

文章编号: 0253-9950 (2009) S0-0025-10

# 锕系化合物多重化学键的理论研究

胡憾石, 吴国是, 李 隽

清华大学 化学系 理论与计算化学实验室, 北京 100084

**摘要:** 本文简要总结了我国化学工作者在锕系化合物量子化学研究上的若干结果。在此基础上, 重点介绍了锕系元素多重化学键的相对论量子化学理论研究的进展, 特别是本文作者对锕系元素与主族元素间形成的双键和叁键的理论研究工作。

**关键词:** 锕系元素; 主族元素; 多重键; 自然键轨道; 键级

**中图分类号:** O641.12 **文献标志码:** A

## Theoretical Investigations on Actinide Complexes With Multiple-Bonds

HU Han-shi, WU Guo-Shi, LI Jun

Theoretical & Computational Chemistry Laboratory, Department of Chemistry,  
Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract:** In this mini-review article, we highlight the importance of theoretical actinide chemistry in developing heavy-element chemistry. The computational research efforts in China on actinide small molecules and complexes are briefly summarized. The article mainly focuses on the theoretical investigations that have been carried out by the present authors and collaborators on actinide systems with multiple chemical bonds, with special attention to the double- and triple-bonded complexes containing actinide and main-group elements.

**Key words:** actinide element; main-group element; multiple bonds; natural bond orbital; bond order

铀、钍和钷等锕系元素及其化合物在军用、民用核科学技术中占有众所周知的重要地位。随着全球石油、天然气和煤等传统能源的行将枯竭, 预计至本世纪中叶时核电将在人类能源消费中占据颇大比重。在核能工业的核燃料提炼、裂变产物和废物的后处理等生产过程中核化工技术均担负着重责。核电厂的加速普及和

发展对防放射性泄漏、污染等一系列核安全和环境保护技术提出了更加严格、苛刻的要求。因此, 近十年来锕系化学研究又再度受到国际化学界的关注。

在二战后长期军备竞赛的背景下, 发达国家曾在锕系元素的研究上投入巨大的人力和物力, 获得了大量实验数据。迄今人类已积累的、

收稿日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金委杰出青年基金资助项目(NSFC 20525104)

作者简介: 胡憾石 (1984—), 女, 浙江宁波象山人, 博士研究生, 理论与计算化学专业

通信作者: 李 隽 (1962—), 男, 陕西汉中, 教育部长江学者特聘教授, 理论化学专业, E-mail: junli@tsinghua.edu.cn

有关锕系物理和化学性质及其化合物的知识,就其丰富和相对的完备程度,与周期表上其它元素相比可说是有过之而无不及。然而,锕系理论化学研究却长期进展缓慢。这主要是因为锕系原子具有未充满的 5f 与 6d 壳层,同时,相对论效应(包括标量相对论效应和旋轨耦合效应)和强电子相关效应对其价电子运动有不可忽略的影响,导致它们的原子和化合物的电子结构十分复杂,传统的化学成键理论对这些化合物并不完全适用。在理论工具上,精确的计算量子化学处理遇到了一系列意料之中却又难度颇大的障碍。其结果是,迄今人们所掌握的锕系化学知识大部分仍局限于感性阶段。在原子和分子水平上揭示锕系化学问题的因果关系,对已发现的经验规律做出正确的理论解释使之升华到理性水平,并进而实现对未知化合物性质的可靠理论预测,这是理论锕系化学当前面临的挑战性课题。可以预见,这些目标的实现不仅将在人类阐明和深刻认识自然规律上具有重要的科学意义,而且对实验研究也将有重要的辅助和促进作用。因为,借助于可靠的理论预测来有效降低在实验研究上的人力、物力和时间消耗,对于锕系化合物这样的既有强烈的放射性又有较强化学毒性的对象,其经济与社会效益是不言而喻的。

理论化学的主要研究工具是量子化学、相对论力学与统计力学计算,鉴于锕系化合物计算的难度和庞大的计算量,导致长期以来此领域的涉足者寥寥无几。1990 年以来计算机硬件和软件技术的飞速进展,特别是高性能并行集群计算机的出现,为本领域的发展提供了有利契机。从事理论锕系化学的研究者日益增多<sup>[1]</sup>,在计算方案和计算方法的改进,以及锕系化合物几何结构与电子结构的理论预测、反应动力学计算与模拟、反应机理研究、磁性和光谱性质的解释等课题上取得了一些重要进展。

目前我国国内从事理论锕系化学的研究工作者不是很多,主要研究课题是小分子锕系化合物的结构和性质计算。据初步统计,国内研究者从 2001 年至今在国内外杂志上共发表论文 10 余篇。内容包括:(1) 锕系元素电离能和激发能的理论研究,  $U_2$  和  $Pu_2$  等双原子分子的几何与电子结构预测、光谱与解离能的计算,以及  $U_2@C_{60}$  的成键分析等<sup>[1-3]</sup>;(2)  $Pu_3$  等三原

子分子几何结构、解离能和振动光谱的理论预测<sup>[4]</sup>;(3)  $UH$ ,  $PuH_2$ ,  $UC_2$ ,  $PuC$ ,  $PuC_2$ ,  $PuO$ ,  $UO_2$  和  $OUH$  等小分子化合物的几何与电子结构、解离能和热化学计算<sup>[5-10]</sup>;(4)  $Pu$  等锕系原子与  $CO$  或  $H_2$  等小分子反应动力学特性的准经典的 Monte-Carlo 轨线法模拟<sup>[11-12]</sup>;(5) 铀氟化物的电子结构、光谱和热化学研究<sup>[13-15]</sup>;

(6) 本研究组开展的锕系 Th 和 U 等与主族元素的多重键化合物的相对论量子化学理论研究<sup>[16-18]</sup>。后者是本文综述的主要内容,详细介绍如下。

近年有关(包括锕系在内的)重元素化合物中多重化学键的本质和性质在国际化学界中引起了浓厚的兴趣。显然,这一专题的研究将有助于锕系元素的化学键理论的发展和完善。为此,在本研究组主要成员过去十余年来开展锕系理论化学研究的基础上,过去两年多来我们着重对一系列铀、钍小分子有机化合物中锕系元素与碳原子生成的  $An=C$  双键和  $An\equiv C$  叁键( $An=Th, U$ )进行了系统的相对论量子化学计算和理论分析,取得了一些有意义的结果<sup>[16-18]</sup>。本文将结合这些结果对我国开展的锕系元素多重化学键理论研究进行简要的评述和总结,并简要介绍国际上有关研究的进展。

## 1 国外锕系化合物多重化学键研究进展

量子力学理论为现代化学键理论奠定了牢固的基石<sup>[19-23]</sup>。自 Lewis 提出电子对理论以来,化学键和键级一直是化学中最重要的基本概念之一<sup>[24]</sup>。多重化学键在有机和无机化合物中十分常见,由于未饱和化合价的存在,含多重键的化合物在作为反应中间体、能量储存载体、催化剂等方面有着广泛应用<sup>[25-26]</sup>。例如,  $C=C$  烯烃和  $C\equiv C$  炔烃具有与烷烃不同的化学、物理特性,因而在许多与有机相关的分支学科(如高分子)和应用领域(如有机发光材料)中占有特殊重要的地位。随着原子序数增加,原子间的成键形式趋于多样化和复杂化。因此,重元素多重化学键能否形成及其成键本质向传统的经典价键理论提出了一系列重要的科学问题<sup>[27]</sup>。目前,重元素(包括重主族元素、重过渡金属和 f-区金属)多重键化合物的实验合成仍然是一类重要的和具有挑战性的研究课题<sup>[28]</sup>。因此,应用理论化学方法研究重元素多重键特性将对揭示其化学键的本质和对设计合成重元素新分

子、新材料、新反应等具有重要意义<sup>[29]</sup>。此外，寻求重元素多重键体系的成键规律和形成用于描述此类分子特性的新的概念和模型亦是当前重元素化学研究中的重要方向之一<sup>[27]</sup>。

由于显著的相对论效应和强电子相关效应，钢系元素具有多变的化合价和复杂的电子结构。以铀元素为例，其基态原子的价电子结构为  $6s^2 6p^6 5f^3 6d^1 7s^2 7p^0$ ，其中次外层 6s 和 6p 轨道上的电子虽然已经全充满，但它们对钢系化合物的结构和性质仍然有不可忽略的影响，因而被称之为“半原子芯”（semi-core）轨道。铀原子与邻接原子生成共价键或共价配键主要借助于 5f 和 6d 轨道。最外层的 7s 电子很容易失去，且其轨道能随着化合价的升高而显著上升，因而在高价铀化合物中作用逐渐减少。因此，铀元素可以展示 U(III)，U(IV)，U(VI) 等常见化合价，在特定条件下也可以出现 U(II) 或 U(V) 化合价，但包含 U(II) 和 U(V) 的化合物稳定性较差。由于 5f 轨道在径向分布上比较收缩而 6d 轨道能量较高，钢系元素的多重化学键十分罕见，后钢系元素则只能以离子键形成化合物。

近年来对包含钢系元素的多重键化合物开展了一系列研究工作。目前已知的钢系元素双键包括  $U=CR_2$ ， $U=NR$ ， $U=O$ ， $U=S$ ， $U=PR$ （R=有机基团）等<sup>[30-33]</sup>，钢系元素三重键则局限于  $U=O$ ， $U\equiv N$ ， $U\equiv P$  等<sup>[34]</sup>。一般认为，铀酰离子  $UO_2^{2+}$  中包含  $U=O$  三重键， $CUO$  分子中包含  $U-C$  和  $U-O$  多重键<sup>[35]</sup>， $U_2$  分子包含弱的五重键<sup>[36]</sup>， $U(NR)_2$ （ $THF$ ）<sub>x</sub>（ $x=2, 3$ ）中包含  $U=NR$  双键<sup>[37]</sup>， $(UNUN_3)_4$  环中包含  $U=N$ -多重键<sup>[38]</sup>。由于碳元素电负性较小，难以把 U 元素氧化到高氧化态，以形成稳定的  $U\equiv C$  三重键。因此，包含  $U\equiv C$  三重键的化合物一直未能实验合成出来。与 Andrews 研究组合作，我们最近对一些  $U=C$  和  $U\equiv C$  化合物进行了理论研究<sup>[16-18]</sup>，发现了稳定此类化合物所需要的条件，下面主要介绍这方面的研究结果。

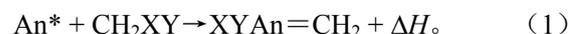
## 2 钢系-碳多重键化合物的理论研究

以引入相对论零级规整近似（ZORA）<sup>[39]</sup> 的密度泛函理论（DFT）<sup>[40-42]</sup> 和波函数理论的从头计算方法<sup>[43-45]</sup> 为工具，对含  $An-C$  多重键的化合物的平衡几何构型和电子结构进行了系

统的考察，并进行了自然轨道和电子定域函数分析。主要的参比实验数据是美国 Virginia 大学化学系 Andrews 研究组借助低温基质隔离实验<sup>[46]</sup> 测定的一系列含钢系金属与碳的多重键的小分子化合物的红外吸收光谱<sup>[47-51]</sup>。其中最令人感兴趣的发现是，在光照下激发态铀原子（ $U^*$ ）与三卤代甲烷（ $CHXYZ$ ； $X, Y, Z=H, F, Cl, Br$ ）易发生反应且可获得 3 种潜在产物：（1） $ZU-CHXY$ ；（2） $YZU=CHX$ ；（3） $XYZU\equiv CH$ （\*代表激发电子态）。其它激发态钢系原子如  $Th^*$  与三卤代甲烷的反应亦可产生类似的反应。这些产物的生成可解释为钢系金属原子与碳原子键合后再向后者分别“抢夺”一、二、三个卤原子（即  $\alpha$ -卤原子转移）的结果。我们推测这是一个串行的多步反应，其可能的机理、3 种产物以及可能经历的过渡态结构示于图 1。为检验和佐证这一推测的反应机理的合理性和正确性，选择铀和钍 2 种元素与含不同 F、Cl 和 Br 构成的单卤、双卤和三卤代甲烷的配合物为考察对象，在密度泛函理论 ZORA PW91/TZ2P 水平上对图 1 涉及的三步产物进行了全几何优化和电子结构计算，确定了它们的基态平衡几何构型、自旋态和光谱项。进一步通过全振动分析预测出这些化合物的红外吸收特征频率、吸收强度和同位素频率位移，并与实验观测值进行比较。全部结果均一致和可信地佐证了图 1 所示产物的存在（详见 2.1 和 2.2 节）。

### 2.1 钢系-碳双键化合物<sup>[16-17]</sup>

对能量计算结果的分析表明：激发态原子  $Th^*$  或  $U^*$  与双卤代甲烷  $CH_2XY$  可发生放热反应，生成含  $An=C$  双键的化合物：



其中， $An=Th, U$ ； $XY=F_2, FCl, Cl_2$ 。然而，当  $XY=F_2$  或  $Cl_2$  时，产物的基态并非像按一般结构化学知识所预测的那样为属  $C_{2v}$  对称性的平面分子，而是呈现图 2 所示的扭曲结构。

2.1.1 抓氢键<sup>[52-53]</sup> 对  $X \neq Y$  的  $XYU=CH_2$  分子的几何全优化亦得到了与图 2 类似的扭曲结构。这表明在双卤代配合物  $XYU=CH_2$  分子中，无论 2 个取代卤原子 X, Y 是否为相同元素，在基团  $=CH_2$  上的 2 个氢原子并非对称等价——其中 1 个 H 原子向 U 原子靠拢。这表明在  $XYU=CH_2$  分子中存在着  $CH \cdots U$  的弱的相互作用，即金属有机化学文献上所称的抓氢键（agostic bonding）。

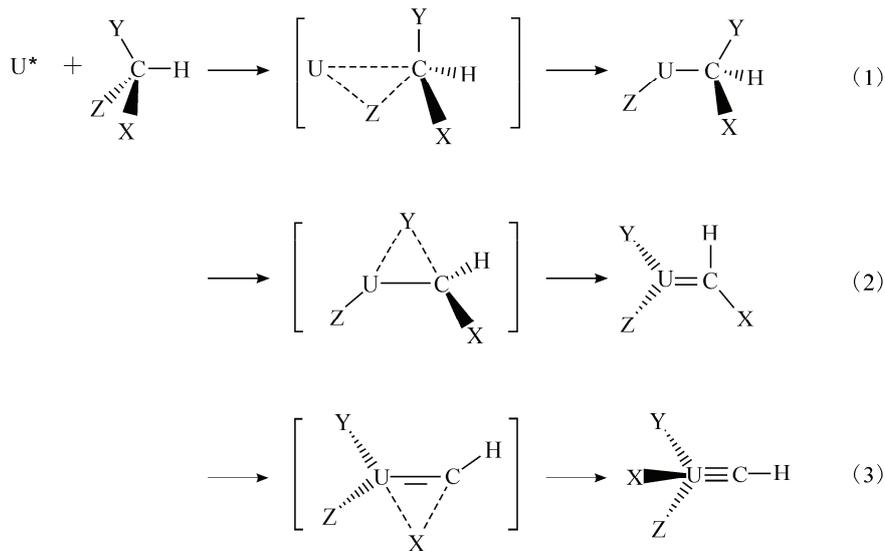


图 1 光照下激发态铀原子与三卤代甲烷  $CHXYZ$  ( $X, Y, Z=H, F, Cl, Br$ ) 的多步反应机理、可能产物及可能的过渡态结构的推测

Fig. 1 Possible products and the hypothetic transitional states of the multi-step reactions of the excited uranium atom ( $U^*$ ) with trihalide methane  $CHXYZ$  ( $X, Y, Z=H, F, Cl, Br$ ) under irradiation

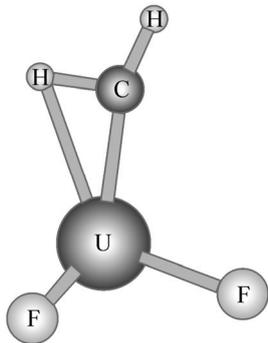


图 2 在 ZORA-PW91/TZ2P 水平上预测的  $F_2U=CH_2$  几何结构

Fig. 2 Geometry of  $F_2U=CH_2$  molecule predicted at the ZORA-PW91/TZ2P level

表 1 为 3 种典型的含  $U=C$  双键的二卤配合物  $F_2U=CH_2$ 、 $FCIU=CH_2$  和  $Cl_2U=CH_2$  的平衡几何参数以及  $U=C$  双键的键能。3 个分子的抓氢键键长分别为 0.233 9, 0.233 6, 0.231 6 nm, 其相关键角  $\angle H-C-U$  均接近  $90^\circ$ 。由表 1 数据可见, 与乙烯中的碳-氢键长  $r_{C-H}=0.108 4$  nm 相比, 抓氢键的形成使得这 3 个分子中赤道取向的碳-氢键(表 1 标记为  $C-H_{ag}$ )拉长了约 5%, 这意味着对后者产生了一定“活化”效果<sup>[54]</sup>。同时, 极化效应使得  $C-H \cdots U-X$  形成了一接近共面的四元结构。相对于  $C=U$  键轴,

$C-H \cdots U-X$  可取左、右旋 2 种构象, 使得  $XYU=CH_2$  型分子互为对映的手性异构体(图 3)。此效应对于立体定向催化可能具有潜在应用意义。理论计算还预测出  $FCIth=CH_2$  分子亦具有类似的抓氢键结构<sup>[16]</sup>。

2.1.2 角锥化  $XYAn=CH_2$  系列化合物的非平面扭曲导致其分子骨架在  $XYAn-C$  部位呈现以  $An$  原子为顶点的角锥型结构。图 2 中  $C=U$  键与  $UXY$  平面的夹角 ( $\angle C-UXY$ ) 偏离  $180^\circ$  越远即代表角锥化程度越大。这种铜系双键化合物中特有的角锥化现象表明铜系金属原子的价轨道  $5f$  和  $6d$  所参与的杂化轨道并无很强的方向性, 因而传统的价电子对互斥模型(VSEPR)对这类化合物不再适用<sup>[55]</sup>。上述 2 种因素导致  $XYAn=CH_2$  型分子均呈  $C_1$  对称性, 它们是含铜系原子的一类新的手性化合物。我们的计算表明,  $FCIU=CH_2$  分子的结构角锥化稳定能为 20.5 kJ/mol, 形成抓氢键可进一步增加稳定能 23.0 kJ/mol。因而  $FCIU=CH_2$  分子最稳定构型的能量比其类乙烯结构要低 43.5 kJ/mol。计算进一步预测出当 a 和 b 两种对映异构体经历一平面型结构的过渡态鞍点而发生相互转变时, 需克服的活化势垒约为 28 kJ/mol。该值大于一般铜系手性化合物的异构化活化能, 表明此类铜系手性化合物的分子结构更富有刚性。

表 1 在 ZORA-PW91/TZ2P 水平上预测的 3 种  $XYU=CH_2$  配合物的平衡几何参数和 C=U 双键键能  
Table 1 Equilibrium geometry parameters and diabatic C=U bond energies predicted at the ZORA-PW91/TZ2P level for  $XYU=CH_2$  complexes

Molecule	Bond length / nm <sup>1)</sup>				Bond angle / (°)		Bond energy / (kJ·mol <sup>-1</sup> )
	U···H <sub>ag</sub>	C-H <sub>ag</sub>	C-H <sub>ax</sub>	C=U	∠H <sub>ag</sub> CU	∠HCH	
F <sub>2</sub> U=CH <sub>2</sub>	0.233 9	0.113 5	0.109 4	0.206 6	88.9	110.7	456
FCIU=CH <sub>2</sub>	0.233 6	0.113 3	0.109 4	0.205 8	89.2	110.4	460
Cl <sub>2</sub> U=CH <sub>2</sub>	0.231 6	0.113 4	0.109 4	0.204 9	88.5	110.5	473

注 (Note): 1) H<sub>ax</sub> and H<sub>ag</sub> stands for the axially and equatorially located hydrogen atom, respectively

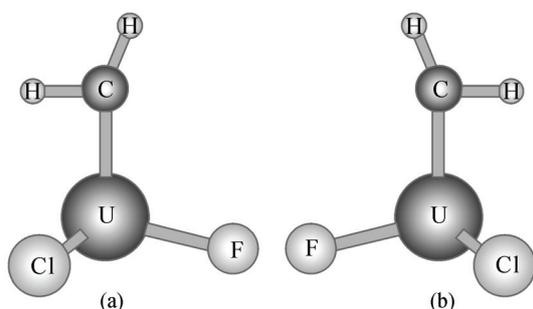


图 3 在 ZORA-PW91/TZ2P 水平上预测的 FCIU=CH<sub>2</sub> 两种对映异构体的构象

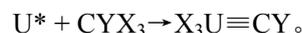
Fig. 3 Conformations of the two chiral isomers of FCIU=CH<sub>2</sub> complex predicted at the ZORA-PW91/TZ2P level

对计算结果的理论分析表明,  $XYAn=CH_2$  化合物中 Th 和 U 的氧化态均为+4 价。其中 Th 化合物的基态为闭壳层自旋单重态, 相应的 U 化合物的基态则为电子组态为  $5f^2$  的三重态。随着卤素原子 X, Y 的不同搭配, C=Th 和 C=U 键长变化呈现明显规律性。例如, C=U 键长依次递降顺序为:  $F_2U=CH_2 > FCIU=CH_2 > Cl_2U=CH_2$ 。这可合理地解释为: U 原子的邻接基团吸电子能力越强, 则其 6d 和 5f 价轨道的收缩度越高, 这使得 U-C 间的成键能力相应地被削弱。结果是 C=U 键能减小、键长增加。此外, 量子力学和统计热力学计算证实: 当 Th 或 U 原子和卤代甲烷发生反应时,  $\alpha$ -卤素转移能力大大地强于  $\alpha$ -H 转移能力。因此,  $F_2U=CH_2$  的能量明显低于  $FHU=CFH$  或  $F_2HU=CH$ 。铈原子与卤素原子的相互作用强度远胜于碳原子这一结果表明, 铈系原子具有催化活化 C-F 等惰性碳卤键的能力。这对于在

环境科学中解决卤代有机污染物的处理可提供有益的启示。为了揭示和阐明  $An=C$  的成键特性, 我们对所得到的 ZORA-PW91/TZ2P 分子波函数进行了自然键轨道 (NBO) 分析, 获得了在自然轨道模型下各定域化学键的键级 (BO)、自然静电荷分布 ( $q_N$ )、自然定域化分子轨道 (NLMO) 的杂化原子轨道构成及其电子占据数等详细信息。其中, 表 2 和表 3 列出了与  $U=C$ ,  $Th=C$  双键以及抓氢键  $U\cdots H_{ag}$  和  $Th\cdots H_{ag}$  有关的数据。表 2 和表 3 的数据表明,  $U=C$  的键级接近 1.5, 该定域化学键中包含 1 个 ( $df-sp^2$ )  $\sigma$  键和 1 个 ( $df-p$ )  $\pi$  键, 从理论上佐证了铈-碳之间确实生成了二重化学键。将  $XYU=CH_2$  系列与  $XYTh=CH_2$  系列化合物的计算结果相对比, 发现  $Th=C$  双键中所含 6d 成分高于  $U=C$  双键, 其键能也相应地大于后者。此外,  $XYTh=CH_2$  系列化合物亦呈现扭曲的角锥化结构, 亦含有类似的抓氢键。图 4 为  $F_2U=CH_2$  中构成  $U=C$  双键的  $\sigma$ -和  $\pi$ -成键分子轨道  $|\psi|=0.05$  a.u. 的三维等值面图, 并与  $F_2W=CH_2$  分子的  $W=C$  双键进行比较, 可见后者与  $U=C$  双键颇具相似性。

## 2.2 铈-碳叁键化合物

平衡几何构型下分子总能量计算结果表明, 在  $An^*$  与多卤代甲烷的中间体或产物上如能发生邻接卤原子从碳原子向铈系原子的转移, 这在热力学上是有利的。因此, 在前面式 (1) 所示的配合反应中如进一步增加反应物上的取代卤原子数目, 则可得到比双键化合物更稳定的  $U\equiv C$  叁键化合物, 反应通式可写为:



其中,  $X=F, Cl, Br$ ;  $Y=H$  或  $F$ 。

表 2 自然键轨道分析得出的  $\text{XYAn}=\text{CH}_2$  系列化合物的 Wiberg 键级和净电荷分布Table 2 Wiberg bond orders (BO) and net atomic charge distribution ( $q_N$ ) of  $\text{XYAn}=\text{CH}_2$  complexes calculated from NBO analysis

Complex	Bond	BO	$q_N$
$\text{F}_2\text{U}=\text{CH}_2$	U=C	1.44	U (2.52), C (-1.34)
	U $\cdots$ H <sub>ag</sub>	0.04	U (2.52), H (0.13)
$\text{FCIU}=\text{CH}_2$	U=C	1.46	U (2.42), C (-1.33)
	U $\cdots$ H <sub>ag</sub>	0.05	U (2.42), H (0.14)
$\text{Cl}_2\text{U}=\text{CH}_2$	U=C	1.48	U (2.30), C (-1.32)
	U $\cdots$ H <sub>ag</sub>	0.05	U (2.30), H (0.15)
$\text{FCI Th}=\text{CH}_2$	Th=C	1.18	Th (2.82), C (-1.68)
	Th $\cdots$ H <sub>ag</sub>	0.03	Th (2.82), H (0.21)

表 3 自然定域分子轨道的杂化构成及其电子占据数

Table 3 Hybrid compositions of NLMOs and their natural occupation number (Occ) of  $\alpha$ - and  $\beta$ -electrons for  $\text{XYAn}=\text{CH}_2$  complexes calculated from NBO analysis

Bond	Occ ( $\alpha$ )		NLMO	Occ ( $\beta$ )	NLMO
U-C $\sigma$	0.99	$\text{F}_2\text{U}=\text{CH}_2$	23% U ( $s^{0.30}p^{0.08}d^{0.97}f$ ) + 77% C ( $sp^{2.17}$ )	0.99	19% U ( $s^{0.36}p^{0.11}d^{1.17}f$ ) + 81% C ( $sp^{1.94}$ )
U-C $\pi$	0.99		36% U ( $d^{0.30}f$ ) + 64% C ( $s^{0.02}p^1$ )	1.00	19% U ( $s^{0.03}d^{0.56}f$ ) + 81% C (p)
U-C $\sigma$	0.99	$\text{FCIU}=\text{CH}_2$	23% U ( $s^{0.20}p^{0.05}d^{0.87}f$ ) + 77% C ( $sp^{2.33}$ )	0.99	18% U ( $s^{0.32}p^{0.09}d^{1.18}f$ ) + 82% C ( $sp^{2.01}$ )
U-C $\pi$	0.99		39% U ( $s^{0.06}d^{0.33}f$ ) + 61% C ( $s^{0.03}p$ )	1.00	20% U ( $s^{0.06}p^{0.01}d^{0.85}f$ ) + 80% C ( $s^{0.01}p$ )
U-C $\sigma$	0.99	$\text{Cl}_2\text{U}=\text{CH}_2$	26% U ( $s^{0.08}p^{0.02}d^{0.15}f$ ) + 74% C ( $sp^{3.80}$ )	0.99	19% U ( $s^{0.26}p^{0.07}d^{1.11}f$ ) + 83% C ( $sp^{2.07}$ )
U-C $\pi$	0.99		35% U ( $s^{0.13}p^{0.02}d^{0.52}f$ ) + 65% C ( $s^{0.14}p$ )	1.00	21% U ( $s^{0.08}p^{0.02}d^{0.93}f$ ) + 79% C ( $s^{0.02}p$ )
Th-C $\sigma$	1.98	$\text{FCI Th}=\text{CH}_2$	14% Th ( $s^{0.19}p^{0.17}d^{2.31}f$ ) + 86% C ( $sp^{2.48}$ )		
Th-C $\pi$	2.00		20% Th ( $s^{0.33}p^{0.07}d^{2.71}f$ ) + 80% C ( $s^{0.03}p$ )		

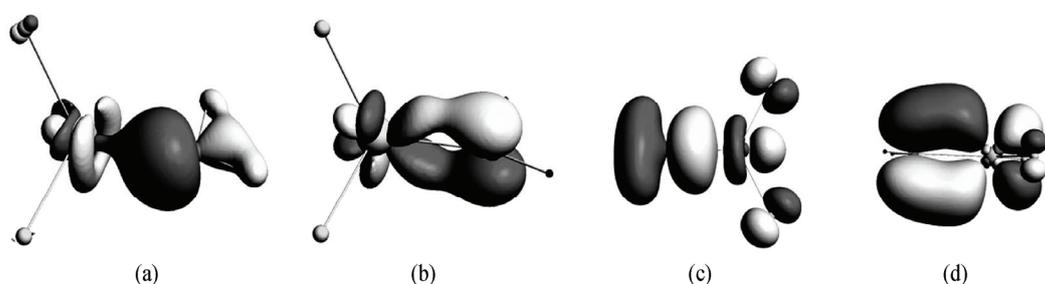


图 4  $\text{F}_2\text{U}=\text{CH}_2$  (a, b) 和  $\text{F}_2\text{W}=\text{CH}_2$  (c, d) 与双键相关的  $\sigma$ -和  $\pi$ -成键分子轨道图形  
 Fig. 4 Isosurfaces ( $\psi = \pm 0.05$  a.u.) of the bonding  $\sigma$ - and  $\pi$ -MOs related to the double-bond in  $\text{F}_2\text{U}=\text{CH}_2$  (a, b) and  $\text{F}_2\text{W}=\text{CH}_2$  (c, d)

由反应物生成最终产物须经历类似图1所示的三步过程而不可能一蹴而就。铀-碳单键、双键和叁键的依次生成实际上是零价的铀原子被逐步地氧化为U(II), U(IV)和U(VI)。反应的每一步均对应着碳原子上的1个邻接卤原子向铀原子的转移, 它同时伴随着1个旧键(C-X)的断裂和1个新键(U-X)的生成, 故均须经历1个反应过渡态。实验观测表明, 在铀-多卤代甲烷配合物中, 这样的卤原子转移在温和条件下容易发生, 表明其活化能垒不高。

包含U≡C叁键的化合物一直是实验科学家尝试合成的目标之一。X<sub>3</sub>U≡CY是最早被发现的一类含U≡C叁键的铜系化合物。理论计算预测出的F<sub>3</sub>U≡CH和F<sub>3</sub>U≡CF两化合物的平衡几何结构呈C<sub>3v</sub>对称性, 其结构示于图5。

图6为HC≡UF<sub>3</sub>与其分子碎片HC和UF<sub>3</sub>间的MO能级相关图。由图6可见, HC的σ-和π-MO分别与UF<sub>3</sub>的(U5f-6d)σ和(U5f-6d)π之间产生强的轨道相互作用, 形成稳定的包含C≡U三重键的闭壳层电子结构。其分子基态为自旋单重态, 电子光谱项为<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, 理论预测其U≡C键长约为0.190~0.200 nm, 均短于表1的U=C键长。

对计算结果的仔细深入分析有助于了解F<sub>3</sub>U≡CH中的叁键特性。图7为该分子中U≡C叁键涉及的3个离域型的占据轨道——包括1个成键σ-MO和2个成键π-MO——的三维图形, 并同时给出HC≡CH中C≡C叁键的相应占据轨道图形作比较。由图7可见, 在叁键的局域部位U≡C叁键的3个成键轨道形貌均与C≡C叁键的相应轨道雷同, 其主要差别仅在于前者在U原子端的拖尾处包含了3个F原子的小量贡献使得轨道的离域度略为增大。这表明U≡C与C≡C叁键具有一定的相似性。此外, 用多种不同的键级计算方案对本类X<sub>3</sub>U≡CY化合物中

的U-C键级进行了估算, 给出的数值均大于2.4, 所采用的键级计算方案也包括在前节已述及过的NBO分析法。表4汇列了用该法计算出的HA≡CH(A=C, Si, W, U)和X<sub>3</sub>U≡CH(X=F, Cl, Br, I)2个系列8种分子的原子自然净电荷分布以及和这些分子中与叁键相应的自然定域轨道(NLMO)的杂化成分。结果表明, U≡C叁键中包含1个(df-sp)σ键和2个(df-p)π键。此外, 借助电子局域函数(ELF)理论对U≡C成键区的电子对密度进行分析的结果表明, 最大电子对密度分布区域构成了以U≡C为轴的1个空心圆环, 表明U-C间的确形成了三重键。上述MO图形对比及电子布居分析的结果为U≡C的叁键属性提供了可信的理论佐证。

理论计算结果还表明, U≡C键长随着C和U上的邻接基团(或邻接原子, 下同)的不同而发生改变。当邻接基团电负性越大, 则U≡C键变得越长。这一变化规律与U=C双键化合物一致, 可解释为强电负性基团的吸电子效应导致U或C的价电子轨道收缩从而使成键能力削弱。比较X<sub>3</sub>U≡CR系列化合物(X, R=H, F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, CO)中不同取代基的影响, 发现I<sub>3</sub>U≡CH和(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>U≡CH的U≡C叁键最短, 分别为0.189 5, 0.189 3 nm。并可得出以下3点主要结论: (1) U原子上须连接强电负性的配体, 以保持U(VI)价态稳定并与C形成三重化学键; (2) 类甲烷CR<sub>4</sub>上至少需要有3个与U成键能大于C-R键能的R配体, 从而在热力学上促进C原子与U形成多重键; (3) 在保证前2项条件的前提下, R配体的电负性不宜过强, 以免造成U价原子轨道过分收缩, 致U≡C键的强度被削弱。这些理论结果为含铜系多重键化合物的设计和合成提供了重要的启示。

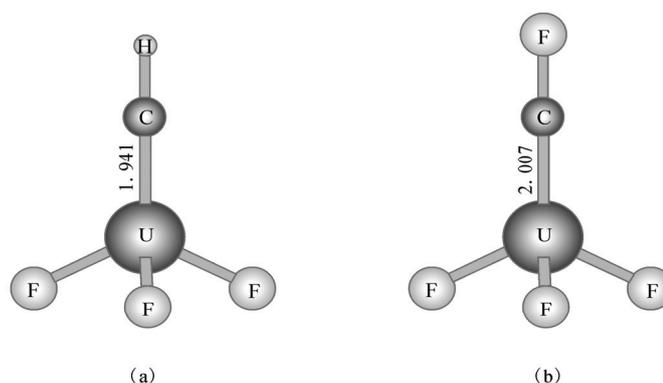


图5 理论预测F<sub>3</sub>U≡CH (a)和F<sub>3</sub>U≡CF (b)的平衡几何结构属C<sub>3v</sub>对称性

Fig. 5 C<sub>3v</sub>-symmetrical equilibrium geometries of F<sub>3</sub>U≡CH (a) and F<sub>3</sub>U≡CF (b) predicted at the ZORA-PW91/TZ2P level

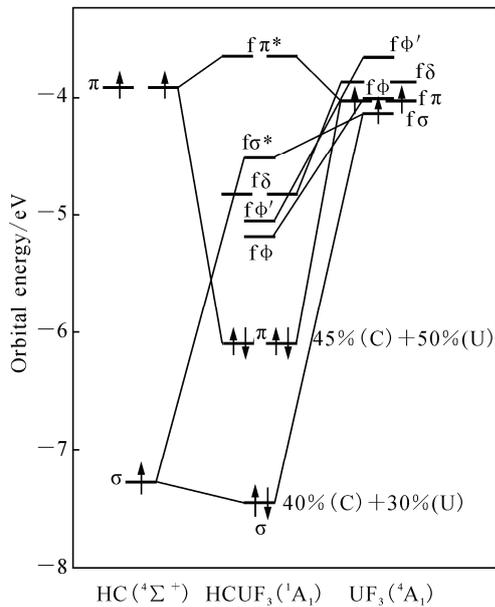


图 6 HC 和  $UF_3$  碎片形成  $HC\equiv UF_3$  的轨道相互作用  
Fig. 6 Orbital interactions of  $HC\equiv UF_3$  in terms of the HC and  $UF_3$  fragments

HC 分子碎片轨道能级均被上移 2.2 eV (The HC orbital levels have been shifted up by 2.2 eV)

### 3 结论

综上所述, 锕系化学作为核化学和放射化学的重要组成部分, 在科学和技术中均具有重要作用。理论锕系化学能够帮助解释复杂的锕系化学实验现象, 并提供电子结构、成键、光谱等重要信息。通过大量的理论化学分析与有关实验研究结果相对照, 我们业已证实锕系元素能够与碳形成多重键化合物。我们的理论研究也揭示了锕系元素与碳形成多重键所需要的条件。这些研究结果丰富了锕系元素化学成键的理论, 并为含锕系元素与碳等主族元素叁键的化合物的设计和合成提供了重要的理论线索。这些结果不仅为锕系化学增添了有价值的基础知识, 而且在核化工、催化、材料、环境工程等领域亦可望有一定潜在应用价值。

#### 参考文献:

[1] Liu W, Küchle W, Dolg M. *Ab Initio* Pseudopotential and Density-Functional All-Electron Study of Ionization and Excitation Energies of Actinide Atoms[J]. *Phys Rev A*, 1998,

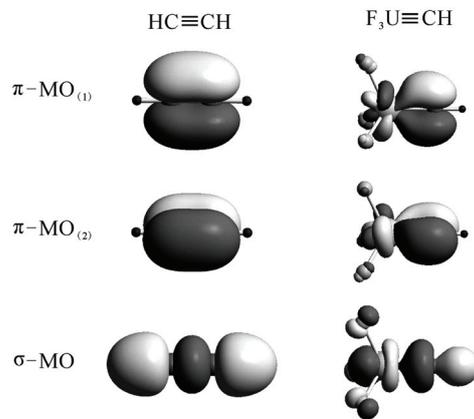


图 7  $HC\equiv CH$  和  $F_3U\equiv CH$  中与叁键相关的 3 个成键分子轨道图形的对比

Fig. 7 Three bonding MOs related to the triple-bond in  $F_3U\equiv CH$  as comparison with those in  $HC\equiv CH$

Isosurface value:  $\psi = \pm 0.05$  a.u.

58: 1 103-1 110.

- [2] Wang H, Zhu Z, Meng D, et al. *Ab Initio* Quantum Chemical Calculation for Actinide Dimers[J]. *Chin J Chem Phys*, 2001, 14: 285-291.
- [3] Wu X, Lu X. Dimetalloendofullerene  $U_2@C_{60}$  Has a U-U Multiple Bond Consisting of Sixfold One-Electron-Two-Center Bonds[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2 171-2 177.
- [4] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y, et al. *Chin Phys Soc*, 2001, 50: 1 269.
- [5] Wang H, Zhu Z, Fu Y, et al. The Molecular Structure and Potential Energy Function of the Ground State of  $UC_2$  Molecule[J]. *Chin J Chem Phys*, 2003, 16: 265-269.
- [6] Li G, Sun Y, Wang X L, et al.  $PuC$  和  $PuC_2$  的分子结构和势能函数[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2003, 19: 356-360.
- [7] Liu X Y, Jiang G, Chen H D, et al. Molecular Structure and Analytical Potential Energy Function for OUH System[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60: 189-193.
- [8] Li Q, Lu H. Structure and Thermodynamic Stability

- of  $\text{PuC}_2$  (g) Molecules[J]. *Chin J Chem Phys*, 2003, 16: 368-370.
- [9] Wang H, Li Q, Zhu Z.  $\text{UH}^{n+}$  ( $n=1, 2, 3$ ) 分子离子的势能函数和稳定性[J]. *Nuc Phys Rev*, 2002, 19: 4-6.
- [10] Li Q, Xu C, Wang H, et al.  $\text{PuH}_2$  气态分子热力学稳定性的理论研究[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2002, 18: 952-955.
- [11] Li Q, Wang H, Jiang G, et al. Study on Molecular Reaction Dynamics for  $\text{PuCO}$  System[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60: 215-220.
- [12] Li Q, Lu H. Study on Molecular Reaction Dynamics for  $\text{Pu} (^7\text{F}_g) + \text{H}_2$  ( $X^1\Sigma_g^+, 0, 0$ ) [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61: 1 881-1 884.
- [13] Hu S W, Wang X Y, Chu T W, et al. Theoretical Echanism Study of  $\text{UF}_6$  Hydrolysis in the Gas Phase[J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 8 877-8 883.
- [14] Cheng Y, Bai Y L, Chen X R, et al. Calculation for Stretching Energy Levels of  $\text{UF}_6$  Molecule[J]. *Chin J Chem Phys*, 2003, 16: 261-264.
- [15] Xiao H, Li J. Benchmark Calculations on the Atomization Enthalpy, Geometry and Vibrational Frequencies of  $\text{UF}_6$  With Relativistic DFT Methods[J]. *Chin J Struct Chem*, 2008, 27: 967-974.
- [16] Li J, Hu H S, Lyon J T, et al. Chirality, Agostic Interactions, and Pyramidalty in Actinide Methylidene Complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 9 045-9 049.
- [17] Lyon J T, Andrews L, Hu H S, et al. Infrared Spectra and Electronic Structures of Agostic Uranium Methylidene Molecules[J]. *Inorg Chem*, 2008, 47: 1 435-1 442.
- [18] Lyon J T, Hu H S, Andrews L, et al. Formation of Unprecedented Actinide $\equiv$ Carbon Triple Bonds in Uranium Methylidyne Molecules[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 18 919-18 924.
- [19] Bader R F. Atoms in Molecules[J]. *Acc Chem Res*, 1985, 18: 9-15.
- [20] Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular Interactions From a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint[J]. *Chem Rev*, 1988, 88: 899-926.
- [21] Malcolm N O J, Gillespie R J, Popelier P L A. A Topological Study of Homonuclear Multiple Bonds Between the Elements of Group 14[J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002: 3 333-3 341.
- [22] Frenking G. Chemical Bonding and Molecular Geometry[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 143-147.
- [23] Krapp A, Bickelhaupt F M, Frenking G. Orbital Overlap and Chemical Bonding[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12: 9 196.
- [24] Lewis G N. The Atom and the Molecule[J]. *J Am Chem Soc*, 1916, 38: 762-785.
- [25] Schrock R R. High Oxidation State Multiple Metal-Carbon Bonds[J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 145-180.
- [26] Herndon J W. The Chemistry of the Carbon-Transition Metal Double and Triple Bond: Annual Survey Covering the Year 2002[J]. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 3-79.
- [27] Frenking G, Tonner R. The ABCs of Multiple Bonding[J]. *Science*, 2007, 318: 746.
- [28] Summerscales O T, Geoffrey F, Cloke N, et al. Reductive Cyclotrimerization of Carbon Monoxide to the Deltate Dianion by an Organometallic Uranium Complex[J]. *Science*, 2006, 311: 829-831.
- [29] Straka M, Pyykø P. Linear HThThH: A Candidate for a Th-Th Triple Bond[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13 090-13 091.
- [30] Burns C J. Bridging a Gap in Actinide Chemistry[J]. *Science*, 2005, 309: 1 823-1 824.
- [31] Cantat T, Arliguie T, Noël A, et al. The  $\text{U}=\text{C}$  Double Bond: Synthesis and Study of Uranium Nucleophilic Carbene Complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 963-972.
- [32] C-Rodriguez I, Nakai H, Meyer K. Multiple-Bond Metathesis Mediated by Sterically Pressured Uranium Complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2 389-2 392.
- [33] Fox A R, Cummins C C. Uranium-Nitrogen Multiple Bonding: The Case of a Four-Coordinate Uranium(VI) Nitridoborate Complex[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5 716-5 717.
- [34] Andrews L, Wang X, Lindh R, et al. Simple  $\text{N}\equiv\text{UF}_3$  and  $\text{P}\equiv\text{UF}_3$  Molecules With Triple Bonds to Uranium[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5 366.
- [35] Li J, Bursten B E, Liang B, et al. Noble

- Gas-Actinide Compounds: Complexation of the CUO Molecule by Ar, Kr, and Xe Atoms in Noble Gas Matrices[J]. *Science*, 2002, 295: 2 242-2 245.
- [36] Gagliardi L, Roos B O. Quantum Chemical Calculations Shows That the Uranium Molecule  $U_2$  Has a Quintuple Bond[J]. *Nature*, 2005, 433: 848-851.
- [37] Hayton T W, Boncella J M, Palmer P D, et al. Synthesis of Imido Analogs of the Uranyl Ion[J]. *Science*, 2005, 310: 1 941-1 943.
- [38] Evans W J, Kozimor S A, Ziller J W. Molecular Octa-Uranium Rings With Alternating Nitride and Azide Bridges[J]. *Science*, 2005, 309: 1 835-1 838.
- [39] van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. Relativistic Regular Two-Component Hamiltonians[J]. *J Chem Phys*, 1993, 99: 4 597-4 610.
- [40] Becke A D. Density-Functional Thermochemistry: III The Role of Exact Exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5 648-5 652.
- [41] Perdew J P, Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy[J]. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13 244-13 249.
- [42] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into a Functional of the Electron Density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785.
- [43] Werner H J, Knowles P J. A Second Order Multiconfiguration SCF Procedure With Optimum Convergence[J]. *J Chem Phys*, 1985, 82: 5 053-5 063.
- [44] Knowles P J, Werner H J. An Efficient Second-Order MC SCF Method for Long Configuration Expansions[J]. *Chem Phys Lett*, 1985, 115: 259-267.
- [45] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, et al. A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories[J]. *Chem Phys Lett*, 1989, 157: 479-483.
- [46] Andrews L, Cho H G. Matrix Preparation and Spectroscopic and Theoretical Investigations of Simple Methylidene and Methylidyne Complexes of Group 4-6 Transition Metals Organometallics[J]. 2006, 25: 4 040-4 053.
- [47] Roos B O, Lindh R H, Cho H G, et al. Agostic Interaction in the Methylidene Metal Dihydride Complexes  $H_2MCH_2$  (M=Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Th, or U) [J]. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 6 420-6 424.
- [48] Lyon J T, Andrews L, Malmqvist P Å, et al. Infrared Spectrum and Bonding in Uranium Methylidene Dihydride,  $CH_2=UH_2$ [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46: 4 917-4 925.
- [49] Lyon J T, Andrews L. Formation and Characterization of the Uranium Methylidene Complexes  $CH_2=UHX$  (X=F, Cl, and Br) [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45: 1 847-1 852.
- [50] Lyon J T, Andrews L. Formation and Characterization of Thorium Methylidene  $CH_2=ThHX$  Complexes[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 8 610-8 616.
- [51] Andrews L, Cho H G. Infrared Spectrum and Structure of  $CH_2=ThH_2$ [J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 6 796-6 798.
- [52] Brookhart M, Green M L H, Parkin G. Agostic Interactions in Transition Metal Compounds[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 6 908-6 914.
- [53] Brookhart M, Green M L H, Wong L L. Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds[J]. *Prog Inorg Chem*, 1988, 36: 1-124.
- [54] Labinger J A, Bercaw J E. Understanding and Exploiting C-H Bond Activation[J]. *Nature*, 2002, 417: 507-514.
- [55] Gillespie R J, Popelier P L A. Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities[M]. New York: Oxford University Press, 2001.