

铀酰与羧酸和肟基类配体相互作用的理论研究

栾雪菲^{a,b} 王聪芝^b 夏良树^{*,a} 石伟群^{*,b}

(^a 南华大学核科学技术学院 衡阳 421001)

(^b 中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 深入了解各种功能基团与铀酰离子的络合行为有助于设计和开发高效海水提铀吸附剂. 本工作通过密度泛函理论(DFT)方法系统地研究了两种典型铀酰络合配体吡啶-2,6-二羧酸(H₂DPA)和戊二酰脲亚胺二肟(H₂A)与铀酰离子及碳酸根离子形成的配合物的结构、成键性质以及热力学稳定性. 研究表明, 所有配合物中, 配体与铀酰离子之间具有不同强度的共价相互作用. 由于 H₂A 配位时发生了质子重排, 而且配体的解离能较高, 使其更难与[$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$]⁴⁻发生取代反应, 因此 H₂DPA 配体是海水提铀中一种潜在的有效配体. 本工作的相关研究结果为海水提铀中高效吸附基团的设计和开发提供了理论线索.

关键词 铀酰配合物; 碳酸铀酰; 密度泛函理论; 吡啶二羧酸; 戊二酰脲亚胺二肟

Theoretical Studies on the Interaction of Uranyl with Carboxylic Acids and Oxime Ligands

Luan, Xuefei^{a,b} Wang, Congzhi^b Xia, Liangshu^{*,a} Shi, Weiqun^{*,b}

(^a School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

(^b Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Uranium is the main raw material for nuclear reactor fuel. However, uranium resources on land are limited. According to the statistic, the total amount of proven about uranium ore in the world is about 7.64×10^6 t. The uranium reserves in seawater are about 4.5×10^9 t, which is abundant in seawater. It is expected to alleviate the shortage of uranium resources on land by extraction of uranium from seawater. An in-depth understanding of the complexation behavior of various functional groups with uranyl ions is helpful for the design and development of high-efficient seawater uranium adsorbents. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid group (H₂DPA) and glutarimidedioxime group (H₂A) are two typical uranyl extractants with the same coordination pattern. In the present work, we have systematically studied the uranyl extraction complexes with these two ligands and carbonate ions by quasi-relativistic density functional theory (DFT) methods. The structures, bonding properties and thermodynamic stability of the 1 : 1 (metal/ligand molar ratio) and 1 : 2 type extraction complexes were investigated at the B3LYP/6-311G(d, p)/SDD level of theory. The results show that the covalent interaction strength between uranyl cations and these two ligands are different in the 1 : 1 and 1 : 2 type complexes. H₂DPA has a stronger coordination ability with uranyl in the 1 : 1 type of complexes, while in the 1 : 2 type complexes H₂A has a stronger coordination ability. For each complex, the covalent interaction between oxygen atom and uranyl ions is stronger than that of nitrogen atom. Due to the high proton rearrangement energy and dissociation energy of the H₂A ligand, the H₂DPA ligand is more likely to react with [$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$]⁴⁻. Therefore, the H₂DPA ligand is a potential effective ligand for uranium extraction from seawater. In addition, the presence of Ca²⁺ in seawater inhibits the complexation of uranyl cations and these ligands. The results of this work provide the theoretical clue for the design and development of highly effective adsorption groups in uranium extraction from seawater.

Keywords uranyl complex; uranyl carbonate; density functional theory; dipicolinic acid; glutarimidedioxime

1 引言

铀作为核反应堆燃料的主要原料, 是核工业能够长期稳定发展的基础. 据统计全世界已探明的铀矿总量约为 7.64×10^6 t, 即使加上未探明的铀矿和从其他矿石中提炼出来的铀, 总的铀矿含量仍只够人类使用不到 300

年^[1]. 陆地上有限的铀矿资源不足以满足世界核电的高速发展, 而海水中铀资源的储量约为 4.5×10^9 t^[2], 因此海水提铀有望成为解决陆地铀资源短缺的重要途径之一. 然而从海水中提取铀面临着诸多挑战, 海水中的铀浓度仅为 3.3 μg/L, 且以稳定的[$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$]⁴⁻形式存

* E-mail: xls1966@hotmail.com; shiwq@ihep.ac.cn

Received January 28, 2022; published March 29, 2022.

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

Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 21925603) and the National Natural Science Foundation of China (No. U2067212).

项目受国家杰出青年科学基金(No. 21925603)和国家自然科学基金(No. U2067212)资助.

在^[3]。此外,海水中丰富的竞争离子、生物污染以及海水的腐蚀性都严重阻碍了吸附材料对铀酰离子的高效吸附^[4-5],成为海水提铀技术开发需要攻克的难题。

近年来,氧化亚胺、氨基、羧基、磷酸基和偕胺肟等^[6-9]诸多官能团被报道用于海水提铀中^[10-11],其中偕胺肟是海水提铀中最具前途的官能团之一^[12-13],在过去几十年里一直被广泛关注^[14-16]。相关研究发现,与开链偕胺肟相比戊二酰偕胺肟二肟(H_2A)基团更容易与铀酰离子络合^[17]。而带有羧基基团的吡啶-2,6-二羧酸(H_2DPA)配体作为一种应用广泛的络合剂^[18-19],常被用于铜系元素的萃取分离。这两种配体与铀酰离子的配位模式相同,但鲜有文献报道对比这两种配体与铀酰离子的络合行为。本工作通过密度泛函理论(DFT)方法系统地研究了铀酰离子与 H_2DPA 和 H_2A 配体(图1)的相互作用机理,并对比了其在海水提铀中的应用潜力。本工作有助于海水提铀中高效吸附基团的设计和开发。

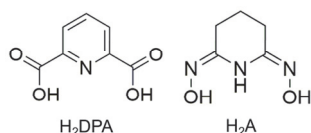


图1 H_2DPA 和 H_2A 配体的结构
Figure 1 Structures of H_2DPA and H_2A ligands

2 结果与讨论

2.1 配体的结构与性质

铀酰离子与 H_2DPA 和 H_2A 配体配位时,配体去质子化,形成相应的离子型配体(DPA^{2-} 和 HA^-),其中 H_2A 配体配位时肟基发生质子重排^[17]。在B3LYP/6-311G(d, p)/SDD理论水平下对 DPA^{2-} 和 HA^- 进行几何结构优化(图2a)。由于铀酰与配体的相互作用主要为离子相互作用

用^[20],所以配体的静电势可以对配体与金属离子的配位位点进行预测。对 DPA^{2-} 和 HA^- 配体进行静电势(ESP)分析(图2b),如图2b所示,从蓝色区域到红色区域静电势越来越负,静电势越负的区域对金属离子的吸引能力越强^[21]。两种配体中氮、氧原子上的静电势更负,而且配体分子表面静电势极值点位于氧原子附近,说明金属离子更容易与配体上的氧原子配位。

2.2 铀酰配合物的几何结构

研究表明^[11]铀酰离子可与 H_2DPA 以及 H_2A 配体形成三齿螯合配位,而且可与碳酸盐离子形成单齿或双齿配合物。考虑到 UO_2^{2+} 与配体通常在赤道面形成具有5~6配位数的配合物^[22],在B3LYP/6-311G(d, p)/SDD理论水平下对 DPA^{2-} 和 HA^- 配体与 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 可能形成的1:1(金属/配体的物质的量比)和1:2型配合物进行结构优化(图3)。

如图3所示,对于优化得到的1:1型铀酰配合物, DPA^{2-} 和 HA^- 配体为三齿配体,碳酸根离子为双齿配体。1:2型铀酰配合物 $[UO_2(DPA)_2]^{2-}$ 和 $UO_2(HA)_2$ 中,配体也采用三齿螯合模式与铀酰离子配位,这与相关单晶X射线衍射表征的结构^[17-18]一致。我们还采用PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[23]方法优化了 $[UO_2(DPA)_2]^{2-}$ 和 $UO_2(HA)_2$ 的结构。另外,考虑到配体间的长程作用力,我们通过DFT-D3^[24]进行色散校正。表S1(见支持信息)列出了B3LYP、B3LYP-D3和PBE三种方法优化得到的1:2型配合物的 $U=O_{ax}$ 、 $U-N(L)$ 和 $U-O(L)$ 键的键长。三种方法得到的键长参数相差很小,并且接近相应实验结果,说明配体间的长程作用力对配体结构的影响较小,后文我们主要以B3LYP和PBE方法计算的结果进行讨论。

1:1和1:2型铀酰配合物 $U=O_{ax}$ 、 $U-N(L)$ 、 $U-O(L)$ 和 $U-O(CO_3^{2-})$ 键的平均键长以及 $U=O_{ax}$ 的对

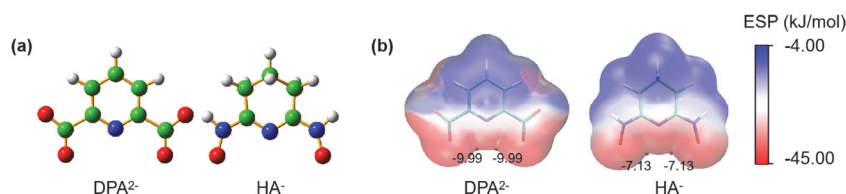


图2 B3LYP方法优化的 DPA^{2-} 和 HA^- 配体的结构。(a)白、绿、蓝和红色分别代表H、C、N和O;(b) DPA^{2-} 和 HA^- 配体的ESP图
Figure 2 Optimized structures of DPA^{2-} and HA^- ligands by the B3LYP method. (a) White, green, blue and red represent H, C, N and O, respectively; (b) ESP plots of DPA^{2-} and HA^- ligands

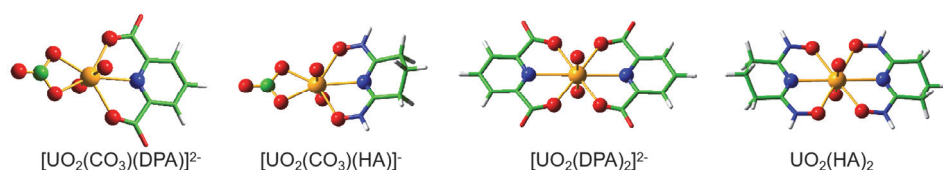


图3 B3LYP方法优化的铀酰配合物的结构。白色、绿色、蓝色、红色和橙色分别代表H、C、N、O和U
Figure 3 Optimized structures of the uranyl complexes by the B3LYP method. White, green, blue, red and orange represent H, C, N, O and U, respectively

称和反对称拉伸振动频率列于表 1. 配合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 的 $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 键的平均键长为 0.182 nm, 明显长于其它配合物的 $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 键的键长; 相应地, 其对称和反对称拉伸振动频率比其它配合物的更低. 另外, 1:1 型配合物具有比 1:2 型配合物更长的 $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 键和更低的 $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 拉伸振动频率. 这些结果说明, $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 键的强度随着 CO_3^{2-} 被配体取代而逐渐增加. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 中 $\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ 键的平均键长为 0.253 nm, 而 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$ 中 $\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ 键的平均键长分别为 0.231 nm 和 0.228 nm. 由此可知, 随着配体与铀酰离子的配位, $\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ 键的成键强度增加. 此外, 铀酰配合物中 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 键的平均键长在 0.248~0.254 nm 之间, 明显短于 $\text{U}-\text{N}(\text{L})$ 键(0.265~0.276 nm), 说明配合物中 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 的成键强度强于 $\text{U}-\text{N}(\text{L})$ 键.

2.3 铀酰配合物的 NBO 分析

在 PBE/TZP/ZORA(零阶正则近似)理论水平下, 通过自然键轨道(NBO)分析计算了这四种配合物的 Wiberg 键序(WBIs)^[25] (表 2). 如表 2 所示, 与配体 HA^- 相比, DPA^{2-} 与铀酰形成的同类型配合物中 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 键的 WBIs 值更大, 说明铀酰与羧基氧原子的相互作用强于脲基氧原子. 铀酰离子与配体形成的 1:2 型配合物中, $\text{U}-\text{N}(\text{L})$ 和 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 键的 WBIs 值均大于 1:1 型配合物中相应金属-配体键的 WBIs 值, 可知 1:2 型配合物中金属与配体之间的共价相互作用更强. 对于每种配合

物, 其 $\text{U}-\text{N}(\text{L})$ 键的 WBIs 值在 0.281~0.335 之间, 小于 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 键的 WBIs 值(0.401~0.480), 说明 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 键的共价性强于 $\text{U}-\text{N}(\text{L})$ 键, 铀酰离子与配体氧原子之间存在更强的相互作用. 另外, 配合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$ 的 $\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ 键的 WBIs 值大于 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 键的 WBIs 值, 说明铀酰与碳酸根离子之间的相互作用强于其与配体之间的相互作用.

对配合物的自然布居分析(NPA)^[26](表 2)发现配合物中铀原子上的净电荷 $Q(\text{U})$ 在 1.471~1.554 e 范围内, 小于自由铀酰离子的相应净电荷值 $Q(\text{U})$ (2.467 e), 因此这些配合物中存在从配体到金属离子的电荷转移(ΔQ). 在 1:1 型配合物中 HA^- 的电荷转移量为 0.647 e, 小于 DPA^{2-} 的 $\Delta Q(\text{L})$ 值(0.716 e), 说明 DPA^{2-} 的供电子能力更强, 这和 DPA^{2-} 与铀酰离子之间较强的共价相互作用一致. 然而, 1:2 型配合物中, HA^- 和 DPA^{2-} 配体的电荷转移量接近且大于相应 1:1 型配合物, 说明 1:2 型配合物中配体与金属之间的相互作用增强, 而且 HA^- 的配位能力稍强. 此外, 对比 CO_3^{2-} 与配体的电荷转移量, 发现 CO_3^{2-} 的电荷转移能力更强.

2.4 分子轨道(MO)分析

在 B3LYP/6-311G(d, p)/SDD 理论水平下, 对所研究的铀酰配合物进行 MO 分析(图 4 和图 S1, 见支持信息). 为了使成键轨道更加清晰, 轨道的等值面值设置为 0.01 a.u.(图 4). 对于这些 1:1 和 1:2 型配合物, 铀酰与 DPA^{2-} 、 HA^- 配体及 CO_3^{2-} 的 N、O 原子之间存在 σ

表 1 B3LYP 方法计算的铀酰配合物 $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 、 $\text{U}-\text{N}(\text{L})$ 、 $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ 和 $\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ 键的平均键长(nm)以及 $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ 的对称和反对称拉伸振动频率(ν_s 和 ν_{as} , cm^{-1})

Table 1 Average bond lengths (nm) for the $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$, $\text{U}-\text{N}(\text{L})$, $\text{U}-\text{O}(\text{L})$ and $\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$ bonds in uranyl complexes and the symmetrical and antisymmetrical stretching frequencies (ν_s and ν_{as} , cm^{-1}) of $\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$ calculated by the B3LYP method

铀酰配合物	$\text{U}=\text{O}_{\text{ax}}$	$\text{U}-\text{N}(\text{L})$	$\text{U}-\text{O}(\text{L})$	$\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	ν_s	ν_{as}
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	0.182			0.253	765.58	835.01
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$	0.180	0.265	0.247	0.231	826.61	893.72
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$	0.180	0.266	0.254	0.228	825.19	895.12
$[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$	0.178	0.276	0.248		848.10	929.87
$\text{UO}_2(\text{HA})_2$	0.178	0.266	0.250		851.62	932.91

表 2 PBE 方法计算的 $\text{U}-\text{N}$ 和 $\text{U}-\text{O}$ 键的 WBIs、U 原子上分布的自然电荷($Q(\text{U})$, e)和配体到 U 原子的电荷转移量(ΔQ , e)

Table 2 WBIs of $\text{U}-\text{N}$ and $\text{U}-\text{O}$ bonds, natural charge of U atoms ($Q(\text{U})$, e), and charge transfer from ligands to U atoms (ΔQ , e) by the PBE method

铀酰配合物	$\text{U}-\text{N}(\text{L})$	$\text{U}-\text{O}(\text{L})$	$\text{U}-\text{O}(\text{CO}_3^{2-})$	$Q(\text{U})$	$\Delta Q(\text{L})$	$\Delta Q(\text{CO}_3^{2-})$
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$	0.301	0.449	0.700	1.544	0.716	0.897
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$	0.281	0.401	0.749	1.554	0.647	0.958
$[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$	0.301	0.480		1.499	1.574	
$\text{UO}_2(\text{HA})_2$	0.335	0.475		1.471	1.593	

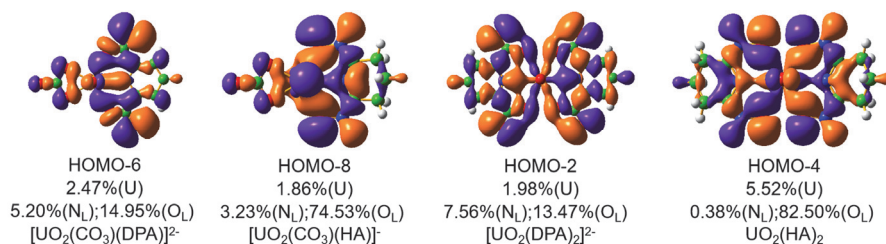


图 4 B3LYP 方法计算的铀酰配合物中金属-配体的成键轨道(等值面值为 0.01 a.u.)

Figure 4 The metal-ligand bonding MOs of the uranyl complexes calculated by the B3LYP method (The isosurface value is set as 0.01 a.u.)

成键轨道,且来自于U的5f、6d、7s、7p轨道和N、O原子的2p轨道的相互作用.1:1型配合物中 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 的U轨道贡献比 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$ 大,但在1:2型配合物中 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 的U轨道贡献大于 $[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$.因此,在配体与铀酰形成1:1型配合物时, DPA^{2-} 与 UO_2^{2+} 的配位能力较强,相反,形成1:2型配合物时 HA^- 的配位能力似乎更强,这与NBO分析的结果一致.

为了进一步分析铀酰与配体的成键性质,在PBE/TZP/ZORA理论水平下对这些铀酰配合物进行NBO轨道分析(图5),表S2(见支持信息)列出了NBO轨道的成分.由表S2可知,金属-配体 σ 成键轨道的主要贡献为铀原子的5f、6d轨道和氧、氮原子的2p轨道.相对于1:1型配合物,1:2型配合物的U—O(L) σ 成键轨道中U的6d轨道和U—N(L) σ 成键轨道中U的5f轨道贡献减小,而对应的5f和6d轨道贡献增加.随着配体 DPA^{2-} 和 HA^- 的增加,U—O(L)和U—N(L) σ 成键轨道中U的贡献也相应增加.例如在 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$ 中,U—O(L)和U—N(L) σ 成键轨道中U的贡献分别为6.13%和7.52%; $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 中U对U—O(L)和U—N(L) σ 成键轨道的贡献分别增加至7.64%和8.40%.此外,在1:1型配合物中, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 的金属-配体 σ 成键轨道中U的贡献更高,而1:2型配合物中 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 具有更高的U贡献.这些结果都说明1:1型配合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 中的金属-配体 σ 键更强,而在1:2型配合物中 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 具有更强的金属-配体 σ 键,这与MO和NBO分析的结果一致.

2.5 能量分解(EDA)分析

在PBE/TZP/ZORA理论水平下对这些铀酰配合物进行能量分解分析(EDA)^[27].每种配合物均划分为两个片段,铀酰离子为一个片段,碳酸根离子和配体部分作为另一个片段.表3列出了铀酰配合物的能量分解分析结果.其中, ΔE_{int} 为金属与配体片段之间的相互作用能,可分解成 ΔE_{Pauli} 、 ΔE_{elstat} 和 ΔE_{orb} ; ΔE_{Pauli} 为泡利排斥能;

ΔE_{elstat} 为静电相互作用能; ΔE_{orb} 为轨道相互作用能.静电(% ΔE_{elstat})和轨道相互作用贡献(% ΔE_{orb})可分别由 $\Delta E_{\text{elstat}}/(\Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{elstat}})$ 和 $\Delta E_{\text{orb}}/(\Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{elstat}})$ 公式计算得到.由表3可知,每种配合物中静电相互作用贡献高于(绝对值较大)轨道相互作用,说明金属与配体之间主要为静电相互作用. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 的轨道相互作用贡献稍高于 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$,说明前者配合物的共价相互作用更强.另外, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$ 的相互作用能都高于相应的 HA^- 配合物,说明 DPA^{2-} 配合物中金属与配体之间的相互作用较强.当 CO_3^{2-} 被 DPA^{2-} 和 HA^- 取代时,泡利排斥能、静电和轨道相互作用能都有所下降,从而降低了金属与配体之间的相互作用.这主要是由于碳酸根离子与铀酰离子之间具有更强的离子和共价相互作用.

2.6 热力学分析

在B3LYP/6-311G(d, p)/SDD理论水平下以 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 为初始反应物计算水溶液中铀酰配合物金属-配体的结合能(ΔG_{BE} ,表4).计算结果显示这些配合物的 ΔG_{BE} 值均为负值,说明这些反应在水溶液中常温下即可进行,所研究的这些1:1和1:2型铀酰配合物都是相对稳定的.当配体与铀酰离子形成1:2型配合物时, $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 比 $[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$ 具有更高的结合能,说明 HA^- 与 UO_2^{2+} 之间的配位能力更强,即 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 中的金属-配体键更强,这与前述讨论结果一致.值得注意的是,除共价相互作用外,这些配合物中阴离子配体(HA^- 、 DPA^{2-})和 CO_3^{2-} 与铀酰离子之间同时存在较强的离子相互作用,尤其是二价阴离子 DPA^{2-} 和 CO_3^{2-} .因此,离子相互作用同样对这些铀酰配合物的稳定具有重要作用.1:1型配合物中一价配体 HA^- 与 UO_2^{2+} 之间的离子相互作用较 DPA^{2-} 更弱,另外相对于 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$ 中铀酰离子与 HA^- 配体的共价相互作用更弱.尽管如此,WBIs分析表明铀酰离子与 CO_3^{2-} 的共价相互作用更强,这可能是导

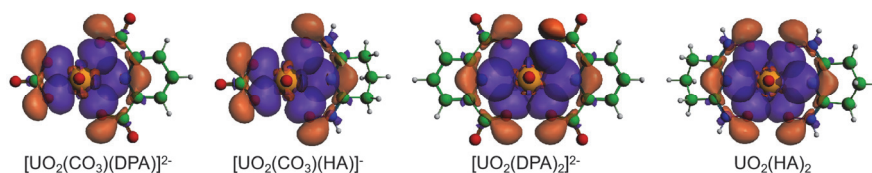


图5 PBE方法计算的铀酰配合物中U—O和U—N键的NBO轨道(等值面值为0.02 a.u.)

Figure 5 NBO orbitals of the U—O bonds and U—N bonds in uranyl complexes by the PBE method (The isosurface value is set as 0.02 a.u.)

表3 PBE/TZP/ZORA理论水平下铀酰配合物的能量分解分析(ΔE , kJ/mol)

Table 3 Energy decomposition analysis of uranyl complexes (ΔE , kJ/mol) at the PBE/TZP/ZORA level of theory

铀酰配合物	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{int}	% ΔE_{elstat}	% ΔE_{orb}
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-}$	1017.7	-3837.3	-1385.6	-4205.1	73.47	26.53
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^-$	1035.6	-3311.6	-1403.1	-3679.0	70.24	29.76
$[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$	664.2	-3518.4	-1179.6	-4033.8	74.89	25.11
$\text{UO}_2(\text{HA})_2$	705.9	-2563.6	-1187.1	-3044.8	68.35	31.65

致 1:1 型 HA^- 配合物具有更高的结合能的主要原因. 此外, 由于 CO_3^{2-} 与铀酰离子之间的成键能力更强, 随着配体的增加, ΔG_{BE} 的绝对值变小, 结合能降低.

表 4 B3LYP 方法计算的水溶液中铀酰配合物的金属-配体结合能 (ΔG_{BE} , kJ/mol)

Table 4 Metal-ligand binding energy (ΔG_{BE} , kJ/mol) of the uranyl complexes in aqueous solution by the B3LYP method

络合反应	ΔG_{BE}
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{DPA}^{2-} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-452.1
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 2\text{DPA}^{2-} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	-363.3
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{HA}^- \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^- + 5\text{H}_2\text{O}$	-472.6
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + 2\text{HA}^- \rightarrow \text{UO}_2(\text{HA})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	-446.6

在实际从海水中提取铀的反应过程中, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 中的碳酸根离子将被逐步取代, 发生逐步取代反应. 为评估这些配体应用于海水提铀的可能性, 我们考察了水溶液中 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 和配体发生取代反应的反应能 (ΔG , kJ/mol) (表 5). H_2DPA 配体进行第一步取代反应的反应能为 -103.0 kJ/mol, 说明这一步反应在常温下可以自发进行, 但是 H_2DPA 的第二步取代反应和 H_2A 的两步取代反应的 ΔG 值都为正数, 说明常温下这些反应为吸热反应. 其中 H_2A 进行第一步取代反应需要的能量较高, 为 137.3 kJ/mol, 然而其进行第二步取代反应的 ΔG 值比 H_2DPA 的低, 说明 H_2A 配体在形成 1:1 型配合物后更容易与铀酰离子进一步反应生成 1:2 型配合物, 这与 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 配合物中金属与配体之间更强的相互作用一致. H_2DPA 配体与 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 发生取代反应生成 $[\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-}$ 的 ΔG 值仍为负值 (-61.1 kJ/mol), 而 H_2A 配体反应生成 $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ 的 ΔG 值为 145.7 kJ/mol, 因此前者反应可在常温下自发进行, 而后者为吸热反应. 这似乎与结合能分析中 HA^- 配体具有更强的金属-配体相互作用不一致, 这一方面是由于二价阴离子配体 DPA^{2-} 与铀酰离子具有更强的离子相互作用; 另一方面是由于 H_2A 在与 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 发生反应时, 其胍氧原子上的质子将转移到胍氮原子上, 发生质子重排反应, 需要 110.9 kJ/mol 的能量 (图 S2, 见支持信息), 增加了其与铀酰离子发生反应的难度. 另外, H_2A 配体与铀酰离子进行配位时, 其发生解离反应需要的能量更高 (表 S3, 见支持信息). 因此, H_2DPA 配体更易与 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 发生反应, 此配体可能是海水提铀的一种潜在有效配体.

考虑到 DPA^{2-} 配体在水溶液中与铀酰离子反应也有可能生成质子化配合物, 在 B3LYP/6-311G(d, p)/SDD 理论水平下以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HDP})]^-$ 和 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{DPA})$ 为代表进行热力学分析 (表 S4, 见支持信息). 结果显示, 生成质子化配合物时, 所有反应的 ΔG 都为正值, 说明反应在常温下都是吸热反应, 不容易进行. 因此, 配体与铀酰离子反应更倾向于生成去质子化配合物. 由此可知, 溶液 pH 值的降低将会抑制配体与 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 进行反应.

由于海水中的 U(VI) 主要以 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 的形式存在^[17,28-31], 在 B3LYP/6-311G(d, p)/SDD 理论水平下, 以 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 为反应物评估 Ca^{2+} 在取代反应中的作用 (表 S5, 见支持信息). 与以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 为反应物的反应相比, 以 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 为反应物的反应需要更多的能量, 这表明 Ca^{2+} 的存在不利于配体与铀酰离子络合反应的进行.

表 5 B3LYP 方法计算的水溶液中 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 和配体进行取代反应的反应能 (ΔG , kJ/mol)

Table 5 Gibbs free energy changes (ΔG , kJ/mol) for the substitution reactions of $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ and ligands in aqueous solution by the B3LYP method

取代反应	ΔG
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + \text{H}_2\text{DPA} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-} + 2\text{HCO}_3^-$	-103.0
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{DPA})]^{2-} + \text{H}_2\text{DPA} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	41.4
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + 2\text{H}_2\text{DPA} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{DPA})_2]^{2-} + 3\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-61.1
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + \text{H}_2\text{A} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^- + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	137.3
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{HA})]^- + \text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{UO}_2(\text{HA})_2 + \text{HCO}_3^-$	8.4
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + 2\text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{UO}_2(\text{HA})_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	145.7

3 结论

本工作采用 DFT 方法系统地研究吡啶-2,6-二羧酸和戊二酰偕亚胺二胍配体的结构与性质, 并对 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 与这两种配体形成的 1:1 型和 1:2 型配合物的结构、成键性质以及热力学稳定性进行了研究.

对配体的研究表明, 金属离子更容易与 DPA^{2-} 和 HA^- 配体上的 O 原子配位. 在 B3LYP/6-311G(d, p)/SDD 理论水平下对 1:1 和 1:2 型配合物进行结构优化, 优化的结构中这两种配体与铀酰离子以三齿配位方式进行配位. 对配合物成键性质的 NBO 和 MO 分析表明, 1:1 型配合物中 DPA^{2-} 与 UO_2^{2+} 的配位能力较强, 而 1:2 型配合物中 HA^- 的配位能力更强. 另外, 每种配体的氧原子与铀酰离子之间的共价相互作用都强于 N 原子. NBO 轨道分析发现, $\text{U}-\text{O}$ 、 $\text{U}-\text{N}$ σ 成键轨道主要来自于 U 的 5f、6d 轨道和 N、O 的 2p 轨道相互作用. 热力学分析表明, Ca^{2+} 的存在抑制了配体与铀酰离子的络合. 尽管 1:1 和 1:2 型 HA^- 配合物具有更高的结合能, 但是取代反应说明 H_2DPA 更容易与 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 反应, 因此 H_2DPA 配体可能是一种能够应用于海水提铀的潜在有效配体. 这些研究结果为海水提铀中高效吸附配体的设计提供了理论基础.

4 计算方法

使用 Gaussian 16 软件包, 采用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 杂化泛函^[32-33]对所有结构进行优化^[34]. 采用 SDD 赝势基组^[35], 分别取代铀和钚原子的 60 和 10 个内层电子^[36], 轻原子 H、C、N 和 O 则采用 6-311G(d, p)基组. 已有研究表明该理论方案能够准确预测铀酰配合物的结构和性质^[8,37-39]. 在 B3LYP/6-311G(d, p)/SDD

理论水平下对所有结构进行几何优化, 并进行谐振频率计算, 频率都为实频, 表明是势能面上的局域能量最小点. 基于气相下优化的结构, 在相同的理论水平下, 采用隐式溶剂模型中的 COSMO 模型^[40-43]考虑溶剂效应的影响, 该模型适用于计算铜系配合物的热力学性质^[44-45]. 溶液中配合物的吉布斯自由能($G(T)$)值为 B3LYP/6-311G(d, p)/SDD 理论水平下得到的溶剂化能和气相下吉布斯自由能校正之和, 即

$$G(T) = G(0) + [G(T) - G(0)] = \varepsilon_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta G_{0 \rightarrow T} = \varepsilon_{\text{ele}} + G_{\text{coor}}(T)$$

其中 ε_{ele} 为电子能量, $G_{\text{coor}}(T)$ 为热力学校正, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. 本文中 H^+ 的溶剂化自由能均采用实验值 (-1113.0 kJ/mol)^[46].

为了研究铈酰和钒离子络合物的成键性质, 使用 ADF 2013^[47-48] 程序内嵌的 NBO 6.0 版本在 PBE/TZP/ZORA^[23,49] 理论水平下进行了 NBO^[50] 和 NPA 分析. 另外在相同的理论水平下进行了 EDA 分析. 通过 Multiwfn 3.8^[51] 软件包进行了 MO 分析.

References

- [1] Li, H.; Wen, J.; Wang, X.-L. *Chinese Sci. Bull.* **2018**, *63*, 481 (in Chinese). (李昊, 文君, 汪小琳, 科学通报, **2018**, *63*, 481.)
- [2] Hu, B.; Wang, H.; Liu, R.; Qiu, M. *Chemosphere* **2021**, *274*, 129743.
- [3] Endrizzi, F.; Leggett, C. J.; Rao, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 4249.
- [4] Parker, B. F.; Hohloch, S.; Pankhurst, J. R.; Zhang, Z.; Love, J. B.; Arnold, J.; Rao, L. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5695.
- [5] Yuan, Y. H.; Niu, B. Y.; Yu, Q. H.; Guo, X.; Guo, Z. H.; Wen, J.; Liu, T.; Zhang, H. Q.; Wang, N. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2020**, *59*, 1220.
- [6] Tian, G.; Geng, J. X.; Jin, Y. D.; Wang, C. L.; Li, S. Q.; Chen, Z.; Wang, H.; Zhao, Y. S.; Li, S. J. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 442.
- [7] Zhu, J. H.; Liu, Q.; Li, Z. S.; Liu, J. Y.; Zhang, H. S.; Li, R. M.; Wang, J. J. *Hazard. Mater.* **2018**, *353*, 9.
- [8] Wang, C. Z.; Lan, J. H.; Wu, Q. Y.; Luo, Q.; Zhao, Y. L.; Wang, X. K.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9466.
- [9] Li, Z.-N.; Sha, H.-Y.; Yang, N.; Yuan, Y.; Zhu, G.-S. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 469 (in Chinese). (李樟楠, 沙浩岩, 杨南, 元野, 朱广山, 化学学报, **2019**, *77*, 469.)
- [10] Abney, C. W.; Mayes, R. T.; Saito, T.; Dai, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13935.
- [11] Parker, B. F.; Zhang, Z.; Rao, L.; Arnold, J. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 639.
- [12] Liu, Z.-Y.; Xie, Y.; Wang, Y.-F.; Hu, T.-Y.; Ye, G.; Chen, J. *J. Tsinghua Univ. (Sci. & Technol.)* **2021**, *61*, 279 (in Chinese). (刘泽宇, 谢忆, 王一凡, 胡铜洋, 叶钢, 陈靖, 清华大学学报(自然科学版), **2021**, *61*, 279.)
- [13] Tang, N.; Liang, J.; Niu, C. G.; Wang, H.; Luo, Y.; Xing, W. L.; Ye, S. J.; Liang, C.; Guo, H.; Guo, J. Y.; Zhang, Y. F.; Zeng, G. M. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7588.
- [14] Sun, Q.; Aguila, B.; Earl, L. D.; Abney, C. W.; Wojtas, L.; Thallapally, P. K.; Ma, S. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1705479.
- [15] Zhang, L.; Pu, N.; Yu, B.; Ye, G.; Chen, J.; Xu, S.; Ma, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 3688.
- [16] Xu, X.; Xu, L.; Ao, J.; Liang, Y.; Li, C.; Wang, Y.; Huang, C.; Ye, F.; Li, Q.; Guo, X.; Li, J.; Wang, H.; Ma, S.; Ma, H. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 22032.
- [17] Tian, G. X.; Teat, S. J.; Zhang, Z. Y.; Rao, L. F. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11579.
- [18] Xu, C.; Tian, G.; Teat, S. J.; Rao, L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2750.
- [19] Zhou, D.; Huang, C.; Wang, K.; Xu, G. *Polyhedron* **1994**, *13*, 987.
- [20] Guo, X.; Huang, L.; Li, C.; Hu, J.; Wu, G.; Huai, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14662.
- [21] Murray, J. S.; Politzer, P. *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 153.
- [22] Pyykkö, P.; Li, J.; Runeberg, N. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4809.
- [23] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [24] Moellmann, J.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7615.
- [25] Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 59.
- [26] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [27] Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [28] Sun, X. Q.; Xu, C.; Tian, G. X.; Rao, L. F. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14621.
- [29] Tian, G.; Teat, S. J.; Rao, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5690.
- [30] Bernhard, G.; Geipel, G.; Reich, T.; Brendler, V.; Amayri, S.; Nitsche, H. *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 511.
- [31] Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; Brooks, S. C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 821.
- [32] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [33] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [34] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, Revision B. 01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2016**.
- [35] Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [36] Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [37] Yang, C.; Pei, S.; Chen, B.; Ye, L.; Yu, H.; Hu, S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3120.
- [38] Guo, X.; Xiong, X.-G.; Li, C.; Gong, H.; Huai, P.; Hu, J.; Jin, C.; Huang, L.; Wu, G. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *441*, 117.
- [39] Luan, X.-F.; Wang, C.-Z.; Wu, Q.-Y.; Lan, J.-H.; Chai, Z.-F.; Xia, L.-S.; Shi, W.-Q. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 406.
- [40] Baldrige, K.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6622.
- [41] Andzelm, J.; Kolmel, C.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9312.
- [42] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- [43] Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- [44] Schreckenbach, G.; Shamov, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 19.
- [45] Shamov, G. A.; Schreckenbach, G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10961.
- [46] Camaioni, D. M.; Schwerdtfeger, C. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10795.
- [47] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [48] Guerra, C. F.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [49] Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [50] Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [51] Lu, T.; Chen, F. W. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.

(Cheng, B.)