

六聚吡咯大环与铀/超铀酰基离子相互作用:成键、热力学和光谱性质

毕艳婷¹ 姚 军¹ 沈中辉^{*1} 张红星² 潘清江^{*1}

(¹ 黑龙江大学科学技术处, 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

(² 吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

摘要: 采用全电子相对论密度泛函理论探索多种六聚吡咯大环铜酰基配合物($n\mathbf{An}$; $n=1\sim3$; $\mathbf{An}=\mathbf{U}, \mathbf{Np}$ and $\mathbf{Pu}$)的电子结构本质、成键规律和化学反应特性。结构优化发现大环配体空穴大小与铜酰离子尺寸相当时, 配合物铜酰基采用性对规则的六角双锥结构, 而当空穴尺寸相对大时, 配合物则采取扭曲结构以降低体系能量。当配体相同时, 随着铀、镎、钷变化, $\mathbf{An}=\mathbf{O}$ 伸缩振动频率逐渐变小, 这与优化的键长和键级变化规律相一致。QTAIM(quantum theory of atoms in molecule)拓扑分析显示 $\mathbf{An}-\mathbf{N}$ 为弱共价单键特征, 具有较大离子性成分。依据不同铀源, 得到与大环配体的反应自由能均小于 $146\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与实验合成配合物的反应能计算数值相当。对含铀配合物电子吸收光谱计算显示, 低能(近红外和可见光区)的吸收带具有全部或较大的配体 $\rightarrow$ 金属电荷转移性质贡献。

关键词: 低聚吡咯铀和超铀配合物; QTAIM 拓扑分析; 热力学反应; 电子吸收光谱; 相对论密度泛函理论

中图分类号: O641.3; O614.62; O614.35²; O614.35³

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)06-1071-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.136

Interaction Behavior Between Hexa-dentate Polypyrrolic Macrocycles and Actinyl Species: Bonding, Thermodynamic and Spectroscopic Properties

BI Yan-Ting¹ YAO Jun¹ SHEN Zhong-Hui^{*1} ZHANG Hong-Xing² PAN Qing-Jiang^{*1}

(¹Science and Technology Division, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(²Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: A relativistic density functional theory (DFT) was used to systematically examine a series of uranyl and transuranyl complexes of N-donor macrocyclic ligands, $[(\mathbf{AnO}_2)(\mathbf{L}^n)]^{2-}$ (labeled as $n\mathbf{An}$; $n=1\sim3$; $\mathbf{An}=\mathbf{U}, \mathbf{Np}$ and $\mathbf{Pu}$). Further comparison was made with $[(\mathbf{UO}_2)(\mathbf{L}^0)]^{2-}$ ($\mathbf{A}$) that was experimentally synthesized. Cavities of $\mathbf{L}^1$ and $\mathbf{L}^2$ macrocycles are found to match well with actinyl ions, but the one of $\mathbf{L}^3$ is a lot larger. Consequently, the $\mathbf{L}^3$ complexes have to adopt distorted geometry to energetically stabilize systems. Infrared vibrational spectra presented that the $\mathbf{An}=\mathbf{O}$ stretching frequencies decrease in going from $\mathbf{U}$, $\mathbf{Np}$ to $\mathbf{Pu}$. This agrees with the trend of optimized bond lengths of $\mathbf{An}=\mathbf{O}$ and bond orders. Topological analyses of quantum theory of atoms in molecule (QTAIM) indicate that the $\mathbf{An}-\mathbf{N}$ bonds have largely ionic character. Depending on different actinyl source, free energies reacting with various macrocyclic ligands were calculated around $146.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, comparable to the calculated values of $\mathbf{A}$. Time-dependent DFT calculations on four uranyl complexes well reproduced absorption spectra of experimentally reported analogue. The absorption bands in the near-IR and visible region have large contribution from ligand-to-metal charge transfer (LMCT), which is responsible for changes of solution color in the process of macrocyclic ligand sensing uranyl species.

Keywords: polypyrrolic uranyl/transuranyl complexes; QTAIM analysis; thermodynamic reaction; electronic spectroscopy; relativistic DFT

收稿日期: 2018-01-07。收修改稿日期: 2018-03-20。

国家自然科学基金(No.21671060, 21273063)和内蒙古自治区自然科学基金(No.2017MS0222)资助项目。

*通信联系人。E-mail: panqjite@163.com, shenzhonghui@hlju.edu.cn

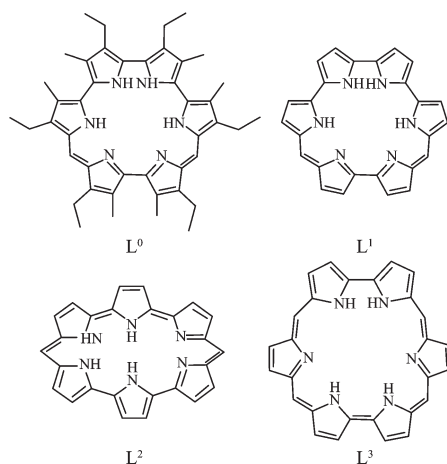
铀和超铀元素(An)是生产核能、制造核武器和同位素药物的重要原料^[1]。由于具有高毒性、高放射性,在核反应堆操作运行、乏燃料回收处理、核废料长期处置以及材料运输过程中产生的泄漏已引发诸多环境问题^[2-4]。目前,采用适当配体、进行超低浓度条件下的传感检测能够在一定程度上防患于未然;而使用合适配体分离回收乏燃料和核废料中高放射性锕系元素及其衍生物则是解决核素污染的有效手段之一^[3]。

相对锕系元素的收缩 4f 轨道特征(core-like),锕系的 5f 轨道在形成配合物时可参与成键^[5-13]。锕系元素能与元素周期表中很多元素形成多种类型化学键。对于六价高氧化态的 U、Np 和 Pu,通常以线性反式铀酰基离子结构形式存在^[1]。如 *trans*-UO₂²⁺ 具有高热力学稳定性和强动力学惰性,广泛存在于核燃料和核废料中;其易溶于水,能够在自然水体系中迁移,进而被生物体吸收、造成极大危害。由于 AnO₂²⁺ 轴向 An=O 化学键很强、表现出一定化学惰性,因而其赤道平面方向的配位化学研究相当活跃。当前,除含 O 和 P 供体原子的配体外,N-供体配体已逐渐在锕系元素检测和分离中扮演越来越重要的角色^[3,14-23]。如 Sessler 教授课题组报道只需观察溶液颜色变化,就可采用 Hexaphyrin 配体检测铀酰离子;结构表征发现配体空穴很好地容纳铀酰离子^[3,14-20,36]。

为进一步开发具有高效分离特性、高选择性的含 N 配体,它与锕系元素相互作用行为、成键性质、电子结构本质和化学反应行为方面研究是非常迫切的。由于锕系元素本身的稀缺性、高毒性、高放射性给实验研究带来诸多困难,这为基于准确方法论的理论计算提供了契机与挑战。本文中,设计 3 种六聚吡咯大环(标记为 H₄Lⁿ, n=1~3; Scheme 1)和一种实验已合成配体(H₄L⁰)。采用相对论密度泛函理论探索形成的铀和超铀配合物结构和成键性质,将通过热力学反应计算和光谱性质分析得到金属与配体的相互作用信息。

1 计算方法和细节

计算系列六聚吡咯大环与铀酰基离子形成的配合物[(AnO₂)(Lⁿ)]²⁻,标记为 **nAn**(其中 n=1~3, An=U、Np 和 Pu)。为便于对比,还优化了实验已经合成的配合物[(UO₂)(L⁰)]²⁻ (**A**)^[14],其中 L⁰ 具有 6 个甲基和 6 个乙基取代基团(Scheme 1)。



Scheme 1 Theoretically designed L¹, L² and L³, compared with experimentally synthesized L⁰

结构优化采用 Priroda^[24]程序完成。使用全电子标量哈密顿方法、全电子高斯基组以及广义梯度近似 PBE 泛函。解析频率计算未得到虚频,表明该结构为势能面的极小值稳定点。频率计算得到吉布斯自由能等热力学参数,同时还根据频率值和红外活性强度拟合红外振动光谱。计算同时获得配合物 Mayer 键级。

使用 ADF2014 程序计算配合物体系溶剂化能。积分格点选用 6.0×6.0×6.0。溶剂化效应采用 COSMO 模型^[25],溶剂水的介电常数为 78.5。使用 Klamt 半径, H 0.130 nm, C 0.200 nm, N 0.183 nm, O 0.172 nm 和 An 0.170 nm^[25-28]。应用标量相对论 ZORA 方法、Slater 型 TZP 基组和 PBE 泛函进行计算。

使用 Gaussian09 程序^[29]计算配合物电子吸收光谱。采用含时密度泛函理论(Time-dependent density functional theory, TD-DFT)方法,运用杂化 B3LYP 泛函,计算得到配合物的自旋允许的 80 个低能激发态。对金属铀使用 Stuttgart 准相对论有效核势和相应赝势基组,对其它原子使用 6-31G** 基组。采用 CPCM 模型模拟溶液水的环境效应。此外,对配合物进行 QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecule)^[30]拓扑分析,结合 Multiwfn 软件^[31]获得在 An-N 临界点(Bond critical points, BCPs)的电子密度 $\rho(r)$ 、拉普拉斯密度 $\nabla^2\rho(r)$ 、能量密度 $H(r)$ 、椭圆率 ε 和相关作用能 E_{int} ,以及 Mayer 和 Wiberg 键级。

2 结果与讨论

2.1 几何结构和振动光谱

对于吡咯环位置不同的 L¹ 和 L² 异构体,计算

发现配合物 **1U** 要比 **2U** 能量高 $77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它们的铀酰基团保持近似线性结构 (177° 和 180°), 见表 1 和图 1; **1U** 的 N-U-N 角数值从 57.9° 到 62.5° (平均值为 59.9°), **2U** 的在相近范围内。优化的 U=O 键长均为 0.180 nm , 这一数值在实验^[3,14-18,32]和计算^[5-6]配合物的 U=O 距离范围内。优化得到 **A** 的 U=O 键长也是 0.180 nm , 比其实验值 0.176 nm 略长^[14]。这与 GGA 泛函高估键长相关^[33]。计算的 **1U** 的 U-N 键长范围为 $0.261 \sim 0.293 \text{ nm}$, 而 **2U** 的 U-N 键长 $0.260 \sim 0.291 \text{ nm}$, 后者的略短。就结构而言, 这一稍短 U-N 距离可能是 **2U** 相对 **1U** 稳定的原因。类似地, An-N 键长的比较也可以近似判断同分异构体 **1Np** 和 **2Np** 以及 **1Pu** 和 **2Pu** 间的相对稳定性。

配体不变, 按 U、Np、Pu 的次序变化, **1An** 的 An=O 键长依次为 0.179 nm 、 0.181 nm 、 0.179 nm , An-N 平均值为 0.281 、 0.282 、 0.286 nm , 并未直接反应出锕系收缩这一原理。然而, 计算的 An=O 键级分别为 2.39 、 2.38 、 2.37 , 表明其键强度随着元素原子序数增加而逐渐减小。这一结构特征将在红外振动光谱分析时给出进一步证据。当金属中心不变, 配体变化时, 得到 **1U** 的 N-U-N 键角总和为 360° , 反映六聚吡咯配体中所有氮原子几乎位于同一个赤道平面上, 同时表明 L^1 所形成空穴尺寸与金属中心离子大小相匹配。因为 L^1 和 L^2 是异构体, 它们空穴应该相当, 而计算的 **2U** 的 360° 键角总和也证明这一点。因而, 得到的 **1U** 和 **2U** 中, 铀酰基离子的空间构型为较规则的六角双锥结构。计算 **A** 的 N-U-N 键角总和为 366° , 吡咯氮原子略偏离赤道平面, 这表明周边取代基对配体空穴尺寸有少量影响。有趣的是这一数值与实验数值完全吻合^[14]。相比之下, **3U** 的键角总和为 376° , L^3 的 6 个吡咯氮原子偏离赤道平面, 中心离子与配体空穴尺寸不匹配, 因而它采用扭曲六角双锥结构, 以降低体系能量、稳定

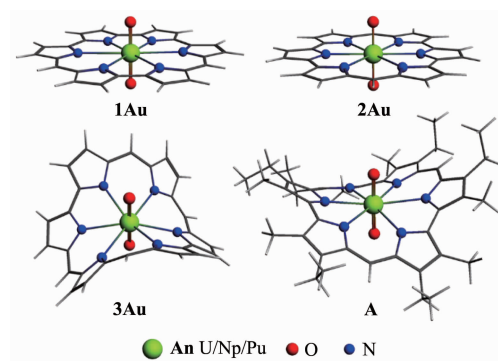


图 1 配合物 **nAn** ($n=1\sim3$; An=U、Np 和 Pu) 和参考分子 **A** 的优化结构

Fig.1 Optimized structures of complexes **nAn** ($n=1\sim3$; An=U, Np and Pu) and experimentally synthesized **A**

配合物。

频率计算得到 **nU** 在 $900 \sim 910 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有强 U=O 伸缩振动吸收峰(图 S1 左图)。计算的 **A** 的 U=O 振动吸收峰在 904 cm^{-1} 处, 与实验报道的 922 cm^{-1} 相对应^[14-16]; 由于计算采用 GGA 泛函, 其泛函本质导致稍微低估键的强度, 即会低估对应的伸缩振动频率数值^[33]。同时, 计算的 U=O 数值在已报道的铀酰基配合物的振动吸收峰范围内^[3,14-18,32]。当配体相同时, An=O 伸缩振动频率按 U、Np、Pu 顺序向低频移动, 即发生红移现象。如 **1An** 分别在 910 、 887 、 874 cm^{-1} 处有强的 An=O 伸缩振动吸收(图 S1 右图)。这是锕系收缩规律在红外光谱中的体现。这与结构计算的 An=O 键级变化趋势一致。同样地, 该规律也适用于 **2An** 和 **3An**, 见补充材料中图 S2。中心离子相同、配体变化对配合物的 An=O 振动吸收频率有一定的影响, 且具有金属种类依赖性。

2.2 配体和锕系元素相互作用的拓扑分析

为进一步理解配体与锕系离子相互作用本质, 计算得到 **1U**、**2U**、**3U**、**1Np** 和 **1Pu** 在 An-N 键临界

表 1 配合物 **A** 和 **nAn** (An=U、Np 和 Pu) 的优化平均键参数以及参考配合物 **A** 的实验值

Table 1 Optimized average bond parameters for **A** and **nAn** (An=U, Np and Pu) compared with experimental values of **A**

		$d(\text{An}=\text{O}) / \text{nm}$ (Bond order)	$d(\text{An}-\text{N}) / \text{nm}$	$\angle \text{O}=\text{An}=\text{O} / (^\circ)$	$\angle \text{N}-\text{An}-\text{N} / (^\circ)$	$(\angle \text{N}-\text{An}-\text{N})_{\text{sum}} / (^\circ)$
A	Calcd.	0.180 2(2.39)	0.273 2	178.9	60.5	363.0
	Expt.	0.176 0	0.263 0	177.8	61.0	366.0
1U	Calcd.	0.179 9(2.39)	0.281 3	176.8	59.9	359.9
2U	Calcd.	0.179 9(2.39)	0.280 7	179.9	60.0	360.0
3U	Calcd.	0.180 1(2.38)	0.274 1	179.9	62.7	376.0
1Np	Calcd.	0.181 6(2.38)	0.282 4	178.9	60.0	360.0
1Pu	Calcd.	0.179 7(2.37)	0.285 7	179.1	59.6	357.3

点的 $\rho(r)$ 、 $\nabla^2\rho(r)$ 和 $H(r)$ 以及 ε 等 QTAIM 参数。平均数值列于表 2 中, 每一个 An-N 键的详细数据见表 S4。以往报道证明, 基于电子密度的 QTAIM 拓扑分析能很好地表征供体配体与铜系元素之间形成化学键的性质和强度^[7,9,30], 并能对传统的波函数分子轨道解释给出有力补充。一般地, 在化学键临界点的 $H(r)$ 小于或接近零时, 表明共价键性质, 绝对值大小表示共价键强弱的程度; $\rho(r) < 0.10$ a.u.、 $\nabla^2\rho(r) > 0$ 时为闭壳层作用, 包括离子键、范德华作用或氢键等; $\rho(r) > 0.20$ a.u.、 $\nabla^2\rho(r) < 0$ 为开壳层作用或者共价键。

检查表 2 中的 QTAIM 参数可以看到, 计算的含铀配合物的 $H(r)$ 均为负值, 绝对值数值较小说明 U-N 为强度很弱的共价键性质。这些铀配合物的电子密度 $\rho(r)$ 数值很小, 在 0.033 2~0.036 1 之间, 且 $\nabla^2\rho(r)$ 均为正值(0.087~0.110), 表明 U-N 键中有很大的离子性质。在 U-N 临界点的椭圆率 ε 可以度量化学键的圆柱形对称性, 计算结果表明 U-N 为单键特征。因此, 我们指认 U-N 为具有大部分离子性的弱共价键。此外, 同分异构体 **1U** 和 **2U** 的 QTAIM 参数数值几乎完全相同, 表明吡咯单元的联接方式对金属离子和配体供体之间作用影响极其微小。对于设计的配合物 **3U**, 由于结构联接使得配体具有相对的柔性, 即配体可以通过一定程度的扭曲来加强配体和金属铀的相互作用, 以达到降低体系能量、稳定体系的目的, 因而, 其 U-N 临界点处的 $\rho(r)$ 数值相对 **1U** 和 **2U** 的略有增大, 即 U-N 键强度略有增加。显然, QTAIM 分析得到的这一结论与前文对几

何参数 U-N 键长分析结果相一致。相对 **1U**, 配合物 **A** 在配体周边增加了 6 个甲基和 6 个乙基基团, 其推电子作用会增强吡咯氮对金属中心的供体作用, 因此, 后者具有相对大些的电子密度数值。

分析比较 3 个 **1An** 配合物的电子密度和能量密度数据, 可以看出它们的 $\rho(r)$ 数值按 U、Np、Pu 的次序逐渐变小, 表明它们的 An-N 作用逐渐变弱。**1Np** 和 **1Pu** 的 $H(r)$ 虽然为正值, 但是仍非常接近零, 因此我们仍指认 Np/Pu-N 为离子性为主、强度较弱的共价键性质。能量密度 $H(r)$ 可分解为动能项 $G(r)$ 和势能项 $V(r)$, 其中 $V(r)$ 的一半可表示为 An-N 的相互作用能 E_{int} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。如表 2 所示, 当金属中心为铀, 配体按 $\text{L}^1 \rightarrow \text{L}^2 \rightarrow \text{L}^3$ 递变, E_{int} 分别为 -30.96、-31.38 和 -35.15 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即数值逐渐变小, N $\rightarrow$ U 配位作用增强; 这与配合物 **1U** (0.281 3 nm)、**2U** (0.280 7 nm) 和 **3U** (0.274 1 nm) 的 U-N 平均键长变化趋势相一致。比较 **1An**, 随着 U $\rightarrow$ Np $\rightarrow$ Pu 变化, 其 E_{int} 数值逐渐增大、配位作用减弱, 这与其 An-N 键长逐渐增长密切相关(表 1)。另外, 计算得到配合物的 QTAIM 数据与 An-N 的键级有一定的相关性, 特别是 Priroda 计算得到的 Mayer 键级与电子密度 $\rho(r)$ 变化趋势一致。例如, 随着 **1U** $\rightarrow$ **3U** 和 **1U** $\rightarrow$ **1Np** $\rightarrow$ **1Pu** 的 $\rho(r)$ 数值增加, 此 Mayer 键级表现出同样增加的趋势。然而, QTAIM 计算的 Mayer 和 Wiberg 键级变化趋势与电子密度有所差异。这一现象在以前的 QTAIM 计算中也有报道^[7,34-35], 因此在使用该键级数据时要谨慎。

表 2 配合物在 An-N 键临界点处的 QTAIM 参数平均值、 ε 、 E_{int} 以及各种方法计算的键级
Table 2 Average QTAIM parameters of the complexes at An-N bond critical points including electron density ($\rho(r)$), Laplacian ($\nabla^2\rho(r)$), energy density ($H(r)$), ellipticity (ε) and interaction energy (E_{int}), together with bond orders calculated by different approaches

	1U	2U	3U	1Np	1Pu	A
$\rho(r)$ / a.u.	0.033 2	0.033 6	0.036 8	0.027 9	0.026 8	0.036 1
$\nabla^2\rho(r)$ / a.u.	0.087 2	0.088 2	0.101 0	0.098 2	0.093 5	0.110 3
$H(r)$ / a.u.	-0.000 9	-0.000 9	-0.000 8	0.000 9	0.000 9	-0.000 3
$V(r)$ / a.u.	-0.023 6	-0.023 9	-0.026 8	-0.022 8	-0.021 5	-0.028 1
$G(r)$ / a.u.	0.022 7	0.023 0	0.026 0	0.023 7	0.022 4	0.027 9
ε	0.169 2	0.164 9	0.157 8	0.042 3	0.078 7	0.129 1
E_{int} / ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-30.962	-31.380	-35.146	-29.706	-28.033	-36.819
Mayer ^b	0.34	0.33	0.35	0.11	0.24	0.24
Wiberg ^b	0.51	0.51	0.53	0.41	0.51	0.47
Mayer ^c	0.34	0.41	0.42	0.36	0.33	0.43

^a $H(r)$ is the sum of kinetic $G(r)$ and potential $V(r)$ energy density. And interaction energy E_{int} is equal to $0.5V(r)$; ^b Bond order calculated with QTAIM; ^c Bond order calculated with the Priroda code.

2.3 热力学反应

选择多种铜源前体,设计与六聚吡咯配体的反应(表3),并计算了在溶液介质环境下的反应自由能 $\Delta_r G(\text{aq})$ 列于表4。更为详细的能量数值,包括气态条件下的总反应能 $\Delta_r E(\text{gas})$ 、含零点振动能校正的总能 $\Delta_r E_0(\text{gas})$ 、自由能 $\Delta_r G(\text{gas})$ 以及溶剂效应影响 $\Delta_r G(\text{aq})$,列于表S5~S7。计算表明介质环境对反应能影响很大, $\Delta_r G(\text{aq})$ 数值超过 $1\,255\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此研究中必须考虑溶液环境的影响。对于反应(3),配合物中心离子相同时,按配体 L^2 、 L^1 、 L^3 顺序,溶液条件下反应自由能 $\Delta_r G(\text{aq})$ 依次增大;其变化趋势如图2所示。如铀配合物 2U 、 1U 和 3U 反应自由能分别为 -90 、 -56 和 $46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。就热力学而言,前2个配合物相对容易生成。这与实验发现配体 L^0 可以用于铜酰基离子检测的结果相吻合^[14-16]。同时还发现,当配合物中配体相同,按 U 、 Pu 、 Np 的顺序, $\Delta_r G(\text{aq})$ 依次减小,如以 1An 为例,反应自由能依次为 -56 、 -108 、 $-117\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明反应越来越容易。实验测量 L^0 探测不同铜酰基离子发现,探测铀酰需要相对较长时间,一般数个小时后会发现检测前后物质的颜色有所变化,也就是反应相对较慢;而超铀酰基则是很短的时间内发生配位反应,观察到颜色变化^[14-16]。从热力学能量角度出发,以上计算的 1An 的

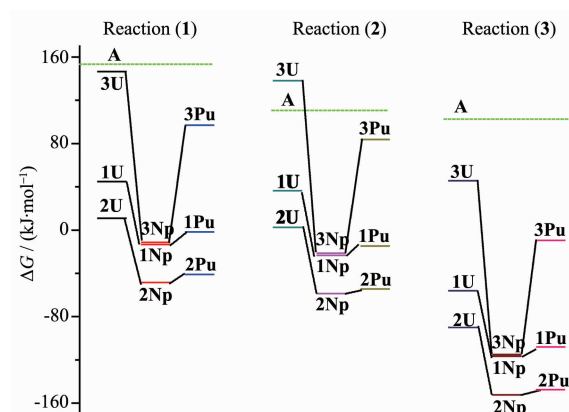


图2 配合物 $n\text{An}$ ($\text{An}=\text{U}$ 、 Np 和 Pu)在溶液中反应自由能和 A 的参考数值

Fig.2 Free energy of formation reactions of $n\text{An}$ ($\text{An}=\text{U}$, Np and Pu) in the aqueous solution compared with those of A

$\Delta_r G(\text{aq})$ 相对数值大小验证了实验观察。同样的规律发生在反应(1)和(2)中。

由于配合物 A 已经实验合成并进行结构和性质表征,因此,其参与反应所获得的相关参数可作为评价其它配合物是否可以形成或作为传感配体的参考依据。计算得到 A 在反应(1)~(3)中的 $\Delta_r G(\text{aq})$ 分别为 147 、 110 和 $101\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。显然设计的配合物多数都小于这一数值(图2)。只有在反应(2)中, 3U

表3 配合物的生成反应

Table 3 Formation reactions of actinyl complexes of polypyrrolic macrocycles

Reaction (1)	$\text{H}_4\text{L}^n + [\text{AnO}_2(\text{py})_2(\text{N}(\text{SiH}_3)_2)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{AnO}_2\text{L}^n]^{2-} + 2\text{py} + 2\text{HN}(\text{SiH}_3)_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Reaction (2)	$\text{H}_4\text{L}^n + [\text{AnO}_2(\text{thf})_2(\text{N}(\text{SiH}_3)_2)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{AnO}_2\text{L}^n]^{2-} + 2\text{THF} + 2\text{HN}(\text{SiH}_3)_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
Reaction (3)	$\text{H}_4\text{L}^n + [\text{AnO}_2(\text{thf})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2] + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{AnO}_2\text{L}^n]^{2-} + 2\text{THF} + 2\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$

表4 计算的配合物 A 和 1An ($\text{An}=\text{U}$ 、 Np 和 Pu)在水溶液中反应自由能

Table 4 Calculated reaction free energies $\Delta_r G(\text{aq})$ of A and 1An ($\text{An}=\text{U}$, Np and Pu) in aqueous solution

	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	Reaction (1)	Reaction (2)	Reaction (3)
A	147.3	110.0	101.3
1U	44.8	36.4	-56.1
1Np	-13.4	-23.4	-116.7
1Pu	-1.7	-14.6	-107.9
2U	10.9	2.5	-90.0
2Np	-48.5	-58.6	-152.3
2Pu	-41.0	-54.4	-147.7
3U	146.4	138.1	45.6
3Np	-11.3	-21.3	-115.1
3Pu	97.1	83.7	-9.6

的自由能比 **A** 的大 $\sim 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。总之,配合物 **nAn** 相对较小的 $\Delta G(\text{aq})$ 数值(大部分为负值)说明它们可以在相对温和实验条件下获得,相应的大环配体有可能应用于分离锕系离子。

2.4 电子吸收光谱

采用 TD-B3LYP 方法计算 4 个铀配合物在水

溶液中的电子吸收,并采用 Gaussian 函数展开拟合了光谱(图 3)。**1U** 的吸收波长(λ)、电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f)列于表 5 中,而包括组态跃迁等详细信息见表 S8~S10。

首先讨论实验合成配合物 **A** 的电子吸收光谱。在低能近红外区域计算得到 2 个振子强度相对较

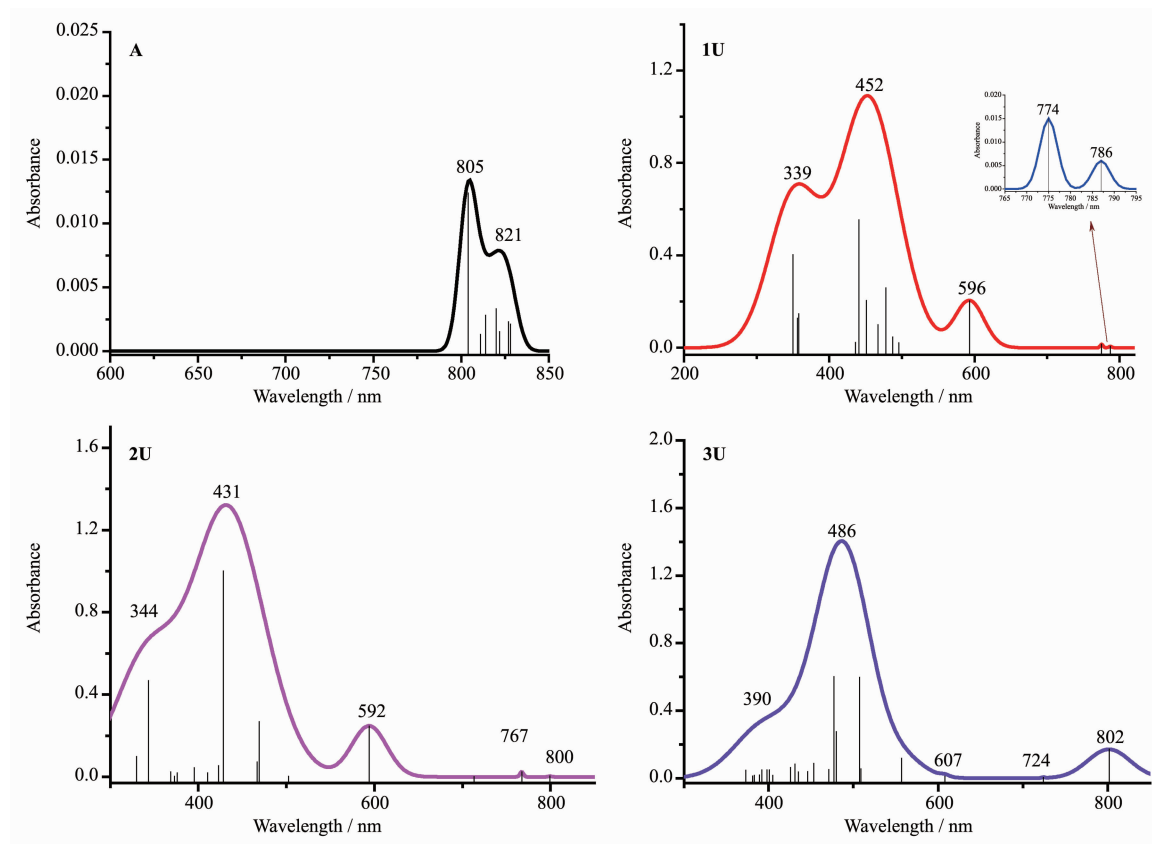


图 3 铀配合物的电子吸收光谱

Fig.3 Simulated absorption spectra of uranyl complexes

表 5 TD-B3LYP 计算的 **1U** 吸收波长(λ)、电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f)

Table 5 Absorption wavelength (λ), excitation energy (ΔE) and oscillator strength (f) of **1U** in the aqueous solution calculated at the TD-B3LYP level

	λ^a / nm	λ / nm	ΔE / eV	f	Expt. ^b (ϵ / ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$))
Band I	786	786	1.58	0.006	832(81 000)
	774	774	1.60	0.015	791(5 600)
Band II	596	596	2.08	0.201	
Band III	452	478	2.59	0.226	530(330 000)
		465	2.67	0.139	
		450	2.76	0.226	
		440	2.82	0.501	
Band IV	359	359	3.46	0.134	
		356	3.48	0.154	
		352	3.52	0.109	

^a Simulated bands; ^b experimental values from the references^[14-16]

小的吸收峰 821 和 805 nm。这一计算结果与实验得到的 832 和 791 nm 的吸收峰相接近^[14-16]。激发态波函数分析表明,它们为配体 $\pi(L^0)$ 到金属中心 $U(5f)$ 的电子跃迁 (ligand-to-metal charge transfer, LMCT), 同时混合很少量的 $\pi(L^0) \rightarrow \pi^*(L^0)$ 跃迁 (intraligand charge transfer, ILCT)。需要指出的是,我们计算了 **A** 的 80 个自旋允许的低能激发态, 仅得到其在近红外区域的光谱, 如需要可见光和紫外区光谱跃迁, 则需要考虑更多的激发态。

1U 和 **2U** 是同分异构体, 差异只是吡咯环连接位置不同, 因此计算得到相似的电子吸收光谱 (图 3)。**1U** 在 786 nm (1.58 eV) 和 774 nm (1.60 eV) 处有 2 个很弱吸收峰, 它们分别是 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 和 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO 两个跃迁组态贡献, CI 组合系数为 0.694 和 0.701。轨道分析 (图 S3) 指认为 LMCT 性质跃迁。在可见光区域, 计算得到 **1U** 有 2 个吸收峰, 分别出现在 596 和 452 nm 处, 前者为 $\pi(L^1) \rightarrow \pi^*(L^1)$, 并混有少量 $\delta(U(5f)) \rightarrow \pi^*(L^1)$ 性质; 而 452 nm 吸收是 LMCT 和 ILCT 两种跃迁并重性质。在低能区 339 nm 处, **1U** 具有 $\pi(L^1) \rightarrow \pi^*(L^1)$ 性质的强吸收光谱带。可以看出, 配合物 **1U** 的电子吸收光谱与实验得到的 832 nm ($\epsilon = 8.1 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、791 nm ($\epsilon = 5.6 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 530 nm ($\epsilon = 3.3 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相对应。由于 **1U** 中未包括周边的甲基等取代基, 使得其波长数值相对实验测定的短, 但是它们吸收峰的强度有很好的对应关系。同样地, **2U** 的吸收光谱包括 4 个吸收带, 即低能近红外区的 800 和 767 nm (Band I)、可见光区域的 594 nm (Band II) 和 431 nm (Band III)、以及高能紫外区的 344 nm (Band IV) 吸收峰, 且它们的跃迁性质与 **1U** 的一致。当然, 配体的细微差别体现在它们的吸收峰波长略有差异。

从图 3 可以看出, **3U** 的吸收光谱与 **1U** 和 **2U** 大致相同, 如具有上述的 4 个主要特征带。然而含更多亚甲基的 L^3 配体使得 **3U** 表现出一些不同的吸收特征。如近红外区的 2 个吸收峰相距增大、可见光区域的相对低能的 607 nm 峰强度相对变弱, 另外在 557 nm 处出现了独有的吸收肩峰。波函数分析不难看出, 在 **1U** 和 **2U** 中, 配体具有刚性的共轭效应、结构区域平面, 这不同于扭曲的 L^3 配体。

3 结 论

采用相对论密度泛函理论探索 10 种铀/超铀配

合物的成键、热力学反应和光谱性质。结构优化表明, 配合物 **1An** 和 **2An** 配体空穴尺寸与金属中心原子大小较匹配, 六聚吡咯配体中的 6 个氮供体原子与 An 位于同一赤道平面上; 配合物 **3An** 的配体空穴与金属中心原子大小匹配性较差, 吡咯氮原子偏离赤道平面。当配体相同, 按铀、镎、钚顺序 $An=O$ 振动频率向低频移动, 这与周期表“镧系收缩”规律相一致。同时, 与计算的 $An=O$ 的键长和键级变化规律是一致的。QTAIM 拓扑分析发现 $An-N$ 键为离子性占主要成分的弱共价键。热力学反应能计算表明, 对比实验合成配合物 **A** 的反应自由能, 所设计的系列配合物均能在较温和的实验条件下生成, 且溶剂化效应对反应影响很大。在电子吸收光谱研究中发现, **nU** 和 **A** 在低能近红外和可见光区域出现 LMCT 和 ILCT 的混合跃迁性质吸收带, 与实验测定的吸收光谱符合。与大环配体吸收光谱的比较表明该类配体有作为镧系离子检测传感器应用的前景。本文研究一方面可为新型结构镧系配合物设计提供相应的理论支持; 另一方面, 计算得到的配合物电子结构、光谱性质、配体与镧系离子相互作用以及反应能等信息也可为铀和超铀元素的提纯和分离提供理论参考。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Hashke J M, Stakebake J L. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, **2006**:3199-3272
- [2] Choppin G R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2007**, **273**(3):695-703
- [3] Rambo B M, Sessler J L. *Chem.-Eur. J.*, **2011**, **17**(18):4946-4959
- [4] GU Jia-Fang(辜家芳), XU Ke(许可), CHEN Wen-Kai(陈文凯). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2017**, **33**(9): 1579-1586
- [5] Wang D, van Gunsteren W F, Chai Z. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, **41**(17):5836-5865
- [6] Wang D, Su J, Wu J, et al. *Radiachim. Acta*, **2014**, **102**(1/2): 13-25
- [7] Wu Q Y, Wang C Z, Lan J H, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**(18):9607-9614
- [8] Wu H, Wu Q Y, Wang C Z, et al. *Dalton Trans.*, **2015**, **44**(38):16737-16745

- [9] Lan J H, Shi W Q, Yuan L Y. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, **256** (13/14):1406-1417
- [10] Lan J H, Shi W Q, Yuan L Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50** (19):9230-9237
- [11] Hu H S, Wei F, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(4):1427-1437
- [12] Hu S X, Jian J, Su J, et al. *Chem. Sci.*, **2017**, **8**(5):4035-4043
- [13] Chi C, Wang J Q, Qu H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, **56**(24):6932-6936
- [14] Sessler J L, Seidel D, Vivian A E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**(3):591-594
- [15] Sessler J L, Gorden A E V, Seidel D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **341**:54-70
- [16] Sessler J L, Melfi P J, Seidel D, et al. *Tetrahedron*, **2004**, **60** (49):11089-11097
- [17] Melfi P J, Kim S K, Lee J T, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46** (13):5143-5145
- [18] Ho I T, Zhang Z, Ishida M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(11):4281-4286
- [19] Zhang Z, Dong S K, Lin C Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(24):7769-7774
- [20] Sessler J L, Melfi P J, Lynch V M. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**, **11**(4):287-293
- [21] Cafeo G, Kohnke F H, La Torre G L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(8):1496-1498
- [22] Jana A, Ishida M, Cho K, et al. *Chem. Commun.*, **2013**, **49** (79):8937-8939
- [23] Fukuzumi S, Ohkubo K, D'Souza F, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(79):9801-9815
- [24] Laikov D N. *J. Comput. Chem.*, **2007**, **28**(3):698-702
- [25] Klamt A, Jonas V, Burger T, et al. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**(26):5074-5085
- [26] Zhao H B, Zheng M, Schreckenbach G, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**(5):2763-2776
- [27] CHEN Fang-Yuan(陈方园), QU Ning(曲宁), WU Qun-Yan(吴群燕), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2017**, **75**(5):457-463
- [28] ZHAO Si-Wei(赵思魏), ZHONG Yu-Xi(钟宇曦), GUO Yuan-Ru(郭元茹), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2016**, **74** (8):683-688
- [29] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [30] Bader R F W. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**:7314-7323
- [31] Lu T, Chen F. *J. Comput. Chem.*, **2012**, **33**(5):580-592
- [32] Natrajan L, Burdet F, Pecaut J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(22):7152-7153
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18):3865-3868
- [34] Hlina J A, Pankhurst J R, Kaltsoyannis N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(10):3333-3345
- [35] Mountain A R, Kaltsoyannis N. *Dalton Trans.*, **2013**, **42**(37):13477-13486
- [36] GU Jia-Fang(辜家芳), MAN Mei-Ling(满梅玲), LU Chun-Hai(陆春海), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(7):1324-1332