

乙异羟肟酸与 U、Np、Pu 配合物的结构和热力学性质的密度泛函理论研究

吕洪彬, 左 臣, 晏太红, 郑卫芳

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 采用密度泛函理论(DFT), 在 B3LYP/RECP/6-31G(d,p) 水平对 U(VI)、U(IV)、Np(IV)、Pu(IV) 与乙异羟肟酸(AHA) 摩尔比为 1:1 和 1:2 配合物的结构和热力学参数进行了研究。结构计算发现, M-O 键键长随原子序数增加而减短, 对配合物进行自然轨道分析(NBO) 发现, M 和 AHA 的摩尔比为 1:1 的配合物中 M-O 键是明显的离子键, 共价成分很少, 在 1:2 配合物中 M-O 键共价成分增加。对配位反应的热力学参数进行计算发现, 金属离子与 AHA 配合物的稳定性依次为 $\text{Pu(IV)} > \text{Np(IV)} > \text{U(IV)} > \text{U(VI)}$, 理论计算结果与实验测量得到的稳定常数顺序一致。

关键词: 乙异羟肟酸; 密度泛函理论; 铀; 镎; 钚

中图分类号: O634.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)06-0342-05

doi: 10.7538/hhx.2016.38.06.0342

Density Functional Theoretical Analysis of Complexes of AHA and U, Np and Pu

LU Hong-bin, ZUO Chen, YAN Tai-hong, ZHENG Wei-fang

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

Abstract: The geometry and thermodynamic properties of complexes of acetohydroxamic acid (AHA) and U, Np and Pu (1:1 and 2:1) were studied by using density functional theory (DFT) at B3LYP/RECP/6-31G(d,p) level. The structure studies show the shortening of M-O bond in complexes along with the increasement of atomic number. NBO analysis show the M-O bonds in the complexes with the mole ratio 1:1 of M and AHA are representative ionic bonds. However, the M-O bonds in 1:2 complexes are partial covalent bond components. Thermodynamic property studies reveal the order of the stability of metal AHA complexes is $\text{Pu(IV)} > \text{Np(IV)} > \text{U(IV)} > \text{U(VI)}$. The experiment results are agreement with the theoretical studies.

Key words: acetohydroxamic acid; density functional theory; uranium; neptunium; plutonium

乙异羟肟酸(AHA) 以其分子量小、亲水性强、无盐试剂、对四价锕系元素配合能力强等特点,

在先进后处理流程的研发中具有良好的应用前景^[1-2]。AHA 具有还原性, 能够控制镎和钚的价

态,它可以选择性地将高价钷还原为 Pu(IV) ^[3-4],也可以将 NpO_2^{2+} 选择性地还原为难以被萃取的 NpO_2^+ ^[3]。同时,AHA 在 U(VI) 条件下,可以选择性地与 Pu(IV) 、 Np(IV) 配位,形成难以被萃取的配合物,使其无法被萃取到有机相中,从而实现 Pu(IV) 、 Np(IV) 和 U(VI) 的分离^[5-6]。AHA 与金属配位时,是通过去质子化形成的双氧螯合配体形式进行配位的,其对“硬”离子有很强的配位作用,对其与不同价态的过渡金属及镧系元素的配位均有实验研究^[7],尽管如此,对 AHA 与不同金属离子配位所形成的配合物的结构研究较少。近年来 B3LYP 等密度泛函理论(DFT)被应用于镧系元素配合物的结构、性质研究^[8]。

本工作拟对 U(VI) 、 U(IV) 、 Np(IV) 、 Pu(IV) 与乙异羟肟酸(AHA) 1:1 和 1:2(摩尔比,下同)配合物的结构和热力学参数进行研究。

1 计算方法和基组

所有的计算均采用密度泛函理论(DFT),利用 Gaussian 09 软件包^[9]进行计算。选取 B3LYP 杂化泛函进行不考虑自旋-轨道耦合的标量相对论计算。对钷原子的计算考虑相对论效应,对内层电子采用相对论有效核势(RECP),在进行结构优化和自由能计算时,采取德国斯图加特大学相对论赝势基组,这个基组包含 60 个中心电子的赝势。对 C、H、O、N 等原子采取 6-31G(d, p)全电子基组^[10]。有研究表明,采用 B3LYP/RECP/6-31G(d, p)的理论计算方法对镧系元素及其与有机配体形成的配合物进行计算得到的结

果是可信的^[11]。所有的结构优化均在气相环境中采用 B3LYP/RECP/6-31G(d, p)理论计算方法进行。在优化结构的基础上,采用相同方法对振动频率进行计算,在气相环境中得到配合物的自由能以及零点能。

2 计算结果和讨论

2.1 U(VI) 、 U(IV) 、 Np(IV) 、 Pu(IV) 与 AHA 1:1 和 1:2 配合物的结构优化结果

AHA 在溶液中有 Z 型和 E 型两种构型,首先利用 MP2/aug-cc-pvDZ 方法对 Z 型和 E 型 AHA 进行结构优化和能量计算(图 1)。Z 型结构的 C=O 键与 O—H 键之间存在 C=O…H—O 结构的氢键,由于 C=O…H—O 氢键的稳定作用,Z 型结构的能量比 E 型结构的能量低 6.69 kJ/mol,自由能低 7.20 kJ/mol,因此两种结构在溶液中都能够在,但以 Z 型结构为主,Z 型 AHA 解离掉一个氢离子之后通过两个氧原子以双齿配体形式与金属离子配位。

首先利用 B3LYP/RECP/6-31G(d, p)方法对 M(AHA)_n^{m+} ($n=1, 2$) ($\text{M}=\text{UO}_2^{2+}$, U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+}) 的结构进行了优化(图 2),部分键长和中心金属离子的电荷列于表 1。在所有的配合物中 AHA 均是脱去质子的 -1 价配体,以两个氧原子作为配位点进行双齿螯合配位。在不考虑硝酸根等阴离子的情况下,金属离子和 AHA 摩尔比为 1:1 的配合物中, $\text{UO}_2(\text{AHA})^+$ 中 M-O_N 键键长比 $\text{U}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$ 中 M-O_N 键键长长,但比 $\text{Np}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$ 中 M-O_N 键键长短。 M-O_C 键键长的变化趋势与 M-O_N 键键长趋

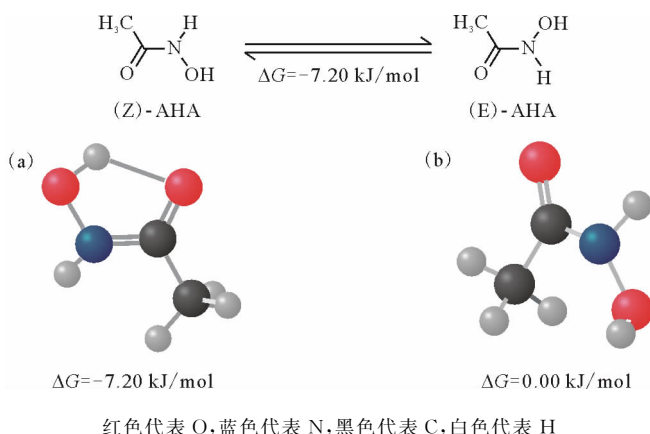
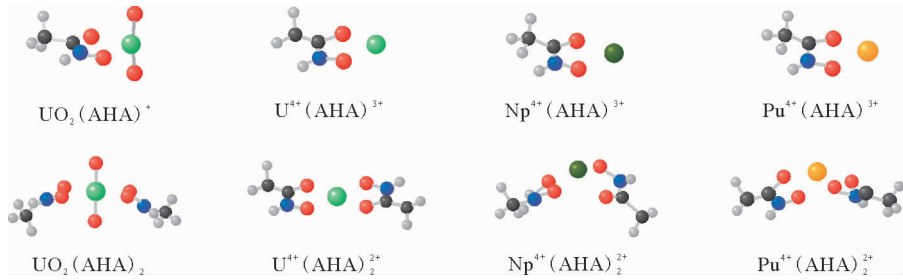


图 1 MP2/aug-cc-pvDZ 方法优化得到的 AHA 酮式结构的 Z 型(a)和 E 型(b)异构体的结构和能量

Fig. 1 Optimized structure and energy of (Z)-AHA(a) and (E)-AHA(b) by MP2/aug-cc-pvDZ method



绿色代表 U, 深绿色代表 Np, 黄色代表 Pu, 红色代表 O, 蓝色代表 N, 黑色代表 C, 白色代表 H

图 2 $M(\text{AHA})_n^{m+}$ ($n=1, 2$) ($M=\text{UO}_2^{2+}, \text{U}^{4+}, \text{Np}^{4+}, \text{Pu}^{4+}$) 的 DFT 优化结构

Fig. 2 Optimized structure of $M(\text{AHA})_n^{m+}$ ($n=1, 2$) ($M=\text{UO}_2^{2+}, \text{U}^{4+}, \text{Np}^{4+}, \text{Pu}^{4+}$)

表 1 $\text{UO}_2(\text{AHA})_2, \text{U}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}, \text{Np}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}, \text{Pu}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 的 DFT 优化结构参数

Table 1 Optimized structure parameters

of $\text{UO}_2(\text{AHA})_2, \text{U}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}, \text{Np}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}, \text{Pu}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ by DFT method

配合物	M-O _N 键长/nm	M-O _C 键长/nm	C-N 键长/nm	中心金属电荷 Q _M
$\text{UO}_2(\text{AHA})^+$	0.217 9	0.229 9	0.132 2	2.058
$\text{U}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$	0.201 2	0.204 6	0.132 6	2.862
$\text{Np}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$	0.231 6	0.222 0	0.143 0	2.638
$\text{Pu}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$	0.210 6	0.216 0	0.139 8	2.616
$\text{UO}_2(\text{AHA})_2$	0.231 3	0.243 7	0.132 7	1.601
$\text{U}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$	0.213 7	0.225 4	0.132 3	2.349
$\text{Np}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$	0.210 9	0.221 3	0.132 2	2.227
$\text{Pu}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$	0.209 6	0.221 0	0.132 3	2.175

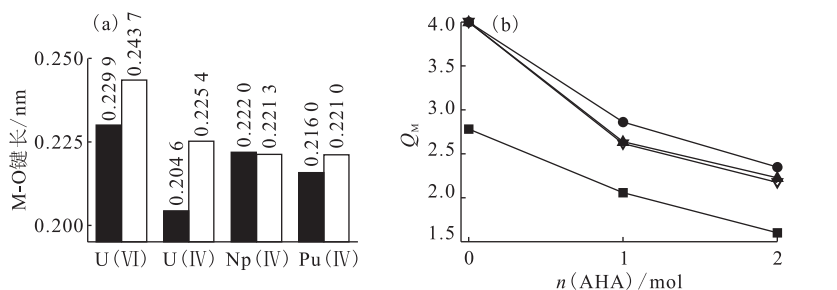
势类似。实验上测量得到的稳定常数大小顺序为 $\text{Pu}(\text{IV}) > \text{Np}(\text{IV}) > \text{U}(\text{VI}) (\text{U}(\text{IV}))$ 无实验数据^[12-16], 键长变化趋势与实验测量的相互作用强弱顺序一致, 这些情况说明 $\text{U}(\text{VI})$ 与 AHA 的相互作用比 $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Np}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 与 AHA 的相互作用要弱。同时, 在 $M(\text{AHA})^{m+}$ 配合物中, AHA 中的 C-N 键键长也随之发生变化, AHA 与中心金属离子的配位, 使得 AHA 的电荷减少, $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{O}^-$ 体系的共轭性降低, 导致 C-N 键的双键属性降低, 使得 C-N 键键长增加, 与 $\text{UO}_2(\text{AHA})^+$ 中 AHA 的 C-N 键相比, $\text{U}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$ 、 $\text{Np}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}(\text{AHA})^{3+}$ 配合物中的 AHA 的 C-N 键键长更长, 键长变化顺序也与实验结果一致。

在金属离子和 AHA 摩尔比例 (r) 为 1:2 的配合物中, AHA 同样以 -1 价的双齿螯合配体形式与中心金属离子配位。四种配合物中, 只有 $\text{U}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 中的两个 AHA 与 U 原子位于同一平面上, 其他三种配合物中两个 AHA 均不位于同一平面上(图 2)。对配合物中部分化学

键进行分析可以发现, $\text{UO}_2(\text{AHA})_2$ 中的 M-O_N 键键长比 $\text{U}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 、 $\text{Np}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 中的 M-O_N 键键长长, M-O_C 键键长变化趋势与 M-O_N 键一致(图 3(a)), 这说明 $\text{UO}_2(\text{AHA})_2$ 中 $\text{U}(\text{VI})$ 与 AHA 的相互作用比 $\text{U}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 、 $\text{Np}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}(\text{AHA})_2^{2+}$ 中金属离子与 AHA 的相互作用弱。U、Np、Pu 和 AHA 的 1:1 和 1:2 配合物中比较 M-O 键键长发现, 随着原子序数的增大, M-O 键键长逐渐缩短, 尤其在 1:2 的配合物中这种趋势更加明显, 这可能是由于中心金属离子的离子半径逐渐缩减所导致的(图 3)。

2.2 $\text{U}(\text{VI})$ 、 $\text{U}(\text{IV})$ 、 $\text{Np}(\text{IV})$ 、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 与 AHA 1:1 和 1:2 配合物自然轨道分析(NBO)

为了对配体与金属离子的相互作用进行分析, 利用 B3LYP/RECP/6-31G(d, p) 方法对配合物的电荷进行了自然轨道分析。对 $M(\text{AHA})^{m+}$ 的 M-O 键的 Mayer 键级分析发现 $\text{UO}_2(\text{AHA})^+$ 中 M-O 键键级为 0.35, $M(\text{AHA})^{3+}$ 中 M-O 键键级为 0.8~0.9, $M(\text{AHA})^{3+}$ 中中心金属离子与 AHA 的



(a): ■—— $r=1:1$, □—— $r=1:2$; (b): ■——U(VI), ●——U(IV), ▲——Np(IV), △——Pu(IV)
图 3 UO_2^{2+} 、 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与 AHA 结合后 M-O 键键长(a)和中心金属电荷(b)的变化

Fig. 3 M-O bond length(a) and Q_M (b) of AHA complex of UO_2^{2+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+}

键级更高,成键临界点(BCP)的 ρ 分析发现电荷均小于 0.05,说明中心金属离子与 AHA 中 O 原子的共用电荷很少,中心金属离子与 AHA 的氧原子是明显的离子键。对 1:2 的配合物进行 M-O 键级分析发现 $\text{UO}_2(\text{AHA})_2$ 中 M-O 键键级为 0.46, $\text{M}(\text{AHA})_2^{2+}$ 中 M-O 键键级为 0.4~0.8。1:2 配合物的 M-O 键 BCP 处 $\Delta\rho$ 分析显示电荷为 0.1,共享电荷的增加说明 M-O 键的共价键成分有所增加,同样预示着二者之间的相互作用增强。

对金属离子和配合物中的金属离子电荷进行计算比较,也可以显示配位过程中金属离子与配体之间的相互作用的强弱。在 1:1 配合物中,配位之后 U(VI) 的电荷从 2.81 降低到 2.06,下降了 0.75, U、Np、Pu 的电荷从 4.0 分别下降到 2.86、2.64 和 2.62,电荷下降分别为 1.14、1.36 和 1.34,随着原子序数的增大,中心离子电荷下降增大,说明中心离子和 AHA 之间的电荷转移成分更多,相互作用更强。在 1:2 配合物中,配位之后 U(VI) 的电荷从 2.81 降低到 1.60,共下降 1.21, U、Np、Pu 的电荷从 4.0 分别下降到 2.35、2.25 和 2.18,电荷下降了 1.65、1.75 和 1.82,说明 1:2 配合物中,中心金属离子与 AHA 的相互作用比 1:1 的配合物中更强。

2.3 U(VI)、U(IV)、Np(IV)、Pu(IV) 与 AHA 1:1 和 1:2 配位的结合能计算和讨论

为了对 AHA 与锕系元素的相互作用进行更好地研究,在 B3LYP/RECP/6-31G(d, p) 水平对 UO_2^{2+} 、 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与 AHA 配位反应的自由能进行了计算,具体的自由能变化(ΔG)依照如下反应式进行计算。

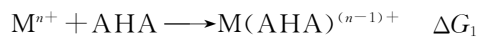


表 2 列出了 DFT 计算得到的 UO_2^{2+} 、 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与 AHA 的结合能与实验测得的稳定常数(β)。从表 2 可以看出, UO_2^{2+} 与 AHA 结合的 ΔG_1 和 ΔG_2 均较大,因此其与 AHA 结合的稳定常数与 U^{4+} 、 Np^{4+} 和 Pu^{4+} 相比较小,这也和实验测得的稳定常数趋势一致。通过比较 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与不同数目的 AHA 配位的自由能发现, ΔG_1 均大于 ΔG_2 ,表明三者与两个 AHA 的结合更加稳定,相互作用更强,这也与实验测量的结果一致。通过 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与一个 AHA 配位的自由能 ΔG_1 的比较,发现其与 AHA 结合的趋势为 $\text{Pu}(\text{IV}) > \text{Np}(\text{IV}) > \text{U}(\text{IV})$,理论计算结果与实验结果一致(由于四价铀配合物不稳定,因此没有关于其与 AHA 的稳定常数的报道),这种趋

表 2 DFT 计算得到的 UO_2^{2+} 、 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与 AHA 的结合能与实验测得的稳定常数

Table 2 Binding energy and experimental stability constants of UO_2^{2+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} and AHA

基团	$\Delta G_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
UO_2^{2+}	-125.0	613.2	7.93 ^[12]	14.58 ^[12]
U(IV)	-2 501.4	-3 125.5		
Np(IV)	-2 571.5	-3 095.8	12.46 ^[13] /11.34 ^[14] /11.78 ^[15]	22.22 ^[13]
Pu(IV)	-2 692.5	-3 407.9	14.20 ^[16] /13.00 ^[14] /12.72 ^[15]	24.1 ^[16]

势是由离子半径的逐渐减小所导致的,前面的键级分析表明 $U(IV)$ 、 $Np(IV)$ 、 $Pu(IV)$ 离子与 AHA 的相互作用是以静电相互作用为主,在电荷相同的情况下,静电相互作用主要取决于离子之间的距离,由于锕系收缩的缘故,离子半径顺序为 $Pu(IV) < Np(IV) < U(IV)$,因此其与 AHA 的静电相互作用大小为 $Pu(IV) > Np(IV) > U(IV)$ 。而 U^{4+} 、 Np^{4+} 、 Pu^{4+} 与两个 AHA 配位的自由能 ΔG_2 的比较表明,其与 AHA 结合的趋势为 $Pu(IV) > U(IV) \approx Np(IV)$,实验结果也与计算得到的趋势相当。

3 结 论

利用 B3LYP 密度泛函理论方法,采用 Gaussian 09 程序和相对论赝势基组,对 $U(VI)$ 、 $U(IV)$ 、 $Np(IV)$ 、 $Pu(IV)$ 与 AHA 以 1:1 和 1:2 的摩尔比例进行配位的结构和能量进行计算。结构计算发现,随着原子序数的增大,M-O(AHA)键键长逐渐减小。对配合物进行 NBO 分析,发现 1:1 的配合物中 M-O(AHA)键是典型的离子键,而在 1:2 的配合物中 M-O(AHA)键的共价键成分开始增加。对配位反应的热力学参数进行计算,结果表明,金属离子与 AHA 结合的自由能顺序为 $Pu(IV) > Np(IV) > U(IV) > U(VI)$,这与实验测得的稳定常数大小顺序一致。

参考文献:

- [1] Taylor R J, May I, Denniss I S, et al. The development of chemical separation technology for an advanced purex process[C]// RECOD' 98. France, 1998: 417-424.
- [2] Kelly J, Savage C. Advanced fuel cycle initiative program plan[R]. May 1, 2005, Advanced Fuel Cycle Initiative, Washington, DC.
- [3] Taylor R J, May I, Wallwork A L, et al. The applications of formo- and aceto-hydroxamic acids in nuclear fuel reprocessing[J]. *J Alloys Compd*, 1998 (271-273): 534-537.
- [4] Tkac P, Paulenova A. The effect of acetohydroxamic acid on extraction and speciation of plutonium[J]. *Sep Sci Technol*, 2008, 43(9): 2670-2683.
- [5] May I, Taylor R J, Brown G. The formation of hydrophilic $Np(IV)$ complexes and their potential application in nuclear fuel reprocessing[J]. *J Alloys Compd*, 1998(271-273): 650-653.
- [6] Tkac P, Matteson B, Brusio J, et al. Complexation of uranium(VI) with acetohydroxamic acid[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2008, 277(1): 31-36.
- [7] Mattesona B S, Tkac P, Paulenova A. Complexation chemistry of zirconium(IV), uranium(VI), and iron(III) with acetohydroxamic acid[J]. *Sep Sci Technol*, 2010(45): 1733-1742.
- [8] 王东琪, Wilfred F van Gunsteren. 锕系计算化学进展[J]. *化学进展*, 2011, 23(7): 1566-1581.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A. 1[R]. USA: Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2009.
- [10] Kuchile W, Dolg M, Stoll H, et al. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. parameter sets and test calculations for thorium and thorium molecules[J]. *J Chem Phys*, 1994, 100(100): 7535-7542.
- [11] Xiao C L, Wu Q Y, Wang C Z, et al. Quantum chemistry study of uranium(VI), neptunium(V), and plutonium(IV, VI) complexes with preorganized tetradentate phenanthrolineamide ligands[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(20): 10846-10853.
- [12] 卞晓艳, 杨素亮, 郑卫芳, 等. 乙异羟肟酸与 $Zr(IV)$ 、 UO_2^{2+} 配合物稳定常数的测定[J]. *核化学与放射化学*, 2008, 30(2): 65-69.
- [13] Andrieux F P L, Boxall C, May I, et al. The hydrolysis of hydroxamic acid complexants in the presence of non-oxidizing metal ions 2: neptunium(IV) ions[J]. *J Solution Chem*, 2008, 37: 215-232.
- [14] 常志远, 江浩. 乙异羟肟酸与 $Np(IV)$ 、 $Pu(IV)$ 配合物稳定常数的测定[J]. *核化学与放射化学*, 1999, 21(3): 193-198.
- [15] 郑卫芳, 常志远. 乙异羟肟酸的合成及其与 $Pu(IV)$ 、 $Np(IV)$ 配合物稳定常数的测定[J]. *核化学与放射化学*, 2001, 23(1): 1-6.
- [16] Carrott M J, Fox O D, Taylor R J, et al. Solvent extraction behavior of plutonium(IV) ions in the presence of simple hydroxamic acids[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2007, 25: 723-745.