

УДК 539.19:541.57

© 1991 г.

СОЕДИНЕНИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ.
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

Сабиров З. М., Багатурьянц А. А.

Обобщены данные последних лет по экспериментальному и теоретическому изучению природы химической связи и электронного строения соединений *f*-элементов. Кратко рассмотрены методы явного и неявного учета релятивистских эффектов в квантовохимических расчетах. Проанализированы результаты квантовохимических расчетов тригалогенидов лантанидов, циклопентадиенильных комплексов лантанидов и актинидов, других соединений *f*-элементов. Обсуждены вопросы, касающиеся электронного и геометрического строения, природы π - и σ -связывания, роли *d*- и *f*-орбиталей в формировании химических связей.

Библиография — 95 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2065
II. Релятивистская квантовая химия	2067
III. Тригалогениды лантанидов	2069
IV. Циклопентадиенильные производные лантанидов и актинидов	2074
V. Другие соединения <i>f</i> -элементов	2083

I. ВВЕДЕНИЕ

В Периодической системе элементов Менделеева в рядах лантанидов (Ce→Lu) и актинидов (Th→Lr) происходит последовательное заполнение электронами соответственно 4*f*- и 5*f*-орбиталей атомов. В связи с этим лантаниды и актиниды часто объединяют под одним названием — *f*-элементы. Разнообразное и все расширяющееся применение соединений *f*-элементов в науке и технике вызывает в последнее десятилетие повышенный интерес к изучению их электронной структуры и природы химического связывания.

В большинстве ранних теоретических работ для анализа электронного строения лантанидов и актинидов широко применялась теория кристаллического поля [1, 2]. Поводом для этого послужили специфические, по сравнению с электронами других оболочек, особенности *f*-электронов. Так, уровни энергии 4*f*-орбиталей в лантанидах достаточно близки к уровням энергий 5*s*-, 5*p*- и 5*d*-орбиталей, но пространственные размеры 4*f*-состояний малы и электроны на них оказываются в значительной мере локализованными внутри 5*s*- и 5*p*-оболочек [3]. Вследствие этого 4*f*-орбитали слабо перекрываются с орбиталями соседних атомов и связь в лантанидах

в основном осуществляется за счет $5s$ - и $5p$ -электронов, т. е. близка к ионной. Аналогичные представления о роли f -электронов были перенесены и на соединения актинидов.

Однако в последнее время, ввиду явной ограниченности теории кристаллического поля для описания f -соединений (см., например, [3]), большинство исследований в области электронного строения f -соединений проводится в рамках метода молекулярных орбиталей (МО). Такой подход в значительной мере способствует развитию общих представлений о химическом связывании в соединениях с f -электронами. Для ознакомления с современным состоянием дел в этой области можно рекомендовать, например, работы [3–8]. Кроме того в этих работах содержатся многочисленные ссылки на более ранние обзоры и работы по соответствующим темам.

Так, работы [3, 4] посвящены возможностям квантовохимических кластерных моделей и методик в описании различных характеристик электронной структуры твердых тел на основе f -элементов. Особое внимание в этих работах уделено последовательному изложению основных принципов кластерного подхода к моделированию электронного строения твердых тел и квантовохимических подходов, применяемых в кластерных расчетах. Подробно проведен анализ природы межатомных взаимодействий и роли f -оболочек в химическом связывании.

В монографии [5] обобщены и систематизированы данные квантовохимических расчетов атомов, ионов и молекул актинидов. Проанализированы особенности электронного строения $5f$ -элементов, устойчивость различных валентных форм актинидов, аналогия между лантанидами и актинидами, дана интерпретация изомерных сдвигов в мёсбауэровских спектрах. Большое внимание уделено выяснению относительной роли различных механизмов в формировании химических связей и влиянию релятивистских эффектов на свойства лантанидов и актинидов.

Периодическая (тетрадная) закономерность в изменении многих свойств свободных атомов и ионов в рядах f -элементов (потенциалы ионизации, сродство к электрону, окислительно-восстановительные потенциалы и т. д.) проанализированы в работе [6].

Обзоры [7, 8] посвящены изложению релятивистских эффектов в структурной химии и содержат подробнейшую информацию по этому вопросу. В них также дан краткий, но достаточно полный анализ релятивистских методов квантовой химии, использующихся для расчетов электронного строения соединений, содержащих атомы тяжелых элементов.

Следует однако отметить, что число работ, в которых проводится анализ электронного строения f -соединений в рамках методов МО, пока невелико и расчеты достаточно больших молекулярных систем, интересных для химиков, только начинаются. Вследствие этого, решение принципиальных вопросов об особенностях и деталях электронного строения (об участии различных групп электронов в химическом связывании, о специфической роли f -оболочек, о связи реакционной способности f -соединений с их электронным строением и т. д.) еще далеко от своего завершения.

В настоящей работе обобщены и проанализированы результаты работ, выполненных в последние годы, которые не попали в соответствующие монографии и обзоры. Главным образом, это теоретические работы, касающиеся изучения фундаментальных химических свойств металлоорганических соединений f -элементов: их электронного и геометрического строения, и реакционной способности.

Приведены также результаты расчетов электронного и геометрического строения тригалогенидов лантанидов. Этот материал выделен в особый раздел, так как тригалогениды оказались пробным « f -камнем» для проверки возможностей многих квантовохимических методов.

Особо следует сказать о методических проблемах, связанных с изучением электронного строения f -элементов. С ростом атомного номера элемента (заряда ядра Z) полная и кинетическая энергии электронов растут, и для тяжелых элементов, в частности лантанидов и тем более актинидов, становятся значительными релятивистские поправки (которые имеют порядок $(v/c)^2$, где v — скорость электронов, c — скорость света). В связи с этим необходимо, хотя бы кратко, обсудить вопрос о роли релятивистских эффектов и способах их явного или неявного учета в квантовохимических расчетах.

II. РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Большинство квантовохимических расчетов, представляющих интерес для химиков, основано на решении нерелятивистского уравнения Шредингера, гамильтониан которого строится в предположении, что взаимодействие электронов не зависит от их скорости. Релятивистская зависимость массы частиц от их скорости также игнорируется. Формально эти приближения соответствуют бесконечной скорости света. Такие расчеты пригодны, например, для приближенной оценки полной энергии или приближенного расчета волновых функций легких атомов или молекул, состоящих из них. Для описания более тонких деталей электронного строения гамильтониан Шредингера не пригоден: уже качественная структура спектра многоэлектронного атома не может быть объяснена в нерелятивистском приближении [9].

Релятивистским аналогом одноэлектронного уравнения Шредингера является уравнение Дирака. Основное различие между ними заключается в том, что в релятивистском операторе кинетической энергии учитывается зависимость массы электрона от его скорости. Это приводит к тому, что вместо обычных скалярных операторов в гамильтониане возникают матрицы размерности 4×4 и решениями уравнения Дирака являются четырехкомпонентные волновые функции.

При переходе к многоэлектронным атомам или молекулам появляются дополнительные трудности. Дело в том, что полной (завершенной) релятивистской теории электрон-электронного взаимодействия не существует. Одна из основных трудностей связана с тем, что вследствие эквивалентности энергии и массы возможно рождение или поглощение частиц всякий раз, как только при их взаимодействии происходит передача энергии, равная или превосходящая энергию покоя этих частиц [11]. Последовательный учет несохранения числа частиц возможен только в рамках концепции квантованного поля, а квантовая теория поля имеет свои трудности и нерешенные проблемы.

В связи с этим для учета релятивистских эффектов в большинстве случаев исходят из приближенных гамильтонианов Дирака или Дирака — Брейта [7, 8, 12]. В первом из них электрон-электронное взаимодействие описывается обычным нерелятивистским выражением, во втором учитывается релятивистская поправка (порядка α^2 , где $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры) к двухэлектронному взаимодействию, впервые полученная Брейтом.

Появление четырехкомпонентных волновых функций сводит задачу учета релятивистских эффектов в рамках метода МО ЛКАО к решению слишком сложных и громоздких уравнений. К счастью, в большинстве случаев в образовании химической связи непосредственно участвуют лишь внешние валентные электроны, для которых вполне приемлемо так называемое квазирелятивистское приближение; в последнем релятивистские эффекты учитываются с точностью до членов $(v/c)^2$ включительно [13].

Для того чтобы более детально проследить относительную роль и физический смысл релятивистских эффектов, удобно преобразовать релятивистский гамильтониан многоэлектронного атома к такому виду, когда его нерелятивистская часть явно выделена [14, 15]. После такого преобразования в приближении Паули (с учетом членов до порядка α^2) и при отсутствии внешних магнитных и электрических полей релятивистский гамильтониан H можно записать в виде [8]

$$H = H_0 + H_d + H_{mv} + H_{so}$$

где H_0 — нерелятивистский гамильтониан, H_d — поправка на Дарвиновское взаимодействие (дарвиновское слагаемое, не имеющее классического толкования), H_{mv} — поправка к кинетической энергии, обусловленная зависимостью массы частиц от их скорости, H_{so} — поправка на спин-орбитальное взаимодействие.

Поправка H_{mv} , учитывающая зависимость массы частиц от их скорости, обуславливает релятивистское сжатие орбиталей, наиболее ощутимое для внутренних $1s$ - и $2s$ -электронов, движущихся с большими скоростями [5, 7, 8]. Сжатие внутренних p -орбиталей происходит в меньшей степени. Вследствие релятивистского сжатия s - и p -орбиталей, электроны на них более эффективно экранируют ядерный заряд, ослабляя притяжение к ядру электронов, находящихся на d - и f -орбиталях. В результате d - и f -орбитали становятся более диффузными и энергетически дестабилизируются (уровни энергии сдвигаются вверх относительно их нерелятивистских значений).

Поправка на спин-орбитальное взаимодействие H_{so} вызывает расщепление уровней на подуровни, отвечающие разным значениям полного момента $j = l \pm 1/2$ (l — орбитальный момент). Так, p -уровень расщепляется на $p_{3/2}$ - и $p_{1/2}$ -подуровни; d -уровень — на $d_{5/2}$ - и $d_{3/2}$ -подуровни и т. д.

Указанные релятивистские поправки являются основными и оказывают значительное влияние на электронные свойства тяжелых атомов и молекул, содержащих тяжелые атомы. Можно, например, отметить, что лантанидное сжатие (уменьшение ионного радиуса при переходе от La к Lu), обычно связываемое с неполным экранированием ядерного заряда электронами $4f$ -оболочки, в определенной степени обусловлено и релятивистским эффектом. Из сравнений результатов расчетов атомов по методу Хартри — Фока (нерелятивистский расчет) и по методу Дирака — Фока (релятивистский расчет) найдено, что величина лантанидного сжатия на 27% обусловлена релятивистским эффектом [8, 16].

В литературе (см., например, [3–5, 7, 8, 16–23]) описаны различные квантовохимические релятивистские и квазирелятивистские методы расчета электронного строения атомных и молекулярных систем. Поэтому мы кратко прокомментируем только те методы, которые были использованы в цитируемых далее работах.

Наиболее широкое распространение получили расчеты на основе квазирелятивистского или релятивистского варианта расширенного метода Хюккеля и метода $X\alpha$ -рассеянных волн или $X\alpha$ -дискретного варьирования.

В методах $X\alpha$ используется локальное приближение для обменно-корреляционного потенциала, что приводит к одноэлектронному уравнению Хартри — Фока — Слейтера [24]. Имеется два способа решения этого уравнения, которые нашли отражение в их названиях: « $X\alpha$ -дискретного варьирования» и « $X\alpha$ -рассеянных волн» [25, 26]. Включение релятивистских поправок не меняет значительно вычислительную структуру этих методов. Учет релятивистских эффектов в рамках метода $X\alpha$ -дискретного варьирования выполнен в работах [27, 28], релятивистские варианты метода $X\alpha$ -рассеянных волн развиты в [29, 30], квазирелятивистские в [31]. Сле-

дует отметить, что наиболее успешное применение $X\alpha$ -методы нашли при интерпретации фотоэлектронных спектров.

В релятивистски-параметризованном расширенном методе Хюккеля [32–36], как и в нерелятивистском варианте, отказываются от рассмотрения гамильтониана в явном виде. Диагональные матричные элементы эффективного одноэлектронного гамильтониана H_{ii} обычно принимают равными значениям орбитальных энергий, которые или оцениваются из эксперимента или берутся из атомных расчетов по методу Дирака–Фока [37], а недиагональные элементы H_{ij} оцениваются по стандартной формуле Вольфсберга–Гельмгольца.

В квазирелятивистском расширенном методе Хюккеля [38, 39] используются обычные (квазирелятивистские) атомные функции (p -, d - и f -), которые получаются из релятивистских ($f_{1/2}$, $f_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $p_{3/2}$, $p_{1/2}$) функций путем усреднения их параметров с учетом веса каждого мультиплета. Это позволяет явно учесть такие релятивистские эффекты, как релятивистское сжатие атомных s - и p -орбиталей и увеличение диффузности d - и f -орбиталей, а также средний сдвиг энергетических уровней. Не учтенным остается спин-орбитальное расщепление уровней и различие в диффузности двух мультиплетов p -, d - и f -орбиталей. Предполагается, что последние два фактора незначительно влияют на такие свойства, как геометрическое строение и реакционная способность.

Основным достоинством расширенного метода Хюккеля является полный учет интегралов перекрывания. Это позволяет получать волновые функции с правильной нормировкой и качественно правильно описывать эффекты обменного отталкивания заполненных оболочек, что исключительно важно при описании структуры комплексов. Недостатки расширенного метода Хюккеля связаны с неучетом электрон-электронного взаимодействия, с аппроксимацией полной энергии суммой орбитальных энергий и с проблемами построения удовлетворительного приближения для недиагональных матричных элементов H_{ij} . Поэтому данный метод оказался очень полезным при описании конформационных эффектов и других свойств, которые могут быть интерпретированы на уровне корреляционных диаграмм орбитальных энергий, но в то же время он, вообще говоря, мало пригоден для описания образования и диссоциации химических связей, не передает электростатические эффекты [40].

Каждый из перечисленных методов, естественно, имеет свои преимущества и свои недостатки, позволяет с различной степенью точности проводить расчеты электронного строения и учитывать релятивистские эффекты при вычислениях. В качестве иллюстрации возможностей этих методов в следующем разделе проведено сравнение результатов различных расчетов газообразных молекул тригалогенидов лантанидов.

III. ТРИГАЛОГЕНИДЫ ЛАНТАНИДОВ

Одно из первых исследований природы связывания и особенностей геометрического строения тригалогенидов лантанидов (в газовой фазе) было проведено нерелятивистским расширенным методом Хюккеля [41] ($4f$ -орбитали в валентный базис не включались в рассмотрение). Влияние $4f$ -электронов учитывалось косвенно, через выбор эмпирических параметров (через значения диагональных элементов H_{ii}) метода. Наиболее важным результатом вычислений явился вывод о том, что минимуму полной энергии соответствует пирамидальное строение этих молекул. Орбитально-корреляционный анализ показал, что такое строение способствует лучшему взаимодействию между d -орбиталями атома металла (особенно d_{z^2}) и p -орбиталями галогена. Вычисленные заряды на атоме металла в молекулах LaHal_3 значительно меньше $+3$ и составляют $+1,10$ для LaF_3 ; $+0,66$

для LaCl_3 ; +0,54 для LaBr_3 и +0,38 для LaI_3 . В соответствии с этими данными можно сделать вывод, что связь в молекулах LaHal_3 не чисто ионная даже для фторидов, и что вдоль ряда галогенов ($\text{F} \rightarrow \text{I}$) ковалентность связывания увеличивается.

В работе [42] проведен анализ строения тригалогенидов лантанидов методом Вольфсберга—Гельмгольца, который является разновидностью расширенного метода Хюккеля и включает дополнительно процедуру самосогласования по зарядам атомов. В этой работе были изучены низко лежащие возбужденные состояния тригалогенидов и проведена оценка энергий переходов с f - на d -уровни. Рассмотрено 56 молекул. На основании полученных результатов (значения орбитальных энергий, энергий переходов, зарядов на атомах и т. д.) проведен выбор молекул, перспективных для создания новых газовых лазеров.

Расчеты электронного строения молекул трийодидов MI_3 ($\text{M}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) [33] выполнены релятивистски-параметризованным расширенным методом Хюккеля. В соответствии с экспериментальными данными найдено, что молекулы MI_3 полярны, и что минимуму полной энергии отвечает их непланарное (пирамидальное) строение.

Наиболее детальное и тщательное исследование особенностей электронного строения тригалогенидов лантанидов проведено в работе [43]. Авторы изучили фотоэлектронные спектры (от источников возбуждения He I и He II) следующей серии молекул: LaCl_3 , LaBr_3 , CeBr_3 , NdBr_3 , LuBr_3 , LaI_3 , CeI_3 , NdI_3 , ErI_3 , LuI_3 . Электронное строение всех соединений было рассчитано релятивистским методом $X\alpha$ -дискретного варьирования. Анализ полученных результатов с учетом литературных данных по фотоэлектронным спектрам фторидов и хлоридов лантанидов, а также масс-спектроскопических данных показал, что метод ССП- $X\alpha$ правильно воспроизводит экспериментальные особенности спектров. Обсуждаются найденные экспериментально закономерности в изменении природы связывания, потенциалов ионизации, ширины валентных зон как в ряду лантанидов ($\text{La} \rightarrow \text{Lu}$), так и галогенов ($\text{F} \rightarrow \text{I}$).

Найдено [43], что энергии ионизации $4f$ -орбиталей легких (ранних) лантанидов меньше энергий ионизации лигандных p -орбиталей, для промежуточных лантанидов эти энергии сравнимы по величине, а для тяжелых (поздних) лантанидов энергии $4f$ -электронов понижаются настолько, что они ведут себя как остоновые. Хотя энергии ионизации $4f$ -орбиталей лантанидов для большинства молекул LnHal_3 очень близки к энергиям ионизации валентных орбиталей галогенов, тем не менее $4f$ -орбитали взаимодействуют с орбиталями галогенов очень слабо. Причиной этого является то, что $4f$ -электроны лантанидов и валентные электроны галогенов локализованы в физически раздельных пространственных областях молекулы и поэтому перекрывание соответствующих орбиталей очень мало. В качестве меры пространственной локализации орбиталей лантанидов можно выбрать соответствующие значения радиусов максимальной электронной плотности. Для основной компоненты $4f_{7/2}$ -орбитали максимум радиальной электронной плотности достигается при $r \sim 0,4 \text{ \AA}$ для $\text{La}^{+1,5}$ и $r \sim 0,3 \text{ \AA}$ для $\text{Lu}^{+1,01}$ (r — расстояние от ядра атома), тогда как максимумы для $5d_{3/2}$ -, $6p_{1/2}$ - и $6s$ -орбиталей достигаются при $r = 1,22$; $2,27$ и $1,89 \text{ \AA}$ соответственно. Кроме того, в $4f$ -состояниях электронная плотность, в основном, сосредоточена в узкой пространственной области между $0,2$ и $0,7 \text{ \AA}$. Такая локализация обеспечивает крайне низкую химическую активность $4f$ -орбиталей.

Теоретические и экспериментальные данные показывают, что для фторидов лантанидов реализуется преимущественно ионное связывание ($\text{Ln}^{+2,2}$), которое по мере продвижения к хлоридам ($\text{Ln}^{+1,6}$), бромидам ($\text{Ln}^{+1,3}$) и иодидам ($\text{Ln}^{+1,01}$) приобретает все более ковалентный характер.

Как уже было указано выше, причиной высокой ионности связей во фторидах является малое перекрытие между орбиталями галогенов и металла. Ковалентность возникает, в первую очередь, вследствие участия в связывании $5d$ -, $6p$ - и $6s$ -орбиталей, что подтверждается анализом соответствующих интегралов перекрытия между этими орбиталями и внешними p -орбиталями галогенов.

В основном состоянии только атомы La, Ce, Gd и Lu имеют электронную конфигурацию $4f^n 5d 6s^2$, что соответствует трехвалентному состоянию лантанидов в металлоорганических соединениях, когда в химическом связывании участвуют один $5d$ - и два $6s$ -электрона. Электронная конфигурация других лантанидов в основном состоянии атомов не включает d -уровень. Для перехода этих лантанидов в трехвалентное состояние необходимо затратить энергию ΔE на промотирование электрона с $4f$ - на $5d$ -уровень ($4f^n 6s^2 \rightarrow 4f^{n-1} 5d 6s^2$ -переход). Естественно ожидать (при прочих равных условиях), что чем большую энергию ΔE нужно затратить, тем меньше последующий выигрыш в энергии при образовании связи. Последнее подтверждается тем, что изменение энтальпии атомизации в тригалогенидах лантанидов и в монооксидах лантанидов коррелирует с изменением энергии перехода $4f^n 6s^2 \rightarrow 4f^{n-1} 5d 6s^2$ в ряду лантанидов [43, 44].

Так, было найдено [43], что энергии диссоциации молекул монооксидов La, Ce, Gd и Lu (т. е. лантанидов, атомы которых имеют в основном состоянии заполненный d -уровень) на атомы (E_d^* , ккал/моль) монотонно понижается с увеличением атомного номера лантанида по закону $E_d^* = 190,6 - 3,75N + 0,094N^2$, где $N = Z$ (атомный номер) $- 57$. В этом случае, изменение энергий диссоциации монооксидов лантанидов вдоль всего ряда $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ должно описываться соотношением $E_d(N) = E_d^*(N) - \Delta E(N)$, где $\Delta E(N)$ — энергия $4f^n 6s^2 \rightarrow 4f^{n-1} 5d 6s^2$ -перехода для атомов лантанидов, не имеющих в основном состоянии занятый $5d$ -уровень. Рассчитанные таким образом в [44] величины E_d правильно описывают экспериментально наблюдаемую двойную периодичность в изменении энергии диссоциации монооксидов лантанидов (рис. 1).

Данные, приведенные на рис. 2 [43], демонстрируют аналогичную периодичность в изменении энтальпии атомизации для тригалогенидов лантанидов.

Следует также отметить, что средняя энергия связи $\text{Ln}-\text{X}$ (X — галоген) уменьшается при переходе от F к I. Так, средняя энтальпия атомизации фторидов лантанидов $\text{LnF}_3(\text{г}) \rightarrow \text{Ln}(\text{г}) + 3\text{F}(\text{г})$ составляет примерно 420 ккал/моль, и, следовательно, энергия связи $\text{Ln}-\text{F}$ равна 140 ккал/моль [43]. Соответствующие значения для хлоридов лантанидов составляют 325 и 108 ккал/моль; для бромидов — 290 и 97 ккал/моль, и, наконец, для иодидов — 228 и 76 ккал/моль [43]. Авторами также делается вывод о том, что хотя положительные заряды на ионах лантанидов всегда значительно меньше трех, основной вклад в связывание дают электростатические силы, поскольку интегралы перекрытия между атомными орбиталями лантанидов и галогенов (которые можно рассматривать в качестве меры ковалентности) очень малы.

В работе [45] изучены закономерности спин-орбитального расщепления занятых валентных и основных уровней в ряду тригалогенидов лантанидов. Расчеты проводились релятивистски-параметризованным расширенным методом Хюккеля. Рассмотрено 60 молекул LnX_3 , где $\text{X} = \text{F} \rightarrow \text{I}$ и $\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$. Для возможности сравнения результатов с данными, полученными методом $\text{X}\alpha$ -дискретного варьирования, геометрическое строение молекул выбрано таким же, что и в работе [43]. Получены следующие основные закономерности. При переходе от F к I, положения уровней энергии p -орбиталей галогенов $\text{X}(np)$ в молекулах поднимаются вверх и увеличивается ширина валентной зоны (разность между наивысшей и

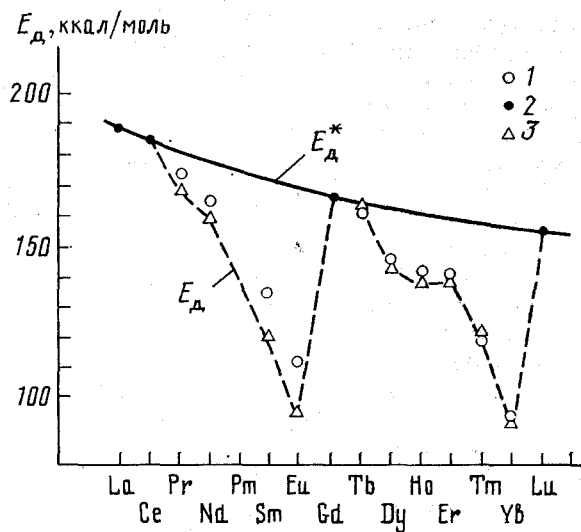


Рис. 1. Изменение энергии диссоциации монооксидов лантанидов в зависимости от атомного номера [44].
 1 — экспериментальные данные, 2 — экспериментальные данные, использованные для построения зависимости E_d^* от N ,
 3 — вычисленные значения E_d

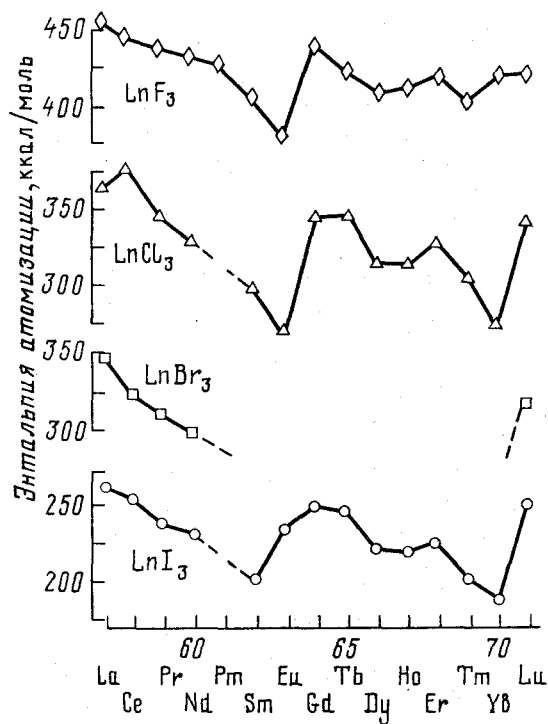


Рис. 2. Энтальпии диссоциации тригалогенидов лантанидов на свободные атомы в зависимости от атомного номера лантанида [43]

Таблица 1

Равновесные параметры геометрического строения плоских (D_{3h}) и пирамидальных (C_{3v}) структур молекул LaX_3 [45]

Молекула	Симметрия	Длина связи La—X, Å	Угол X—La—X, град	ΔE^* , см ⁻¹
LaH ₃	C_{3v}	2,129	114,7	239
	D_{3h}	2,137	120,0	
LaF ₃	C_{3v}	2,080	112,0	921
	D_{3h}	2,089	120,0	
LaCl ₃	C_{3v}	2,613	112,0	-381
	D_{3h}	2,623	120,0	

* $\Delta E = E(D_{3h}) - E(C_{3v})$ — разность полных энергий.

наивысшей энергетическими уровнями этих орбиталей) от 1,2 до 2,8 эВ. Последнее хорошо согласуется с данными по фотоэлектронной спектроскопии для тригалогенидов La, Gd и Lu. Ширина зоны $X(ns)$ -уровней меняется от 0,25 до 1,0 эВ. Расщепление в поле лигандов $Ln(5p_{3/2})$ -уровней является малым (от 0,25 (La) до 0,75 эВ (Lu)) по сравнению со спин-орбитальным расщеплением $p_{3/2}-p_{1/2}$, которое увеличивается при переходе от La к Lu от 2,73 до 7,29 эВ. При переходе от F к I и от La к Lu расщепление $5p_{3/2}$ -уровней уменьшается. Спин-орбитальное расщепление $4f_{7/2}$ - и $4f_{5/2}$ -уровней хорошо согласуется с экспериментальными величинами, полученными для GdX_3 и LuX_3 . Заряды на атомах Ln (вычисленные по Малликену) в LnX_3 уменьшаются при переходе от F к I и составляют для LuX_3 соответственно 2,82 (F), 2,37 (Cl), 2,31 (Br) и 2,01 (I). Эти изменения зарядов происходят симбатно с уменьшением энергии ионизации $4f$ -электронов и отражают увеличивающуюся заселенность $6s$ - и $5d$ -орбиталей Ln. Так, орбитальные заряды для LuX_3 , где $X=F, Cl, Br$ и I составляют 0,029, 0,156, 0,168 и 0,245 для $6s$; 0,070, 0,196, 0,220 и 0,326 для $5d_{3/2}$ и 0,090, 0,284, 0,307 и 0,424 для $5d_{5/2}$ -орбиталей соответственно.

С целью дальнейшего уточнения геометрического строения тригалогенидов лантанидов были также проведены нерелятивистские неэмпирические *ab initio* расчеты молекул LaH_3 , LaF_3 и $LaCl_3$ по программе GAUSSIAN-82 [45]. Найдено, что для молекул LaH_3 и LaF_3 энергетически выгодной является пирамидальная C_{3v} -структура, тогда как для $LaCl_3$ минимуму полной энергии отвечает планарная D_{3h} -структура (табл. 1).

Анализ строения тригалогенидов лантанидов проводился также в рамках метода INDO. В [46] изучена электронная структура молекул LnF_3 . Найдено, что $4f$ -орбитали атома Ln почти не участвуют в формировании связей. Ковалентное связывание между Ln и F осуществляется, в основном, за счет участия $5d$ -, и в меньшей степени $6s$ - и $6p$ -орбиталей лантанидов.

Результаты работы [47] демонстрируют, что расчетная схема INDO хорошо воспроизводит геометрическое строение и потенциалы ионизации тригалогенидов лантанидов (табл. 2). Энергетически выгодна (т. е. соответствует минимуму полной энергии) пирамидальная структура. Показано, что f -орбитали слабо участвуют в связывании. Тем не менее значения вычисленных длин связей $Ln-Cl$ лучше согласуются с экспериментальными, если f -орбитали включаются в расчет.

Таким образом, из результатов квантовохимических расчетов в рамках различных вычислительных схем следует, что, во-первых, связь в трига-

Таблица 2

Геометрическое строение и потенциалы ионизации молекул LnCl_3 [47]

Лантаниды Ln	Длина связи $\text{Ln}-\text{Cl}$, Å		Угол $\text{Cl}-\text{Ln}-\text{Cl}$, град		Потенциалы ионизации, эВ	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент
Ce	2,570	2,569	115,6	111,6	10,0	9,8
Pr	2,566	2,553	108,5	110,8	11,8	10,9–11,2
Nd	2,563	2,545	112,7	—	13,3	12,0
Pm	2,556	—	112,7	—	14,4	—
Sm	2,544	—	113,0	—	15,3	13,7–17,0
Eu	2,532	—	113,2	—	16,4	—
Gd	2,514	2,489	110,0	113,0	17,7	15,5–16,5
Tb	2,496	2,478	109,8	109,9	13,0	13,0–20,5
Dy	2,479	—	110,1	—	14,3	14,0–20,0
Ho	2,464	2,459	112,0	111,2	15,0	15,5–20,0
Er	2,448	—	110,9	—	15,6	11,5–16,0
Tm	2,430	—	108,5	—	15,9	15,3–21,0
Yb	2,421	—	109,6	—	15,9	15,5–21,0
Lu	2,415	2,417	108,2	111,5	18,6	17,4–18,7

логенидах лантанидов не является чисто ионной даже для таких молекул, как LnF_3 . Ковалентность связи $\text{Ln}-\text{X}$ увеличивается в ряду $\text{F} \rightarrow \text{I}$. Основной вклад в ковалентное связывание дают $5d$ -, и в меньшей степени $6s$ - и $6p$ -орбитали лантанидов.

Во-вторых, большинство молекул LnX_3 в газовой фазе имеет пирамидальное строение. Возможно, это является следствием участия $5d$ -орбиталей в химическом связывании. Однако четкой связи между пирамидальностью строения молекул LnX_3 и степенью ковалентности связи $\text{Ln}-\text{X}$ в них пока не установлено. Следует отметить, что спектральные и электронографические исследования также свидетельствуют в пользу пирамидального строения молекул тригалогенидов лантанидов (см., например, [48]).

В-третьих, изменение энергии диссоциации связей $\text{Ln}-\text{X}$ в молекулах тригалогенидов LnX_3 коррелирует с изменением энергии перехода $4f^n 6s^2 \rightarrow 4f^{n-1} 5d 6s^2$ в ряду лантанидов. Это означает, что хотя сами $4f$ -орбитали слабо участвуют в химическом связывании, взаимное расположение $4f$ - и $5d$ -уровней может значительно влиять на реакционную способность образующейся связи.

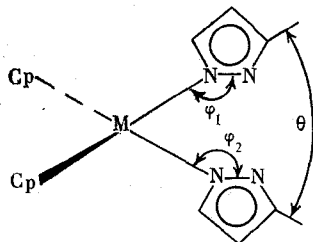
И в-четвертых, заслуживает внимания тот факт, что все вычислительные схемы дают, в основном, согласующиеся между собой и экспериментом результаты.

IV. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

Наиболее интригующей особенностью строения бисциклопентадиенильных комплексов актинидов является то, что некоторые молекулы $\text{Cr}_2^* \text{AnL}_2$ (An — актинид, Cr^* — пентаметилциклопентадиенил, L — η^2 -пиразолил (pz), η^2 -ацил и т. д.) имеют 20-электронную конфигурацию. (Имеется в виду полное число валентных электронов, которое получается сложением числа электронов, донируемых лигандами, с формальным числом d -электронов атома металла.) В то же время большинство комплексов переходных металлов подчиняется правилу 18 электронов [39]. Примерами 20-электронных соединений могут служить $\text{Cr}_2^* \text{U}(\eta^2\text{-pz})_2$ [49], $\text{Cr}_2^* \text{U}(\text{acac})_2$ [50], $\text{Cr}_2^* \text{U}[\text{O}_2\text{C}_2\text{CHPMPh}_2\text{Fe}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_2]_2$ [51], $\text{Cr}_2^* \text{An}(\eta^2\text{-COR})_2$ и $\text{Cr}_2^* \text{An}(\eta^2\text{-CONR}_2)_2$ [52]. В частности, лиганды pz^- , COR^- и CONR_2^- могут свя-

зываются (координироваться) как с участием одного своего атома (η^1 -координация), так и с участием двух атомов (η^2 -координация). В первом случае они выступают как 2-электронные доноры, а во втором — как 4-электронные. В серии работ [38, 39, 53–59] в рамках квазирелятивистского расширенного метода Хюккеля проведен анализ причин, обуславливающих такое поведение лигандов, а также изучены другие особенности строения бисциклопентадиенильных комплексов актинидов Th и U.

С целью изучения различий в электронном строении комплексов d -переходных металлов и актинидов, рассмотрены три соединения: $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{pz})_2$, $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{pz})_2^{+2}$, $\text{Cr}_2\text{U}(\text{pz})_2$ [39] (в первой молекуле атом металла имеет d^2 -электронную конфигурацию, во второй — d^0 -конфигурацию). Для этих модельных комплексов была вычислена поверхность потенциальной энергии в зависимости от значений углов $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ и $\text{pz}-\text{M}-\text{pz}$ (углы φ_1 , φ_2 и θ).



(I)

Минимум полной энергии для $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{pz})_2$ соответствует строению комплекса с $\eta^1-\eta^1$ -типом координации пиразолильных лигандов ($\varphi_1=\varphi_2=128^\circ$, $\theta=52,5^\circ$), такая структура комплекса удовлетворяет правилу 18 электронов. Найдено, что структуры $\eta^1-\eta^2$ - и $\eta^2-\eta^2$ -комплексов с 20- и 22-электронной конфигурацией менее стабильны. При переходе от d^2 - к d^0 -конфигурации (т. е. к комплексу $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{pz})_2^{+2}$), наиболее устойчивой становится структура $\eta^1-\eta^2$ -комплекса. Дефицит электронов вследствие уменьшения числа d -электронов разумно компенсируется η^2 -координацией одного из пиразолильных лигандов. Таким образом, снова выполняется правило 18 электронов.

Урановый комплекс (и ториевый тоже) $\text{Cr}_2\text{U}(\text{pz})_2$ является, очевидно, аналогом комплекса $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{pz})_2^{+2}$, в том смысле, что оба они формально имеют d^0 -электронную конфигурацию. Тем не менее оптимальный тип координации пиразолильных лигандов для них совершенно различен. Расчеты показали, что минимуму полной энергии соответствует структура $\eta^2-\eta^2$ -комплекса $\text{Cr}_2\text{U}(\text{pz})_2$ ($\varphi_1=\varphi_2=73^\circ$, $\theta=113^\circ$). Необходимо отметить удивительное согласие полученных результатов с данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым $\varphi_1=75,4^\circ$, $\varphi_2=75,1^\circ$ и $\theta=112,2^\circ$.

Анализ взаимодействия граничных орбиталей фрагментов позволяет понять особенности геометрического строения данных комплексов. Во фрагменте $\text{Cr}_2\text{Mo}^{+2}$ (рис. 3, а) есть три низкоэнергетические d - и sp -гибридные орбитали: $2a_1$, b_2 и $1a_1$. Каждый pz -лиганд имеет по две орбитали, занятые неподеленными парами электронов атомов азота (рис. 3, б).

В случае d^2 -конфигурации атома Мо вакантные $2a_1$ - и b_2 -орбитали фрагмента $\text{Cr}_2\text{Mo}^{+2}$ взаимодействуют с одной орбиталью от каждого pz -лиганда, формируя $\eta^1-\eta^1$ -комплекс; занятая орбиталь $1a_1$ в связывании не участвует. В случае d^0 -конфигурации, возможно участие в связывании дополнительно $1a_1$ -орбитали, вследствие чего энергетически выгодной становится структура $\eta^1-\eta^2$ -комплекса. Структура $\eta^2-\eta^2$ -комплекса всегда остается энергетически невыгодной, так как орбитали фрагмента $\text{Cr}_2\text{Mo}^{+2}$

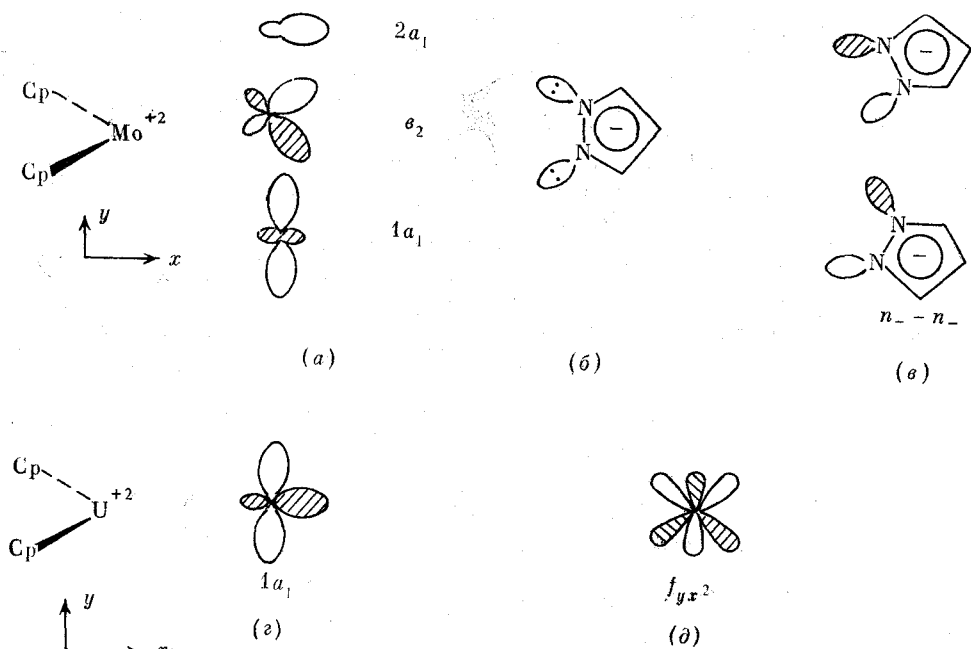


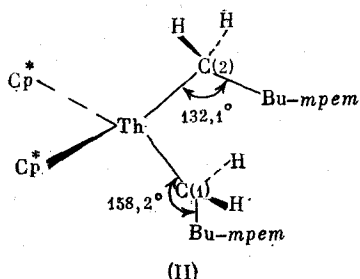
Рис. 3. Строение граничных орбиталей фрагментов в комплексах $\text{Cr}_2\text{M}(\text{pz})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{U}$). Пояснения см. в тексте

плохо взаимодействуют (перекрываются) с $(n-n_-)$ -орбиталью (рис. 3, в), образующейся при одновременном η^2 -связывании двух pz -лигандов.

Во фрагменте Cr_2U^{+2} также имеются вакантные $2a_1$, b_2 и $1a_1$ -орбитали, но они расположены значительно выше по энергии и более диффузны, чем граничные орбитали фрагмента $\text{Cr}_2\text{Mo}^{+2}$. Форма $1a_1$ -орбитали у Cr_2U^{+2} другая (рис. 3, г), чем у $\text{Cr}_2\text{Mo}^{+2}$. Составляющие этой орбитали у Cr_2U^{+2} по осям x и y примерно равны, в то время как в $\text{Cr}_2\text{Mo}^{+2}$ $1a_1$ -орбиталь имеет вид очень близкий к чистой d_{yz} -атомной орбитали. Другой особенностью является наличие у урана вакантной орбитали f_{yx^2} (рис. 3, д), которая по симметрии может хорошо перекрываться с $(n-n_-)$ -орбиталью двух pz -лигандов. Все вместе это приводит к тому, что минимуму полной энергии соответствует (т. е. является энергетически выгодным) $\eta^2-\eta^2$ -комплекс $\text{Cr}_2\text{U}(\text{pz})_2$.

Найдено также, что эти различия граничных орбиталей сказываются и на строении комплексов $\text{Cr}_2\text{M}(\text{COR})_2$ и $\text{Cr}_2\text{M}(\text{CONR}_2)_2$, где $\text{M} = \text{Ti}, \text{U}$ [39, 54, 56–58]. Поиск минимума полной энергии показал, что для $\text{M} = \text{U}$ энергетически выгоден $\eta^1-\eta^2$ -комплекс, а для $\text{M} = \text{Ti}$ — $\eta^1-\eta^2$ -комплекс. И в этом случае значительный вклад в стабилизацию $\eta^2-\eta^2$ -комплекса вносит взаимодействие между донорными орбиталями ацильных групп ($\text{RC}=\text{O}$) и f -орбиталями атома актинида. Следует отметить, что эти вычисления оказались также плодотворными в плане понимания уникальной реакционной способности η^2 -ацильных лигандов в бисциклопентадиенильных комплексах, что связано с присутствием низко расположенных (по энергии) карбеноподобных акцепторных орбиталей [39, 57].

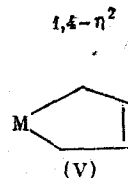
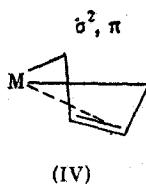
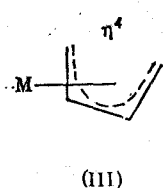
Специфика граничных орбиталей фрагмента $\text{Cr}_2\text{An}^{+2}$ (где $\text{An} = \text{Th}$) проявляется и в необычной структуре комплекса $\text{Cr}_2\text{Th}(\text{CH}_2\text{Bu-трет})_2$ (II) в соответствии с данными нейтрон-дифракционного исследования величина угла $\text{Th}-\text{C}(1)-\text{C}(\text{алкил})$ в этом комплексе составляет $158,2^\circ$, хотя другой аналогичный угол $\text{Th}-\text{C}(2)-(\text{C})$ равен $132,1^\circ$ [39, 60].



В работах [39, 59] (квазирелятивистский расширенный метод Хюккеля) рассчитана кривая потенциальной энергии для вращения этильной группы в Cr_2ThEt_2 . Найдено, что она очень пологая и имеет неглубокий минимум при $\alpha=160^\circ$. Анализ показал, что несмотря на сильную деформацию (большой угол α) этильная группа остается прочно связанной с атомом Th. Вычисленные заселенности перекрывания орбиталей, образующих связь Th—C, при возмущенном расположении этильной группы даже немного выше, чем при невозмущенном, что согласуется с экспериментально наблюдаемым геометрическим строением комплекса $\text{Cr}_2\text{Th}(\text{CH}_2\text{Bu-трет})_2$.

Другим интересным примером, демонстрирующим влияние электронного строения комплекса на его геометрическое строение, являются 1,3-диеновые комплексы $\text{Cr}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)$ (где $\text{M}=\text{Zr}, \text{Th}$). Известно, что в комплексах циркония $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ молекулы диена могут находиться как в *s-цис*-, так и в *s-транс*-конфигурациях. Например, два геометрических изомера комплекса $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$ сосуществуют в растворе при 25°C в отношении *s-цис/s-транс*=55/45 [61]. *транс*-Структура становится более предпочтительной, если концевые водородные атомы в бутадиене замещаются на Me- или Ph-группы. В изолированных же комплексах актинидов $\text{Cr}_2^*\text{Th}(\text{C}_4\text{H}_6)$, $\text{Cr}_2^*\text{U}(\text{C}_4\text{H}_6)$, $\text{Cr}_2^*\text{Th}(\text{CH}_2\text{CMeCMeCH}_2)$ и $\text{Cr}_2^*\text{Th}(\text{CPhHNCNHCNHCPhH})$ диены находятся исключительно в *s-цис*-конфигурациях [38, 62, 63]. Далее, если в случае комплексов $\text{Cr}_2\text{M}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$) низкотемпературная иррадиация приводит к формированию *транс*-комплексов, то для аналогичного ториевого комплекса такой *цис-транс*-изомеризации не наблюдается.

цис-Изомер бутадиена в составе комплекса может, в принципе, связываться с атомом металла различными способами: по η^4 - (III) σ^2, π - (IV) и 1,4- η^2 -типу (V).



Так, например, в комплексе $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$ осуществляется η^4 -координация диена, тогда как в комплексах с металлами IV и V групп, основной вклад в связывание дает структура (IV) с σ^2, π -координацией диена. По данным рентгеноструктурного анализа в бутадиеновых комплексах тория реализуется σ^2, π -связывание.

В работе [38] исследованы факторы, определяющие предпочтительность координации бутадиена в *s-цис*-конформации в составе комплекса $\text{Cr}_2\text{An}(\text{C}_4\text{H}_6)$ ($\text{An}=\text{U}, \text{Th}$). Квазирелятивистским расширенным методом Хюккеля была рассчитана полная энергия изомерных форм моделей акти-

нидных комплексов $\text{Cr}_2\text{An}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ (рис. 4, а), $\text{Cr}_2\text{An}(s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6)$ (рис. 4, б) в зависимости от переменных L , θ и φ .

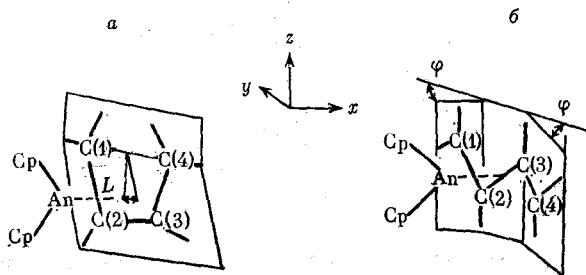


Рис. 4. Строение двух изомерных комплексов $\text{Cr}_2\text{An}(\text{C}_4\text{H}_6)$: а — *s*-цис; б — *s*-транс [38]. Переменная L описывает движение молекулы бутадиена как целой вдоль оси z , угол θ описывает вращение молекулы вокруг оси, проходящей через атомы $\text{C}(1)$ и $\text{C}(4)$, переменная φ (только для *транс*-изомеров) характеризует синхронное движение двух конечных метиленовых групп молекулы бутадиена к атому металла

Найдено, что *s*-цис-конформация молекулы бутадиена в активнидном комплексе действительно энергетически выгоднее. Соответствующее значение ΔE составляет 0,74 эВ для $\text{Cr}_2\text{Th}(\text{C}_4\text{H}_6)$ и 0,42 эВ для $\text{Cr}_2\text{U}(\text{C}_4\text{H}_6)$. Значения L и θ для равновесной структуры свидетельствуют о σ^2, π -форме связывания *цис*-изомера бутадиена с атомом актинида. Экспериментальные данные также свидетельствуют об аналогичном типе строения этого комплекса. Расчеты комплексов циркония [38, 64] показывают, что по полной энергии комплекс $\text{Cr}_2\text{Zr}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ выгоднее, чем $\text{Cr}_2\text{Zr}(s\text{-цис-}\text{C}_6\text{H}_4)$ всего на 0,07 эВ. Как и в рассмотренных выше случаях, такое различие между актинидными и циркониевыми комплексами обусловлено отличием в строении граничной $1a_1$ -орбитали фрагмента Cr_2M^{+2} ($\text{M}=\text{Zr}, \text{U}, \text{Th}$), а также участием в связывании $5f$ -орбиталей урана и тория.

Молекула бутадиена имеет четыре π -орбитали ($\pi_1, \pi_2, \pi_3^*, \pi_4^*$). Показано [38], что связывающая $\text{Th}-\pi_3^*$ -молекулярная орбиталь в комплексе $\text{Cr}_2\text{Th}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ содержит вклад от d (16%) и f (17%) орбиталей тория. $\text{Th}-\pi_2$ -Молекулярная орбиталь также имеет вклад от d - и f -орбиталей — 13 и 2% соответственно. Связывание урана с бутадиеном происходит аналогичным образом, но есть некоторое отличие. В урановом комплексе $5f$ -орбитали включаются в связывание в большей степени, при этом вклад от d -орбиталей уменьшается. Так, связывающая $\text{U}-\pi_3^*$ -орбиталь комплекса содержит вклад от d - и f -орбиталей урана в количестве 6 и 48% соответственно [38].

Важной особенностью электронного строения комплекса $\text{Cr}_2\text{Th}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ является большая заселенность перекрывания между атомом Th и концевым $\text{C}(1)$ -атомом молекулы бутадиена по сравнению с заселенностью $\text{Th}-\text{C}(2)$ -связи (табл. 3). Эта разность заселенностей (ΔP) может служить индексом, показывающим предпочтительность того или иного способа координации диена. Из анализа данных табл. 3 ясно, что в ториевом комплексе $\text{Cr}_2\text{Th}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ реализуется σ^2, π -координация диена. Величина ΔP слабо уменьшается при переходе от Zr к Th , но в обоих случаях остается большей, чем для $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)$ комплекса. Это согласуется с экспериментальными данными, показывающими, что в комплексе $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_6)$ реализуется η^4 -координация бутадиена.

В случае координации молекулы бутадиена в *s*-транс-конфигурации, взаимодействие $\text{Th}-\pi_3^*$ оказывается более слабым и уровень энергии этой орбитали расположен на 0,23 эВ выше, чем в случае комплекса Cr_2Th .

Электронные заселенности связей (P) и атомные заряды (Q) в комплексах $\text{Cr}_2\text{M}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$, $\text{Cr}_2\text{M}(s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6)$ ($\text{M}=\text{Zr, Th, U}$) и $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$ [38]

Соединение	$P(\text{M}-\text{C}(1))$	$P(\text{M}-\text{C}(2))$	ΔP^*	$Q(\text{C}(1))$	$Q(\text{C}(2))$
<i>s-цис</i>					
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,338	0,060	0,278	-0,100	0,120
$\text{Cr}_2\text{Th}(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,318	0,049	0,269	-0,398	-0,087
$\text{Cr}_2\text{U}(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,262	0,029	0,239	-0,282	-0,039
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,202	0,184	0,018	-0,220	0,018
<i>s-транс</i>					
$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,204	0,164	0,040	-0,029	0,072
$\text{Cr}_2\text{Th}(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,184	0,095	0,089	-0,443	-0,080
$\text{Cr}_2\text{U}(\text{C}_4\text{H}_6)$	0,128	0,078	0,050	-0,293	0,072

* $\Delta P = P(\text{M}-\text{C}(1)) - P(\text{M}-\text{C}(2))$.

(*s-цис- C_4H_6*). Это является причиной относительной неустойчивости комплекса $\text{Cr}_2\text{Th}(s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6)$.

В противоположность активным комплексам, в циркониевых комплексах $\text{Cr}_2\text{Zr}(s\text{-цис-}\text{C}_4\text{H}_6)$ и $\text{Cr}_2\text{Zr}(s\text{-транс-}\text{C}_4\text{H}_6)$ взаимодействия $\text{Zr}-\pi_s^*$ примерно одинаковы, что и определяет примерное равенство полных энергий этих комплексов.

Заслуживают внимания также данные по электронному строению бисциклопентадиенильных комплексов урана с другими лигандами. Результаты расчетов комплексов Cr_2UMe_2 и Cr_2UCl_2 по методу $X\alpha$ -рассеянных волн с учетом релятивистских поправок [65] показали, что 5*f*- и 6*d*-орбитали урана заметно участвуют в формировании связей $\text{U}-\text{Cr}$. Найдено, что верхняя занятая молекулярная орбиталь в обоих комплексах имеет почти чистый 5*f*-характер. Вычисленные с использованием формализма переходного состояния потенциалы ионизации хорошо согласуются с экспериментальными данными, даже без учета в расчете спин-орбитального взаимодействия.

Фотоэлектронные спектры в газовой фазе серии комплексов Cr_2UX_2 ($\text{X}=\text{BH}_4, \text{NEt}_2, \text{OCBu-трет}, \text{S}_2\text{CNEt}_2$) исследованы в [66]. Найдено, что первый потенциал ионизации всегда соответствует удалению *f*-электронов. В случае $\text{X}=\text{NEt}_2$ следующей занятой (после 5*f*-орбиталей) молекулярной орбиталью является почти чисто атомная 2*p*-орбиталь азота N (с неподеленной парой электронов), а в других случаях, такой орбиталью является π -орбиталь Cr -лигандов. Такой результат согласуется с большей реакционной способностью амидокомплексов по отношению, например, к молекулам, содержащим полярные двойные связи, и с меньшей лабильностью связей $\text{U}-\text{Cr}$ в этом комплексе, по сравнению с другими Cr_2UX_2 комплексами.

Имеются также данные по электронному строению бисциклопентадиенильных производных лантанидов. Электронная структура и природа химического связывания в $\text{Cr}_2\text{LuCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_9$ изучена методом INDO [67]. Найдено, что связи в этом комплексе являются ковалентными. Так, порядки связей (по Малликену) $\text{Lu}-\text{Cl}$, $\text{Lu}-\text{O}$ и $\text{Lu}-\text{C}$ равны 0,656, 0,314 и 0,254 соответственно (табл. 4). Заряд на атоме Lu равен +0,542, что весьма далеко от значения +3, предсказываемого ионной моделью. Заселенность перекрывания между 4*f*- и другими орбиталями равна нулю; это означает, что 4*f*-орбитали в комплексе остаются по существу атомными. Данные по заселенности перекрывания различных орбиталей (табл. 4)

Таблица 4

Электронные заселенности орбиталей и связей в комплексе $\text{Cr}_2\text{LuCl}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$ [67]

Лиганд	Орбиталь	Электронная заселенность Lu				Порядок связи Lu—L
		6s	6p	5d	4f	
Орбитальная заселенность						
—	—	0,377	0,629	1,452	14,000	
Заселенность перекрывания						
Cl	3s	0,099	0,207	0,058	0,000	0,656 (Lu—Cl)
	3p	0,036	0,059	0,098	0,000	
O	2s	0,048	0,066	0,064	0,000	0,314 (Lu—O)
	2p	0,011	0,012	0,113	0,000	
C	2s	0,037	0,079	0,020	0,000	0,254 (Lu—C)
	2p	0,018	0,021	0,079	0,000	

подтверждают вывод о том, что 5d-орбитали Lu играют доминирующую роль в связывающем взаимодействии.

Природа связывания в комплексах Cr_2Ln ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) исследована на основе сопоставления данных по фотоэлектронным спектрам и квазирелятивистских расчетов по методу $X\alpha$ -рассеянных волн [68]. Из анализа молекулярных орбиталей найдено, что связь металл—кольцо слабо ковалентна. Доказательством ионного взаимодействия служит малое лигандное расщепление 4f-орбиталей и их сильная локализация. Порядок расположения молекулярных орбиталей в Cr_2Eu совпадает с порядком в Cr_2Yb . Это означает, что 4f-уровни двухвалентных лантанидов не изменяют свое положение относительно уровней энергии валентных лигандных орбиталей. Это контрастирует с результатами, полученными для тригалогенидов лантанидов, где положение уровней энергии 4f-орбиталей (по отношению к уровням энергии валентных лигандных орбиталей) значительно зависит от природы лиганда. Вычисленные потенциалы ионизации хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В [69] изучена (квазирелятивистский расширенный метод Хюккеля) природа связывания двух фрагментов LnCr_2 через водородные мостики. Найдено, что d-орбитали Ln (в электронной конфигурации d^0f^n) стабилизируют мостиковые атомы водорода. При этом более энергетически выгодным является связывание через симметричные водородные мостики, по сравнению с несимметричными.

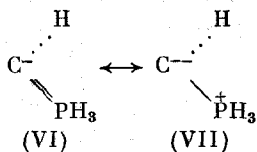
Помимо бисциклопентадиенильных комплексов актиниды (в отличие от d-переходных металлов) часто образуют комплексы с тремя циклопентадиенильными лигандами Cr_3AnL . Большинство известных комплексов содержит монодентатный анионный лиганд (L), такой, как галоген или алкил, и имеет тригонально-пирамидальное или псевдо-тетрагональное строение. Интересной особенностью фрагментов Cr_3U является то, что они могут связываться с η^2 -ацильными, η^2 -пиразолильными и даже η^5 -циклопентадиенильными лигандами, вопреки, казалось бы, большому стерическому затруднению для координации последних.

В работах [70, 71] квазирелятивистским расширенным методом Хюккеля изучено электронное строение трис(η^5 -циклопентадиенильных) актинидных комплексов. Найдено, что во фрагменте Cr_3U (C_{3v} -симметрии) две лигандные орбитали имеют a_2 -симметрию и могут взаимодействовать только с $f_{y(3x^2-y^2)}$ -орбиталями урана. Это означает, что f-орбитали могут играть значительную роль в стабилизации связи An—Cr в комплексах Cr_3An . Тем не менее, в соответствии с данными расчетов вклад $f_{y(3x^2-y^2)}$ -

орбитали в связывающую молекулярную орбиталь a_2 невелик и достигает только 5–8%. Оставшиеся f -орбитали являются существенно несвязывающими. $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -Орбитали атома урана также весьма слабо участвуют в связывании. Вследствие этого заселенность (по Малликену) связей U—C(Cp) очень мала и достигает всего 0,05. При учете же вкладов от водородных атомов C_5H_5 -групп полная заселенность перекрывания U—Cp уменьшается до 0,01. Это контрастирует с большой заселенностью связей M—Cp в комплексах переходных металлов. Например, для комплекса $CpFeMe(CO)_2$ эта величина равна 0,57. Из малой заселенности связей U—Cp следует, что данная связь имеет очень слабый ковалентный характер — много слабее, чем связь Fe—Cp.

Рассмотрение модельного комплекса Cp_2UMe позволило проанализировать природу σ -связи в актинидных комплексах. Найдено, что метильная σ -орбиталь, в основном, перекрывается с $6a_1$ -орбиталью фрагмента Cp_2U (состоящей, преимущественно, из $6d_{z^2}$ -орбитали урана). Меньший вклад в связывающее взаимодействие вносят еще две орбитали фрагмента: $3a_1$ и $4a_1$. Последние две орбитали имеют преимущественно f_z^2 -характер. В результате таких взаимодействий образуется прочное ковалентное связывание между ураном и метилом. Ковалентный характер связывания подтверждается большой заселенностью перекрывания связи U—C(Me), равной 0,40. Отметим, что для связи Fe—C(Me) в комплексе $CpFe(Me) \cdot (CO)_2$ соответствующая величина равна 0,44. В образовании сильной σ -связи U—C(Me) участвуют $7s$ (2%)-, $7p_z$ (6%)-, $6d_{z^2}$ (4%) - и $5f_z$ (4%) - орбитали урана. Вклад каждой орбитали мал, но в сумме составляет 16%.

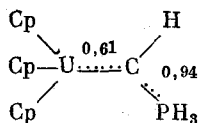
Значительный интерес представляет природа связывания в комплексе $Cp_2USCHPhMe_2$. Фосфинилидному анионному лиганду можно приписать две резонансные формы



Структура (VII) представляет собой формально дианионный лиганд, аналогичный карбену. Это означает возможность образования двойной связи U—C при координации фосфинилидного лиганда на уране. Квантовохимические расчеты (квазирелятивистский расширенный метод Хюккеля) [70, 71] упрощенной модели комплекса $Cp_2USCHPhMe_2$ показали, что лиганд $CHPhMe_2^-$ имеет две занятые граничные орбитали: π -орбиталь с энергией $-11,3$ эВ и σ -орбиталь с энергией $-11,9$ эВ.



σ -Орбиталь, взаимодействуя с вакантными $6a_1$ -, $4a_1$ - и $3a_1$ -орбиталями фрагмента Cp_2U^+ , формирует σ -связывающую молекулярную орбиталь в комплексе. В то же время за счет взаимодействия π -орбитали с $8e$ -, $5e$ - и $4e$ -орбиталями Cp_2U^+ образуется π -связывающая молекулярная орбиталь. Следует отметить, что $5e$ - и $4e$ -орбитали имеют преимущественно f_{yz^2} -характер. Образующаяся двойная связь не локализована, а имеет π -делокализованный характер $U \equiv C \equiv P$:



Тем не менее заселенность связи U—C равна 0,61 (вклад от π -составляющей равен 0,19) и превышает заселенность в других комплексах. В целом расчеты показали, что заселенность связи U—C в различных комплексах уменьшается в порядке $\text{Cr}_3\text{UCHPH}_3 \approx \text{Cr}_3\text{U}(\text{C}\equiv\text{CH}) > \text{Cr}_3\text{UCH}_3 > \text{Cr}_3\text{U}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2]_3$, что коррелирует с увеличением длины связи U—C в этом ряду.

Дополнительные и уточняющие данные по особенностям электронного строения трис(циклопентадиенил)актинидных комплексов получены в [72–76] на основе квазирелятивистских расчетов методом $X\alpha$ -рассеянных волн. Рассмотрены комплексы Cr_3U и Cr_3Th . Подтверждено, что f -орбитали урана могут играть важную роль в связывании. Показано, что связь U—Cr формируется за счет донирования электронной плотности с π -орбиталей Cr-лиганда на $6d$ - и $5f_{(3x^2-y^2)}$ -орбитали урана. Найдено, что наивысшая занятая орбиталь в комплексе Cr_3Th имеет преимущественно $6d_{z^2}$ -характер (89%) и расположена на 1 эВ ниже энергетического уровня $5f$ -орбиталей. Вдоль ряда $\text{Th} \rightarrow \text{Pu}$ уровни энергии $5f$ -орбиталей понижаются и в конце ряда оказываются ниже уровней $6d$ -орбиталей.

Анализ электронного строения комплексов Cr_3UL (где $L=\text{H}, \text{CO}, \text{NO}, \text{OH}$) показал, что при связывании с σ -лигандами, в формировании связи участвует, в основном $6d_{z^2}$ -орбиталь U. Дополнительного расщепления (по сравнению с Cr_3U) $5f$ -орбиталей не происходит. Так, для комплекса Cr_3UH связывающая орбиталь является на 56% гидридной по характеру, в которой основной вклад дает $6d_{z^2}$ -орбиталь (24%) урана со слабым вкладом от $5f_z$ (1%)-, $7s$ (3%) - и $7p_z$ (3%) -орбиталей. Необходимо отметить, что чем короче связь U—H, тем больше относительный вклад $5f$ -орбиталей, но доминирующая роль $6d$ -орбиталей в образовании химической связи остается [74]. Найдено, что вклад σ -составляющей остается существенным и для комплексов Cr_3U с π -кислотными (CO, NO) и π -основными (OH) лигандами. Кроме σ -связывания в них имеется дативное π -взаимодействие, при котором происходит донирование электронов с $f\pi$ -уровней урана на π^* -орбитали CO и NO . Так, в комплексе Cr_3UCO за счет взаимодействия $2p$ -орбиталей CO с $5f$ -орбиталями U образуется связывающая орбиталь, которая состоит на 14% из орбиталей CO и на 84% из орбиталей урана. Такое взаимодействие вызывает стабилизацию $5f$ -уровней урана. Как и в случае карбонильных комплексов d -переходных металлов, обратное донирование электронной плотности на антисвязывающую орбиталь CO приводит к уменьшению частоты колебания двойной связи карбонила, по сравнению с частотой ν_{CO} свободной молекулы.

В работе [77] проведено теоретическое (расчеты нерелятивистским методом $X\alpha$ -дискретного варьирования) и экспериментальное (фотоэлектронные спектры от источников возбуждения HeI и HeII) изучение электронной структуры комплексов Cr_3UX ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Вычисленные потенциалы ионизации для верхних (по энергии) молекулярных орбиталей комплекса Cr_3UCl согласуются с экспериментальными значениями. Сделан вывод о том, что нерелятивистский расчет может давать хорошие результаты для анализа фотоэлектронных спектров и адекватного описания природы связывания в актинидных комплексах. Тем не менее отмечается, что нерелятивистский подход приводит к недооценке вклада $6d$ -орбиталей (относительно $5f$) в образование связей металл—лиганд, и поэтому для получения более точной информации необходим релятивистский расчет.

Таким образом, завершая этот раздел, можно сделать следующие вы-

воды. Во-первых, многие особенности строения циклопентадиенильных комплексов актинидов, Th и U, например, такие, как устойчивость комплексов с 20-электронной конфигурацией, большая энергетическая выгодность комплекса $\text{Cr}_2\text{An}(s\text{-цис-C}_6\text{H}_6)$, по сравнению с его *транс*-изомером, необычное геометрическое строение комплекса $\text{Cr}_2\text{Th}(\text{CH}_2\text{Bu-трет})_2$ обусловлены участием в химическом связывании помимо *6d*-, также и *5f*-орбиталей актинидов.

Во-вторых, в циклопентадиенильных комплексах *4f*-орбитали лантанидов, по существу, остаются атомными и доминирующую роль в образовании химических связей играют *5d*-орбитали.

В-третьих, как в лантанидных, так и, в особенности, в актинидных комплексах связи металл—лиганд не являются чисто ионными, а имеют значительный ковалентный характер.

Применение уже квазирелятивистского расширенного метода Хюккеля позволяет понять качественно (а иногда и количественно) многие особенности электронного и геометрического строения циклопентадиенильных комплексов, хотя конечно, для получения более точной и достоверной информации о деталях электронного строения требуется применение и более сложных методик расчета.

V. ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ

Из других соединений *f*-элементов следует остановиться на электронной структуре ураноцена $\text{U}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$, которая исследована достаточно подробно. Так, расчет этой молекулы, релятивистски-параметризованным методом Хюккеля проведен в [32], $\text{Х}\alpha$ -расчеты (нерелятивистский и релятивистский) осуществлены в [78–81], в [82] проведены расчеты неэмпирическим методом ССП МО, включающим спин-орбитальное взаимодействие и релятивистский остоновый потенциал. В целом результаты всех этих работ согласуются. Найдено [78–80], что как *5f*-, так и *6d*-орбитали центрального атома дают вклад в связывание кольца с металлом. В [82] подчеркивается, что основную роль в ковалентном связывании играют *6d*-орбитали, а *5f*-орбитали — вторичную. Показано также, что основным электронным состоянием ураноцена является E_{3g} и что характерный зеленый цвет ураноцена обусловлен переходами в возбужденные состояния E_{2u} и E_{3u} . Эти переходы в соответствии с составами молекулярных орбиталей можно качественно описать как *5f*→*6d*-переходы.

Из других металлоценов рассмотрены $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$ и $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$ [78, 79]. Найдено, что связывание в цероцене менее ковалентное (более ионное), чем в ураноцене и тороцене. Изучение фотоэлектронного спектра [83] также подтверждает высокую ковалентность связывания в тороцене.

В работе [84] изучено релятивистским и нерелятивистским методами $\text{Х}\alpha$ -дискретного варьирования электронное строение тетраборанов $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{U}$). Полученные результаты согласуются с результатами расчетов по методу $\text{Х}\alpha$ -рассеянных волн [85]. Найдено хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений потенциалов ионизации. Релятивистское решение лучше описывает связывание металл—лиганд в урановом комплексе. Показано, что в нерелятивистском подходе переоценивается вклад *5f*-орбиталей урана в связывание, а роль *6d*-орбиталей недооценивается (табл. 5).

Сравнение двух структур η^6 -ареновых комплексов $\text{Sm}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{AlCl}_4)_2$ и $\text{U}(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{AlCl}_4)_2$ проведено в [86]. Найдено, что различие в длинах связей металл—лиганд определяется различием в ионных радиусах урана и самария. Это означает, по мнению авторов, что акцепторные орбитали в актинидном и лантанидном комплексах сравнимы и, следовательно, *f*-орбитали не включаются в связывание с ареном.

**Электронные заселенности орбиталей и заряды на атомах в молекулах
M(BH₄)₄ (M=Zr, U) [85]**

А. Комплекс Zr(BH ₄) ₄			
Атом	Заряд	Орбиталь	Заселенность
Zr	+2,02	4d	1,95
		4f	0,00
		5s	0,04
B	-0,50	2s	0,89
		2p	2,61
H _a	+0,08	1s	0,92
H _b	-0,03	1s	1,03

Б. Комплекс U(BH ₄) ₄			
Атом	Заряд	Орбиталь	Заселенность
Нерелятивистское приближение			
U	+1,93	6d	1,11
		5f	3,27
		7s	-0,11
B	-0,42	7p	-0,18
		2s	0,88
		2p	2,55
H _a	+0,05	1s	0,95
H _b	-0,04	1s	1,04
Релятивистское приближение *			
U	+2,25	6d	1,30 (0,56 для j=3/2 и 0,74 для j=5/2)
		5f	2,43 (1,83 для j=5/2 и 0,60 для j=7/2)
		7s	0,11
B	-0,58	7p	-0,12 (-0,01 для j=1/2 и 0,11 для j=3/2)
		2s	0,98
		2p	2,60 (0,88 для j=1/2 и 1,72 для j=3/2)
H _a	+0,09	1s	0,91
H _b	-0,02	1s	1,02

* j=l+1/2.

В работе [87] проведен расчет нерелятивистским методом X α -рассеянных волн комплекса Eu(C₂H₄)₂ в предположении C_{2v}-симметрии. Вычисления показали, что комплекс слабо связан за счет донирования зарядовой плотности с дважды занятой f_{z(x²-y²)-орбитали Eu на π^* -орбитали этилена, а прямое донирование от занятых орбиталей этилена на металл оказывается малым.}

Достаточно большое число молекул и кластерных систем, содержащих 4f- и 5f-элементы, рассчитано релятивистски-параметризованным расширенным методом Хюккеля. Обзор результатов дается в [7, 32–35, 88]. Показано, что данный метод качественно верно оценивает величины энергий спин-орбитального расщепления валентных уровней и роль релятивистских эффектов в химической связи. В частности, в [88] подчеркивается, что ранние 5f-элементы можно рассматривать как 6p-элементы, в том смысле, что 6p-атомные орбитали этих элементов смешиваются с лигандными орбиталями (см. также [7, 89]). Это смешивание является особенно большим в ураниле и других актинидах. Прямое экспериментальное доказательство смешивания 6p-орбиталей урана с 2s-орбиталями кислорода

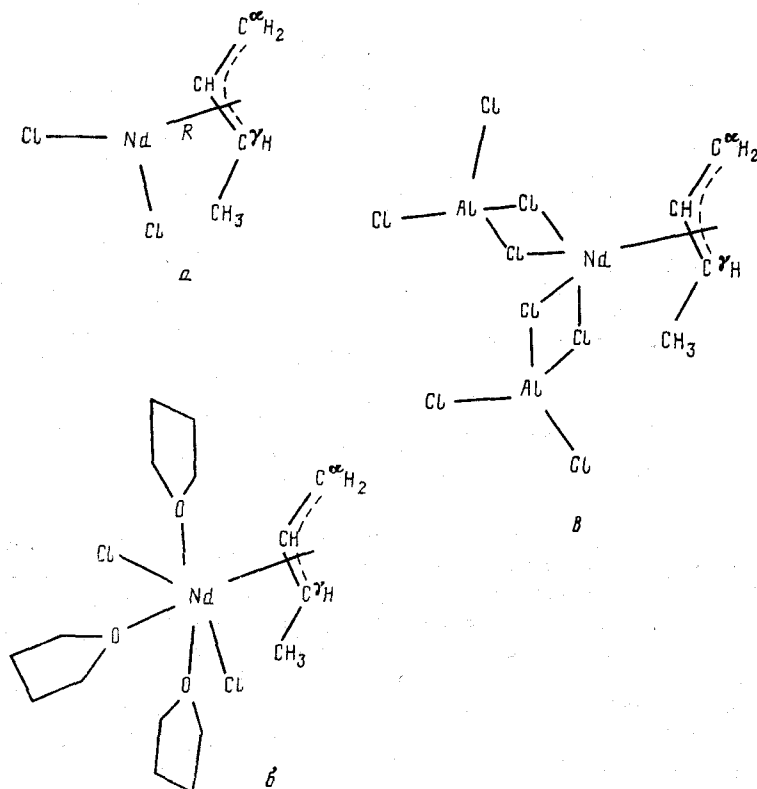


Рис. 5. Схематическое изображение моделей активных центров. а — *син*- $C_4H_7NdCl_2$ (R — расстояние от атома Nd до плоскости кротильной группы); б — *син*- $C_4H_7NdCl_2 \cdot 3 \text{ ТГФ}$; в — *син*- $C_4H_7Nd(AlCl_4)_2$

в ураниле и других соединениях дано в [90, 91]. На основании этих результатов в [35, 88] дана интерпретация вклада $6p$ -орбиталей в ядерное квадрупольное взаимодействие.

В работах [92–94] проведен анализ электронного строения (квазирелятивистский расширенный метод Хюккеля) соединений $C_4H_7NdCl_2$, $C_4H_7NdCl_2 \cdot 3 \text{ ТГФ}$ (ТГФ — тетрагидрофуран) и $C_4H_7Nd(AlCl_4)_2$ (рис. 5), моделирующих активные центры полимеризации бутадиена под действием Nd–Al-каталитической системы. В табл. 6 приведены данные по электронному строению *анти*- и *син*-форм соединения $C_4H_7NdCl_2$. Найдено, что вклад $4f$ -орбиталей Nd в ковалентное связывание незначителен. Частичная ковалентность связи Nd–C обусловлена, в основном, участием в химическом связывании $5d$ -орбиталей Nd. Показано, что по полной энергии *син*-форма активных центров энергетически выгоднее *анти*-форм. На основании полученных результатов предположено, что в лантанидных каталитических системах может реализоваться механизм кинетического стереоконтроля за микроструктурой полибутадиена. Экспериментальное подтверждение справедливости этого вывода дано в [93, 95].

* * *

Таким образом, существующие квантовохимические методы позволяют получить полезную информацию об электронном и геометрическом строении больших химических систем, содержащих атомы тяжелых f -элементов.

Электронное строение изомерных форм $C_4H_7NdCl_2$ [93]

$H_{ii}(4f)$, эВ	$H_{ii}(5d)$, эВ	Изомер- ная фор- ма	ΔE *	q_i^{**}				
				q_{Ca}	q_{Cu}	q_{Nd}	$P(Nd-Ca)^{**}$	$P(Nd-Cu)^{**}$
-9,82	-8,82	анти син	10,6	-0,48	-0,33	1,95	0,07(5)	0,08(3)
				-0,45	-0,34	1,93	0,06(5)	0,00(3)
-11,0	-10,8	анти син	15,5	-0,25	-0,10	0,93	0,12(5)	0,14(4)
				-0,23	-0,11	0,91	0,12(3)	0,16(3)

* $\Delta E = E_{син} - E_{анти}$, где $E_{син}$ ($E_{анти}$) — полная энергия (кДж/моль) син(анти)-форм;

** q_i — избыточный электронный заряд на i -м атоме; ** $P(Nd-C_i)$ — электронная заселенность связи $Nd-C_i$. В скобках указаны вклады (%) парциальных заселенностей $Nd(4f) - C_i(2p)$ в соответствующие полные заселенности.

Связи металл-галоген и металл-углерод в этих соединениях не являются чисто ионными, причем степень ковалентности повышается при переходе от лантанидных соединений к актинидным. Основной вклад в химическое связывание дают, в первую очередь, d -орбитали лантанидов и актинидов. Для последних, заметное участие в формировании химических связей принимают $5f$ -орбитали, что обуславливает многие особенности строения соединений актинидов. $4f$ -Орбитали лантанидов весьма слабо взаимодействуют с валентными орбиталями лигандов, и их непосредственный вклад в формирование химической связи незначителен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marks T. J., Ernst R. D. // Comprehensive Organometallic Chemistry/Eds B. G. Wilkinson et al. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 3. P. 173.
2. Кустов Е. Ф. и др. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1981. 303 с.
3. Губанов В. А., Рыжков М. В. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. С. 123.
4. Губанов В. А., Курмаев Э. З., Иваницкий А. А. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
5. Ионова Г. В., Перишина В. Г., Спицын В. И. Электронное строение актинидов. М.: Наука, 1986. 232 с.
6. Ионова Г. В. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 66.
7. Рyyikko P. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 663.
8. Balasubramanian K., Pitzer K. S. // Adv. Chem. Phys. Ab initio methods in quantum chemistry/Ed. K. P. Lawley L. etc: Wiley-Intersci., 1987. Part 1. Ch. 5. P. 287.
9. Цюлик Л. Квантовая химия. М.: Мир, 1976. Т. 1. 512 с.
10. Мессиа А. Квантовая механика. М.: Наука, 1979. Т. 2. 584 с.
11. Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 704 с.
12. Рyyikko P. // Adv. Quantum Chem. 1978. V. 11. P. 353.
13. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 288 с.
14. Langhoff S. R., Kern C. W. // Modern Theoretical Chemistry. V. 4. Applications of electronic structure theory/Ed. H. F. Schaefer III. N. Y.: Plenum Press, 1977. Ch. 10. P. 381.
15. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с.
16. Balasubramanian K. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 6585.
17. Relativistic effects in atoms, molecules and solids: Proc. NATO Adv. Study Inst., Vancouver, 10-21 Aug., 1981/Ed. G. L. Malli N. Y.: Plenum Press, 1982. 543 p.
18. Proceeding of the symposium on relativistic effects in quantum chemistry/Ed. P. Ryyikko. // Intern. J. Quantum Chem. 1984. V. 25.
19. Krauss M., Stevens W. J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 357.
20. Christiansen P. A., Ernler W. S., Pitzer K. S. // Ibid. 1985. V. 36. P. 407.
21. Case D. A. // Ibid. 1982. V. 33. P. 151.
22. Pitzer K. S. // Intern. J. Quantum Chem. 1984. V. 25. P. 131.
23. Kahn L. // Ibid. 1984. V. 25. P. 149.

24. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 663 с.
25. Baerends E. J., Ellis D. E., Ross P. // Chem. Phys. 1973. V. 2. P. 41.
26. Johnson K. H. // Advances of Quantum Chemistry/Ed. P.-O. Lowdin. N. Y.: Acad. Press, 1973. P. 143.
27. Rosen A., Ellis D. E. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 27. P. 594.
28. Rosen A., Ellis D. E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3069.
29. Yang C. Y., Yu H.-L., Case D. A. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 81. P. 170.
30. Case D. A., Yang C. Y. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 3443.
31. Boring M., Wood J. H. // Ibid. 1979. V. 71. P. 32.
32. Lohr L. L., Pyykko P. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 62. P. 333.
33. Pyykko P., Lohr L. L. // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 1950.
34. Viste A., Hotokka M., Laaksonen L., Pyykko P. // Chem. Phys. 1982. V. 72. P. 225.
35. Pyykko P., Laaksonen L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4892.
36. Larsson S., Pyykko P. // Chem. Phys. 1986. V. 101. P. 355.
37. Desclaux J. P. Atomic Data and Nuclear Data Tables. N. Y.; L.: Acad. Press, 1973. V. 12. 311 p.
38. Tatsumi K., Nakamura A. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3195.
39. Tatsumi K., Nakamura A. // Inorg. chim. acta. 1987. V. 139. P. 247.
40. Багатурянц А. А. // Кинетика и катализ. Т. 14. М.: ВИНТИ, 1985. 141 с. (Итоги науки и техники).
41. Myers C. E., Norman L. J., Loew L. M. // Inorg. Chem. 1977. V. 17. P. 1581.
42. Bender C. F., Davidson E. R. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1980. V. 42. P. 721.
43. Ruscic B., Goddman G. L., Berkowitz J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5443.
44. Murad E., Hildenbrand D. L. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4005.
45. Lohr L. L., Jia Y. Q. // Inorg. chim. acta. 1986. V. 119. P. 99.
46. Li L.-M., Ren J.-Q., Xu G.-X. et al. // Intern. J. Quantum. Chem. 1983. V. 23. P. 1305.
47. Culbertson J. C., Knappe P., Rosch N., Zerner M. C. // Theor. chim. acta. 1987. V. 71. P. 21.
48. Засорин Е. З. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 883.
49. Moloy K. G., Marks T. J. // Inorg. chim. acta. 1985. V. 21. P. 2653.
50. Eigenbrot C. W., Raymond K. N. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2653.
51. Fagan P. J., Manrigues J. M., Vollmer S. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 2206.
52. Cramer R. E., Higa K. T., Pruskin S. L., Cilje J. W. // Ibid. 1983. V. 105. P. 6740.
53. Tatsumi K., Hoffmann R. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 2656.
54. Tatsumi K., Hoffmann R. // Ibid. 1984. V. 23. P. 1633.
55. Cramer R. E., Mori A. T., Maynard R. B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5920.
56. Hoffmann P., Staffert P., Tatsumi K. et al. // Organometallics. 1985. V. 4. P. 404.
57. Tatsumi K., Nakamura A., Hoffmann P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4440.
58. Tatsumi K., Nakamura A., Hoffmann P. et al. // Ibid. 1986. V. 108. P. 4467.
59. Tatsumi K., Nakamura A. // Organometallics. 1987. V. 6. P. 427.
60. Bruno J. W., Smith G. M., Marks T. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 40.
61. Erker G., Wicher J., Engel K. et al. // Ibid. 1980. V. 102. P. 6346.
62. Smith G. M., Suzuki H., Sonnenberger D. C. et al. // Organometallics. 1985. V. 5. P. 549.
63. Erker G., Mühlenbernd T., Benn R. // Ibid. 1986. V. 5. P. 402.
64. Tatsumi K., Yasuda H., Nakamura A. // Isr. J. Chem. 1983. V. 23. P. 145.
65. Bursten B. E., Fang A. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6495.
66. Arduini A. L., Malito J., Takats J. et al. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. P. 49.
67. Li L.-M., Ren J., Xu G.-X. (Hsu K.-H.), Qian C. // Inorg. chim. acta. 1986. V. 122. P. 255.
68. Green J. C., Hohl D., Rösch N. // Organometallics. 1987. V. 6. P. 712.
69. Ortiz J. V., Hoffmann R. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2095.
70. Tatsumi K., Nakamura A. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 272. P. 141.
71. Tatsumi K., Nakamura A. // Applied Quantum Chemistry./Eds V. H. Smith, Jr, H. F. Shaefer III, K. Morokuma. Dordrecht: D. Reidel, 1986.
72. Bursten B. E., Strittmatter R. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6608.
73. Bursten B. E., Rhodes L. F., Strittmatter R. J. // Ibid. 1989. V. 111. P. 2756.
74. Bursten B. E., Rhodes L. F., Strittmatter R. J. // Ibid. 1989. V. 111. P. 2758.
75. Bursten B. E., Rhodes L. F., Strittmatter R. J. // J. Less-Common Metal. 1989. V. 149. P. 207.
76. Strittmatter R. J., Bursten B. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 552.
77. Vittadini A. V., Casarin M., Ajo D. et al. // Inorg. chim. acta. 1986. V. 121. P. 123.
78. Rösch N., Streitwieser A. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 145. P. 195.
79. Rösch N., Streitwieser A. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7237.
80. Rösch N. // Inorg. chim. acta. 1984. V. 94. P. 297.
81. Boerrigter P. M., Baerendic E. J., Snijders J. G. // Chem. Phys. 1988. V. 122. P. 357.

82. *Chang A. H. H., Pitzer R. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 2500.
83. *Brennan J. G., Green J. C., Redfern C. M.* // Ibid. 1989. V. 111. P. 2373.
84. *Hohl D., Rösch N.* // Inorg. Chem. 1986. V. 26. P. 2711.
85. *Hohl D., Ellis D. E., Rösch N.* // Inorg. chim. acta. 1987. V. 127. P. 195.
86. *Cotton F. A., Schwotter W.* // Organometallics. 1987. V. 6. P. 1275.
87. *Andrews M. P., Wauda A. L.* // Ibid. 1988. V. 7. P. 743.
88. *Pyykko P.* // Inorg. chim. acta. 1987. V. 139. P. 243.
89. *Глебов В. А.* Электронная структура и свойства уранильных соединений. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
90. *Veal B. W., Law D. J., Carnall W. T., Hoekstra H. R.* // Phys. Rev. 1976. B. 12. P. 5651.
91. *Гречухин В. П., Жудов В. И., Зеленков А. Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 627.
92. *Сабиров З. М., Монаков Ю. Б.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 143.
93. *Sabirov Z. M., Monakov Yu. B., Polstikov G. A.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 56. P. 194.
94. *Sabirov Z. M., Monakov Yu. B.* // Inorg. chim. acta. 1989. V. 169. P. 221.
95. *Сабиров З. М., Минченкова Н. Х., Вахрушева Н. А., Монаков Ю. Б.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 147.

Институт химии
Башкирского научного центра
Уральского отделения АН СССР, Уфа
Институт химической физики АН СССР, Москва