

Cp₄An 和 COT₂An(Cp⁻=C₅H₅⁻, COT²⁻=C₈H₈²⁻, An=U(IV), Pu(IV)) 的结构和光谱性质的密度泛函理论研究

辜家芳¹ 许 可² 陈文凯^{*3}

(¹ 福州大学至诚学院化学工程系, 福州 350002)

(² 闽江学院, 福州 350108)

(³ 福州大学化学系, 福州 350108)

摘要: 采用密度泛函理论研究气相和四氢呋喃(THF)溶剂中 Cp₄An 和 COT₂An(Cp⁻=C₅H₅⁻, COT²⁻=C₈H₈²⁻, An=U(IV), Pu(IV))配合物的性质。THF 溶剂对配合物的溶剂化效应采用类导体极化连续模型(CPCM)近似计算。计算结果显示在 THF 溶液中各配合物结合能的大小顺序为 COT₂Pu>COT₂U>Cp₄Pu>Cp₄U。溶剂化效应降低了该金属有机配合物的结合能。计算得到的化合物的结构参数和红外光谱数据与实验数据保持一致。通过对 Cp₄An 和 COT₂An(An=U(IV), Pu(IV))的分子轨道能级图分析发现,采用最高的 RSC ECP 赝势计算 COT₂U 和 Cp₄U 的基态分别为三重 f_{φ}^2 和 f_{σ}^2 组态;而 COT₂Pu 和 Cp₄Pu 的基态分别为五重 $f_{\sigma}^1 f_{\pi}^1 f_{\varphi}^2$ 和 $f_{\sigma}^3 f_{\delta}^1$ 组态。

关键词: 金属有机物; 铀; 钚; 密度泛函理论; 溶剂化效应

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)09-1579-08

DOI:10.11862/CJIC.2017.179

DFT Studies on Structure and Spectral Properties of Organoactinide Complexes of Cp₄An and COT₂An (Cp⁻=C₅H₅⁻, COT²⁻=C₈H₈²⁻, An=U(IV), Pu(IV))

GU Jia-Fang¹ XU Ke² CHEN Wen-Kai^{*3}

(¹Department of Chemical Engineering, Fuzhou University Zhicheng College, Fuzhou 350002, China)

(²Minjiang College, Fuzhou 350108, China)

(³Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Properties of Cp₄An and COT₂An (Cp⁻=C₅H₅⁻, COT²⁻=C₈H₈²⁻, An=U(IV), Pu(IV)) species both in gas phase and tetrahydrofuran (THF) solution are systematically studied by DFT (density functional theory). The solvent effect of THF is simulated by a conductor-like polarized continuum model (CPCM). Theoretical calculations show that the binding energies of the complexes are in the order of COT₂Pu>COT₂U>Cp₄Pu>Cp₄U. Solvent effects decreased binding energies of the structures. The optimized geometry structures and the IR spectra for the complexes in gas and aqueous phase are in accordance to the available experimental data very well. Detail studies on MO energy levels for Cp₄An and COT₂An with An=U(IV), Pu(IV) calculated with rsc ecp indicate that COT₂U and Cp₄U favors triplets f_{φ}^2 and f_{σ}^2 configuration respectively, meanwhile, COT₂Pu and Cp₄Pu favor quintets $f_{\sigma}^1 f_{\pi}^1 f_{\varphi}^2$ and $f_{\sigma}^3 f_{\delta}^1$ configuration respectively.

Keywords: organometallic; uranium; plutonium; density functional theory; solvent effect

收稿日期:2017-03-21。收修改稿日期:2017-06-14。

国家自然科学基金(No.10676007)资助项目和福建省教育厅科研基金(No.JB14222)资助项目。

*通信联系人。E-mail:qc2008@fzu.edu.cn, Tel: +86591-22866162

0 引言

镧系元素 U 和 Pu 在元素周期表中的地位特殊, U 和 Pu 的外层价电子组态分别是 $5f^3 6d^1 7s^2$ 和 $5f^6 7s^2$, 镧系元素特殊的电子组态, 表现在它们和配体配位时情况变得比一般的过渡金属更加复杂; 其次, 由于它们是重原子, 核外电子存在相对论效应, 量子化学方法处理起来也较为困难。在地下水中, 由于镧系离子可以与水中的多种无机配体形成配合物的形式进行迁移而倍受实验和理论工作者的关注^[1-6]。本课题组先前应用密度泛函理论研究了铀与多种无机配体配位的性质, 并取得一定的成果^[7-9]。镧系元素也能与有机配体形成特殊的结构, 例如镧系离子铀环辛四烯(COT^{2-})和环戊二烯(Cp^-)的金属铀有机配合物具有类似二茂铁的夹心结构。1986 年合成出的二环辛四烯铀(COT_2U)引起理论和实验科学家的重视。理论上主要是针对气相下该类有机配合物的结构进行研究, 而关于液相下的结构研究很少^[10-24]。 COT_2Pu 和 COT_2U 是在四氢呋喃溶液中, 通过将固体 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2]\text{PuCl}_5$ 和 Py_2UCl_6 加入到 K_2COT 的四氢呋喃溶液中合成出来^[25-27]。 Cp_4U 则是通过 UCl_4 与 KC_5H_5 在苯溶液中反应制备得到的^[28-31]。Fischer 等^[28]发现合成得到的红色晶体状的 Cp_4U 在空气中能够稳定存在, 但在苯溶液中的结构受空气影响而不稳定。实验上也得到了 Cp_4U 的 X 射线晶体结构数据^[29-30]。因此考虑溶剂化效应对结构稳定性的影响具有重要的意义。

理论上应用相对论 $\text{lcao Hartree-Fock-Slater}$ (HFS)方法计算 COT_2M ($\text{M}=\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Pu}$) 结构中金属与环的键距离分别为 0.208、0.202、0.198、0.197 和 0.196 nm^[32]。采用多组态自洽场 MCSCF 方法计算 COT_2U 得到铀与环的键距离为 0.207 nm^[33]。Moritz 和 Dlog^[18]采用将 $5f$ 电子冻芯的赝势 energy-consistent PPs 和核极化赝势 CPPs 研究了 COT_2An ($\text{An}=\text{Th}-\text{Pu}$) 的结构和结合能等性质, 并比较 MP2, CCDC 以及密度泛函理论 B3LYP 和 PW91 不同方法优化得到的结构参数。该计算采用的赝势将 $5f$ 电子当做内层电子进行冻芯处理, 并且 B3LYP 计算得到铀与环的距离为 0.202 5 nm^[18]。Kerridge 等^[19]也通过 CASPT2, 在固定环结构参数情况下局部优化 COT_2U (和 COT_2Pu) 结构得到金属到 COT 环中心的距离分别为 0.194 4 和 0.189 8 nm。以上方法得到 COT_2U 的铀与环的键距离都比实验值^[34-35] 0.192 4 nm 大, 并且都

只针对气相下的结构进行计算, 并未考虑溶剂化效应。理论上对 Cp_4U 的研究主要是在 20 世纪 70 年代和 80 年代时期, 采用的方法多为半经验方法和早期的密度泛函理论^[36]。随后也很少通过更现代的方法进行探讨。

本文应用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 通过采用不同的有效核势 (ECP) 计算研究环辛四烯 (COT^{2-}) 和环戊二烯 (Cp^-) 的金属铀有机配合物 (Cp_4U 和 COT_2U) 和具有类似结构的钚金属有机化合物 (Cp_4Pu 和 COT_2Pu) 在气相和四氢呋喃溶剂中的结构和化学性质。

1 计算方法

标量相对论效应方法主要是在非相对论量子化学的波函数的哈密顿算符中增加考虑相对论 mass-velocity 和 Darwin 两项^[36]。包含相对论效应计算的高斯软件主要是通过有效核势 (ECP) 考虑相对论。用标量相对论计算含铀体系的基态性质是行之有效的。本文采用 Gaussian09 软件^[37]的 B3LYP 泛函^[38-39]计算铀体系的基态性质。EMSL 数据库^[40]中有 CRENBLE ECP, “大核芯”有效赝势 (RLC ECP) 和 “小核芯”有效赝势 (RSC ECP) 的赝势基组^[41-43]。对 U 和 Pu 采用 3 种不同的赝势基组, 其它原子采用 6-31+g(d) 全电子基组进行结构优化。CRENBLE ECP 和 RLC ECP 对 U 和 Pu 外层 14 或 16 个电子当成价电子处理, 把内层 78 个电子冻芯处理。RSC-ECP 则对 U 和 Pu 外层 32 或 34 个电子当成价电子处理, 把内层 60 个电子冻芯处理。计算中溶剂化效应采用 CPCM 模型。采用联合原子拓扑模型 (UATM) 构造空穴, 原子半径采用 UA0 (simple united atom topological model)。四氢呋喃 (THF) 的介电常数采用 $\epsilon=7.42$ 。

2 结果与讨论

2.1 COT_2An 和 Cp_4An ($\text{An}=\text{U}, \text{Pu}$) 基态的确定

如图 1, 环辛四烯 (COT^{2-}) 和环戊二烯 (Cp^-) 的金属铀和钚有机配合物的结构中金属与配体成键形成夹心结构。Hayes 和 Edelstein^[44]通过基础分子轨道计算预测 COT_2U 和 COT_2Pu 的基态结构得到 $|J_z|=4, 0$, 并认为 COT_2U 是磁性化合物而 COT_2Pu 为反磁性化合物。为确定化合物的基态, 计算考虑了多种自旋态的优化, 结果如表 1 所示。 COT_2U 和 COT_2Pu 配合物中金属的化合价为 +4 价, 因为铀离子电子结

表 1 气相下 B3LYP/CRENBL ECP 方法计算不同自旋态的 COT_2An 和 Cp_4An ($\text{An} = \text{U(IV)}, \text{Pu(IV)}$)
结构的优化结果(nm)和相对能量($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 1 Optimized geometry parameters (nm) and relative energies ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) of COT_2An and Cp_4An with
 $\text{An} = \text{U(IV)}, \text{Pu(IV)}$ for different spin states by B3LYP/CRENBL ECP in gas phase

Spin state	$R_{\text{An-ligand}}$	$R_{\text{C-C}}$	$R_{\text{An-C}}$	Relative energy
Singlet- COT_2U	0.201 6	0.141 8	0.274 2	296.7
Triplet- COT_2U	0.206 0	0.141 8	0.277 2	0
COT_2U Exp. ^[34-35]	0.192 4	0.139 2	0.264 7	—
Singlet- COT_2Pu	0.202 9	0.141 6	0.275 0	396.2
Triplet- COT_2Pu	0.209 9	0.141 7	0.280 2	198.0
Quintet- COT_2Pu	0.209 3	0.141 8	0.279 4	0
Singlet- Cp_4U	0.265 1	0.142 2	0.291 5	220.3
Triplet- Cp_4U	0.270 4	0.142 4	0.298 5	0
Cp_4U Exp. ^[30]	0.253 8	0.138 6	0.280 7	—
Singlet- Cp_4Pu	0.264 2	0.142 3	0.290 0	469.5
Triplet- Cp_4Pu	0.267 8	0.142 4	0.295 1	149.1
Quintet- Cp_4Pu	0.266 7	0.142 3	0.293 2	0

构有 2 个 $5f$ 电子, 而钚离子电子结构中有 4 个 $5f$ 电子。因此计算分别考虑了单重态、三重态的 COT_2U 和单重态、三重态、五重态的 COT_2Pu 。根据计算得到的体系能量大小可知, 三重态 COT_2U 和五重态 COT_2Pu 属于基态结构。能量上, 其它态的体系能量比基态体系能量高出 $140 \sim 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Kerridge 等^[19]也通过 CASPT2 优化金属-COT 环中心的距离计算表明旋-轨耦合对 COT_2U 和 COT_2Pu 结构影响很小。由于 COT_2Pu 的理论计算表明基态为五重态, 而实际上却是反磁性物质的特征, 在理论研究中也倍受争议^[26,44]。因此在计算中有必要考虑

单重态的 COT_2Pu 的结构。

表 1 中, 与相关的实验数据比较, 三重态的 COT_2U 和 Cp_4U 中 U-ligand 的距离比实验值分别长 0.013 6 和 0.016 6 nm。低自旋态的结构参数却与实验值更为接近, 这可能是由于 CRENBL ECP 赝势高估了键长。因此有必要进行其它赝势基组计算。

2.2 不同的相对论赝势基组对几何结构的影响

表 2 中 CRENBL ECP, RLC ECP 和 RSC ECP 赝势基组的优化结果存在一定程度的差异。CRENBL 和 RLC ECPs 计算得到的键长比 RSC ECP 计算的键长结果长。对含铀和钚的体系采用小

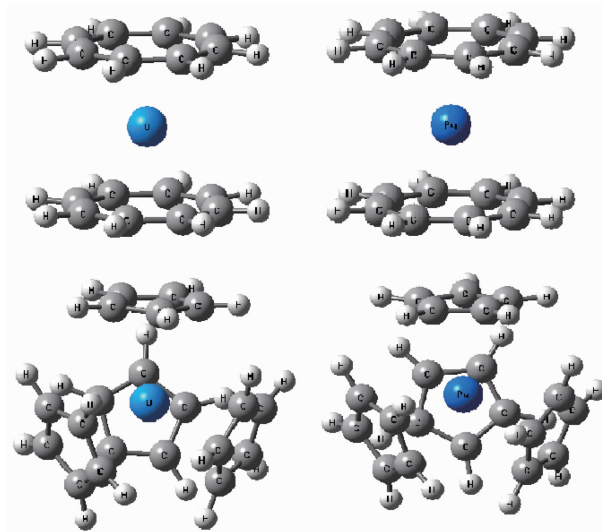
图 1 环辛四烯(COT^{2-})和环戊二烯(Cp^-)的金属铀和钚有机化合物的结构(Cp_4An 和 COT_2An)Fig.1 Structures of cyclopentadienyl (Cp^-) and annulene(COT^{2-}) sandwiched uranium and plutonium
compounds (Cp_4An and COT_2An)

表 2 气相和 THF 液相下不同赝势基组计算 COT₂An(和 Cp₄An (An=U(IV), Pu(IV))基态结构的优化结果(nm)Table 2 Optimized geometry parameters (nm) for ground states of COT₂An and Cp₄An with An=U(IV), Pu(IV) by different ECPs in gas and THF solution phase

Species	ECP Typ	$R_{\text{An-ligand}}$		$R_{\text{An-C}}$	
		Gas	THF	Gas	THF
COT ₂ U	CRENBL	0.206 0	0.213 7	0.277 2	0.283 1
	RLC	0.199 4	0.213 3	0.272 4	0.282 7
	RSC	0.194 3	0.203 5	0.270 6	0.275 2
Exp. ^[34-35]		0.192 4		0.264 7	
COT ₂ Pu	CRENBL	0.209 3	0.215 8	0.279 4	0.284 4
	RLC	0.219 6	0.230 4	0.287 4	0.295 6
	RSC	0.197 4	0.220 3	0.270 9	0.274 4
COT ₂ Pu	CRENBL	0.202 9	0.230 8	0.275 0	0.275 3
	RLC	0.207 9	0.214 4	0.278 6	0.283 5
	RSC	0.193 4	0.193 2	0.267 9	0.267 8
Cp ₄ U	CRENBL	0.270 4	0.273 3	0.298 5	0.298 8
	RLC	0.265 7	0.267 4	0.291 8	0.292 8
	RSC	0.260 4	0.260 8	0.286 5	0.287 4
Exp. ^[30]		0.253 8		0.280 7	
Cp ₄ Pu	CRENBL	0.266 7	0.267 5	0.293 2	0.294 9
	RLC	0.273 0	0.274 8	0.297 4	0.296 1
	RSC	0.259 4	0.259 5	0.285 9	0.286 1
Cp ₄ Pu	CRENBL	0.264 2	0.265 2	0.290 0	0.290 0
	RLC	0.267 2	0.271 0	0.292 5	0.296 1
	RSC	0.258 0	0.257 8	0.283 8	0.284 3

核芯的 RSC ECP 赝势基组可以得到与实验值^[34-35]更为接近的结果。含铀体系中 CRENBL 和 RLC ECPs 计算得到的结构参数中键长比 RSC ECP 的计算结果约长 0.01~0.02 nm。采用 RSC ECP 赝势基组计算得到 COT₂U 中金属到环中心距离 U-ligand 为 0.194 3 nm 与实验数据 0.192 4 nm 一致^[34-35]。同时采用 RSC ECP 赝势基组计算得到 Cp₄U 中金属到环中心距离 U-ligand 为 0.260 4 nm 只比实验值^[30]长 0.007 6 nm。关于 COT₂Pu 确切的参数未见实验报道,但有报道通过已知的锕系金属环状有机配合物的键长结果推算出 Pu-ligand 的数值为 0.183 nm^[19,45]。不同自旋态 COT₂Pu 的结构参数如表 2 所示,采用 RSC ECP 赝势基组得到相对稳定的五重态的 Pu-ligand 的数值为 0.197 4 nm,而不稳定的单重态的 Pu-ligand 的数值为 0.193 4 nm。

在 THF 溶液中,An-ligand 和 An-C 键受到溶剂化效应的影响都比气相中的结果长。其中 COT₂U 的 U-ligand 增长了 0.009 2 nm,五重态 COT₂Pu 的 Pu-ligand 增长了 0.022 9 nm,但是单重态 COT₂Pu

在两相中相应键长相似。环戊二烯化合物 Cp₄U(和 Cp₄Pu)的结构参数受 THF 溶剂的影响也很小,但溶剂化效应对 COT₂U 和 COT₂Pu 的影响很大。Berthet 等^[46]合成了弯曲的环辛四烯铀的衍生物说明,被 2 个 COT²⁻环夹心的铀在溶液中可能受到环境中其它配体的作用而使两环成一定夹角而弯曲。

2.3 结合能计算

COT₂An 和 Cp₄An(An=U(IV),Pu(IV))中金属与环之间的结合能如表 3 所示。结合能采用下面的公式计算:

$$E_b = E_{\text{Complex}} - E_{\text{actinide ion}} - nE_{\text{ring-ligand}}$$

其中 E_b 、 E_{complex} 、 $E_{\text{actinide ion}}$ 和 $E_{\text{cyclo-ligand}}$ 分别表示结合能、金属有机化合物体系的能量、锕系金属离子的能量和环状有机配体的能量。所有能量值都通过零点能(ZPE)校正。 n 表示环状有机配体的数目。

表 3 中所采用的不同 ECPs 赝势基组都表明 COT₂An 和 Cp₄An(An=U(IV),Pu(IV))中金属与环之间的结合能很大,进而说明在气相和 THF 液相中环状有机配体与锕系金属离子之间有很强的成键作用。含

表 3 气相和 THF 液相下不同赝势基组计算得到的 COT_2An 和 Cp_4An ($\text{An}=\text{U(IV)}, \text{Pu(IV)}$) 结合能(eV)
Table 3 Actinide-ring binding energies (eV) for Cp_4An and COT_2An with $\text{An}=\text{U(IV)}, \text{Pu(IV)}$ by different ECPs in gas and THF solution phase

Species	CRENBL ECP		RLC ECP		RSC ECP	
	Eb-Gas	Eb-THF	Eb-Gas	Eb-THF	Eb-Gas	Eb-THF
COT_2U	-93.8	-25.9	-92.2	-24.1	-90.7	-23.7
$\text{COT}_2\text{Pu(Quintet)}$	-95.0	-29.0	-94.5	-28.4	-95.9	-28.2
$\text{COT}_2\text{Pu(Singlet)}$	-97.5	-28.4	-96.6	-28.3	-96.3	-27.4
Cp_4U	-86.2	-23.9	-86.1	-21.9	-84.2	-21.9
$\text{Cp}_4\text{Pu(Quintet)}$	-86.8	-26.7	-86.5	-26.2	-88.4	-26.6
$\text{Cp}_4\text{Pu(Singlet)}$	-88.5	-25.6	-87.8	-25.3	-87.7	-24.9

COT^{2-} 配合物的结合能比相应的含 Cp^- 配合物的能量高。Moritz 和 Dlog^[18]研究发现气相中 COT_2An 锕系金属有机配合物的结合能随中心金属核电荷数的增加而增大。表 3 中含铈的金属有机配合物也比相应的含铀有机配合物的结合能大。CRENBL 和 RLC ECPs 计算的结果表明, 气相中金属铈有机配合物比类似结构的金属铀有机配合物稳定, 其结合能大 1 eV 左右。金属铈有机配合物的稳定性在 THF 溶液中尤为突出, 其结合能比类似结构的金属铀配合物大 4 eV 左右。但是采用 RSC-ECP 的计算却表明不管在气相还是 THF 溶剂中金属铈有机配合物的结合能比类似结构的金属铀有机配合物的结合能大 4 eV。溶剂化效应使得配合物的结合能相对气相中的结合能下降了接近 70%。实验上合成得到的红色晶体状的 $\text{Cp}_4\text{U}^{[28]}$ 在空气中能够稳定存在, 但在苯溶液中的结构却不稳定, 也说明了溶剂化对结构稳定性的影响很大。从计算给出的结果可以说明, 该类化合物在气相当中比较稳定, 保存的环境考虑为气相。使用不同的相对论赝势对结合能的数值影响比较大。气相中 RSC ECP 的结果显示 COT_2Pu 五重态的结合能为 95.9 eV, 而其单重态的结合能为 96.3 eV。而考虑 THF 溶剂化效应后, COT_2Pu 五重态的结合能反而比其单重态的结合能高。 Cp_4Pu 配合物的结合能也有同样的趋势。这说明溶剂可以使 Cp_4Pu 和 COT_2Pu 的基态发生变化。

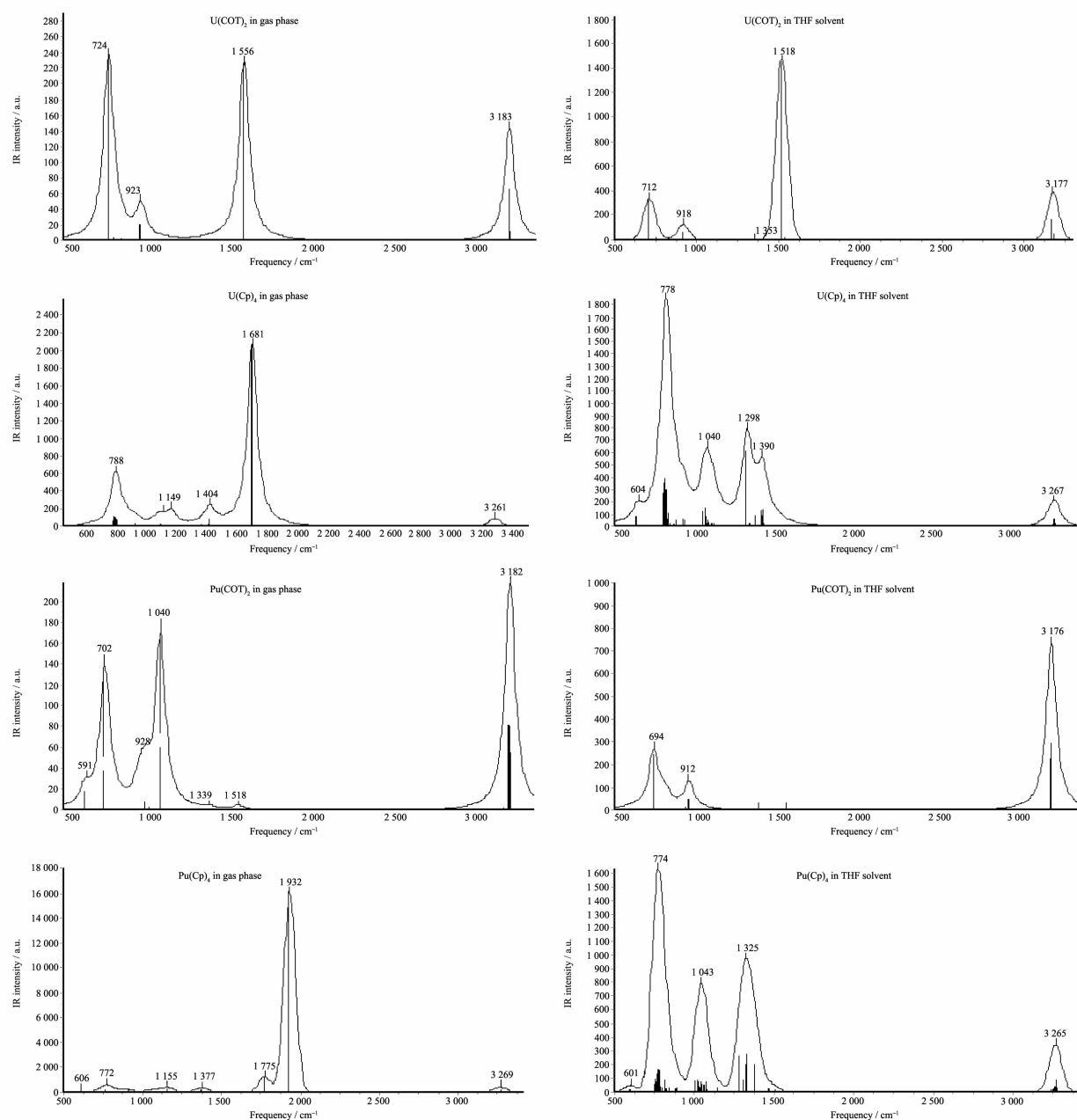
2.4 红外光谱性质

采用最佳的 RSC ECP 赝势基组得到的红外光谱模拟图如图 2 所示。通过计算得到气相中的 COT_2U 的红外吸收峰有 724、923 cm^{-1} (medium)和 3 183 cm^{-1} (strong); THF 液相中其红外吸收峰有 712 cm^{-1} (medium)、918 cm^{-1} (medium)和 3 177 cm^{-1} (medium)。而在气相和 THF 液相中 COT_2U 的理论红外吸收分

别在 1 556 cm^{-1} (strong)和 1 518 cm^{-1} (strong)处有峰, 该峰是 C_8H_8 环中 C-H 的上下振动频率。气相中 COT_2U 、 Cp_4U 、 COT_2Pu 和 Cp_4Pu 分别在 724 cm^{-1} (strong)、788 cm^{-1} (medium)、702 cm^{-1} (strong)和 772 cm^{-1} 处的红外吸收光谱属于有机环的伸缩振动特征光谱。而结构中环中 C-H 键红外特征吸收光谱出现在 1 000~1 500 cm^{-1} 波数范围, 同时在 THF 溶剂中配合物的红外光谱吸收峰具有更高的强度。由此可见, 理论计算预算得到的环辛四烯(COT^{2-})和环戊二烯(Cp^-)配体在 800 cm^{-1} 波数以下的指纹区域有强的有机环的伸缩振动特征吸收峰。实验测得 COT_2U 的红外光谱吸收峰有: 594 cm^{-1} (strong)、741 cm^{-1} (medium)、772 cm^{-1} 、787 cm^{-1} 、900 cm^{-1} (medium)和 3 000 cm^{-1} [47]。结果表明理论红外光谱计算结果与实验侧得的数据吻合, 也进一步说明该化合物的结构优化结果合理。

2.5 分子轨道

RSC ECP 计算得到 $\text{An}(\text{Cp})_4$ 和 $\text{An}(\text{COT})_2$ ($\text{An}=\text{U(IV)}, \text{Pu(IV)}$) 的分子级轨道能级图(图 3)中能量低于 -8 eV 能级的电子受自旋影响小, 可明显观测到能量相等 α 电子与 β 电子配对存在于分子轨道能级中。由于锕系元素电子排布的复杂性, 很难准确确定其基态电子结构。通过采用 RSC 赝势的计算进行预测, 配合物 $\text{An}(\text{COT})_2$ 的分子轨道能级图显示含 $5f_\phi$ 电子的轨道不与 COT 环的轨道作用, $5f$ 电子主要分布在能量范围在 -4~-8 eV 区域的最高占据轨道上。配合物 $\text{U}(\text{COT})_2$ 的 H-0 和 H-1 轨道属于 $5f_\phi$ 电子轨道, 而配合物 $\text{Pu}(\text{COT})_2$ 中 H-3, H-4, H-5, H-6 轨道属于 $5f_\phi$, $5f_\sigma$, $5f_\pi$ 和 $5f_\sigma$ 电子轨道。由此可见 U^{4+} 和 Pu^{4+} 离子中 $5f$ 电子在形成配合物时部分 $5f$ 电子不与环配体电子作用, 而单独占据电子轨道。含 Pu 有机配合物的结合能大小可能与轨道中的 $5f$ 单电子

图 2 气相和 THF 液相下 COT₂U, COT₂Pu, Cp₄U 和 Cp₄Pu 的红外光谱模拟Fig.2 IR absorption spectra of COT₂U, COT₂Pu, Cp₄U, and Cp₄Pu in gas phase and THF solution

有关。同时从图 3 中也可以清晰地看到配合物 An(COT)₂ 的成键轨道 H-2, H-3(U(COT)₂) 和 H-0(Pu(COT)₂) 存在环配体与金属 5*f* 电子相互作用形成的成键轨道。该成键轨道是通过配体提供电子对, 金属供空的 *f*_δ 轨道而形成的。与 2 个 COT 环形成成键轨道还包含了部分空的 6*d*_δ 轨道, 比如 H-4(U(COT)₂) 和 H-1, H-2(Pu(COT)₂) 轨道。金属 U 或 Pu 与 COT 环的成键作用, 比其与 C_p 环的成键作用强。根据图 3 的分子轨道能级图可判断 U(COT)₂ 是 *f*_φ² 组成的三

重态结构, 而 Pu(COT)₂ 则是 *f*_φ²*f*_π¹*f*_σ¹ 组成的五重态结构。King^[48]应用拓扑轨道理论预测 An(Cp)₄ 和 An(COT)₂ (An=Th, Pa, U, Np) 金属有机化合物的 5*f* 价电子首先占据 5*f*_φ 轨道。本章节对 U(COT)₂ 的轨道能级计算与 King 的结论一致^[48]。但对于 Pu(COT)₂ 化合物 *f* 电子只有 2 个电子占据 5*f*_φ 轨道。由于 Pu 电子结构的复杂性, 其配合物的基态结构还有待实验上进一步验证。配合物 An(Cp)₄ 中, 配位键主要是由 5*f*_φ 空轨道与 C_p 环的 2*p* 轨道作用形成。U(Cp)₄ 是三

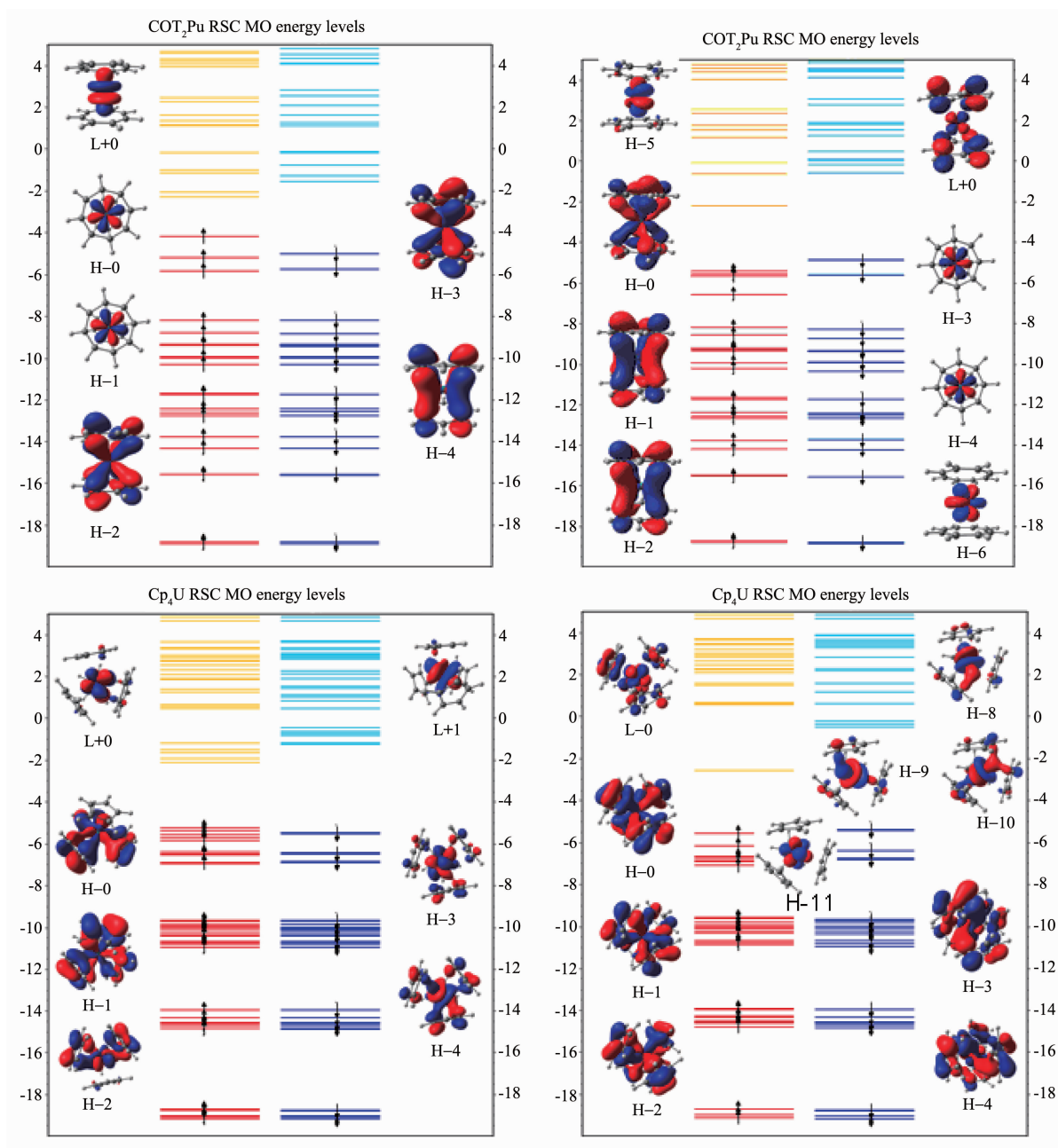


图 3 RSC ECP 计算得到的 $\text{An}(\text{Cp})_4$ 和 $\text{An}(\text{COT})_2(\text{An}=\text{U(IV)}, \text{Pu(IV)})$ 分子轨道能级图(部分前线轨道图显示在能级图上, 其中 H 代表 HOMO 轨道, L 代表 LUMO 轨道)

Fig.3 MO energy level diagrams for $\text{An}(\text{Cp})_4$ and $\text{An}(\text{COT})_2$ with $\text{An}=\text{U(IV)}, \text{Pu(IV)}$ calculated with RSC ECP (Partial frontier orbital are shown in energy level diagrams with H and L shorted for the highest occupied and lowest unoccupied orbital respectively)

重态的 f_σ^2 结构, $\text{Pu}(\text{Cp})_4$ 则为五重态的 $f_\sigma^3 f_\delta^1$ 结构。

3 结 论

本文采用 Gaussian09 中的密度泛函中的 B3LYP 泛函研究配合物 COT_2U 、 COT_2Pu 、 Cp_4U 和 Cp_4Pu 的几何结构和电子结构。优化结果表明对含

铀和含钚的体系进行计算需采用小核冻芯的 RSC 相对论有效赝势。计算得到该类有机物的 IR 光谱与实验值一致, 其中红外特征吸收峰在 $500\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域。结合能计算表明配合物的稳定性呈 $\text{COT}_2\text{Pu} > \text{COT}_2\text{U} > \text{Cp}_4\text{Pu} > \text{Cp}_4\text{U}$ 的趋势, 因此含 U 和 Pu 的金属有机配合物主要是通过配位键而稳定存

在的。配位键主要是由 $5f$ 空轨道与 COT 或 C_p 环的 $2p$ 占据轨道作用形成。分子轨道能级图可判断 $U(COT)_2$ 是 f_φ^2 组成的三重态结构, 而 $Pu(COT)_2$ 则是 $f_\varphi^2 f_\pi^1 f_\sigma^1$ 组成的五重态结构, $U(Cp)_4$ 是三重态的 f_σ^2 结构, $Pu(Cp)_4$ 则为五重态的 $f_\sigma^3 f_\delta^1$ 结构。

参考文献:

- [1] Clark D L, Hobart D E, Neu M P. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1): 25-48
- [2] Craw J S, Vincent M A, Hillier I H. *J. Phys. Chem. A*, **1995**, **99**:10181-10185
- [3] Hemmingsen L, Amara P, Ansoborlo E, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**(17):4095-4101
- [4] Privalov T, Schimmelpennig B, Wahlgren U, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**(46):11277-11282
- [5] de Jong W A, Aprù E, Windus T L, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**(50):11568-11577
- [6] Denecke M A. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, **250**(7/8):730-754
- [7] GU Jia-Fang(辜家芳), LU Chun-Hai(陆春海), CHEN Wen-Kai(陈文凯), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2009**, **25**(4):655-660
- [8] GU Jia-Fang(辜家芳), LU Chun-Hai(陆春海), CHEN Wen-Kai(陈文凯), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, **28**(4):792-798
- [9] 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
- [10] Tatsumi K, Nakamura A. *J. Organomet. Chem.*, **1984**, **272**(2): 141-154
- [11] Tatsumi K, Nakamura A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**(11): 3195-3206
- [12] Chang A H H, Pitzer R M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**(7): 2500-2507
- [13] Gourier D, Caurant D, Berthet J C, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**(25):5931-5936
- [14] Li J, Bruce E B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:9021-9032
- [15] Li J, Bursten B E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**(44):11456-11466
- [16] Hager J S, Zahardis J, Pagni R M, et al. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**(6):2708-2718
- [17] BenYahia M, Belkhir L, Boucekkine A. *J. Mol. Struct.*, **2006**, **777**(1/2/3):61-73
- [18] Moritz A, Dolg M. *Chem. Phys.*, **2007**, **337**(1/2/3):48-54
- [19] Kerridge A, Kaltsoyannis N. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, **113**(30):8737-8745
- [20] Streitwieser A. *J. Org. Chem.*, **2009**, **74**(12):4433-4446
- [21] Elkechai A, Meskaldji S, Boucekkine A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2010**, **954**(1/2/3):115-123
- [22] Yahia A, Castro L, Maron L. *Chem. Eur. J.*, **2010**, **16**(19): 5564-5567
- [23] Zhou J, Sonnenberg J L, Schlegel H B. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**(14):6545-6551
- [24] Castro L, Yahia A, Maron L. *C. R. Chim.*, **2010**, **13**(6/7):870-875
- [25] Streitwieser A, Mueller-Westerhoff U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, **90**(26):7364-7364
- [26] Karraker D G, Stone J A, Jones E R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, **92**(16):4841-4845
- [27] Streitwieser J A, Muller-Westerhoff U, Sonnichsen G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, **95**(26):8644-8649
- [28] Fischer V E O, Hristidu Y. *Z. Naturforsch.*, **1962**, **17b**:275-276
- [29] Burns J H. *J. Organomet. Chem.*, **1974**, **69**(2):225-233
- [30] Burns J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, **95**:3815-3817
- [31] Kanellakopoulos B, Maier R, Heuser J. *J. Alloys Compd.*, **1991**, **176**(1):89-96
- [32] Boerrigter P M, Baerends E J, Snijders J G. *Chem. Phys.*, **1988**, **122**(3):357-374
- [33] Liu W, Dolg M, Fulde P. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**(9):3584-3591
- [34] Zalkin A, Raymond K N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, **91**:5667-5668
- [35] Avdeef A, Raymond K N, Hodgson K O, et al. *Inorg. Chem.*, **1972**, **11**:1083-1088
- [36] Kaltsoyannis N, Hay P J, Li J, et al. *Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Morss L R, Edelstein N M, Fuger J Eds., Netherlands: Springer, **2006**:1893-2012
- [37] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09*, Wallingford CT: Gaussian, Inc., **2009**.
- [38] Becke A D. *Phys. Rev. A*, **1988**, **38**:3098-3100
- [39] Bardin N, Rubini P, Madic C. *Radiochim. Acta*, **1998**, **83**: 189-194
- [40] Gaussian Basis Set Order Form: <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>
- [41] Hay P J. *J. Chem. Phys.*, **1983**, **79**:5469-5482
- [42] Kahn L R, Hay P J, Cowan R D. *J. Chem. Phys.*, **1978**, **68**: 2386-2397
- [43] Feller D. *J. Comput. Chem.*, **1996**, **17**(13):1571-1586
- [44] Hays R G, Edelstein N M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, **94**(25): 8688-8691
- [45] Shannon R. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976**, **32**(5):751-767
- [46] Berthet J C, Thuéry P, Ephritikhine M. *Organometallics*, **2008**, **27**(8):1664-1666
- [47] Weakliem P C, Carter E A. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**:3240-3250
- [48] King R B. *Inorg. Chem.*, **1992**, **31**(10):1978-1980