文章编号:1673-0062(2017)04-0101-06

过渡金属离子(Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+})和 UO_2^{2+} 与不同取代基偕胺肟络合机理的理论研究

金　路[1,2],刘　永[2],匙芳廷[1*],卢喜瑞[1],阴金玉[1],魏贵林[1],安　鹏[1],
张　硕[1],龚籽月[1],刘德建[1],文　攀[1]

(1.西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室,四川 绵阳 621010;
2.南华大学 湖南省铀尾矿库退役治理工程技术研究中心,湖南 衡阳 421001)

摘　要:偕胺肟基对铀酰离子具有很强的络合能力及较高的选择性,目前已成为海水提铀吸附材料研究的热点.本文运用阿姆斯特丹密度泛函(Amsterdam density functional,简称 ADF)方法研究了 UO_2^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+} 与不同取代基(—OH,—NH_2,—H,—F,—CF_3)偕胺肟的络合反应.密度泛函理论(density functional theory,简称 DFT)对这些配位化合物的几何结构进行优化和相关热力学参数的计算与收集.从键能强弱方面分析,不同取代基偕胺肟螯合的基本趋势都是 Fe^{3+} 最稳定的,而 UO_2^{2+} 螯合是最不稳定的.从热力学角度分析,表明偕胺肟最容易与 UO_2^{2+} 和 Co^{2+} 进行螯合,而取代基为—CF_3 的偕胺肟最难与 UO_2^{2+} 和 Co^{2+} 进行螯合.在液相环境中不同取代基偕胺肟与 UO_2^{2+} 和 Co^{2+} 离子螯合的稳定顺序均为—NH_2>—OH>—H>—F>—CF_3.在 η^2 构型中,偕胺肟比其他取代基偕胺肟更稳定,其中 UO_2^{2+} 与氨基偕胺肟螯合过程中的 ΔG(吉布斯自由能变)最低为-646.65 kJ/mol.

关键词:偕胺肟;不同取代基;UO_2^{2+};过渡金属;热力学参数
中图分类号:TL941;TL212.5　　**文献标志码**:A

Theoretical Study of Transition Metals (Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+}) and UO_2^{2+} Complexation with Different Substituent Amidoximes

**JIN Lu[1,2],LIU Yong[2],CHI Fang-ting[1*],LU Xi-rui[1],YIN Jin-yu[1],WEI Gui-lin[1],
AN Peng[1],ZHANG Shuo[1],GONG Zi-yue[1],LIU De-jian[1],WEN Pan[1]**

(1.Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory,Southwest University of Science and Technology,Mianyang,Sichuan 621010,China;2.Hunan Province

收稿日期:2017-10-30
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21401152);核废物与环境安全国防重点学科实验室预研基金(15yyhk08);核废物与环境安全国防重点学科实验室团队项目(14tdhk01);四川省教育厅项目(16ZB0134)
作者简介:金　路(1992-),男,硕士研究生,主要从事核科学与技术研究.E-mail:306347509@qq.com.*通讯作者:匙芳廷,E-mail:chifangting@163.com

Engineering Technology Research Center of Uranium Tailings Decommission Treatment, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: With the strong complexation ability and high selectivity for uranyl ions, the amidoxime (AO) fibers have become a hotspot in the research of adsorption materials for uranium extraction from seawater. The theoretical calculation results were persented by using density functional theory with Amsterdam density functional (ADF) 2013 program. This study investigates the electronic effects of different substituents amidoximate ligands (—OH, —NH_2, —H, —F, —CF_3) bound to the UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}. Density functional theory calculations have been performed on a series of (UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+})-amidoximate derivatives to investigate their structural optimization and thermochemical properties. From analysis of bond energy, the data show that for the basic trend to different substituents amidoxime chelated Fe^{3+} is the most stable relatively with UO_2^{2+} chelation which is the most unstable. The calculation results of thermochemical properties indicates that AO—NH_2 adsorbent is easier to chelate with UO_2^{2+} and Co^{2+}, while AO—CF_3 adsorbent is the harder one to chelate. From the thermodynamic (ΔG) analysis, different substituents amidoxime chelate on Co^{2+} and UO_2^{2+} ion substitution sequence is —NH_2>—OH>—H>—F>—CF_3 which indicates the AO—NH_2 can be the first to chelate with Co^{2+}, UO_2^{2+} in the seawater. The theoretical results establish AO—NH_2 are more stable than other substituents amidoximate ligands and the Gibbs free energy of Ni(AO—NH_2)$_2$ are found to be −646.65 kJ/mol in the η^2 motif.

key words: amidoxime; different substituents amidoximate; UO_2^{2+}; transition metals; the thermodynamic parameters

0 引 言

近年来,全世界对能源的需求日益增加,而常规资源往往变得过于稀缺、昂贵或会对环境产生影响,而海水中的铀提供了相当大的潜在能源来源,从而促进了从海水中提取铀的吸附技术的发展[1].目前,国内外已制备出 200 多种聚合物吸附剂,其中偕胺肟(AO)在海水中提取铀方面性能更好[2].德国 Julich 核研究中心在 20 世纪 80 年代初就展开了海水提铀的偕胺肟交联聚丙烯树脂吸附剂的研究工作[3],并提出了偕胺肟的两种构型:开环型和闭环型.美国伯克利国家实验室 Rao Linfeng 指出偕胺肟的吸附剂是目前用于海水提铀最有前景的技术[4].密度泛函理论是一种完全基于量子力学的从头计算(ab initio method)理论,其基本想法是用粒子密度函数取代波函数来描述原子、分子和固体的基态物理性,同时该理论已在凝聚态物理、计算材料科学和计算量子化学等诸多领域取得巨大成功并得到广泛应用[5].Rao Linfeng 实验组已通过 DFT 证明了偕胺肟配体与铀酰离子以三齿配合的方式形成了稳定的配位化合物[6].XU chaofei[7] 通过密度泛函理论得出偕胺肟通过单齿配合方式与 UO_2^{2+} 配位的结论.而美国其他研究人员分别使用实验方法[8]和密度泛函理论模拟的手段,发现铀酰离子以 η^2 基序与偕胺肟配体螯合形成复合物[9].本课题组也利用密度泛函的方法得出水溶液中甲基偕胺肟(AO—CH_3) 以 η^2 构型与 UO_2^{2+} 配位选择性最好[10].

但是对偕胺肟配位的取代基电子效应和共存的过渡金属离子对海水中铀提取的影响很少[11].本文的目的是通过阿姆斯特丹密度泛函(Amsterdam density functional, ADF)程序[12]对不同取代基偕胺肟配体与 UO_2^{2+} 和过渡金属的络合反应性质进行理论研究.不同取代基偕胺肟官能团与 Fe^{3+}, Co^{2+} 和 Ni^{2+} 离子的相互作用结果对于相关吸附剂的设计有一定启示作用.

1 计算参数的设定

密度泛函的参数设定对描述配体和铀配位化合物的自旋态准确性是必要的.因为一些复合物代表了开壳系统(Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+})复合物,因此在参数设定中,我们采取 unrestricted 来计算配位化合物,基组中 XC 泛函来进行理论计算.在相对论、基组参数分别选择的标量相对论(Scalar)和 TZP.通过使用几何常数和扫描模块程序,来执行周期性密度函数以及广义梯度近似(GGA) Perdew-Burke-

Ernzerhof(PBE)组合中的相关电势计算[13-14].液相下的计算基于 COSMO 模型,因为 COSMO 是一个可计算的并且稳定的连续体溶剂化模型,比可极化连续模型(CPCM)更能准确地计算溶剂中的自由能[15].最后,用 teVelde 10 作为精度进行计算.在这些参数设置下,来计算键长、热力学参数.同时也对上述几何结构和所有的铀酰配位化合物进行了充分的优化,并对计算出振动频率进行分析,以确定它们在势能面上是稳定的最低值.

2　结果与讨论

2.1　几何结构分析

图 1 显示了不同取代基(—F,—H,—NH_2,—CF_3,—OH)和优化后的与氨基偕胺肟螯合后的某过渡金属 M 的结构,H、N、C、O 代表氢、氮、碳、氧原子,M 阳离子代表 Co^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+},R 代表某种取代基.图 2 为优化后的与氨基偕胺肟螯合后的 UO_2^{+}.从图 3(a)可看出,不同取代基偕胺肟与 UO_2^{2+}螯合结构中的 M—O 与 M—N 的键长随着五种不同取代基变化,呈—CF_3> —F> —H> —OH> —NH_2的规律,而 N—O 与 N—C 的键长随着五种不同取代基变化,呈—CF_3 <—F<—H<—OH<—NH_2的规律.不同取代基偕胺肟与 Co^{2+}和 Ni^{2+}螯合后,M—O 与 M—N 的键长基本不随取代基的变化而变化.键的长短可以描述电子云的重叠程度,即键的强弱,键长越短键能越大,键越强;键长越长,键能越小,键越不稳定.由此可以得出结论:1)不同取代基偕胺肟螯合后的 UO_2^{2+}中的 M—O 与 M—N的键能随着五种不同取代基呈现—CF_3 >—F>—H>—OH>—NH_2的顺序,而 N—O 与 N—C 的键能强随着五种不同取代基呈—CF_3 <—F <—H <—OH<—NH_2的顺序;2)不同取代基偕胺肟与 Co^{2+}和 Ni^{2+}螯合后,M—O 与 M—N 的键长随着五种不同取代基变化不大.通过数据的比较,最稳定的配合物是 Fe^{3+}和取代基偕胺肟组合的结构.在液相环境中,M—O 为0.187 nm,M—N 为 0.194 nm.从稳定性分析,不同取代基偕胺肟螯合的基本趋势都是 Fe^{3+}最稳定的,而 UO_2^{2+}螯合是最不稳定的.由于铀在海中的浓度太低,而且在海水中还有如此多的竞争离子,从一定程度上可以解释为什么铀的吸附量很低.另外如何设计一种方法将铀从吸附剂分离出来,这一点是值得探索的.

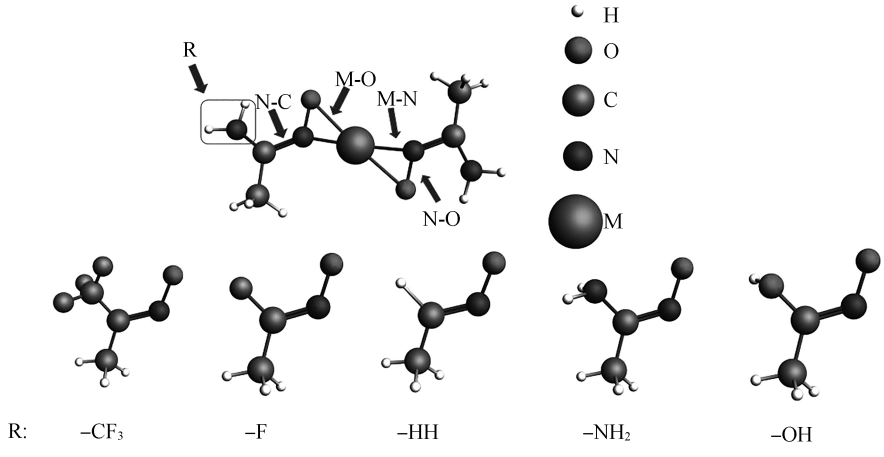


图 1　不同取代基(—F,—H,—NH_2,—CF_3,—OH)和与氨基偕胺肟螯合后的某过渡金属 M

Fig.1 AO—NH_2 structure after chelated with $Co^{2+}$and different ligands (—F,—H,—NH_2,—CF_3,—OH)

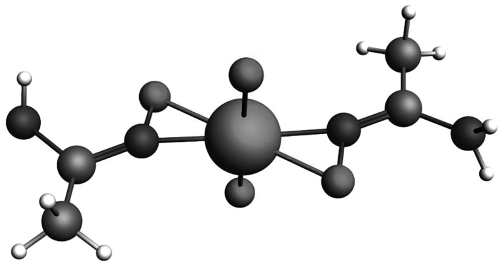


图 2　与氨基偕胺肟螯合后的 UO_2^{+}

Fig.2　AO—NH_2 structure after chelated with UO_2^{+}

2.2　热力学参数分析

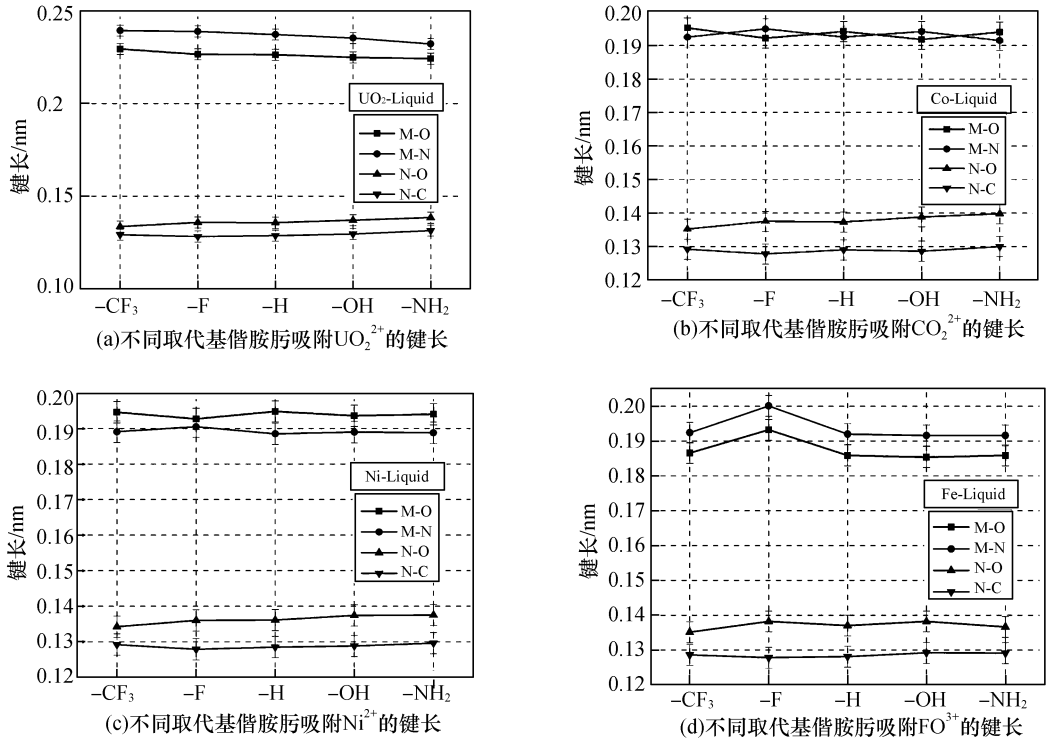
为了解释化学键强度和电子转移之间的关系,设计了以下络合反应方程式(1)~式(4),并采用 ADF 计算得到的 ΔG 值,分析不同取代基偕胺肟配体在热力学方面与 M 结合后的性能.

$$2AO—R + M^{x+} = M(AO—R)_2^{x-2} \quad (1)$$

$$2AO—R + UO_2^{2+} = UO_2(AO—R) \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta U + nRT + \Delta E_{\text{zero-point energy}} + \Delta E_{\text{bonding-energy}} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (4)$$



(a)不同取代基偕胺肟吸附UO_2^{2+}的键长 (b)不同取代基偕胺肟吸附CO_2^{2+}的键长

(c)不同取代基偕胺肟吸附Ni^{2+}的键长 (d)不同取代基偕胺肟吸附FO^{3+}的键长

图 3 铀与配位原子,过渡金属和配位原子,M(中间原子)—O,M—N,N—O,N—C 的最佳距离(nm).(a)—(d)是在液体环境中计算的

Fig.3 Optimized distances (in nm) between uranium and coordinated atom, transition metals and coordinated atom, M (middle atom)—O, M—N, N—O, N—C from the ADF calculations. (a)—(d) were calculated in gas environment, A—D were calculated in liquid environment

式(1)和式(2)解释了不同取代基偕胺肟分别与 M(Co^{2+},Fe^{3+},Ni^{2+})和 UO_2^{2+}偕胺肟螯合反应.通过液相环境函数和 COSMO 溶剂化模型进行了热力学数据分析,反应了 吸附过程中的能量变化,表 1 中给出了不同取代基偕胺肟与过渡金属反应过程中能变 ΔE、焓变 ΔH、吉布斯自由能变 ΔG 和熵变 ΔS.ΔH 值为负值时反应放热,表明生成物的焓小于反应物的焓,有利于反应正向进行.ΔG 作为反应自发与平衡的依据,可以判别反应进行的方向.液相环境中不同取代基偕胺肟和 UO_2^{2+}之间螯合反应的 ΔS 均为负值,形成 $UO_2(AO—CF_3)_2$ 过程中,ΔS 最小为 −389.00 kJ/mol,形成 $UO_2(AO—NH_2)_2$的 ΔS 最大为 −314.26 kJ/mol.然而在表 1 中,不同取代基偕胺肟和 Co^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}螯合过程的 ΔS 为正.这表明不同的取代基偕胺肟和 Co^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}更容易进行螯合.由式(4)显示,反应趋于熵正方向(ΔS>0),表明 ΔG 趋于负值,使得反应更容易进行.从式(3)中,我们得到了相对焓(ΔH)的值.表 1 中的 ΔH 数据表明,不同取代基偕胺肟络合的 ΔH 大小顺序为—CF_3>—F>—H>—OH>—NH_2,表明 M($AO—NH_2$)最稳定.

表 1 不同取代基偕胺肟与过渡金属反应的热力学数据:液体环境中 COSMO 计算的电子反应能量 ΔE,反应焓 ΔH,吉布斯自由能 ΔG 和反应熵 ΔS

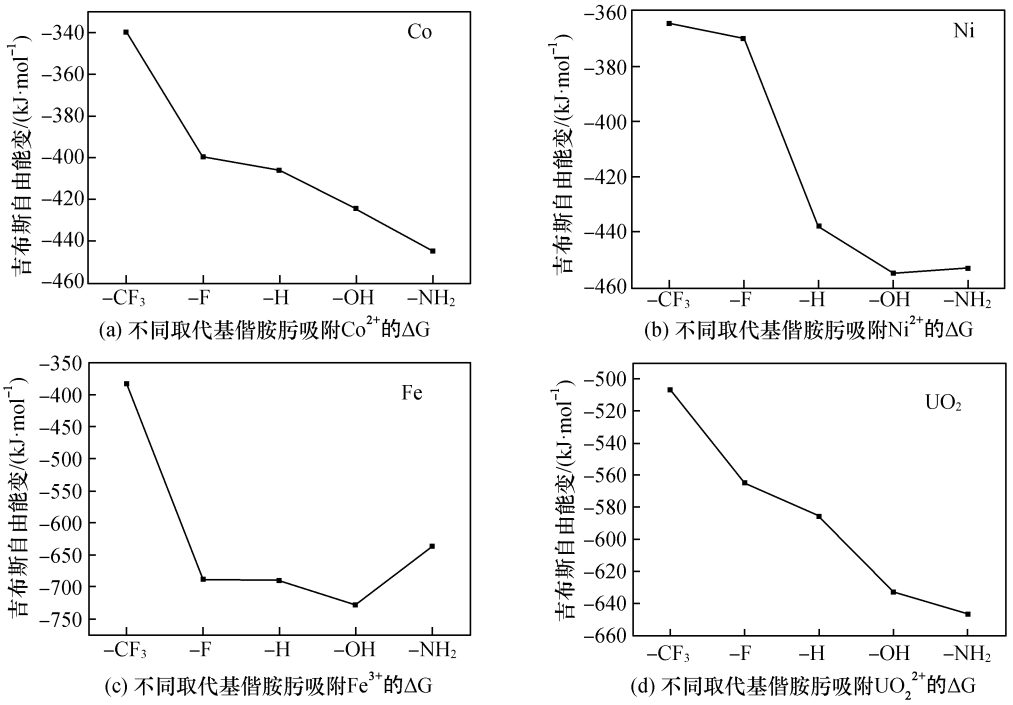
Table 1 Thermodynamic data of reacting between different substituents amidoxime and transition metals: electronic reaction energy ΔE, reaction enthalpy ΔH, Gibbs free energy ΔG and reaction entropy ΔS from COSMO calculations in gas and liquid environment

环境状态	配位化合物	ΔS /(kJ·mol^{-1})	ΔU /(kJ·mol^{-1})	$\Delta E_{zero\text{-}point\ energy}$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta E_{bonding\text{-}energy}$ /(kJ·mol^{-1})	ΔH /(kJ·mol^{-1})	ΔG /(kJ·mol^{-1})
液相	$UO_2(AO—CF_3)_2$	−389.00	9.59	12.27	−644.60	−622.74	−506.85
	$UO_2(AO—F)_2$	−327.24	17.58	13.31	−693.33	−662.44	−564.92
	$UO_2(AO—H)_2$	−356.13	12.73	11.14	−715.61	−691.74	−585.65
	$UO_2(AO—OH)_2$	−340.39	13.65	11.93	−760.28	−734.70	−633.25
	$UO_2(AO—NH_2)_2$	−314.26	16.12	10.93	−767.36	−740.31	−646.65
	$Co(AO—CF_3)_2$	284.07	0.96	−12.02	−248.99	−255.06	−339.72

续表

环境状态	配位化合物	ΔS /(kJ·mol^{-1})	ΔU /(kJ·mol^{-1})	$\Delta E_{zero\text{-}point\ energy}$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta E_{bonding\text{-}energy}$ /(kJ·mol^{-1})	ΔH /(kJ·mol^{-1})	ΔG /(kJ·mol^{-1})
液相	$Co(AO—F)_2$	311.62	6.20	−9.55	−308.57	−306.95	−399.81
	$Co(AO—H)_2$	284.28	1.21	−9.42	−317.49	−321.45	−406.17
	$Co(AO—OH)_2$	260.25	−2.47	−12.73	−336.79	−347.00	−424.58
	$Co(AO—NH_2)_2$	274.78	1.67	−6.32	−363.62	−363.33	−445.22
	$Ni(AO—CF_3)_2$	301.03	4.98	−9.88	−274.99	−274.91	−364.63
	$Ni(AO—F)_2$	211.14	6.20	−9.55	−308.57	−306.93	−369.86
	$Ni(AO—H)_2$	312.38	7.75	−7.08	−350.69	−345.03	−438.15
	$Ni(AO—OH)_2$	304.76	4.19	−10.17	−363.29	−364.29	−455.11
	$Ni(AO—NH_2)_2$	307.14	5.36	−9.71	−374.59	−373.96	−453.30
	$Fe(AO—CF_3)_2^+$	358.56	0.92	−20.98	−261.97	−277.08	−383.93
	$Fe(AO—F)_2^+$	318.74	6.03	−11.51	−593.52	−594.02	−688.98
	$Fe(AO—H)_2^+$	324.23	5.74	−10.09	−594.48	−594.48	−690.45
	$Fe(AO—OH)_2^+$	314.05	2.05	−13.19	−629.61	−635.81	−729.38
	$Fe(AO—NH_2)_2^+$	321.13	−2.68	−18.59	−525.82	−542.15	−637.82

图 4 显示了不同取代基偕胺肟吸附 Co^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、UO_2^{2+}的吉布斯自由能的热力学数据.(a)为吸附过渡金属—Co 的不同取代基偕胺肟在液相环境中的数据,表明其稳定性顺序为—NH_2>—OH>—H>—F>—CF_3.(b)表现出吸附过渡金属—Ni 的稳定性顺序为—OH>—NH_2>—H>—F>—CF_3.再者比较图(c),吸附过渡金属—Fe 的稳定性顺序为—OH>—F>—H>—NH_2>—CF_3.最后在图(d)吸附 UO_2^{2+}的不同取代基偕胺肟的稳定性结果为—NH_2>—OH>—H>—F>—CF_3,AO—NH_2 吉布斯自由能变 ΔG 为−646.65 kJ/mol,在液相环境下,AO—NH_2 更容易与 UO_2^{2+}结合为[UO_2(AO—NH_2)$_2$]配位化合物,而 AO—CF_3 最难与 UO_2^{2+}螯合.这种现象表明,取代基的给电子能力在很大程度上会影响螯合结构的吸附性能.M 离子与配体之间的相互作用具有一定的共价特性,配位能可能受到电荷转移、极化和静电条件的影响.排序结果始终存在,但从过渡金属 Ni^{2+}、Co^{2+}和 Fe^{3+}的数据可以看出,取代基为—NH_2 时为最优的稳定性结构,而取代基为—CF_3时是最不易形成.由于它们处于相同的环境中,不同取代基结构之间的 ΔG 数据值的差异很小.



(a) 不同取代基偕胺肟吸附Co^{2+}的ΔG　(b) 不同取代基偕胺肟吸附Ni^{2+}的ΔG

(c) 不同取代基偕胺肟吸附Fe^{3+}的ΔG　(d) 不同取代基偕胺肟吸附UO_2^{2+}的ΔG

图 4　不同取代基偕胺肟吸附 Co^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、UO_2^{2+}的吉布斯自由能变的热力学数据

Fig.4　Thermodynamic data of Gibbs energy in different substituent amidoxime adsorbed Co^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}

3 结 论

通过将理论分析与 DFT 计算结合,系统计算了不同取代基偕胺肟与铀酰的络合机理.通过结构的键长分析和几何优化,证实在液体溶液中不同取代基偕胺肟吸附 M 阳离子(UO_2^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+})遵从 η^2 基序配位机制.此外,Fe^{3+} 所螯合形成的结构是最稳定的,UO_2^{2+} 相对不稳定.从热力学(ΔG)分析,在液相环境中不同取代基偕胺肟螯合对 Co^{2+} 和 UO_2^{2+} 离子取代序列均为 $-NH_2>-OH>-H>-F>-CF_3$,表明在海水中,AO—NH_2最易与 Co^{2+}、UO_2^{2+}螯合形成[$M^{x+}(AO-NH_2)_2^{2-x}$].这个顺序也表明不同的取代基对海水中不同离子的取代程度具有不同的影响.该研究为从海水中提取 UO_2^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}和 Ni^{2+}的不同取代基偕胺肟聚合物的提取机制提供了有利的依据.

参考文献:

[1] PARK J, GILL G A, STRIVENS J E, et al. Effect of biofouling on the performance of amidoxime-based polymeric uranium adsorbents [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2016, 55(15): 4328-4338

[2] VUKOVIC S, WATSON L A, KANG S O, et al. How amidoximate binds the uranyl cation [J]. Inorganic chemistry, 2012, 51(6): 3855-3859.

[3] ASTHEIMER L, SCHENK H J, WITTE E G, et al. Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. Part 2. The accumulation of uranium from seawater by resins containing amidoxime and imidoxime functional groups [J]. Separation science and technology, 1983, 18(4): 307-339.

[4] LEGGETT C J, ENDRIZZI F, RAO L. Scientific basis for efficient extraction of uranium from seawater, ii: fundamental thermodynamic and structural studies [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2015, 55(15): 4257-4263.

[5] 黄美纯.密度泛函理论的若干进步[J].物理学进展, 2000, 20(3): 199-219.

[6] TIAN G, TEAT S J, ZHANG Z, et al. Sequestering uranium from seawater: binding strength and modes of uranyl complexes with glutarimidedioxime [J]. Dalton transactions, 2012, 41(38): 11579-11586.

[7] XU C F, JING S, XIANG X, et al. Theoretical studies on the complexation of uranyl with typical carboxylate and amidoximate ligands [J]. 中国科学: 化学, 2013, 56(11): 1525-1532.

[8] BARBER P S, KELLEY S P, ROGERS R D. Highly selective extraction of the uranyl ion with hydrophobic amidoxime-functionalized ionic liquids via η^2 coordination [J]. RSC advances, 2012, 2(22): 8526-8530.

[9] GUO X, WANG Y, LI C, et al. Optimum complexation of uranyl with amidoxime in aqueous solution under different pH levels: density functional theory calculations [J]. Molecular physics, 2015, 113(11): 1327-1336.

[10] 匙芳廷,文君,熊洁,等.配体结构对铀配位性能影响的理论研究[J].核化学与放射化学, 2016, 38(4): 238-246.

[11] SODAYE H, NISAN S, POLETIKO C, et al. Extraction of uranium from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination plants [J]. Desalination, 2009, 235(1): 9-32.

[12] SCHLÜNS D, FRANCHINI M, GÖTZ A W, et al. Analytical gradients for subsystem density functional theory within the slater-function-based amsterdam density functional program [J]. Journal of computational chemistry, 2017, 38(4): 238-249.

[13] AGUILERAGRANJA F, VEGA A, BALBÁS L C. GGA/PBE study of the spin isomers of $Fe_{34,40}$, $Co_{23,34}$, and $Co_{12}Cu$ Clusters with Selected Geometries [J]. Journal of the mexican chemical society, 2017, 56(3): 331-337.

[14] OFE U. Atomic charges, electron density, electronegativity, and bond length of LiH with GGA + U functional [J]. Internatonal journal of innovation and scientific research, 2015, 18(1): 156-160.

[15] PEEPLES C A, SCHRECKENBACH G. Implementation of the SM12 solvation model into ADF and comparison with COSMO [J]. Journal of chemical theory and computation, 2016, 12(8): 4033-4041.