

聚吡咯铀酰氧-酰亚胺配合物结构、振动光谱和基团交换反应的相对论密度泛函理论计算

赵思魏^a 钟宇曦^b 郭元茹^{*a} 张红星^c 潘清江^{*b}^a 东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室 材料科学与工程学院 哈尔滨 150040)^b 黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室 化学化工与材料学院 哈尔滨 150080)^c 吉林大学理论化学研究所 长春 130023)

摘要 铀酰氧-酰亚胺混合型配合物的合成为热力学稳定、动力学惰性铀酰(UO_2^{2+})和等电子体系铀酰亚胺($\text{U}(\text{NR})_2^{2+}$)研究建立了纽带. 使用相对论密度泛函理论计算“Pacman”结构配合物 $[(\text{THF})(\text{OU}^{\text{VI}}\text{E})(\text{A}_2\text{L})]$ ($\text{E}=\text{O}$ 、 NH 、 NMe 和 NPh ; $\text{A}=\text{H}$ 和 Li ; L 为八齿氮供体低聚吡咯大环配体). 优化得到 $\text{U}=\text{O}/\text{U}=\text{N}$ 距离与实验值符合; 键级和电子结构分析显示 $\text{U}=\text{O}_{\text{exo}}/\text{U}=\text{N}$ 有部分三重键特征; 由于受 Li 离子扰动, $\text{U}=\text{O}_{\text{endo}}$ 强度则介于单键和双键之间. 计算表明 $\text{O}=\text{U}=\text{NH}$ 和 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 成键相近, 均具有对称和反对称伸缩振动频率, 而取代基 Me 和 Ph 耦合作用使得 $\text{U}=\text{N}-\text{C}$ 吸收峰出现在高频区域. 酰氧和酰亚胺基团交换反应计算发现独特 Pacman 结构配合物的反应能相对五角双锥型配合物的有所降低, 其中 $=\text{O}$ 与 $=\text{NMe}$ 交换反应最易实现; A 离子变换不但能调控配合物结构和特征振动谱, 还可降低基团交换反应能.

关键词 低聚吡咯铀酰氧-酰亚胺配合物; 红外振动光谱; 电子结构; 基团交换反应; 相对论密度泛函理论

A Relativistic DFT Study of Mixed Oxo-Imido Uranium Complexes of Polypyrrolic Macrocycle: Structure, Vibrational Spectrum and Oxo/Imido Exchange Reaction

Zhao, Siwei^a Zhong, Yuxi^b Guo, Yuanru^{*a} Zhang, Hongxing^c Pan, Qingjiang^{*b}^a Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology of Education Ministry, College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040)^b Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry of Education Ministry, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)^c Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Uranium complexes play an increasingly important role in the fields of power resource, environment and medical science. As the most stable and the most prevalent formation of uranium, hexavalent uranyl species (UO_2^{2+}) are widely present in the natural water system and the nuclear fuel cycle. Since 2005, the isoelectronic analogue of the uranyl, $\text{U}(\text{NR})_2^{2+}$, ($\text{R}=\text{alkyl}$ and aryl) has been a burgeoning area of research. Many bis-imido uranium complexes have been synthesized and investigated for their structural, reactivity and spectroscopic properties. It is found that the bis-imido uranium(VI) complex is capable of undergoing imido exchange reaction with oxo group, but the contrary reaction can not occur. Recently, a flexible polypyrrolic macrocycle (H_4L) has been widely used to complexate hexavalent UO_2^{2+} . An interesting Pacman-like complex, $[(\text{THF})(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)(\text{H}_2\text{L})]$, was obtained, where the uranyl ion is accommodated by one N_4 -donor compartment and the other compartment remains vacant. In the equatorial plane of linear uranyl ion, one THF solvent serves as the fifth coordination. Notably, two hydrogen bonds are formed between the *endo*-oxo of uranyl and remaining hydrogen atoms of two pyrrolides in the second compartment of macrocycle. In this work, a series of uranium complexes of the polypyrrolic macrocycle with the mixed oxo and imido groups, $[(\text{THF})(\text{OUE})(\text{A}_2\text{L})]$ ($\text{E}=\text{NH}$, NMe and NPh ; $\text{A}=\text{H}$ and Li ; labeled as **UE-A**) were designed, on the basis of their dioxo analogues **UO-A** ($\text{E}=\text{O}$) where the **UO-H** was experimentally synthesized and characterized. Their structures, Infrared (IR) vibrational spectra and oxo-imido exchange reaction were examined by the scalar relativistic density functional theory (DFT). The $\text{U}=\text{O}_{\text{endo}}$ bond lengths of **UE-A** were optimized to be within 1.84~1.89 Å, longer than those of known uranyl complexes which possess regular pentagonal bipyramidal structure. This is related to the interaction between the **A** and *endo*-oxo atoms. The calculated $\text{U}=\text{N}$ distances range from 1.87 to 1.90 Å, which are affected by various **R** substituent (direct effect) and different **A** atom that is bonding to *endo*-oxo atom (indirect effect). All the calculated $\text{U}=\text{N}$

* E-mail: panqjtc@163.com (QJ Pan), guoyrnfu@163.com (YR Guo)

Received June 14, 2016; published July 15, 2016.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. DL12EB05-02), the Natural Science Foundations of China (No. 21273063) and of Heilongjiang Province (No. B201318), and the Scientific Foundation of Heilongjiang Province for the Returned Overseas Chinese Scholars. 项目受中央高校基本科研业务费专项资金(No. DL12EB05-02)、国家(No. 21273063)和黑龙江省(No. B201318)自然科学基金以及黑龙江省留学回国人员科技项目择优资助。

O/U=N distances fall well within the range of experimental values. The partial triple character is unraveled for $\text{U}=\text{O}_{\text{exo}}$ and $\text{U}=\text{N}$ bonds, but a modest one between single and double is assigned to $\text{U}=\text{O}_{\text{endo}}$ of **UE-Li**. Frequency calculations find the close bonding properties for $\text{O}=\text{U}=\text{NH}$ and $\text{O}=\text{U}=\text{O}$, both of which show symmetrical and asymmetrical stretching vibrational bands between 700 and 900 cm^{-1} . The introduction of steric substituents of Me and Ph leads to two greatly separate peaks of $\text{U}=\text{O}$ and $\text{U}=\text{N}-\text{C}$. The strong coupling of Me and Ph with $\text{U}=\text{N}$ bonding makes the $\text{U}=\text{N}-\text{C}$ vibrations present in the high-frequency region from 1166 to 1266 cm^{-1} , which are comparable to experimental values of 1170~1270 cm^{-1} for $\text{U}=\text{N}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{tBu}$ and Ph). The variation of the A atom from H to Li significantly redshifts the $\text{U}=\text{O}$ and $\text{U}=\text{N}-\text{C}$ stretches. When carefully selecting the A atom and the R substituent, the Pacman-like complex **UO-A** would be easier to undergo the oxo exchange with the imido group, compared with regular pentagonal dipyrimid complex. This study is expected to provide theoretical support for experimental study of mixed oxo-imido uranium complex.

Keywords mixed oxo-imido uranium complexes; IR vibrational spectra; electronic structure; exchange reaction; relativistic DFT

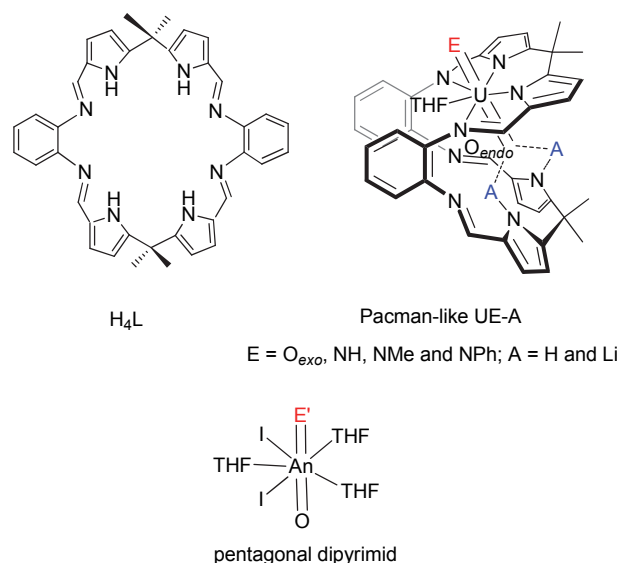
1 引言

铀及其配合物在能源、环境、医疗等领域中扮演着越来越重要的角色, 其中在核能方面应用最引人关注^[1~4]. 铀元素存在多种氧化态, 最稳定和最常见的是六价, 通常以线性铀酰(UO_2^{2+})结构广泛存在于自然界水体系和核燃料循环中^[2]. 2005年, Boncella等合成铀酰基的等电子同类物—铀酰亚胺 $\text{U}(\text{NR})_2^{2+}$ (R 为烷基和芳基取代基)^[5~7], 随后发现铀酰亚胺($=\text{NR}$)可被铀酰氧($=\text{O}$)取代, 生成 $\text{RN}=\text{U}=\text{O}$ 混合型配合物, 为 UO_2^{2+} 和 $\text{U}(\text{NR})_2^{2+}$ 配合物研究建立了桥梁^[8].

英国 Edinburgh 大学 Arnold 和 Love 课题组应用柔性低聚吡咯配体大环(H_4L , Chart 1)与铀系元素反应, 生成多种结构奇特和性质多样配合物^[2~4]. 如, 络合六价铀酰形成“Pacman”结构配合物 $[(\text{THF})(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{L})]^{3,4}$ 备受瞩目. 值得指出的是, 独特的 Pacman 结构为 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 构筑了一个微环境, 即铀酰基的 O_{endo} 与配体另一个空穴中两个吡咯 H 形成氢键, 这一作用会在一定程度上活化对位的 $\text{U}=\text{O}_{\text{exo}}$ 键. 如, 已发现该配合物能够发生 U^{VI} 到 U^{V} 的还原反应^[2], 这在常规的五角双锥型铀酰配合物(Scheme 1)中是很难发生的. 根据这一实验现象, 本文将理论设计和计算具有铀酰氧(oxo)-酰亚胺(imido)混合结构的低聚吡咯配合物, 探索其结构性质和振动光谱, 并考察 oxo-imido 基团交换反应, 以期对低聚吡咯铀酰氧-酰亚胺配合物的实验合成和性能表征提供参考数据. 同时, 电子结构深入理解和反应性质研究将对放射性核素的分离化学提供有力的理论指导.

2 计算方法

选择系列铀酰基配合物和铀酰氧-酰亚胺混合型配合物为研究对象, 分子式为 $[(\text{THF})(\text{OUE})(\text{A}_2\text{L})]$ ($\text{E}=\text{O}$, NH , NMe 和 NPh ; $\text{A}=\text{H}$ 和 Li), 在文中用 **UE-A** 标记. 运用 Priroda 程序^[9]优化配合物结构, 并与常规五角双锥型配合物 $(\text{OUE}')(\text{THF})_3\text{I}_2$ ($\text{E}'=\text{O}$ 和 NPh)进行比较研究. Priroda 程序使用全电子四分分量标量相对论方法^[9], 采用 GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof of generalized gradient approximation)泛函^[10]和全电子 Gaussian 基组(记为



图式 1 低聚吡咯大环、Pacman 和五角双锥结构配合物

Scheme 1 Polypyrrrolic macrocycle (H_4L), as well as Pacman- and pentagonal-dipyrimid complexes

B-I). 频率计算未得到虚频, 表明优化得到配合物的稳定结构. 随后, 使用 ADF 程序(2014 version)^[11]进一步计算配合物在溶液中的电子性质, 并得到溶剂化能. 采用 COSMO (Conductor-like Screening Model)^[12]模拟 THF 溶剂化效应, 溶剂介电常数为 7.58; 模型中 Klamt 半径为 $\text{U}=1.70 \text{ \AA}$ 、 $\text{O}=1.72 \text{ \AA}$ 、 $\text{N}=1.83 \text{ \AA}$ 、 $\text{C}=2.00 \text{ \AA}$ 、 $\text{Li}=2.10 \text{ \AA}$ 和 $\text{H}=1.30 \text{ \AA}$ ^[12~14]. ADF 计算中使用标量相对论 ZORA (Zero Order Regular Approximation)方法^[15]、Slater 型 TZP 基组(B-II)以及 GGA-PBE 泛函.

3 结果与讨论

3.1 配合物结构性质

优化得到具有“Pacman”结构特征配合物 **UE-A** ($\text{E}=\text{O}$, NH , NMe 和 NPh ; $\text{A}=\text{H}$ 和 Li), 图 1. 计算得到配合物 **UO-H** 的 $\text{U}=\text{O}_{\text{exo}}$ 和 $\text{U}=\text{O}_{\text{endo}}$ 键长分别为 1.80 和 1.84 $\text{\AA}$ (表 1), 比相应实验值^[3,4]长 0.05 $\text{\AA}$. 这是 GGA 类泛函高估键长所致^[10,12~14,16~18]. 计算的 $\text{H}-\text{O}_{\text{endo}}$ 距离为 2.08 $\text{\AA}$, 在氢键距离范围内. 由于这一作用, $\text{U}=\text{O}_{\text{endo}}$ 比

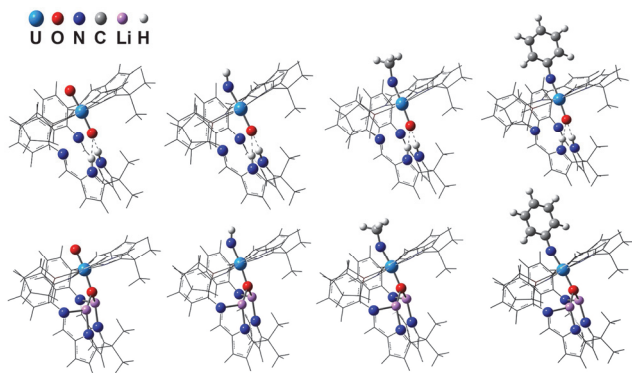


图1 [(THF)(OUE)(A₂L)] (E=O、NH、NMe和NPh; A=H和Li)结构图, 配合物在文中标记为 **UE-A**

Figure 1 Optimized structures of [(THF)(OUE)(A₂L)] (E=O, NH, NMe and NPh; A=H and Li; labeled as **UE-A**)

U=O_{exo} 长 0.04 Å. 相比之下, 轴向无干扰的五角双锥配合物 UO₂(THF)₃I₂ 的两个 U=O 键长几乎相等. 当引入 Li 原子形成 **UO-Li** 时, U=O_{exo}/U=O_{endo} 键长相对 **UO-H** 增加 0.02/0.04 Å; 同时, 计算得到 Li—O_{endo} 键长为 1.94 Å, 较 H—O_{endo} 短 0.14 Å; Li 与 O_{endo} 作用增强, 不但拉长 U=O_{endo} 键(直接作用), 还削弱对位的 U=O_{exo} 键(间接作用). 就结构参数而言, **UO-Li** 的 *exo-oxo* 相比 **UO-H** 的更弱, 推测可能会更易发生=O 和=NR 的交换反应. 计算 **UO-H** 和 **UO-Li** 的 O=U=O 键角为 175°, 接近线性. 此外, 计算得到两个配合物的 U=O_{exo} 键级(Mayer)均为 2.42, 具有部分三重键性质; **UO-H** 的 U=O_{endo} 仍具有大于 2 的键级, 而 **UO-Li** 的 U=O_{endo} 键级仅有 1.52.

生成的 oxo 和 imido 混合型 **UNR-A** (A=H 和 Li) 配合物 U=O_{endo} 键长分别为 1.84 和 1.88 Å, 且前者键级较大. 比较发现, E(O 和 NR)和 R(H、Me 和 Ph)变化对 U=O_{endo} 键长的影响比 A(H 和 Li)的小. 计算的 **UNR-A** 的 U=N 距离在 1.87~1.90 之间, 其中 R 为 Ph 时 U=N 键最长, 这与实验测得的结果相符合^[5-8]. 混合型 **UNR-A** 配合物仍具有线性的 N=U=O 结构特征, 同

时 U-N-H/C 键角超过 153°.

在支持信息中列出了八个 **UE-A** 配合物的态密度. 下面详细讨论配合物 **UNMe-Li** 的电子结构. 波函数分析表明该配合物具有 U(5f)性质低能空轨道, 而高能占据轨道主要由大环配体贡献, 这可以从态密度图 2(左)可以看出. 波函数分析发现 H-20 轨道(-7.62 eV)具有 σ(O=U=N)成键性质, 而 H-22 轨道则由 σ(O=U=N)和大环配体共同贡献, 图 2(右). H-13 和 H-14 具有明显的 π(U=N)性质, 而 H-6 和 H-7 主要是大环配体性质, 混有少量 π(U=N)成分. 轨道分析支持结构计算结果, U=N 和 U=O_{endo} 的键级分别为 2.23 和 1.48, 因此前者具有部分三重键性质、而后者键的强度介于单键和双键之间.

3.2 红外振动光谱

通过计算得到 **UE-A** (E=O, NH, NMe 和 NPh; A=H, Li)的频率值和红外活性, 借助 Lorentzian 函数拓展, 模拟得到振动光谱图 3. 对于铀酰氧配合物 **UO-H** 和 **UO-Li**, 分别得到 774/879 和 732/870 cm⁻¹ 振动频率. 振动模式分析显示它们为对称/反对称的 O=U=O 伸缩振动. 其中 H 与 O_{endo} 的作用弱于 Li—O_{endo}, 导致 **UO-H** 的振动频率高于 **UO-Li**, 这与计算的 U=O 键长和键级变化趋势相符合. 上述计算值比实验得到 **UO-H** 的 815/909 cm⁻¹ 振动频率低^[4], 并在类似铀酰配合物 [(THF)UO₂⋯M(THF)](L) (M=Mn, Fe and Co)(在 895~907 cm⁻¹)^[4]、[UO₂(ReO₄)₂(TPPO)₃] (TPPO=triphenylphosphine oxide) (830 和 933 cm⁻¹)^[19]、{[UO₂Py₅][KI₂Py₂]}_n(797 cm⁻¹)^[20]、[UO₂I₂(Py₃)](927 cm⁻¹)^[21]以及 [UO₂(OTf)₂]和其衍生物(921~982 cm⁻¹)^[22]的 U=O 伸缩振动峰范围内. 实验和理论计算差别首先与计算使用 GGA-PBE 泛函有关, 它通常低估化学键强度, 从而得到相比实验值低的计算频率. 另外, 实验是在固体环境下测得的 IR 光谱, 这与计算模拟的气态环境也有很大差别.

表 1 优化的 **UE-A** (E=O、NH、NMe 和 NPh; A=H 和 Li)和(OUE')(THF)₃I₂ (E'=O 和 NPh)几何参数和键级(括号中), 键长和角度单位分别为 Å 和°

Table 1 Optimized geometry parameters and bond orders (in parentheses) for **UE-A** (E=O, NH, NMe and NPh; A=H and Li) and (OUE')(THF)₃I₂ (E'=O and NPh) in the gas phase (distance in Å and angle in °)

Complexes	U=O _{exo} /N	U=O _{endo}	U—O _{eq}	A—O _{endo}	N—H/C	α ₁ ^a	α ₂ ^a
UO-H	1.799 (2.42)	1.835 (2.20)	2.484 (0.41)	2.084	—	175.3	—
UNH-H	1.869 (2.32)	1.838 (2.20)	2.485 (0.41)	2.079	1.027 (0.98)	175.8	156.3
UNMe-H	1.869 (2.23)	1.843 (2.19)	2.495 (0.39)	2.048	1.440 (1.06)	176.7	164.7
UNPh-H	1.899 (2.08)	1.841 (2.21)	2.490 (0.40)	2.087	1.385 (1.20)	175.9	168.7
UO-Li	1.823 (2.42)	1.879 (1.52)	2.470 (0.43)	1.935	—	174.5	—
UNH-Li	1.875 (2.32)	1.880 (1.49)	2.468 (0.43)	1.934	1.029 (0.98)	174.5	153.3
UNMe-Li	1.874 (2.23)	1.884 (1.48)	2.476 (0.41)	1.930	1.444 (1.07)	175.4	163.9
UNPh-Li	1.902 (2.09)	1.886 (1.48)	2.473 (0.42)	1.933	1.387 (1.20)	174.8	168.1
(UO ₂)(THF) ₃ I ₂	—	1.801 (2.40)	2.529 (0.37)	3.130 (0.99)	—	176.1	—
(OUNPh)(THF) ₃ I ₂	1.892 (2.09)	1.805 (2.41)	2.530 (0.42)	3.141 (1.18)	1.390 (1.18)	175.7	173.2

^a α₁ and α₂ corresponds to angles of O=U=O/N and U-N-H/C, respectively.

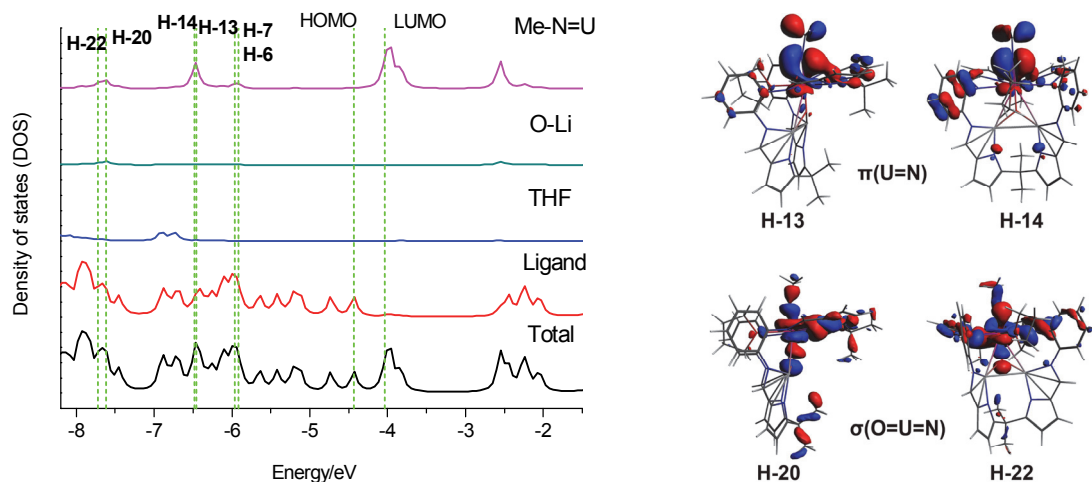


图2 计算 UNMe-Li 的态密度(左)和轨道图(右)

Figure 2 Density of states (left) and diagrams of orbitals (right) of UNMe-Li calculated at the PBE/scalar ZORA/Sol(THF) level

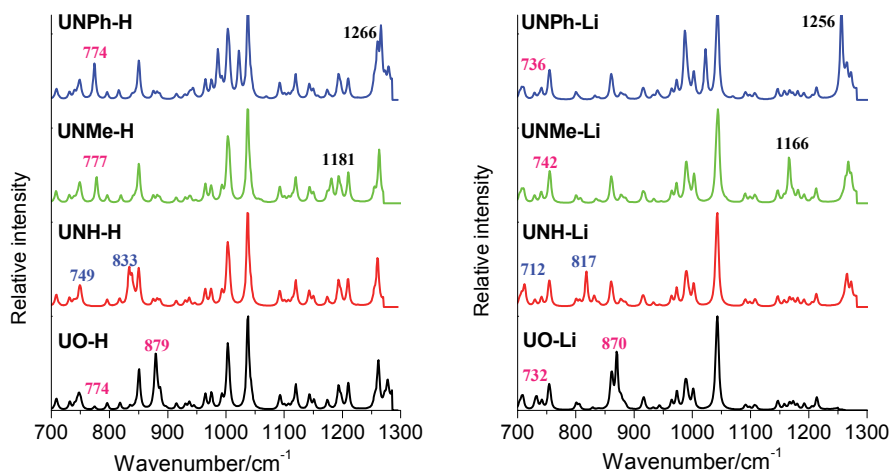


图3 拟合的 UE-A 红外振动光谱, 粉色、蓝色、黑色数值分别代表 U=O、O=U=NH、U=N—C 伸缩振动

Figure 3 Simulated vibrational spectra of UE-A, where the U=O, O=U=NH and U=N—C stretches are marked by pink, blue and black numbers, respectively

在 oxo-imido 混合型 UNH-H 配合物中, U=NH 的成键性质和强度与 U=O 非常接近, 所以电子趋于离域在整个 O=U=NH 上, 反映在 IR 振动光谱上, 它拥有类似于 O=U=O 的“准”对称和反对称伸缩振动模式。分析显示 749 和 833 cm^{-1} 频率分别对应于 O=U=NH 的“准”对称和反对称伸缩振动。当采用空间效应较大 Me 基团、形成 UNMe-H 时, 计算得到 U=O_{endo} 伸缩振动频率值为 777 cm^{-1} , 但在 600~1000 cm^{-1} 范围内未发现 U=N 伸缩振动。仔细检查光谱振动模式发现在高频区 1181 cm^{-1} 处有 U=N—Me 振动吸收峰。不难理解, Me 与 U=N 的强耦合作用使得其协同振动出现在高频区域。而 UNMe-H 中 U=O 和 U=N—Me 的振动不再像 UE-H (E=O 和 NH) 的 O=U=E 整体振动模式特征。对于配合物 UNPh-H, 共轭性质 Ph 取代基导致电子在整个 U=N-Ph 上离域, 因此更加增大 U=N—C 的耦合作用, 这与计算的 1266 cm^{-1} 高频振动频率相一致。另

外, 优化结构参数也能证明这一观点。计算 UNPh-H 的 U=N/N—C 键长分别为 1.90/1.39 Å、键级为 2.08/1.20, 而 UNMe-H 的键长和键级分别为 1.87/1.44 Å 和 2.23/1.06。相比之下, UNPh-H 的 U=N 多重键长增长、键级减小, 而 N—C 单重键则距离变短、键级增大, U=N—C 整体趋于“均匀化”, 即有少量电子从高密度的 U=N 键转移到 N—C 周围导致这一结果。总的来说, UNPh-H 中 U=N—C 键强度更趋于平均化, 使得 U=N 和 N—C 共轭效应和耦合增强, 从而导致其振动频率 (1266 cm^{-1}) 高于 UNMe-H 的 (1181 cm^{-1})。另外, UNPh-H 的 U=N—C 角度为 169°, 比 UNMe-H 的 165° 更接近线性, 也支持前者有更大共轭效应(即强耦合作用)。

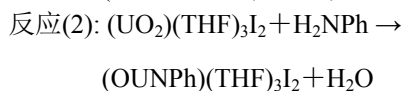
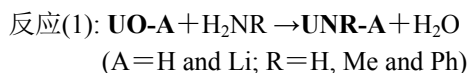
相比 UNR-H, 在配合物中引入 Li 形成 UNR-Li, 直接削弱 U=O_{endo} 作用, 结果导致其伸缩振动频率发生红移。如, UNMe-Li 和 UNPh-Li 分别红移了 35 和 38 cm^{-1} , 接近 UO-Li 相对 UO-H 红移的 42 cm^{-1} ; UNH-Li

的 $O=U=NH$ 振动 712 和 817 cm^{-1} 相对 **UNH-H** 的分别红移 37 和 16 cm^{-1} . 正如上面讨论, **UNH-A** 的 $U=O$ 和 $U=NH$ 作用较 **UNR-A** ($R=Me$ 和 Ph ; $A=H$ 和 Li) 的 $U=O$ 与 $U=N-C$ 键性质和强度更为接近, 所以 $O=U=NH$ 类似于 $O=U=O$, 更趋于一个整体. 结构分析显示, $Li-O_{\text{endo}}$ 作用强于 $H-O_{\text{endo}}$, 这直接减弱了 **UNH-Li** 的 $O=U=NH$ 作用.

目前, 实验配合物 $U(NPh)_2(THF)_3I_2$ 、 $[U(NPh)_3(THF)_3]$ 和 $U(N^tBu)_2(THF)_2I_2$ 分别在 1270 、 1240 和 1170 cm^{-1} 处具有红外吸收峰^[5,6,23], 这已被我们以前的理论计算^[14]指认为 $U=N-C$ 振动. 同时, 这些实验吸收峰与本文计算的 **UNR-A** 的 $1256\sim1266\text{ cm}^{-1}$ ($R=Ph$) 和 $1166\sim1181$ ($R=Me$) 相符合. 实验测得配合物 $(OUn^tBu)(OPPh)_2I_2$ 的 $U=O$ 和 $U=N-C$ 振动分别在 858 和 1130 cm^{-1} ^[8], 与我们的计算接近. 另外, 对在固体 Argon 中合成的 $N=U^V=NH$ 分子的 IR 测试发现 $U=NH$ 伸缩振动在 740 cm^{-1} ^[24], 系列 *cis-bis(imido)* 配合物 $1247\sim1302\text{ cm}^{-1}$ 红外振动被指认为 $U=N-C$ 振动^[25], 这些结果同样支持本文计算的 $U=NH$ 和 $U=N-C$ 频率值.

3.3 酰氧和酰亚胺交换反应

近年, Boncella 等系统研究铀酰亚胺 $U^{VI}(NR)_2^{2+}$ (R 为烷基和芳基基团) 配合物的结构、 $U-N$ 多重键、反应, 并探索了它们的电化学、磁性和光谱等性质^[5-8]. 与其同系物 UO_2^{2+} 配合物的 $U-O$ 键类似, $U-N$ 具有近似三重键特性, 但是键强度相对较弱^[8]. 实验研究还发现铀酰亚胺($=NR$)可被铀酰氧($=O$)取代, 生成 $RN=U=O$ 混合型配合物, 但是相反过程在实验上尚未实现^[14]. 这些配合物的结构特征为五角双锥构型, 即 $O=U=E$ 为轴, 其它五个配体在赤道平面上配位到 U 原子. 对于本文研究的 Pacman 结构 **UO-A**, 结构和红外振动光谱分析表明吡咯上存留 A 原子对 *endo-oxo* 的干扰能够在一定程度上削弱对位 *exo-oxo* 与 U 的成键作用. 由此, 设计下面反应(1)考察 *exo-oxo* 与 $=NR$ 基团交换的可能性, 并与轴向无干扰的五角双锥型实验配合物的反应(2)进行对比.



计算结果显示(表2), 无论是气态还是在溶液中, 反应(1)都为吸热过程. 气态时生成 **UNR-A** 的反应自由能 $[\Delta_r G(\text{gas})]$ 在 $31.5\sim38.4\text{ kcal/mol}$ 范围, 溶剂化效应对这个反应影响很小, 不超过 1.5 kcal/mol .

在 THF 溶液中生成 **UNH-H** 需要 38.2 kcal/mol 能量 $\Delta_r G(\text{THF})$, 生成相应的 Me 和 Ph 基团配合物则需要相对

表2 计算在气态和 THF 溶液中生成酰氧-酰亚胺混合型配合物基团交换反应能(kcal/mol), 以及与五角双锥型配合物反应能对比

Table 2 Calculated free energies (kcal/mol) of reactions to form mixed oxo-imido complexes in THF solution, compared with that of pentagonal bipyramid complex

Products	$\Delta_r E(\text{gas})$	$\Delta_r E_0(\text{gas})$	$\Delta_r H(\text{gas})$	$\Delta_r G(\text{gas})$	$\Delta_r G(\text{THF})$
UNH-H	40.69	38.36	38.90	38.40	38.22
UNMe-H	34.06	31.27	31.93	31.59	31.46
UNPh-H	36.72	33.95	35.50	35.32	36.69
UNH-Li	40.22	37.90	38.44	38.02	36.68
UNMe-Li	33.69	31.03	32.26	31.54	30.01
UNMe-Na	35.97	33.57	34.72	31.83	34.35
UNMe-K ^a	34.62	31.94	33.20	31.39	32.20
UNPh-Li ^a	36.55	33.78	35.36	35.06	35.33
$(OUNPh)(THF)_3I_2$	35.67	32.99	33.95	36.17	36.07

^a $[(THF)(OUNMe)(Na_2L)]$ (**UNMe-Na**) and $[(THF)(OUNMe)(K_2L)]$ (**UNMe-K**).

较少的能量, 分别为 31.5 和 36.7 kcal/mol . 当使用 Li 原子取代 H 时, 生成配合物 **UNR-Li** ($R=H, Me$ 和 Ph) 的能量降低了 1.5 kcal/mol (平均值). 说明 Li 较 H 的活化作用相对增强. 其中 **UNMe-Li** 的 $\Delta_r G(\text{THF})$ 最低, 30.1 kcal/mol . 反应(2)对应于轴向无扰动的配合物 $(UO_2)(THF)_3I_2$ 生成 oxo-imido 混合型 $(OUNPh)(THF)_3I_2$ (Scheme 1), 需要 36.1 kcal/mol 的能量; 相比之下, Pacman 结构配合物 **UNMe-Li** 的生成自由能低 6 kcal/mol , 表明反应(1)相对容易进行. 当尝试使用 Na 和 K 碱金属离子时, 计算得到生成 **UNMe-Na** 和 **UNMe-K** 的反应能相对 H 和 Li 的有所升高(表2). 对比生成配合物 **UNR-A** 的 $\Delta_r G(\text{THF})$, 可以看出 R 基团的调控对反应能有较大影响, 图4. 其中 **UNMe-A** 和 **UNPh-Li** 反应能低于反应(2)的, 而 **UNPh-H** 和 **UNH-A** 的反应则相对较高. 总的来说, Li 的扰动有利于 oxo-imido 配合物生成, 且生成 Me 配合物最为容易. 由于研究体系较大且含有较弱的 $U\cdots N$ 相互作用, 我们对反应过渡态的结构优化并未成功, 相关动力学反应性研究有待进一步开展.

总之, UO_2^{2+} 离子具有高的热力学稳定和强的动力学惰性, 是多数水溶液和部分有机溶液反应的最终稳定产物之一(thermodynamic sinks), 因而作为一个基本结构单元广泛存在于自然界水体系和核燃料循环中. 虽然实验研究显示在常规的铀酰配合物(如, 五角双锥结构配合物)中的铀酰氧($=O$)不能通过基团交换反应生成等电子铀酰氨($=NR$), 但是在某种特殊分子环境下, 如本文研究的 Pacman 结构配合物可以为 UO_2^{2+} 构筑一个微环境, 通过 A 与 O_{endo} 成键作用会在一定程度上活化对位的 $U=O_{\text{exo}}$ 键, 因而使得 $U=O$ 和 $U=NR$ 交换反应成为可能. 另外, A 原子和 R 基团的合理选择也能调控反应.

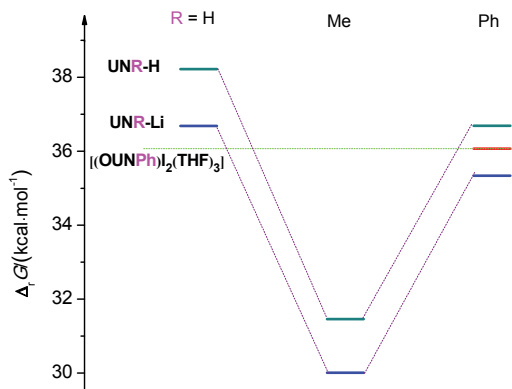


图4 计算在 THF 溶液中生成酰氧-酰亚胺混合型配合物基团交换反应的自由能(kcal·mol⁻¹), 以及五角双锥型配合物的反应能

Figure 4 Plot of calculated free energies (kcal/mol) of reactions to form mixed oxo-imido complexes in THF solution, compared with that of pentagonal bipyramid complex

4 结论

使用相对论 DFT 方法探索 Pacman 结构配合物 UE-A (E=O、NH、NMe 和 NPh; A=H 和 Li)的结构、红外振动光谱以及铀酰氧和铀酰亚胺基团交换反应。

优化得到 U=O_{endo} 键长在 1.84~1.89 Å 范围, 比实验报道的常规结构配合物(如五角双锥构型)的 U=O 长, 这与吡咯上存留的 A 原子和 O_{endo} 相互作用有关; 其对位的 U=N 键距离从 1.87 到 1.90 Å, 受到与 N 直接相连的 R 取代基(H、Me 和 Ph)以及与 O_{endo} 相互作用的 A 离子直接影响。分析显示 U=O_{exo} 和 U=N 具有部分三重键性质, 而 U=O_{endo} 在 A 为 Li 原子时介于双键和单键之间(键级为 1.5)。频率计算表明 O=U=NH 与 O=U=O 成键性质相近, 都在 700~900 cm⁻¹ 之间产生对称和反对称的伸缩振动。当在酰胺上引入空间效应大的 Me 和 Ph 时, 其振动模式变为 U=O 和 U=N—C 两个吸收峰, 其中大取代基的耦合作用使得 U=N—C 吸收峰出现在高频区域, 1166~1266 cm⁻¹, 与实验测得的 U=N—R (R=‘Bu 和 Ph)的 1170~1270 cm⁻¹ 吸收峰相符合; A 离子从 H 变换为 Li, 使得 U=O 和 U=N—C 振动分别红移 36 和 17 cm⁻¹(平均值)。与五角双锥型配合物相比, Pacman 结构配合物 UO-A 在合理选择 A 原子和 R 基团时会易于发生酰氧和酰亚胺基团交换反应。

铀酰离子广泛存在于各种核燃料纯化、乏燃料处理和核废料处置中, 其高水溶性使其成为自然水体系和生物圈中重要污染物; 铀氮化合物作为新一代核能材料已受到广泛关注。由于高放射性、剧毒性等特点, 高精度电子结构理论已成为探索铀氧/氮化学的重要工具之一。本文在配合物结构、铀-配体成键以及相关反应上所得到的数据将为新型配合物合成、放射性核素分离以及核

燃料循环等提供可靠理论参考。

References

- [1] Hayton, T. W. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 451.
- [2] Arnold, P. L.; Patel, D.; Wilson, C.; Love, J. B. *Nature* **2008**, 451, 315.
- [3] Arnold, P. L.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Love, J. B. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8206.
- [4] Arnold, P. L.; Patel, D.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Love, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9610.
- [5] Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Scott, B. L.; Palmer, P. D.; Batista, E. R.; Hay, P. J. *Science* **2005**, 310, 1941.
- [6] Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Hay, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10549.
- [7] Spencer, L. P.; Yang, P.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2930.
- [8] Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Scott, B. L.; Batista, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12622.
- [9] Laikov, D. N.; Ustynyuk, Y. A. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 820.
- [10] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [11] Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca Guerra, C.; Franchini, M.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Götz, A. W.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grüning, M.; Gusarov, S.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Kaminski, J. W.; van Kesse, G.; Kootstra, F.; Kovalenko, A.; Krykunov, M. V.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Morton, S. M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Pavanello, M.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Rodriguez, J. I.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; van Schoot, H.; Schreckenbach, G.; Seldenthuis, J. S.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Solà, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L. ADF2014.06, SCM, *Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands*, **2014**.
- [12] Klamt, A.; Jonas, V.; Burger, T.; Lohrenz, J. C. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5074.
- [13] Yao, J.; Zheng, X.-J.; Pan, Q.-J.; Schreckenbach, G. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5438.
- [14] Guo, Y.-R.; Wu, Q.; Odoh, S. O.; Schreckenbach, G.; Pan, Q.-J. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9143.
- [15] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
- [16] Xiong, Z.; Chen, Q.; Zheng, X.; Wei, X. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 572. (熊忠华, 陈琦, 郑秀梅, 魏锡文, 化学学报, **2005**, 63, 572.)
- [17] Zhang, Y.; Ma, X.; Zhang, X.; Lei, M. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 340. (张益伟, 马雪璐, 张欣, 雷鸣, 化学学报, **2016**, 74, 340.)
- [18] Yang, Y.; Zhang, Q.; Shi, J.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 422. (杨一诺, 张琪, 石景, 傅尧, 化学学报, **2016**, 74, 422.)
- [19] John, G. H.; May, I.; Sarsfield, M. J.; Steele, H. M.; Collison, D.; Helliwell, M.; McKinney, J. D. *Dalton Trans.* **2004**, 734.
- [20] Natrajan, L.; Burdet, F.; Pecaut, J.; Mazzanti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7152.
- [21] Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2004**, 870.
- [22] Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2004**, 2814.
- [23] Anderson, N. H.; Yin, H.; Kiernicki, J. J.; Fanwick, P. E.; Schelter, E. J.; Bart, S. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 9386.
- [24] Wang, X.; Andrews, L.; Vlasisavljevic, B.; Gagliardi, L. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3826.
- [25] Arney, D. S. J.; Burns, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9448.

(Zhao, X.)