

铀酰邻菲罗啉类配合物的结构和成键性质

梁 爽, 张 璐, 胡淑贤*

北京科技大学 数理学院, 北京 100083

摘要: 在乏燃料后处理领域内, 铀元素的回收与利用工作具有重要意义, 目前该领域的研究重点集中在高效锕系萃取剂的开发上, 而锕系配位计算化学为这一开发工作提供了新的实验研究空间。在配体的设计上, 邻菲罗啉基四齿配体因其软-硬原子结合性质成为研究热点。在此背景下, 利用密度泛函理论和成键分析方法, 对铀酰邻菲罗啉类配合物的基态结构和成键特性进行了详细探讨。研究首先针对邻菲罗啉类酰胺配体、两种新型的邻菲罗啉有机磷类配体与铀酰的配位行为展开, 这些配体中的 N 和 O 原子参与配位, 以四齿插入模式与铀酰形成了四配位化合物, 其中氧化膦类配体因引入 P=O 氧供体基团, 加强了与铀酰的结合能力。另外, 通过键的临界点分析、键级分析等方法得出: 相比于 N 原子, 铀和配体 O 原子(O_L)之间的共价性更强。电荷分析结果则表明, 在配体中用 P=O 基代替酰胺的 C=O, 可以增加 O 原子的电荷密度。

关键词: 密度泛函理论; 铀酰; 邻菲罗啉; f 轨道成键性质

中图分类号: TL211.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)01-0078-13

doi: 10.7538/hhx.2026.48.01.0078

Structural and Bonding Properties of Uranium Complexes With Phenanthroline Ligands

LIANG Shuang, ZHANG Lu, HU Shuxian*

School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract: In the field of spent nuclear fuel reprocessing, the recovery and utilization of uranium is of significant importance. Current research focuses primarily on the development of highly efficient actinide extractants. Actinide coordination computational chemistry provides a novel investigative space for this development work. In ligand design, phenanthroline-based tetradentate ligands have become a research hotspot due to their combined soft-hard donor properties. Within this context, this study employs density functional theory(DFT) and a series of chemical bond analysis methods to conduct a detailed investigation into the ground-state structures and bonding characteristics of uranyl-phenanthroline-type complexes. The research first examines the coordination behavior of uranyl with a phenanthroline amide ligand(DAP) and two novel phenanthroline-based organophosphorus ligands(PIP and BPP). Nitrogen and oxygen atoms from these ligands participate in coordination, forming four-coordinate complexes with the uranyl ion in a tetradentate inserted mode. Among them, the phosphine oxide ligand, by introducing the P=O oxygen donor group, exhibits enhanced binding affinity for uranyl compared to the phenanthroline amide ligand

收稿日期: 2024-05-21; 修订日期: 2025-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22276013); 北京市自然科学基金资助项目(2242009)

* 通信联系人: 胡淑贤

(DAP). Bond critical point and bond order analyses indicate that the covalent character is stronger for U-O_L (ligand oxygen) bonds than for U-N bonds. The U-O_L bond length follows the order: BPP < PIP < DAP, with the shortest bond and highest bond order observed in the BPP complex, underscoring the crucial role of U-O_L covalency in its stability. The infrared spectral predictions show that the BPP complex exhibits the most pronounced red-shift in the antisymmetric stretching frequency (ν_3) of the uranyl U-O_{yl} bonds, confirming its strongest electron-donating capability. The results of energy decomposition analysis (EDA) reveal that the interaction between uranyl and the phenanthroline ligand is primarily contributed by electrostatic interactions, with orbital interactions also playing a significant role in stabilizing the complex. Extended transition state-natural orbitals for chemical valence (ETS-NOCV) analysis reveals that the σ -donation from ligand N/O 2p orbitals to uranium 6d and 5f orbitals constitutes the primary orbital interaction. Charge analysis (Mulliken) shows that replacing the amide C=O with a P=O group increases the charge density on the donor oxygen atom. Furthermore, orbital energy analysis indicates that ligand coordination raises the energy of uranium's d₅ orbital, with the most pronounced effect in the BPP complex. In conclusion, this work highlights the potential of soft-hard donor ligands incorporating phosphorus, particularly those with P=O groups, for uranium separation. The increased basicity and charge density on the oxygen donor atom, achieved by introducing phosphorus-containing substituents, can enhance the selectivity of phenanthroline-derived ligands for uranyl ions. These findings provide valuable theoretical guidance for developing novel soft-hard donor extractants with broad practical application prospects.

Key words: density functional theory; uranyl; phenanthroline; bonding character of f orbit

铀是核燃料不可或缺的资源, U(VI)以铀酰离子(UO₂²⁺)的形式存在于放射性废水中, 是可溶的。核工业从开采、加工到后处理的全过程均会产生大量的含铀废水。在能源回收和环境保护方面, 从溶液中分离U(VI)至关重要。溶剂萃取是最常见的分离技术, 广泛应用于从水溶液中回收或去除铀。铀酰离子的线性结构及其多重配位的可能性为其萃取提供了巨大的机会。研究具有特定铜酰选择性要求的配体一直是一个热点^[1-2], 相关研究始终致力于开发能够配位铜酰离子的多齿配体, 其结构稳定性的影响因素主要包括配体的原子数量与类型、取代基效应以及构型灵活性等。

含氮的邻菲罗啉预组织骨架具有萃取动力学快且耐辐照的优点^[3], 另外二酰胺配体由于其对铜酰离子的高度亲和力以及对环境无害的特征^[4], 已经成为乏燃料后处理中有前景的配体。后来, 实验上用四齿的邻菲罗啉酰胺类配体^[3](Et-Tol-DAPhen)分离铜系元素, 该法印证了通过配体重组可提高铜系分离效率, 其配体的特征是软-硬原子相结合, 溶剂萃取实验证明了Et-Tol-DAPhen对铜系元素表现出了极高的萃取性和优异的选择性, 在乏

燃料后处理中有巨大的潜在应用。Wu等^[4]曾用密度泛函理论(DFT)中的PBE和B3LYP方法进行计算, 证明了Et-Tol-DAPhen是较好的电子供体, Am-N的共价性强于Eu-N。Hu等^[5]曾用密度泛函理论对AmO₂²⁺配合物的电子结构、成键性质和对微量铜系元素分离的效率进行研究, 使用DFT将Am(V)和Am(VI)离子与邻菲罗啉酰胺(DAPhen)形成的配合物进行结构优化和成键分析。在多种理论计算和实验研究后, 现如今研究和投入使用较为广泛的配体就是邻菲罗啉二酰胺配体^[6]。近年来已对各种含有二酰胺基的配体进行了广泛研究, 出现了新型的邻菲罗啉衍生氧化膦类和次磷酸酯类配体^[7], 这些配体引入了P=O、O=P-O中的O作为供体氧原子, 试图引入磷酸三丁酯(TBP)功能基。Xu等^[8]从实验方面研究了Eu(III)与邻菲罗啉衍生含磷配体在硝酸中的配位行为。与控制N杂环骨架相比, 大多数研究均集中在侧取代基的立体阻碍和长度对f元素配位性能的影响上, 关于铀和邻菲罗啉酰胺配体以及邻菲罗啉衍生含磷配体的配位行为的理论研究相对较少, 这推动了对铀酰和具有相同邻菲罗啉骨架不同氧供体基团的邻菲罗啉酰

胺配体及新型的邻菲罗啉衍生氧化膦类和次磷酸酯类配体配位的理论研究。

本工作拟选取图1中三种四齿邻菲罗啉类配体 Et-Ph-DAPhen(DAP)、Et-Ph-PIPhen(PIP)和 Et-Ph-BPPhen(BPP), 对其与铀酰离子进行配位化学的理论研究。这些配体含有相同的邻菲罗啉骨架, O 原子来自于不同的供体基。其分子结构从左到右具有渐变性, Et-Ph-DAPhen 中 O 原子来自酰胺基的 C=O, Et-Ph-PIPhen 中 O 原子来自 O=P—O, Et-Ph-BPPhen 中 O 原子来自 P=O 基团。

1 计算方法简介

铀酰邻菲罗啉及其衍生物的配合物研究计算中, 在 Gaussian 09 程序^[9]中首先用 B3LYP 泛函^[10]对 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 配合物进行了几何结构的优化计算。没有对这些配合物的初始结构施加对称性限制, 结构优化在气相和溶剂化两种状态下进行。选择 Hybrid-B3LYP 泛函时加入 D3 色散^[11]校正, 另外使用积分方程极化连续模型(IEFPCM)来模拟水溶液中的溶剂效应。对于基组的选取, 选择赝势基组中具有标量相对论的小核基组 ECP60MWB-ANO^[12]来考虑元素 U 的强相对论效应, 并为 C、H、O、N 和 P 原子选择了 def2TZVPP 基组^[13]。这种基组和泛函的组合通常被用来预测镧系配合物的几何和电子结构, 这种组合标记为 B3LYP-D3//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP 和 B3LYP-IEFPCM//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP, 基于这些结构进行了频率的计算, 结果确认这些结构为势能面上的局部极小点, 即基态稳定结构, 并预测了其红外光谱。为了验证该方法, 在 Gaussian 09 程序中, 还使用了 M06L^[14]-D3/IEFPCM//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP 对其几何优化进行计算。两种泛函给出了相似的结果。

化学键分析基于 ADF 2016 程序的计算结果

开展, 在该程序中使用 B3LYP 泛函和三重 ζ 双极化 TZ2P 基组^[15], 对优化后的配合物结构进行单点计算。在该程序中相对论效应采用了零阶正则近似(ZORA)方法^[16], 同时考虑了自旋轨道耦合(SOC)效应^[17]。在 ADF 2016 程序中的 B3LYP/TZ2P 计算中, 采用了一系列化学键的分析方法: 能量分解分析(EDA)^[18]用于评估总成键相互作用的不同贡献, 扩展过渡态为 EDA 结合自然轨道化学价(ETS-NOCV)^[19]用于研究受体-给体键中的键特征。NOCV 可将分子片段间的相互作用分解为具有化学直观性的 σ 或者 π 密度流, 并量化其对总轨道相互作用的贡献, 同时获得形成键的电子转移情况。Nalewajski-Mrozek 键级^[20]用于分析配位键的强度; Mülliken 电荷分析^[21]用于确定 U 原子和 N、O 原子的电荷, 在 B3LYP-IEFPCM/def2TZVPP 水平上, 利用 NBO 5.0 程序对 B3LYP 计算得到的优化几何结构进行了自然局域化分子轨道(NLMO)^[22]分析。

2 结构和稳定性

在 B3LYP 和 M06L 两种泛函下对铀酰、三种配体、三种配合物分别进行了结构优化, 得到的配合物结构相似, B3LYP/IEFPCM 理论水平下的球棍式模型示于图2。由图2可知: 铀酰离子竖直地插入配体的空腔中, 经过优化后的三个配合物结构展示出相似特征, 均表现为插入式的四配位模式。铀酰离子竖直插入两个 N 原子和两个 O 原子构成的平面中, 配体的两个 N 原子和两个 O 原子与 U 进行对称配位, 铀酰赤道面上的配位数为四, 是基态稳定结构, 在 IEFPCM 溶剂化模型下, B3LYP 和 M06L 两种泛函给出相同的 C_s 对称性。

配体与铀酰在水溶液中的配位反应可简化为 $\text{UO}_2^{2+} + \text{L} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($\text{L} = \text{DAP}, \text{PIP}, \text{BPP}; n = 0, 1$)。结合能是一个重要参数, 它不

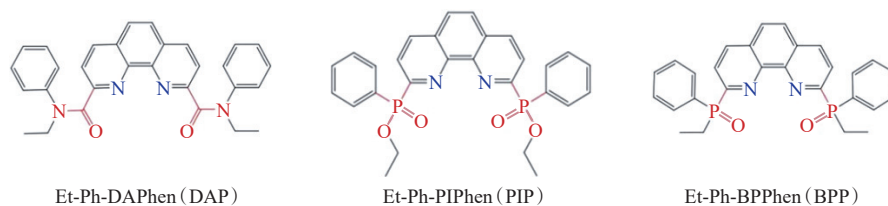
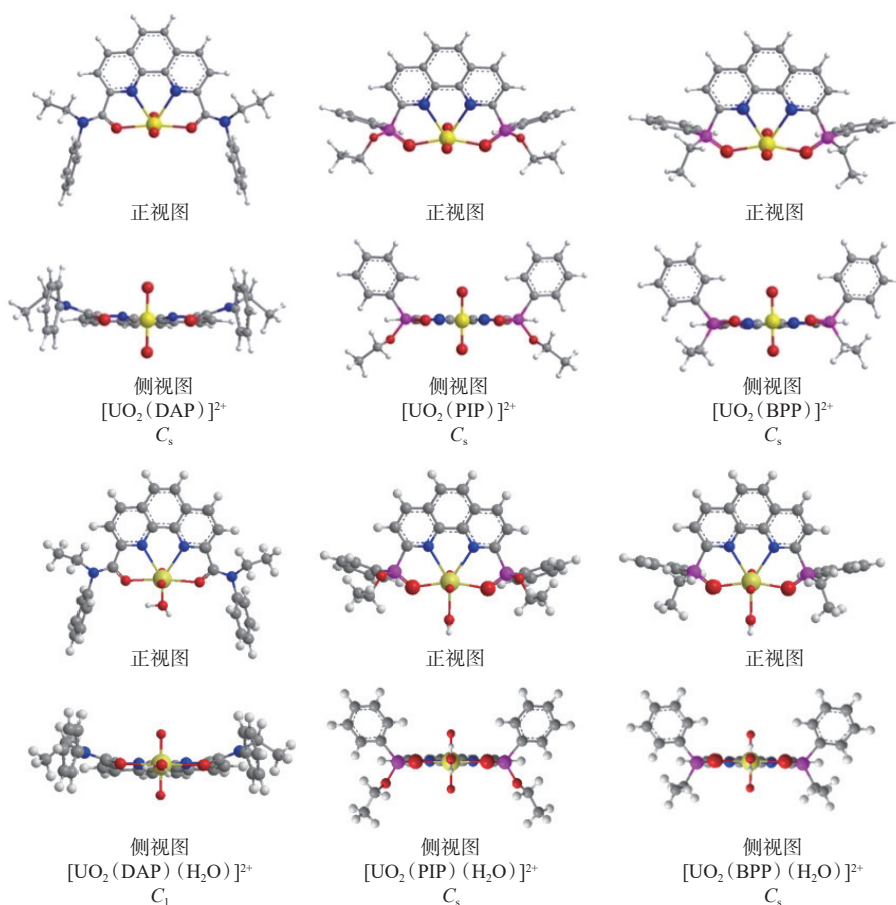


图1 DAP、PIP 和 BPP 三种配体的分子结构示意图

Fig. 1 Molecular structure diagram of DAP, PIP, and BPP ligands



球棍模型: 黄色原子代表U原子, 红色原子代表O原子, 蓝色原子代表N原子, 粉红色原子代表P原子。

图2 B3LYP/IEFPCM理论水平下优化后的铀酰邻菲罗啉配合物结构

Fig. 2 Optimized structures of $[UO_2(L)(H_2O)_n]^{2+}$ (L = DAP, PIP, and BPP; $n = 0$ and 1) at B3LYP/IEFPCM theoretical level

仅可以反映配合物在热力学上的稳定性, 还能体现不同片段之间的相互作用的强弱, 当反应释放的热量越多时, 意味着形成的两个片段之间的键合作用越强; 反之, 如果释放的能量较少, 那么片段之间的键合作用相对较弱, 结合能如果是负值, 说明铀酰与配体在溶液中的配位反应易进行。计算中考虑了铀酰和配体摩尔比为 1 : 2 的情况, 其结合能是正值, 说明 1 : 2 的结构不稳定, 本工作不再进行研究。

对于铀酰和配体摩尔比为 1 : 1 的配合物, 其分子结构的对称性、分子的电子组态、铀的氧化态以及配合物的结合能情况列于表 1。由表 1 可知: 负的结合能表明所有这些配体与 UO_2^{2+} 在水溶液下的配位反应容易进行。从配位反应的结合能来看, 在 B3LYP/SO 理论水平上, 铀酰离子与三种配体 DAP、PIP 和 BPP 分别形成的配合物的结合能绝对值呈现逐渐递增的趋势, 即放热的能量从 $[UO_2(DAP)]^{2+}$ 的 39.80 kcal/mol 增加到

$[UO_2(PIP)]^{2+}$ 的 42.95 kcal/mol、再到 $[UO_2(BPP)]^{2+}$ 的 44.36 kcal/mol。

表 1 B3LYP/M06L-IEFPCM//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP 理论下铀酰邻菲罗啉配合物的对称性、U 的氧化态、分子的电子组态和反应的结合能
Table 1 Symmetry of $[UO_2(L)]^{2+}$ (L = DAP, PIP, and BPP), oxidation state of U, electronic configuration and binding energy of molecule in B3LYP/M06L-IEFPCM//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP level

泛函	配合物	对称性	U氧化态	电子组态	结合能/(kcal·mol ⁻¹)
B3LYP	$[UO_2(DAP)]^{2+}$	C_s	VI	f^0-p^6	-39.80
M06L		C_s	VI	f^0-p^6	-45.52
B3LYP	$[UO_2(PIP)]^{2+}$	C_s	VI	f^0-p^6	-42.95
M06L		C_s	VI	f^0-p^6	-45.63
B3LYP	$[UO_2(BPP)]^{2+}$	C_s	VI	f^0-p^6	-44.36
M06L		C_s	VI	f^0-p^6	-47.75

M06L/SO 理论水平上结合能绝对值呈现出同样的趋势,放热的能量从 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 的 45.52 kcal/mol 增加到 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 的 47.75 kcal/mol, $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 配合物表现出更高的热力学稳定性。根据 B3LYP 和 M06L 两种泛函下的结合能计算结果作图示于图 3。由图 3 可知:两种方法下结合能的趋势一致, M06L 下计算的结合能绝对值要高于 B3LYP 方法,表明含有 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ 基团的 BPP 和 PIP 结构对 UO_2^{2+} 的结合能力比含有酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 基团的 DAP 的要强;而 BPP 与铀酰的反应放热最多,说明 BPP 配体与铀酰离子的结合

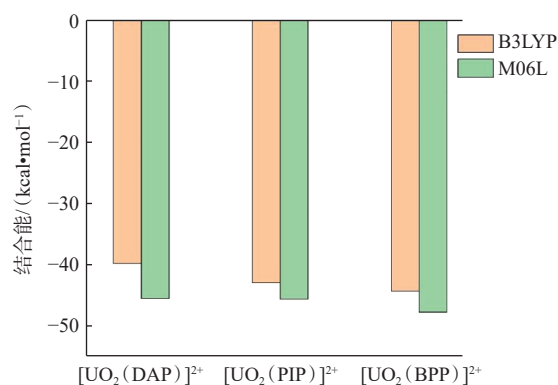
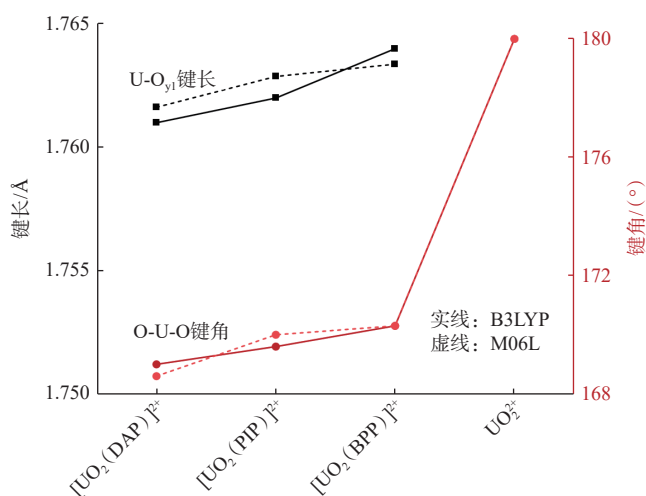
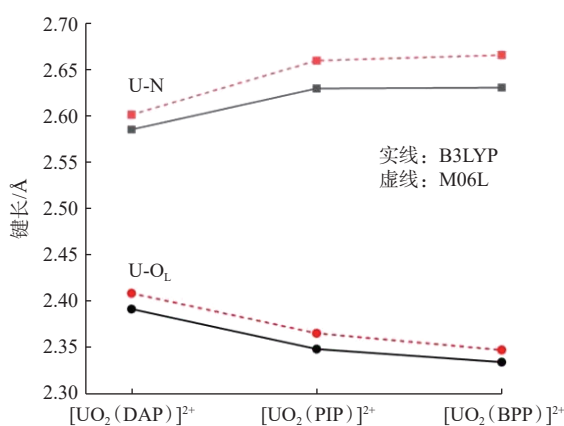


图 3 B3LYP/M06L-IEFPCM//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP 理论上 $\text{UO}_2^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ (L = DAP、PIP、BPP) 反应的结合能

Fig. 3 Binding energy of $\text{UO}_2^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ reaction (L = DAP, PIP, BPP) under B3LYP/M06L-IEFPCM//U-ECP60MWB-ANO/CHONP-def2TZVPP theory



L = DAP、PIP 和 BPP, O_L 为配体氧, O_{y1} 为铀酰氧。

图 4 B3LYP/M06L 方法下铀酰邻菲罗啉配合物中的 U-N、U-O 键长和 O-U-O 键角

Fig. 4 U-N, U-O bond length and O-U-O bond angle in $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ molecule by B3LYP/M06L method

反应最容易进行,两者之间的亲和力最强。

B3LYP/M06L 方法下铀酰邻菲罗啉配合物中的 U-N、U-O 键长(r)和 O-U-O 键角示于图 4。由图 4 可知: B3LYP 和 M06L 方法给出了键长和键角的相似结果^[23]。在溶剂化下从 B3LYP 方法下的计算结果来看,三个配合物的 $\angle \text{O}_{y1}\text{UO}_{y1}$ 键角均偏离 180° ,说明配体的引入对于铀酰离子的直线型结构产生了一定的影响,使得铀酰的 O-U-O 键角发生了弯曲。配体从 DAP 到 BPP 配合物中的铀酰的 O-U-O 键角越来越大,说明 BPP 配体的配位使得铀酰的 O-U-O 键角弯曲程度最大。而 $\text{U}-\text{O}_{y1}$ 键长在 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ (L = DAP、PIP 和 BPP) 中分别是 1.761、1.762、1.764 Å (1 Å = 0.1 nm),均长于裸 UO_2^{2+} 中的 1.736 Å,其中 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中 $\text{U}-\text{O}_{y1}$ 的伸长量最大 (0.028 Å),这说明 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中的 BPP 配位对 $\text{U}-\text{O}_{y1}$ 伸缩影响是最大的。B3LYP 方法下 U-N 键长范围在 2.585~2.631 Å, $\text{U}-\text{O}_L$ 键长范围在 2.335~2.392 Å, U-N 和 $\text{U}-\text{O}_L$ 配位键的键长比 Pyykkö 单键的共价半径之和长。 $\text{U}-\text{O}_L$ 的键长趋势为 2.335 Å ($[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$) < 2.349 Å ($[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$) < 2.392 Å ($[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$)。U-N 的键长却有相反的趋势,即 2.631 Å ($[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$) > 2.629 Å ($[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$) > 2.585 Å ($[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$)。配合物中的 $\text{U}-\text{O}_L$ 键长越短暗示了共价性越强,说明 $\text{U}-\text{O}_L$ 键的共价性在决定铀酰 BPP 配合物的稳定性上起了重要作用。从气相下 B3LYP 泛函下的计算结果来看(表 2),三个配合物的键角均偏

表2 UO_2^{2+} 、 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 结构的对称性和键长键角结构信息Table 2 Structure information of UO_2^{2+} , $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ species including molecular symmetry, bond length, and bond angle by B3LYP/M06L methods

条件	泛函	化合物	对称性	$r(\text{U-N})/\text{\AA}$	$r(\text{U-O}_L)/\text{\AA}$	$r(\text{U-O}_{y1})/\text{\AA}$	$\angle \text{O}_{y1}\text{UO}_{y1}/(^{\circ})$
气相	B3LYP	$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	C_s	2.540	2.316	1.750, 1.752	179.9
			C_s	2.555	2.334	1.745, 1.746	178.6
	M06L	$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$	C_s	2.560	2.305	1.756, 1.750	179.4
			C_s	2.584	2.322	1.743, 1.749	178.1
	B3LYP	$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$	C_s	2.565	2.291	1.756, 1.754	178.5
			C_s	2.591	2.307	1.749, 1.749	177.0
溶剂化	B3LYP	UO_2^{2+}	D_{4h}			1.736	180.0
		$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	C_s	2.585	2.392	1.761	169.0
		$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$	C_s	2.629	2.349	1.762	169.6
		$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$	C_s	2.631	2.335	1.764	170.3
		$[\text{UO}_2(\text{DAP})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	C_1	2.576	2.384	1.756	174.5
		$[\text{UO}_2(\text{PIP})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	C_s	2.630	2.348	1.762	178.9
		$[\text{UO}_2(\text{BPP})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	C_s	2.634	2.331	1.765	178.3

离 180° , 分别是 179.9° 、 179.4° 和 178.5° , 说明配体的引入对于裸 UO_2^{2+} 的 O-U-O 键角产生了一定的影响, BPP 使得铀酰 O-U-O 弯曲最显著。另外从数值大小来看, 弯曲结果不如溶剂中的明显。说明溶剂对于 O-U-O 键角的影响更大。U-O_{y1} 平均键长, 在 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ (L = DAP、PIP 和 BPP) 中分别为 1.751、1.753、1.755 Å, 均长于裸 UO_2^{2+} 中的, 其中 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中 U-O_{y1} 的伸长量最大。U-O_L 的键长趋势为 $2.291 \text{ \AA}([\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}) < 2.305 \text{ \AA}([\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}) < 2.316 \text{ \AA}([\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+})$ 。

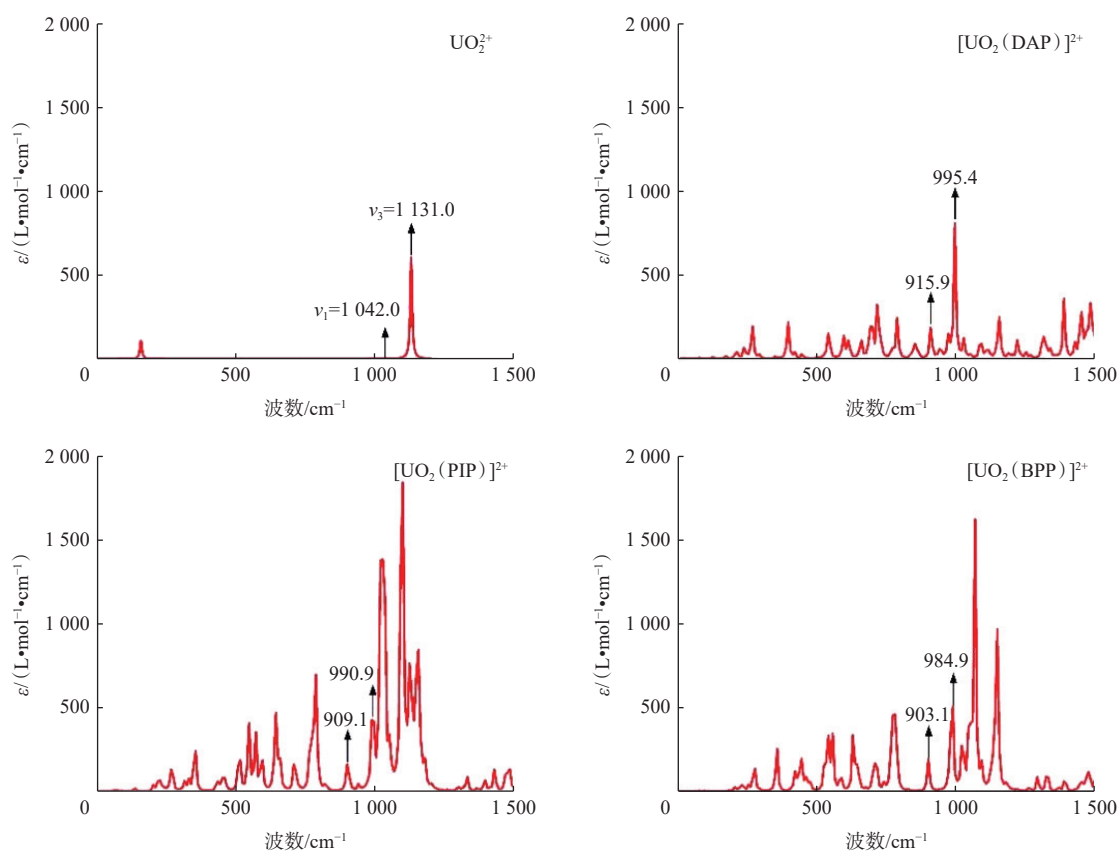
$[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ (L = DAP、PIP 和 BPP) 中的 U-N 的键长却有相反的趋势, 即 $2.565 \text{ \AA}([\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}) > 2.560 \text{ \AA}([\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}) > 2.540 \text{ \AA}([\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+})$, 溶剂化下的 U-N、U-O_L 以及 U-O_{y1} 键长均长于气相下键长, 溶剂化与气相下结构之间存在微小差异, 气相下和溶剂化下的结果反映的趋势一致, 验证了密度泛函理论计算在趋势预测上的准确性。

3 红外光谱预测

深入理解和揭示配体引入对铀酰中铀-氧键 (U-O_{y1}) 的影响是配位化学研究中的重要内容之一。与多种溶液体系相比, 气相配合物具有明确的组成, 且不会受到二次溶剂化效应的干扰, 这使得它们成为进行准确理论建模的理想对象。为了精确评估配体对铀酰中 U-O_{y1} 键的扰动程度, 一般采用气相分析研究 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 配合物的红外 (IR) 光谱, 其中 L 代表路易斯碱配体。在红

外光谱中反对称伸缩频率 ν_3 是一个关键指标, 它能够用于判断 U-O_{y1} 键受配体影响的强弱变化。根据配位环境的不同, 一般的结论是更多的给电子配体通常对铀酰的 U-O_{y1} 伸缩频率具有更大的红移效应^[24]。通过对铀酰邻菲罗啉配合物的气相红外光谱分析研究, 能够更为准确地揭示三种邻菲罗啉配体对 UO_2^{2+} 中 U-O_{y1} 键的影响强弱。铀酰以及铀酰邻菲罗啉配合物的红外光谱图示于图 5。图 5 中标注出了计算得出的 U-O_{y1} 反对称伸缩振动频率 ν_3 和对称伸缩振动频率 ν_1 。

在裸 UO_2^{2+} 中, 计算得到的特征性尖锐的铀酰 U-O_{y1} 反对称伸缩模式位于 1131.0 cm^{-1} , 这与气体条件下实验观测到的 1100 cm^{-1} 很接近^[25], 这一结果与使用基组 TZVP 和 B3LYP 优化计算的裸 UO_2^{2+} 的反对称伸缩振动频率 1143 cm^{-1} ^[26] 也较为接近。 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 的光谱中 O-U-O 反对称吸收带出现在 $984 \sim 996 \text{ cm}^{-1}$ 范围内。铀酰与三个配体发生配位后, 铀酰的 U-O_{y1} 键的反对称伸缩频率吸收峰发生了显著红移, 在 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中为 995.4 cm^{-1} , $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 中为 990.9 cm^{-1} , $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中为 984.9 cm^{-1} , 这是铀酰配合物的典型特征。值得注意的是, 反对称伸缩振动的频率红移越大, 表明配体向铀金属中心提供的电子越多, 进而导致铀酰的铀-氧键的作用相应减弱, 对应于键长的伸长。因此, 在这三种配体中, BPP 提供电子的能力最强, 这与前面提到的结合能以及配体对 U-O_{y1} 键长伸长影响的分析结果一致。



ϵ 为摩尔吸光系数。

图 5 铀酰邻菲罗啉配合物的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ (L = DAP, PIP, and BPP)

4 成键性质

经典的弱相互作用分析方法量子理论中的原子和分子(QTAIM)包括研究原子间键的临界点(Bond Critical Point, BCP)性质, Multiwfn 是多功能波函数分析器^[27], 支持实空间函数的计算, 涵盖了键临界点的电子密度 $\rho(r)$ 、电子密度的拉普拉斯($\nabla^2\rho$)、哈密顿动能密度 $K(r)$ 、拉格朗日动能密度 $G(r)$ 以及原子电荷/核电荷的静电势 $V(r)$ 、局部哈密顿量 $H(r)$ 和电子局域函数(ELF)等多种计算方法。通过分析 BCPs 的电子密度及其拉普拉斯值等信息, 可以统计分析配合物中的金属-配体键的性质。一般而言, 两原子间的 $\rho(r)$ 值大于 0.20 a.u., 且 $\nabla^2\rho < 0$ a.u., 通常表明是共价键的特性; 而 $\rho(r) < 0.10$ a.u., 且 $\nabla^2\rho > 0$ a.u., 则更倾向于离子键。当具有共价相互作用时, $H(r) < 0$, 其大小揭示了键的共价性。在铀酰邻菲罗啉配合物体系中, 主要关注 U-N 键、U- O_L 键和 U- O_{y1} 键 BCPs 的 $\rho(r)$ 、 $\nabla^2\rho$ 和 $H(r)$ 。B3LYP 方法下的计算结果列入表 3。由表 3 可知: 配合物中的 U- O_L

键的 $\rho(r)$ 值在 0.065 5~0.073 5 a.u. 之间, 而 U-N 键的 $\rho(r)$ 值则在 0.047 4~0.051 9 a.u. 之间, 数值均小于 0.10 a.u., 这显示出 U- O_L 和 U-N 以离子相互作用为主。两者的 $H(r)$ 均为负值表明 U-N 和 U- O_L 键具有一定的共价成分。所有的 U- O_{y1} 的 $\rho(r)$ 大于 0.20 a.u., 是属于典型的共价键。U- O_{y1} 的 $H(r)$ 值在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中更正, BPP 的配位使得铀酰的 U- O_{y1} 共价性变弱程度最大, 与前文的键长和红外光谱的分析结果一致。由配合物中 U-N 的电子密度 $\rho(r)$ 值比 U- O_L 更低, 说明铀酰离子与 N 原子的配位能力相对 O 原子较弱, 从而 U- O_L 键的共价性更为显著, 这与前文对键长的分析中得到的结论 U- O_L 键长较 U-N 键短相吻合。相较于 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$, $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中的 U-N 的 $\rho(r)$ 更大, $H(r)$ 更负, 也就是在 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中, U-N 的共价性更强。相较于 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 中 U- O_L 的 $\rho(r)$ 值和 $H(r)$, $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中 U- O_L 的 $\rho(r)$ 更大, $H(r)$ 更负, 说明 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中 U- O_L 共价性更强。

表3 B3LYP方法下铀酰邻菲罗啉配合物中的U-N和U-O键BCPs的分析方法AIM性质

Table 3 BCP properties of U-N and U-O bonds in $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ molecules(L = DAP, PIP, and BPP)

		by B3LYP method						a.u.
配合物	BCPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$G(r)$	$V(r)$	$K(r)$	$H(r)$	
$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	U-N	0.0519	0.1327	0.0394	-0.0456	0.0062	-0.0062	
$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$		0.0478	0.1204	0.0352	-0.0404	0.0052	-0.0052	
$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$		0.0474	0.1208	0.3525	-0.0403	0.0051	-0.0051	
$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	U-O _L	0.0655	0.2248	0.0643	-0.0723	0.0081	-0.0081	
$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$		0.0711	0.2531	0.0728	-0.0823	0.0094	-0.0094	
$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$		0.0735	0.2603	0.0755	-0.0860	0.0104	-0.0104	
$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	U-O _{yl}	0.3156	-0.3001	0.3668	-0.6585	0.2918	-0.2918	
$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$		0.3172	-0.3007	0.0728	-0.6645	0.2947	-0.2947	
$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$		0.3138	-0.3031	0.0755	-0.6526	0.2885	-0.2885	

电子局域函数(Electron Localization Function, 简称ELF)可以揭示电子的局域化程度,在ELF图中,不同的颜色通常代表不同的ELF值。ELF的取值范围在0到1之间,ELF=1表示电子完全局域化;ELF=0.75表示电子高度局域化;ELF=0.5表示该处电子形成了类似于电子气的电子对分布;ELF=0.25表示电子中等离域化;ELF=0表示电子完全离域化。如在共价键区域,ELF值接近1可能表示该区域的电子是高度局域化的,这通常对应于孤对电子或共价键的电子分布。而在远离原子或分子的区域ELF值接近0,表明电子在这些区域是高度离域分布的。

为了更加直观地观察电子在U、N、O原子周围的分布情况,绘制了三种铀酰邻菲罗啉配合物的电子局域函数示于图6。由图6可知:红色过度到蓝色表示电子从离域到局域,可以看出从 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$, U-O_L之间的共价性越来越强。

EDA分析结果可以说明铀酰与邻菲罗啉配体间的各个相互作用能项以及项的强弱。为了深入探究铀酰邻菲罗啉配合物中U-N和U-O_L之间

的主要键合作用以及每种相互作用的构成情况,进行了EDA分析。对片段进行划分,将邻菲罗啉配体视为一个片段,将 UO_2^{2+} 视为一个片段,其中两个片段之间的相互作用项主要分为三项,结合能的推导路径是从两个片段的基态结构到配合物的基态结构,而总相互作用能 ΔE_{int} 的推导路径则是从配合物的基态结构中分离出两个片段的结构再回到配合物的基态结构。因此,结合能和总相互作用能 ΔE_{int} 之间的差别仅在于形变能的贡献。虽然存在一定的偏差,但是两者均能反映出两个片段之间的相互作用情况^[6]。其中 ΔE_{elstat} 是静电吸引的相互作用能项, ΔE_{pauli} 代表两个片段之间不经过任何弛豫的破坏稳定性的相互作用, ΔE_{orb} 是通过稳定片段的波函数并产生共价键而得到的轨道相互作用能。

B3LYP/TZ2P水平下 $\text{UO}_2^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 的能量分解分析EDA列入表4。由表4可知:三个铀酰邻菲罗啉配合物的 $\Delta E_{\text{elstat}}/\Delta E_{\text{orb}}$ 项在1.10~1.16,表明铀酰片段和邻菲罗啉配体片段之间的静电相互作用要比轨道相互作用稍大。以 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 为例,静电相互作用能的绝对值为253.34 kcal/

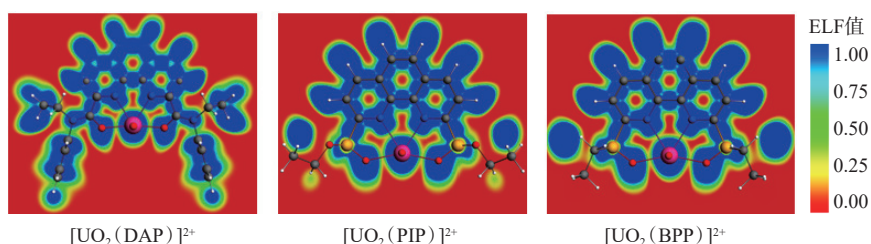


图6 电子局域函数ELF图

Fig. 6 Electron localization function ELF diagram

表4 B3LYP/TZ2P水平下 $\text{UO}_2^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 的能量分解分析EDATable 4 Energy decomposition analysis(EDA) of $\text{UO}_2^{2+} + \text{L} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ at B3LYP/TZ2P level

配合物	$\Delta E_{\text{int}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{steric}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{pauli}}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{elstat}}(\text{占比})/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{orb}}(\text{占比})/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{elstat}}/\Delta E_{\text{orb}}$
$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	-321.39	-90.10	163.24	-253.34(52.27%)	-231.29(47.73%)	1.10
$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$	-331.55	-97.32	173.79	-271.11(53.65%)	-234.23(46.35%)	1.16
$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$	-333.70	-93.25	184.34	-277.59(53.58%)	-240.46(46.42%)	1.15

mol, 而轨道相互作用能的绝对值为 231.29 kcal/mol; 而对于 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$, 也都是静电相互作用能的绝对值要大于轨道相互作用能的绝对值, 其中 ΔE_{elstat} 占比为 $\Delta E_{\text{elstat}}/(\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}})$, 从静电相互作用和轨道相互作用占比来看, 静电相互作用在三种配合物的片段相互作用中占主导地位, 占比为 50% 以上, 而轨道相互作用在三种配合物的片段相互作用中占有重要地位, 约占比 40% 以上, 这意味着对于这些配合物中铀酰离子和配体的配位行为, 静电相互作用占据主导地位, 尽管轨道相互作用在化学成键中所起的作用稍小, 但仍是一个重要的特征, 且对稳定 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 配合物也起着至关重要的作用。特别是在 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中, 静电相互作用占比为 52.27%, 轨道相互作用占比为 47.73%, 在总的相互作用能中所占的比例比较接近, 约只有 4% 之差。一般来说, ΔE_{elstat} 的变化反映了 ΔE_{int} 的变化, 其趋势与 ΔE_{pauli} 或 ΔE_{orb} 相同, 对于 ΔE_{int} 的绝对值, $333.70 \text{ kcal/mol}([\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}) > 331.55 \text{ kcal/mol}([\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}) > 321.39 \text{ kcal/mol}([\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+})$, 这与 ΔE_{pauli} 的绝对值趋势 $184.34 \text{ kcal/mol}([\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}) > 173.79 \text{ kcal/mol}([\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}) > 163.24 \text{ kcal/mol}([\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+})$ 一致。同时也与 ΔE_{elstat} 的绝对值趋势以及 ΔE_{orb} 绝对值的趋势一致, 均是 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+} > [\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+} > [\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$, 这与上文有关结合能的讨论一致。强静电作用和轨道相互作用是 BPP 配体与铀酰离子结合能力强的原因。由 ΔE_{pauli} 和 ΔE_{elstat} 组合给出空间位阻相互作用能项 ΔE_{steric} 等于 ΔE_{elstat} 与 ΔE_{pauli} 的和, ΔE_{steric} 项随着配体从 DAP 到 BPP 和 PIP, 空间位阻相互作用增大。

将 ΔE_{orb} 项划分为相互作用体系点群中不同不可约表示的轨道 (i) 贡献, 结果列入表 5, 使用扩展过渡态 (ETS) 方法结合化合价理论的自然轨道 (ETS-NOCV) 分析了电子密度的流动。ETS-NOCV 分析列出了描述 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 中密度流的主要变形密度, 从中可以观察到 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 的离子

和共价特性。计算结果显示, 配合物中的两个片段间的主要成键作用可以被归结为三项主要的轨道相互作用: $2p \rightarrow 5f$, $2p \rightarrow 6d$ 和 $2p \rightarrow 7s$ 。 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 中较高的共价特性可以从主要的变形密度 $\Delta\rho_1(r)$, $\Delta\rho_2(r)$, $\Delta\rho_3(r)$ 和 $\Delta\rho_4(r)$ 来理解, 这些通常是由配体的 N 原子和 O 原子向金属贡献产生的, 代表了主要的 U-O_L 和 U-N 相互作用, 占总相互作用能量的 90% 以上。变形密度表明, 在 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 化合物中的配体和铀酰两个片段之间的轨道相互作用一般根据 σ 型轨道上 N/O $2p \rightarrow \text{U } 7s, 6d, 5f$ 中的电荷流动大致划分为三项。N/O_L $2p \rightarrow \text{U } 7s$ 对 U-N/O_L 键的变形密度显然不如 N/O $2p \rightarrow \text{U } 6d$ 和 $5f$ 重要。

B3LYP/TZ2P 水平下铀酰邻菲罗啉配合物 ETS-NOCV 中 6d、7s 和 5f 占比列入表 6。由表 6 可知: 在所研究的三个配合物中, $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 中的

表5 B3LYP/TZ2P水平下铀酰邻菲罗啉配合物的 ETS-NOCV 结果

Table 5 ETS-NOCV(ΔE_{orb}^i) results of $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ molecules (L = DAP, PIP, and BPP) at B3LYP/TZ2P level

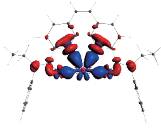
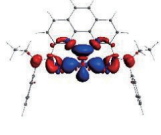

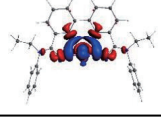
i	变形密度	$\Delta E_{\text{orb}}^i/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$			$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 三维轮廓
		L = DAP	L = PIP	L = BPP	
1	$2p \rightarrow 5f$	-73.16	-76.31	-77.01	
2	$2p \rightarrow 6d$	-75.77	-80.03	-83.00	
3	$2p \rightarrow 6d$	-44.10	-38.10	-39.72	
4	$2p \rightarrow 7s$	-40.23	-44.85	-44.45	

表6 B3LYP/TZ2P水平下铀酰邻菲罗啉配合物ETS-NOCV中6d、7s和5f占比

Table 6 Proportion of 6d, 7s, and 5f in ETS-NOCV of $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ molecules (L = DAP, PIP, and BPP) at B3LYP/TZ2P level

配合物	$\Delta E_{\text{orb},6d}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{orb},7s}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{orb},5f}/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{orb},6d}$ 占比/%	$\Delta E_{\text{orb},7s}$ 占比/%	$\Delta E_{\text{orb},5f}$ 占比/%
$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	-119.87	-40.23	-73.16	51.4	17.2	31.4
$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$	-118.13	-44.85	-76.31	49.4	18.7	31.9
$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$	-122.72	-44.45	-77.01	50.3	18.2	31.5

$\sigma 7s$ -NOCV 占据了 ΔE_{orb} 的 17% 以上, $\sigma 5f$ -NOCV 占据了 ΔE_{orb} 31% 以上, $\sigma 6d$ -NOCV 占据了 ΔE_{orb} 的 49% 以上, $\Delta E_{\text{orb},6d}$ 占比与 $\Delta E_{\text{orb},5f}$ 占比的和能占到 ΔE_{orb} 的 80% 以上, 这与铀酰邻菲罗啉二酰胺化合物中发现的 U 的 7s、6d、5f 价层轨道主要参与化学成键的情况一致^[5]。另外, ETS-NOCV 的结果可以通过自然局部分子轨道 (NLMO) 中的 NBO 程序分析进一步得到证明。

由表 5 可知: $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中的大部分 ΔE_{orb}^i 的绝对值大于 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 的每一项, 四项 ΔE_{orb}^i 的总和与 EDA 的计算中的轨道相互作用 (ΔE_{orb}) 是一致的, 这表明了 BPP 配体中 N/O 对铀原子的轨道贡献更大。而从每一个配合物的 ΔE_{orb}^i 绝对值的变化情况来看, $i = 3, 4$ 两个轨道相互作用几乎是 $i = 1, 2$ 轨道的一半左右。例如, 在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中, $|\Delta E_{\text{orb}}^1| = 77.01 \text{ kcal/mol}$ 、 $|\Delta E_{\text{orb}}^2| = 83.00 \text{ kcal/mol}$ 降至 $|\Delta E_{\text{orb}}^3| = 39.72 \text{ kcal/mol}$ 、 $|\Delta E_{\text{orb}}^4| = 44.45 \text{ kcal/mol}$, ΔE_{orb}^1 和 ΔE_{orb}^2 绝对值比较大, 而 ΔE_{orb}^3 和 ΔE_{orb}^4 的绝对值约为 ΔE_{orb}^1 和 ΔE_{orb}^2 的一半。

B3LYP/TZ2P 水平下 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 分子的 ETS-

NOCV 变形密度列入表 7。由表 7 可知: 三种铀酰邻菲罗啉配合物中 U-N/O_L 的 ETS-NOCV 变形密度类型一致。从离域轨道类型来看, $\sigma 5f$ -NOCV 与 $\sigma 7s$ -NOCV 均由配体中 N/O 原子的孤对电子向铀酰片段中 U 原子的空轨道离域形成, 其中 $\sigma 5f$ -NOCV 对应 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 化合物中的 N 或者 O 上的孤对电子向铀酰片段中 U 的 f_{Φ} 型空轨道离域, $\sigma 7s$ -NOCV 对应 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 化合物中的 N 或者 O 上的孤对电子向铀酰片段中 U 的 7s 型空轨道离域, 它们均存在于这三种铀酰邻菲罗啉配合物中, 这可能是这些配合物的高对称点群和 5f 与 7s 原子轨道的对称性相匹配导致的。

另外, 对裸 UO_2^{2+} 和 UO_2^{2+} 与 DAP、PIP、BPP 形成的配合物中的 s、d、f 轨道能量计算得到的结果示于图 7。由图 7 可知: 裸 UO_2^{2+} 中的 s 轨道能量最高, 然后按照 d_{δ} 、 f_{π} 、 f_{σ} 、 f_{Φ} 的顺序呈现能量降低的趋势; 从铀酰到 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 配合物, s 轨道能量有所下降, 也就是配体的引入把 s 轨道推得更低; d 轨道能量有所上升, 把 d 轨道推得更高, d_{δ} 是重要的反键轨道, 由铀酰依次到三种配合物中, d 轨道能量变化分别为 0.725、0.875、1.542 eV, 在铀酰

表7 B3LYP/TZ2P水平下 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 分子的 ETS-NOCV 变形密度Table 7 ETS-NOCV deformation densities of $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ molecules (L = DAP, PIP, and BPP) at B3LYP/TZ2P level

$[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$	$\rho_{2p \rightarrow 5f}$	$\rho_{2p \rightarrow 6d}$	$\rho_{2p \rightarrow 7s}$
L = DAP			
L = PIP			
L = BPP			

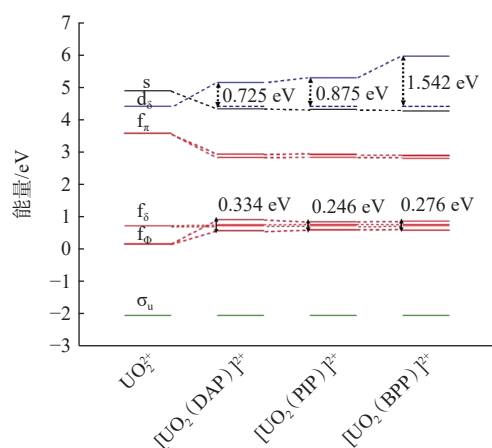


图7 铀酰及铀酰配合物的s、d和f轨道能级图
Fig. 7 s, d, and f orbital energy levels of uranyl and $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ (L = DAP, PIP, and BPP)

BPP配合物中d轨道能量受到的BPP配体的引入影响更大,说明配体与铀酰结合使得d轨道上移。且从 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 到 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 呈现出d轨道能量升高程度越来越大的趋势,在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中d轨道能量最高,d轨道上移可以增加配体与铀酰的结合能。 f_{π} 轨道有所下降,且在三种配合物中几乎持平,从铀酰到 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 配合物, f_g 是非键轨道,其轨道能量几乎不发生变化,而 f_{σ} 轨道能量有所上升。此外,在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 的形成中,轨道和配体的共轭反键轨道之间所成键的键合性质受 UO_2^{2+} 与配体之间的电荷转移所影响。因此,配合物稳定性的差异可能是配体与铀酰之间电荷转移的差异所导致的。

配位键中的电荷转移是由于配体的孤对电子向金属离子空位轨道的单向转移而产生的,这取决于它们的相对供电子能力和受电子能力。根据Mulliken方法进行了电荷分析,结果列入表8。从Mulliken电荷量来看,在这些 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 配合物中,U原子中心的Mulliken电荷带有大量正电荷,而配体的N原子带有少量负电荷,因此,U-N之间具有明显的库伦相互作用。从Mulliken电荷的变化来看,裸 UO_2^{2+} 中U的Mulliken电荷为2.74|e|,该值在 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中降至2.41|e|,在 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 中降至2.38|e|,在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中降至2.36|e|,在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中,U原子发生的电荷转移最大,电荷转移在静电相互作用中起着重要作用。显然, $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 中的铀酰和配体的配位涉及从相应的供体配体到金属中心 UO_2^{2+} 的电荷转移,BPP配体

的供电子能力要强于DAP和PIP。三种配合物中的O原子上的平均负电荷量(-0.73|e|、-0.82|e|、-0.82|e|)约为N原子(-0.37|e|、-0.37|e|、-0.36|e|)的三倍,这表明U和 O_L 的静电作用也比较强。值得注意的是,在 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中,P=O基团的引入使得O原子带的负电荷最多,这意味着在BPP配合物中P=O基团引入可以调节O原子的电荷密度使得负电荷更多,与EDA分析中的 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 的静电相互作用最强一致,含磷取代基的引入导致了O原子的电荷密度变大,碱度更强,这些电荷分析的结果表明了 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中U(VI)的稳定性。

表8 B3LYP/TZ2P水平下 $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ 中原子的Mulliken电荷平均值和N-M键级

Table 8 Average Mulliken charge of atoms and N-M bond order in $[\text{UO}_2(\text{L})]^{2+}$ at B3LYP/TZ2P level

化合物	Mulliken电荷/ e			N-M键级		
	U	O	N	U-N	U- O_L	U- O_{y1}
UO_2^{2+}	2.74	-0.37				3.59
$[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$	2.41	-0.73	-0.37	0.52	0.67	2.43
$[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$	2.38	-0.82	-0.37	0.49	0.74	2.41
$[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$	2.36	-0.82	-0.36	0.48	0.79	2.42

对三种配合物中的U- O_L 、U-N和U- O_{y1} 的键级进行了计算分析,从计算结果中选取N-M键级,结果列于表8。N-M键级能有效反映配合物中成键的强度,不论是共价键还是弱的静电相互作用,N-M键级均能够很好地表征。当N-M键级约为1及以上时通常表示为共价键,而小于0.5的键级通常为弱的静电相互作用。

由表8可知:U- O_{y1} 的N-M键级均大于2,说明了U- O_{y1} 是典型的共价键,这与在键长处的讨论一致,而U-N键级接近0.5说明U-N是弱静电相互作用;U- O_L 的键级大于U-N的键级,在0.67~0.79之间。 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中的U- O_L 键级(0.79)大于 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 中的键级(0.74)大于 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中的键级(0.67),说明 $[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$ 中的U原子与 O_L 原子的相互作用要强于 $[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$ 中对应原子间的相互作用。此外,三种配合物中U-N的键级大小关系为0.48($[\text{UO}_2(\text{BPP})]^{2+}$)<0.49($[\text{UO}_2(\text{PIP})]^{2+}$)<0.52($[\text{UO}_2(\text{DAP})]^{2+}$),与上述U- O_L 键级趋势相反。

为了确定配合物中U- O_L 和U-N键的具体成

分,进行自然键轨道分析很有必要。提取了配合物中 U-N 和 U-O_L 的 NLMO 的结果列入表 9。由表 9 可知:金属-配体的 σ 键轨道主要由铀原子的 5f、6d 轨道和 O 原子、N 原子的 2p 轨道组成。发现 U-N 和 U-O_L 均是配体中的 O 和 N 贡献了绝大部分的电子。在 [UO₂(BPP)]²⁺ 中的 U-O_L 组成中 O 占到了 88.83% 以上,在 U-N 组成中 N 占到了 88.13% 以上,所以形成 O_L 原子极化的配位键更强。[UO₂(L)]²⁺(L=DAP、PIP 和 BPP) 化合物中 U-N 及 U-O_L 的 σ 型成键,电子从 N 原子的 2p 轨道和 O 原子的 2p 轨道向铀酰中 U 的 7s、6d 和 5f 轨道流动,每个 NLMO 结果均有相似性,即由大量的 N、O 和少量的 U 贡献组成,只是贡献组成的变化很小,配体和铀酰离子之间的 σ 型 U-O_L 相互作用主要来自纯 O 2p 轨道,主要是共价性的;配体和铀酰离子之间的 σ 型 U-N 相互作用主要来自纯 N 2p 轨道,这也符合 ETS-NOCV 的结果。以 [UO₂(BPP)]²⁺ 为代表,U-O_L 相互作用包括 88.83% 的 O 贡献和 7.02% 的 U 贡献,其中 7s:6d:5f 的 U 贡献比例为 1:6.23:5.95,U 的 6d 轨道和 5f 轨道是 L→U 化学键合的主要成分,U 的 6d 轨道在 U-O_L 键合中起着关键作用,而 U 5f 的贡献稍小一些,s 贡献最小,总体上看,三种配体的 U-O_L 中 U 的 5f 贡献的顺序为 BPP f^{5.95}>PIP f^{5.87}>DAP f^{5.81},BPP 与 UO₂²⁺ 的结合能力强与 U-O_L 的共价性紧密相关。在 U-O_L 键中 5f 轨道参与的越多,其共价

性越强,相比于 DAP 和 PIP,BPP 与 UO₂²⁺ 形成的配合物中 U-O_L 共价性更强,而在 U-N 中,U 的 6d 贡献的顺序为 DAP d^{4.90}>PIP d^{4.60}>BPP d^{4.55},6d 轨道参与越多,成键的离子性越强,这个结论已经被认为是铀酰化合物中的一个共同的成键特点,DAP 与 UO₂²⁺ 形成的配合物中的 U-N 成键的离子性更强。这些结果不仅证实了前面 EDA 和 ETS-NOCV 的结果,而且还进一步提供了 d 和 f 轨道贡献和成键特性之间的关系。

5 结论

采用 DFT 中的 B3LYP 和 M06L 两种方法对三种配体 DAP、PIP 和 BPP 与 UO₂²⁺ 形成的配合物的几何结构和成键性质进行了系统研究,得出以下结论:

(1) 三个邻菲罗啉配体与铀酰在赤道面上均形成四配位的插入式结构,形成 U-N、U-O_L 配位键,P=O 基团的引入使得 BPP 配体与 UO₂²⁺ 结合更稳定;

(2) U 与 O 原子之间的键长比与 N 原子之间的键长短,且 U-O_L 键长呈现以下顺序:U-O_L(BPP)<U-O_L(PIP)<U-O_L(DAP),在 [UO₂(BPP)]²⁺ 中,U-O_L 键长最短,键级最大,U-O_L 键的共价性在决定 [UO₂(BPP)]²⁺ 的稳定性中起了重要作用;

(3) EDA 分析表明铀酰与配体之间的相互作用主要是静电相互作用,轨道相互作用也很重要,ETS-NOCV 分析表明,[L]→[U] 的 σ 给电子形式构成了三种铀酰配合物中的铀与配体的成键相互作用;

(4) Mülliken 电荷分析表明,在所有配合物中,O 原子上的负电荷均多于 N 原子上的负电荷,且 [UO₂(BPP)]²⁺ 和 [UO₂(PIP)]²⁺ 的 O 原子上负电荷多于 [UO₂(DAP)]²⁺。

本工作突出了利用软-硬原子结合的含磷配体用于铀元素分离的潜力,氧供体基 P=O 所提供的 O 原子具有更大的碱度,通过引入含磷取代基可以调节供体 O 原子上的电荷密度,以提高邻菲罗啉衍生含磷配体对 UO₂²⁺ 的选择性。这些发现为开发具有广泛实际应用价值的新型软-硬原子供体萃取剂提供了一定的理论指导。

参考文献:

[1] 胡淑贤. 铀酰冠醚配合物电子结构和化学成键理论研究

表 9 B3LYP/TZ2P 水平下 [UO₂(L)]²⁺ 的 U-N 以及 U-O_L 的 NLMO 结果

Table 9 NLMO results of U-N and U-O_L of [UO₂(L)]²⁺ at B3LYP/TZ2P level

配合物	类型	NLMO
[UO ₂ (DAP)] ²⁺	σ U-N ₁	87.57%N(sp ^{2.66}) + 9.10%U(sp ^{4.90} f ^{3.39})
	σ U-N ₂	87.57%N(sp ^{2.66}) + 9.10%U(sp ^{4.90} f ^{3.39})
	σ U-O _{L1}	89.58%O(sp ^{5.71}) + 6.65%U(sp ^{6.60} f ^{5.81})
	σ U-O _{L2}	89.58%O(sp ^{5.71}) + 6.65%U(sp ^{6.60} f ^{5.81})
[UO ₂ (PIP)] ²⁺	σ U-N ₁	88.16%N(sp ^{2.66}) + 8.64%U(d ^{4.60} f ^{2.98})
	σ U-N ₂	88.16%N(sp ^{2.66}) + 8.64%U(sp ^{4.60} f ^{2.98})
	σ U-O _{L1}	88.74%O(sp ^{7.70}) + 6.47%U(d ^{6.19} f ^{5.87})
	σ U-O _{L2}	88.74%O(sp ^{7.70}) + 6.47%U(sp ^{6.19} f ^{5.87})
[UO ₂ (BPP)] ²⁺	σ U-N ₁	88.18%N(sp ^{2.65}) + 8.55%U(sp ^{4.55} f ^{2.89})
	σ U-N ₂	88.18%N(sp ^{2.65}) + 8.55%U(sp ^{4.55} f ^{2.89})
	σ U-O _{L1}	88.83%O(sp ^{6.43}) + 7.02%U(sp ^{6.23} f ^{5.95})
	σ U-O _{L2}	88.83%O(sp ^{6.43}) + 7.02%U(sp ^{6.23} f ^{5.95})

- 进展[J]. *化学通报*, 2020, 83(2): 105-110.
- [2] 王聪, 王凯, 胡淑贤. 铀酰大环配体化合物的理论研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2023, 45(5): 377-388.
- [3] Xiao C L, Wang C Z, Yuan L Y, et al. Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2, 9-diamide-1, 10-phenanthroline ligand in highly acidic solution: a hard-soft donor combined strategy[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(3): 1712-1720.
- [4] Wu Q Y, Song Y T, Ji L, et al. Theoretically unraveling the separation of Am(III)/Eu(III): insights from mixed *N*, *O*-donor ligands with variations of central heterocyclic moieties[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(39): 26969-26979.
- [5] Hu S X, Qin J, Zhang P, et al. Theoretical insight into coordination chemistry of Am(VI) and Am(V) with phenanthroline ligand: implications for high oxidation state based minor actinide separation[J]. *Inorg Chem*, 2020, 59(9): 6338-6350.
- [6] 张鹏. 锕系化合物配位化学的理论研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2020.
- [7] Yang X, Wang S, Xu L, et al. New tetradentate *N*, *O*-hybrid phenanthroline-derived organophosphorus extractants for the separation and complexation of trivalent actinides and lanthanides[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, 9(18): 4671-4684.
- [8] Xu L, Yang X, Wang Z, et al. Unfolding the extraction and complexation behaviors of trivalent f-block elements by a tetradentate *N*, *O*-hybrid phenanthroline derived phosphine oxide ligand[J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(4): 2805-2815.
- [9] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. Gaussian 09. Revision B[Z]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2010.
- [10] Becke A D. Density-functional thermochemistry: III: the role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [11] Allouche A R. Gabedit: a graphical user interface for computational chemistry softwares[J]. *J Comput Chem*, 2011, 32(1): 174-182.
- [12] Dolg M, Cao X. Relativistic pseudopotentials: their development and scope of applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(1): 403-480.
- [13] Schäfer A, Huber C, Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr[J]. *J Chem Phys*, 1994, 100(8): 5829-5835.
- [14] Zhao Y, Truhlar D G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions[J]. *J Chem Phys*, 2006, 125(19): 194101.
- [15] Van Lenthe E, Baerends E J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118[J]. *J Comput Chem*, 2003, 24(9): 1142-1156.
- [16] Hess B A. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators[J]. *Phys Rev A*, 1986, 33(6): 3742-3748.
- [17] Berning A, Schweizer M, Hans-Joa A. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions[J]. *Mol Phys*, 2000, 98(21): 1823-1833.
- [18] Ziegler T, Rauk A. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method[J]. *Theor Chim Acta*, 1977, 46(1): 1-10.
- [19] Mitoraj M P, Michalak A, Ziegler T. A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis[J]. *J Chem Theory Comput*, 2009, 5(4): 962-975.
- [20] Nalewajski R F, Mrozek J. Modified valence indices from the two-particle density matrix[J]. *Int J Quantum Chem*, 1994, 51(4): 187-200.
- [21] Mulliken R S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions: I [J]. *J Chem Phys*, 1955, 23(10): 1833-1840.
- [22] Weinhold F, Landis C R. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts[J]. *Chem Educ Res Pract*, 2001, 2(2): 91-104.
- [23] Wang C, Hu S X, Zhang L, et al. Trends in the electronic structure and chemical bonding of a series of porphyrinoid-uranyl complexes[J]. *Inorg Chem*, 2023, 62(14): 5376-5386.
- [24] Jung W S, Tomiyasu H, Fukutomi H, et al. Influence of the base strength of ligand on infrared spectra of uranyl(VI) complexes in solution[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1985, 6(5): 318-319.
- [25] Gibson J K, Hu H S, Van Stipdonk M J, et al. Infrared multiphoton dissociation spectroscopy of a gas-phase complex of uranyl and 3-oxa-glutaramide: an extreme red-shift of the $[O=U=O]^{2+}$ asymmetric stretch[J]. *J Phys Chem A*, 2015, 119(14): 3366-3374.
- [26] de Jong W A, Harrison R J, Nichols J A, et al. Fully relativistic correlated benchmark results for uranyl and a critical look at relativistic effective core potentials for uranium[J]. *Theor Chem Acc*, 2001, 107(1): 22-26.
- [27] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, 33(5): 580-592.