₂-A₂) (H₂O)₃]⁺ > [UO₂ (k₂-A₁) (H₂O)₃]⁺, 说明 η₂-A₄ 与 k₂-A₃ 向 U 提供电子较多,形成配位键越稳定。乙酰肟配体提供电子到 U 空轨道

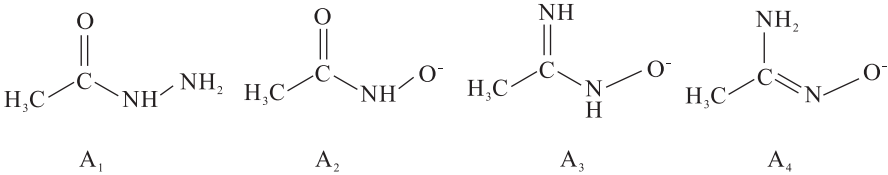


图 2 配体的构型
Fig. 2 Geometric configuration of ligands

表 2 配合物[UO₂ (A_x) (H₂O)₃]⁺ 的键长和键角
Table 2 Bond lengths and bond angles of uranyl ligand complexes ([UO₂ (A_x) (H₂O)₃]⁺)

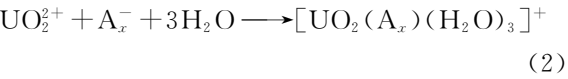
配体 类型	气态					
	$d(\text{U}=\text{O})/\text{nm}$	$d(\text{U}-\text{O})/\text{nm}$	$d(\text{U}-\text{N})/\text{nm}$	$\overline{d}/\text{nm}$	$d(\text{U}-\text{OH}_2)/\text{nm}$	$\theta(\text{O}=\text{U}=\text{O})/(\text{^\circ})$
k ₂ -A ₁	0. 177 9	0. 232 5(C = O—U)	0. 274 7(N—O—U)	0. 253 6	0. 250 8	175. 3
k ₂ -A ₂	0. 179 8	0. 242 4	0. 227 8	0. 235 1	0. 255 2	169. 6
k ₂ -A ₃	0. 180 3	0. 226 4	0. 247 6	0. 237 0	0. 257 6	167. 1
k ₂ -A ₄	0. 180 6	0. 214 0	0. 266 4	0. 240 2	0. 258 9	169. 2
η ₂ -A ₄	0. 180 4	0. 222 9	0. 232 8	0. 227 8	0. 255 6	169. 2
配体 类型	水溶液					
	$d(\text{U}=\text{O})/\text{nm}$	$d(\text{U}-\text{O})/\text{nm}$	$d(\text{U}-\text{N})/\text{nm}$	$\overline{d}/\text{nm}$	$d(\text{U}-\text{OH}_2)/\text{nm}$	$\theta(\text{O}=\text{U}=\text{O})/(\text{^\circ})$
k ₂ -A ₁	0. 179 0	0. 233 5(C = O—U)	0. 265 9(N—O—U)	0. 249 7	0. 245 1	175. 9
k ₂ -A ₂	0. 180 7	0. 242 2	0. 228 6	0. 235 4	0. 250 9	171. 4
k ₂ -A ₃	0. 181 4	0. 227 0	0. 248 0	0. 237 5	0. 251 8	168. 7
k ₂ -A ₄	0. 181 2	0. 217 5	0. 263 4	0. 240 4	0. 252 3	170. 9
η ₂ -A ₄	0. 181 5	0. 224 3	0. 232 2	0. 228 2	0. 250 6	171. 0

最少,所以 $\text{U}=\text{O}$ 键最短。气态下,配体 A_2 至 A_4 $\text{U}=\text{O}$ 键长差($\Delta d(\text{U}=\text{O})$)最长, $\Delta d(\text{U}=\text{O})\approx 0.005\text{ nm}$,水溶液下 $\Delta d(\text{U}=\text{O})\approx 0.007\text{ nm}$,说明 $\text{U}=\text{O}$ 存在溶剂化作用, $\text{U}=\text{O}$ 与水分子存在分子间氢键,拉长了 $\text{U}=\text{O}$ 键的键长。

配体到中心离子间的键长间接体现了两者成键的强弱,键长越短,配位原子与中心离子距离越近,键能越大。对于不同配体与 UO_2^{2+} 形成的配合物 $[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ $\text{U}-\text{O}$ 比 $\text{U}-\text{N}$ 键长短,说明 $\text{U}-\text{O}$ 键能大,符合 Lewis 酸碱理论,中心离子 U 是 Lewis 硬酸,更容易与 Lewis 硬碱 O 结合。不同配体, $\text{U}-\text{O}$ 和 $\text{U}-\text{N}$ 键长没有明显规律,因此计算了 $\text{U}-\text{O}$ 键和 $\text{U}-\text{N}$ 键的平均键长($\bar{d}$),平均键长 $\bar{d}$ 顺序为: $[\text{UO}_2(\eta_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+<[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+<[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+<[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+<[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 。由于形成配合物为非对称结构,因此 UO_2^{2+} 键角 $\theta(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ 发生弯曲偏离 180° 。

2.2 热力学参数、配位稳定常数

配离子(配原子)的配位稳定常数用 K 来表示,配位稳定常数越大,形成配离子(配原子)越稳定。配合物的形成过程可以简单的理想化为反应式(2)。



通过计算配位过程中焓变(ΔH)、熵变(ΔS)、

热力学能变(ΔU)、吉布斯自由能(ΔG)和配位稳定常数($\lg K$),进一步比较了配合物的稳定性,上述参数列入表 3。 ΔH 、 ΔG 和 $\lg K$ 可以用公式(3)–(5)求得。

$$\Delta H_{298} = \Delta E_e + \Delta E_{\text{tran},298} + \Delta E_{\text{rot},298} + \Delta E_{\text{vib},0} + (\Delta E_{\text{vib},298} - \Delta E_{\text{vib},0}) + \Delta(pV) \tag{3}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4}$$

$$\Delta G = -RT(\ln K) \tag{5}$$

式中: R 是气体常数; T 是 Kelvin 温度; K 是配位稳定常数; E_e 是分子总的电子能; E_{tran} 是分子平动能; E_{rot} 是分子转动能; E_{vib} 是分子振动能; p 是体系压力; V 是体系体积。从表 3 可知,气态下几种配体的 $\lg K$ 大小顺序为: $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+>[\text{UO}_2(\eta_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+>[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+>[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+>[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 。 $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 的 $\lg K$ 比 $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 的 $\lg K$ 大 0.389,配体 A_3 是甲基偕胺肟的同分异构体,其中配原子 N 、 O 均含有孤对电子,且由于 N 只连接有一个氢原子,与甲基偕胺肟相比,电子云密度更大,空间位阻更小,碱性更强,亲核性增强,更容易与中心 U 离子配位, $\text{k}_2\text{-A}_3$ 中 O 、 N 分别有一对孤对电子配位形成 σ 键; $\eta_2\text{-A}_4$ 中 $\text{N}-\text{O}$ π 键与中心 U 离子配位;而 $\text{k}_2\text{-A}_1$ 、 $\text{k}_2\text{-A}_2$ 、 $\text{k}_2\text{-A}_4$ 主要是 O 参与配位, N 有两个 H 原子, N 原子电子云密度降低,且存在位阻,不利于配位。

表 3 配合物 $[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 的热力学参数与配位稳定常数

Table 3 Thermodynamic parameters and coordination stability constants of uranyl ligand complexes($[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$)

配体 类型	气态				
	$\Delta S/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta U/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg K$
$\text{k}_2\text{-A}_1$	−135.892	7.969	−245.219	−204.723	35.897
$\text{k}_2\text{-A}_2$	−126.665	8.553	−458.861	−421.115	73.840
$\text{k}_2\text{-A}_3$	−127.402	8.952	−469.399	−431.433	75.649
$\text{k}_2\text{-A}_4$	−140.058	7.839	−448.537	−406.800	71.330
$\eta_2\text{-A}_4$	−125.296	9.240	−466.554	−429.216	75.260

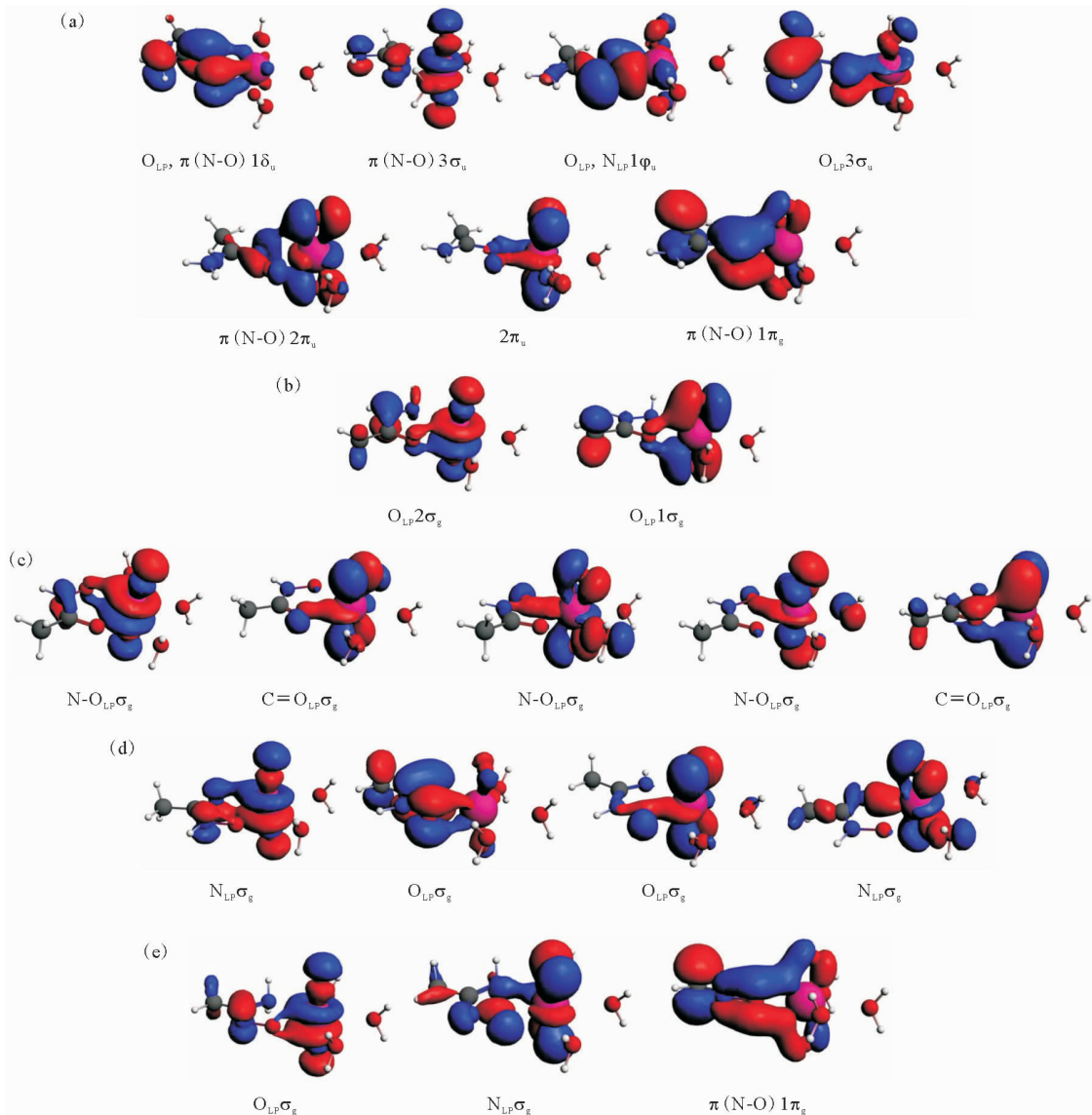
配体 类型	水溶液				
	$\Delta S/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta U/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg K$
$\text{k}_2\text{-A}_1$	−130.11	7.485	−82.063	−43.290	7.590
$\text{k}_2\text{-A}_2$	−129.697	6.779	−126.612	−87.962	15.424
$\text{k}_2\text{-A}_3$	−127.745	6.754	−137.049	−98.981	17.356
$\text{k}_2\text{-A}_4$	−123.866	8.323	−119.726	−82.814	14.521
$\eta_2\text{-A}_4$	−120.955	8.395	−136.974	−100.929	17.697

因此,从电子云密度和空间位阻角度分析,气态下 N -羟基乙脒与 UO_2^{2+} 形成配合物最稳定。水溶液条件下的几种配合物 $\lg K$ 大小顺序为:
 $[\text{UO}_2(\eta^2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 。 A_4 以 η^2 配位时, π 键处于 N-O 两原子核上方,受原子核控制较小,而其它几种配体以孤对电子与中心 U 离子配位, N,O 孤对电子受原子核控制较大,因此在水溶液条件下, $\eta^2\text{-A}_4$ 受溶剂化作用明显,电子云更多的

偏向中心离子。水溶液中不仅考虑电子效应,同时要考虑溶剂化作用, $[\text{UO}_2(\eta^2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 稳定常数最大,偕胺肟以 η^2 构型配位最稳定。为了进一步研究配合物的成键特征,研究了配合物的分子轨道。

2.3 分子轨道

几种配合物的典型分子结构图和轨道类型示于图 3。典型分子轨道能量、分子轨道、分子轨道主要组成列入表 4。由图 3(a)可知,由于 A_4 中的一 $\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$ 键形成一个 $\text{p}-\pi$ 共轭体系, O^-



(a)—— $[\text{UO}_2(\eta^2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, (b)—— $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, (c)—— $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$,
(d)—— $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, (e)—— $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$

O_{LP} : 氧原子的孤对电子; N_{LP} : 氮原子的孤对电子; $\pi(\text{N-O})$: N-O 形成的 π 键

图 3 配合物 $[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 典型的分子轨道(MO)

Fig. 3 Representative diagram of molecular orbital of $[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ complexes

表 4 配合物 $[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 的轨道能量、分子轨道、分子轨道主要组成

Table 4 Orbital energy, molecular orbital and major MO components
of $[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ complexes

$[\text{UO}_2(\text{A}_x)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	轨道能量/eV	分子轨道(MO)	分子轨道主要组成
$[\text{UO}_2(\eta^2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-8.558	$\text{O}_{\text{LP}}, \pi(\text{N-O})1\delta_{\text{u}}$	$\text{Op}_z, \text{Np}_z, \text{Uf}_z$
	-10.140	$\pi(\text{N-O})3\sigma_{\text{u}}$	$\text{Op}_z, \text{Np}_z, \text{Uf}_z^3$
	-10.192	$\text{O}_{\text{LP}}, \text{N}_{\text{LP}}1\varphi_{\text{u}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Uf}_x$
	-11.165	$\text{O}_{\text{LP}}3\sigma_{\text{u}}$	$\text{Np}_z, \text{Op}_z, \text{Cp}_z, \text{Uf}_z^3$
	-11.319	$\pi(\text{N-O})2\pi_{\text{u}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Np}_x, \text{Uf}_{zx}^2, \text{Uf}_{zy}^2$
	-11.616	$2\pi_{\text{u}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Uf}_{zx}^2, \text{Uf}_{zy}^2$
	-13.108	$\pi(\text{N-O})1\pi_{\text{g}}$	$\text{Op}_z, \text{Cp}_z, \text{Np}_z, \text{Ud}_z^3$
$[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-15.460	$\text{O}_{\text{LP}}2\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_x, \text{Np}_x, \text{Uf}_x, \text{Uf}_{zx}^2$
	-17.012	$\text{O}_{\text{LP}}1\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_z, \text{Ud}_{xz}$
$[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-10.994	$\text{N-O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Uf}_z^3, \text{Op}_z$
	-12.047	$\text{C}=\text{O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Uf}_{zx}^2, \text{Uf}_{zy}^2$
	-12.049	$\text{N-O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Op}_z, \text{Uf}_{zx}^2, \text{Uf}_{zy}^2$
	-12.356	$\text{N-O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_z, \text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Ud}_z^2, \text{Uf}_{zx}^2$
	-12.629	$\text{C}=\text{O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Op}_z, \text{Ud}_{yz}, \text{Ud}_{xz}$
$[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-10.651	$\text{N}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Uf}_z^3, \text{Np}_z$
	-10.798	$\text{O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Np}_z, \text{Uf}_z^3, \text{Uf}_z, \text{Uf}_{zy}^2$
	-11.798	$\text{O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Op}_x, \text{Op}_y, \text{Uf}_{zy}^2, \text{Uf}_{zx}^2$
	-11.853	$\text{N}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Np}_x, \text{Uf}_{zx}^2$
$[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-10.840	$\text{O}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Uf}_z^3, \text{Op}_z$
	-11.934	$\text{N}_{\text{LP}}\sigma_{\text{g}}$	$\text{Np}_y, \text{Uf}_{zy}^2$
	-13.100	$\pi(\text{N-O})1\pi_{\text{g}}$	$\text{Ud}_{zy}, \text{Op}_y, \text{Np}_z$

离子是给电子基团, $\text{C}=\text{N}$ π 键使得 O^- 上电子云密度增加, 增强了肟基的给电子性质, 是典型的 Lewis 酸。N-O σ 键处于 N 和 O 两原子之间, 对于成键没有起作用, 而是 O-N 共轭体系中 π 电子在配位过程中起主要作用, $\pi(\text{N-O})$ 与 UO_2^{2+} 形成 $1\pi_{\text{g}}$ 和 $2\pi_{\text{u}}$ 成键轨道; 另外 O 和 N 孤对电子与 U 的 5f 轨道形成 $\text{O}_{\text{LP}}, \text{N}_{\text{LP}}1\varphi_{\text{u}}$ 分子轨道; O 的孤对电子同时与 5f 轨道形成 $3\sigma_{\text{u}}$ 分子轨道, O 的孤对电子与 $-\text{C}=\text{N}$ 共同作用与 5f 轨道形成 $1\delta_{\text{u}}$ 分子轨道。

由图 3(b) 可知, 乙酰肟中的 O 原子 Op_z 轨道与 U 原子 Uf_z^3 轨道重叠形成 σ 键, 此外 Op_z 轨道与 Ud_{xz} 轨道形成另外一个 σ 键, N 原子孤对电子对称性不匹配, 形成非键轨道。因此 A_1 与 U 成键能力低, 降低了两者的结合力。因此从几何

结构中配体与 U 之间键长最长, 键能最小, 热力学参数中 ΔG 最大, $\lg K$ 最小。

由图 3(c) 可知, N 原子孤对电子与 $\text{C}=\text{O}$ 键形成 $p-\pi$ 共轭, 使得 $\text{C}=\text{O}$ 中 O 的电子云密度增加, 有利于 $\text{C}=\text{O}-\text{U}$ 成键。 $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 成键轨道主要有: N—O 中 O 原子 Op_z 轨道与 U 原子 Uf_z^3 轨道重叠形成 σ 键; $\text{C}=\text{O}$ 中 O 原子 Op_x, Op_y 轨道与 U 原子 $\text{Uf}_{zx}^2, \text{Uf}_{zy}^2$ 轨道重叠形成 σ 键。从成键轨道分析, 乙酰氧肟酸的配位能力强于乙酰肟。

由图 3(d) 可知, $\text{C}=\text{N}$ 键和 N—O 键都是给电子基团, 起到相互促进的作用, 使得配位能力增强; 其中主要是 N、O 配位原子的 p_z 轨道与 U 的 $\text{Uf}_z^3, \text{Uf}_{zx}^2$ 和 Uf_{zy}^2 形成 σ 键。相对于配合物 $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+, [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$

中 U 参与成键的轨道较多,因此形成的配合物稳定。

由图 3(e)可知,与 $[\text{UO}_2(\eta_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 相比, π 电子云没有有效地与 U 轨道重叠,只有 O_p 轨道重叠形成 σ 键,同时 N 连有两个 H 因此电子云密度低于 $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 中 A_3 的 N 的电子云密度,综合两个因素, $\text{k}_2\text{-A}_4$ 与 U 配位能力低于 $\eta_2\text{-A}_4$ 和 $\text{k}_2\text{-A}_3$ 。

通过分析配合物典型的成键分子轨道,得到配位原子 O 或 N 主要成键轨道为 p 轨道,中心原子主要成键轨道为 d、f 轨道;当配体螯合构型配位时,主要形成 σ 键,当配位原子的邻位是给电子基团时有利于 σ 键的形成;配体 π 电子云重叠成键时, π 键周围有给电子时有利于配位;因此容易与 U 配位的是 $\text{k}_2\text{-A}_3$ 和 $\eta_2\text{-A}_4$,分子轨道分析与水溶液条件下配位常数 $\lg K$ 计算结果一致。

3 结 论

采用 ADF 软件研究了乙酰肼、乙酰氧肼酸、N-羟基乙脒、甲基偕胺肼几种结构类似的配体与 UO_2^{2+} 形成配合物的几何结构、热力学参数以及分子轨道等。得出以下结论:

(1) 气态下,配合物稳定性顺序为 $[\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\eta_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$;在不考虑溶剂化作用下,N-羟基乙脒中配位原子 N、O 裸露的电子多,电子云密度大,碱性强,易于给出电子发生配位形成 σ 键,因此,U 与配位原子形成键能最大, $\lg K$ 最大,与 UO_2^{2+} 配位能力最强,形成的配合物最稳定。

(2) 水溶液条件,配合物稳定顺序 $[\text{UO}_2(\eta_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+ > [\text{UO}_2(\text{k}_2\text{-A}_1)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$;甲基偕胺肼以 k_2 构型与 UO_2^{2+} 配位,N-O π 电子可以有效地与 U 配位;甲基偕胺肼以 k_2 构型与 UO_2^{2+} 配位,N 与两个 H 原子形成 σ 键后减少了 N 上电子云密度同时增加空间位阻,使得 N 上的孤对电子不能在有效的方位与 U 配位,因此不能形成稳定的配合物。

(3) 通过热力学参数、分子轨道分析,当配体螯合构型(k_2)配位时,主要形成 σ 键,当配位原子的邻位是给电子基团时有利于 σ 键的形成;当配体 π 电子云重叠成键时, π 键周围有给电子基并

能形成共轭时有利于配位;因此容易与 U 配位的是 $\text{k}_2\text{-A}_3$ 和 $\eta_2\text{-A}_4$,与水溶液条件下配位常数 $\lg K$ 计算结果一致。

参考文献:

- [1] Zhou L, Bosscher M, Zhang C S, et al. A protein engineered to bind uranyl selectively and with femtomolar affinity[J]. *Nature Chem*, 2014, 6: 236-241.
- [2] Davies R V, Dr Kennedy J, Mcilroy R W, et al. Extraction of uranium from sea water[J]. *Nature*, 1964, 203(495): 1110-1115.
- [3] Bibby D M, Milestone N B, Aldridge L P. NH_4^+ -tetraalkyl ammonium systems in the synthesis of zeolites[J]. *Nature*, 1979, 280: 30-31.
- [4] Kim J S, Tsouris C, Mayes R T, et al. Recovery of uranium from seawater: a review of current status and future research needs[J]. *Sep Sci Technol*, 2013, 48: 367-387.
- [5] Sinisa V, Watson L A, Kang S O, et al. How amidoxime binds the uranyl cation[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51: 3855-3859.
- [6] Astheimer L, Schenk H J, Witte E G, et al. Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater part 2: the accumulation of uranium from seawater by resins containing amidoxime and imidoxime functional groups [J]. *Sep Sci Technol*, 1983, 18: 307-339.
- [7] Rao L F. Recent international R&D activities in the extraction of uranium from seawater, LBNL-4034E[R]. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2010.
- [8] Sun X Q, Xu C, Tian G X, et al. Complexation of glutarimidedioxime with $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$, the competing ions for the sequestration of $\text{U}(\text{VI})$ from seawater[J]. *Dalton Trans*, 2013, 42: 14621-14627.
- [9] Barber P S, Kelley S P, Rogers R D. Highly selective extraction of the uranyl ion with hydrophobic amidoxime-functionalized ionic liquids via eta-2 coordination[J]. *Rsc Adv*, 2012, 2(22): 8526-8530.
- [10] Abney C W, Liu S B, Lin W B. Tuning amidoximate to enhance uranyl binding: a density functional theory study[J]. *J Phy Chem A*, 2013, 117, 11558-11565.
- [11] Xu C F, Su J, Xu X, et al. Theoretical studies on the complexation of uranyl with typical carboxylate

- and amidoximate ligands[J]. *Sci China Chem*, 2013, 11: 1525-1532.
- [12] Bühl M, Diss R, Wipff G, et al. Coordination environment of aqueous uranyl(VI) ion[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13506-13507.
- [13] Jia T T, Gao T, Zhang Y G, et al. Structural and spectroscopic properties of small Pu n ($n = 2-5$) molecules[J]. *Chin Phys B*, 2011, 20(11): 215-221.
- [14] Maite G, Christa W, Sven K. Systematic DFT study of gas phase and solvated uranyl and neptunyl complexes $[\text{AnO}_2\text{X}_4]^n$ (An: U, Np; X: F, Cl, OH, $n = -2$; X: H_2O , $n = +2$)[J]. *Inorg Chem*, 2006, 37: 1356-1366.
- [15] Tian X F, Long C S, Zhu Z H, et al. Molecular dynamics simulation of collective behavior of Xe in UO_2 [J]. *Chin Phys B*, 2010, 19: 477-482.
- [16] Zhang Y G, Li Y D. Relativistic density functional investigation of UX_6 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ and I)[J]. *Chin Phys B*, 2010, 19(3): 274-280.
- [17] Stipdonk M J V, Winnie C, Kellis B, et al. Gas-phase uranyl-nitrile complex ions[J]. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 959-970.
- [18] Hagberg D, Karlstroem G, Roos B O, et al. The coordination of uranyl in water: a combined quantum chemical and molecular simulation study[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14250-14256.
- [19] Groenewold G S, Gianotto A K, Cossel K C, et al. Vibrational spectroscopy of mass-selected $[\text{UO}_2(\text{ligand})_n]^{2+}$ complexes in the gas phase: comparison with theory[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4802-4813.
- [20] Vallet V, Wahlgren U, Schimmelpfennig B, et al. The mechanism for water exchange in $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ and $[\text{UO}_2(\text{oxalate})_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, as studied by quantum chemical methods[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11999-12008.
- [21] Allen P G, Bucher J J, Shuh D K, et al. Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. *Inorg Chem*, 1997, 36: 4676-4683.
- [22] Abney C W, Liu S B, Lin W B. Tuning amidoximate to enhance uranyl binding: a density functional theory study[J]. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 11558-11565.
- [23] Vukovic S, Watson L A, Kang S O, et al. How amidoximate binds the uranyl cation[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51: 3855-3859.