

# NATURALEZA DEL ENLACE METAL-LIGANDO EN DICARBUROS DE URANIO

María Fernanda Zalazar<sup>1</sup>, Victor M. Rayón<sup>2</sup> y Antonio Largo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5460, Corrientes, 3400, Argentina. [mfzalazar@conicet.gov.ar](mailto:mfzalazar@conicet.gov.ar)

<sup>2</sup>Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Valladolid, España

## Introducción

Los carburos de uranio sólidos presentan interés debido a su papel como combustibles adecuados para las nuevas generaciones de reactores nucleares. Si bien la vaporización de los carburos de uranio puede ocurrir durante su uso como combustible nuclear, hay poca información disponible respecto a estos compuestos en fase gaseosa. En un reciente estudio experimental Wang y col. produjeron compuestos de uranio-carbono a través de la evaporación laser de aleaciones de carburo-uranio seguido de reacción atómica en una matriz de argón [1,2]. El análisis del espectro infrarrojo de los productos de reacción, en conjunción con cálculos teóricos, llevó a la caracterización de los compuestos UC y UC<sub>2</sub>. De acuerdo a este estudio experimental y teórico, el monocarburo de uranio UC presenta un estado fundamental quintuplete, mientras que para el dicarburo de uranio se encontró una estructura lineal CUC (estado electrónico  $^3\Sigma_u^+$ ) con un triple enlace carbono-uranio [1]. Estos resultados están en contraste con resultados previos encontrados para dicarburos de la segunda fila, tercera fila, y grupo d, donde se encontró que elementos electropositivos tienden a favorecer estructuras triangulares para el estado fundamental [3-5].

Nuestros resultados preliminares sobre estructura y estabilidad de dicarburos de uranio, utilizando diferentes métodos teóricos (DFT, CCSD, CASPT2), y considerando diversas estructuras, tanto lineales como no lineales y diferente multiplicidad de spin indican que el isómero triangular U-C<sub>2</sub> de estado electrónico  $^5A_2$  es la especie más estable. Inclusive encontramos otros isómeros de menor energía que la especie lineal CUC  $^3\Sigma_u^+$  observada experimentalmente. Con el fin de proveer información que sirva para complementar estos estudios, en este trabajo se presenta un estudio de la naturaleza del enlace metal-ligando en dicarburos de uranio en términos del análisis topológico de la densidad electrónica,  $\rho(r)$ , [6].

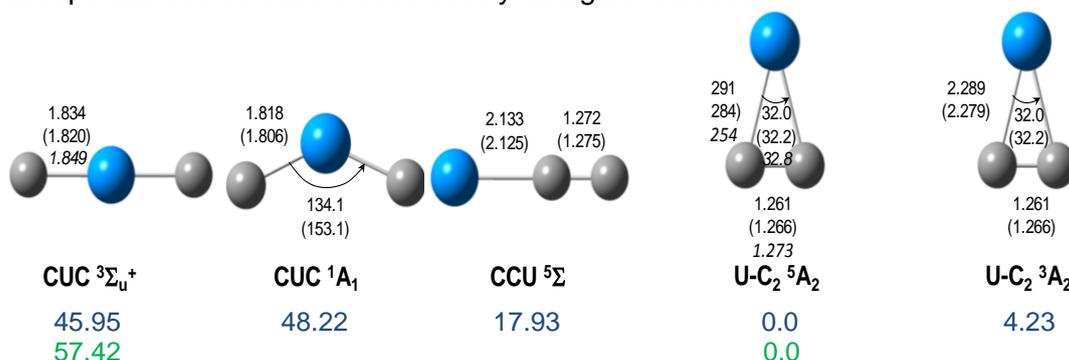
## Metodología

Las optimizaciones geométricas y cálculos de frecuencia se realizaron a nivel DFT y CCSD. A nivel DFT, se utilizó el funcional B3LYP y una combinación de la función base 6-311+G(3df) para el carbono y el potencial de Stuttgart/Dresden para el uranio (SDD en Gaussian03). A nivel CCSD, se utilizó adicionalmente la base ANO-RCC-VTZP [7]. Para las especies más relevantes se realizaron optimizaciones CASPT2 utilizando un espacio activo de 10 electrones en 12 orbitales. Las energías electrónicas se refinaron mediante cálculos puntuales CCSD(T) y CASPT2(10,12)/ANO-RCC-VTZP. Los cálculos se realizaron empleando los programas Gaussian03 y MOLPRO.

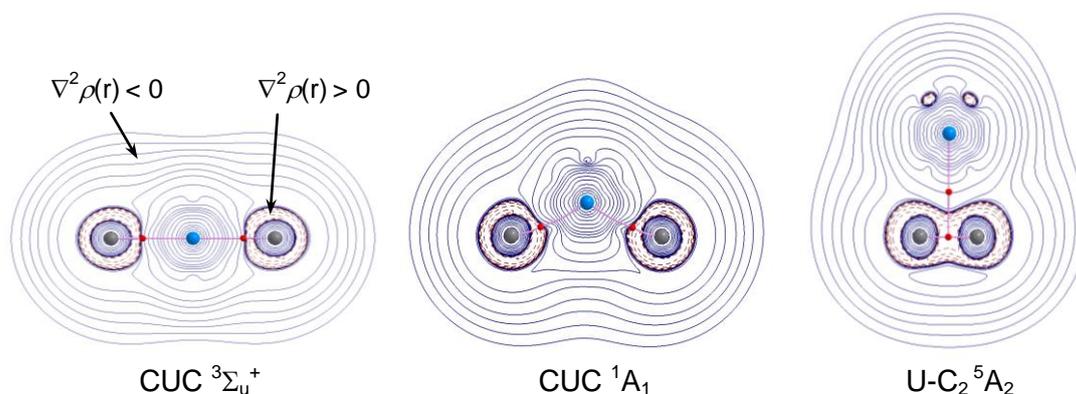
El estudio de la naturaleza del enlace metal-ligando en las especies más relevantes se realizó en el contexto de la teoría cuántica de Átomos en Moléculas, AIM [6]. Las densidades electrónicas se obtuvieron con el programa Gaussian03, a nivel B3LYP/6-311+G(3df)+SDD. Los cálculos AIM se realizaron con el programa AIMAll [8].

## Resultados

En la Figura 1 se muestran las geometrías de las especies más estables, sus correspondientes estados electrónicos y energías relativas.



**Figura 1.** Geometrías de equilibrio de los isómeros más relevantes a nivel B3LYP/6-311+G(3df)+SDD, CCSD/6-311+G(3df)+SDD (entre paréntesis) y CASPT2(10,12)/ANO-RCC-VTZP (en cursiva). Se indican también las energías relativas ECCSD(T) (en azul) y CASPT2 (en verde) en kcal/mol.



**Figura 2.** Grafo molecular de la densidad electrónica, superpuesto con el mapa de contorno de  $-\nabla^2\rho(r)$ .

La Figura 2 muestra los grafos moleculares de  $\rho(r)$  superpuestos con el mapa de contorno de la función Laplaciana correspondientes a los isómeros: lineal CUC  $^3\Sigma_u^+$ ; no lineal CUC  $^1A_1$  y triangular U-C<sub>2</sub> de simetría C<sub>2v</sub>. El análisis del grafo molecular, indica que en el isómero U-C<sub>2</sub>  $^5A_2$  el punto crítico de enlace (PCE) conecta al núcleo de uranio con el punto medio de la unidad C<sub>2</sub>, por lo tanto esta especie debe ser clasificada como una estructura T-shape. En el isómero lineal el PCE U-C cae en una zona de disminución de densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ) al igual que en el isómero C<sub>2v</sub>, por otra parte en CUC  $^1A_1$  se encuentra en la zona de concentración de densidad electrónica ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). El análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica en el PCE U-C en las diferentes estructuras, indica que este enlace se puede describir como una interacción de capa cerrada con débil carácter covalente

[con valores de  $\rho(r)$  entre 0.10-0.23 ua.;  $\nabla^2\rho(r) > 0$  (excepto en CUC  $^1A_1$ ) y  $H_{(r)} < 0$ ]. En particular para la estructura más estable, el isómero T-shape, la interacción presenta un muy débil carácter covalente, y la interacción es mucho más iónica. Esto también se refleja a través de la carga atómica obtenida por integración sobre la cuenca atómica del uranio,  $q_{(\Omega)}$ . En el isómero U-C<sub>2</sub>  $^5A_2$  más estable,  $q_{(\Omega)}$  presenta un valor de +1.18 ua. en acuerdo con el carácter parcialmente iónico del enlace.

## Conclusiones

La naturaleza del enlace en isómeros de dicarburos de uranio fue caracterizada a través del análisis topológico de la densidad electrónica. Nuestros resultados muestran que el isómero triangular U-C<sub>2</sub> de simetría C<sub>2v</sub> es una especie T-shape. El enlace U-C muestra propiedades características de interacciones de capa cerrada con débil carácter covalente.

## Referencias

- [1] Wang, X.; Andrews, L.; Malmqvist, P.A.; Roos, B.O.; Gonçalves, A.P.; Pereira, C.C.L.; Marçalo, J.; Godart, C.; Villeroy, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8484.
- [2] Wang, X.; Andrews, L.; D. Ma; Gagliardi, L.; Gonçalves, A.P.; Pereira, C.C.L.; Marçalo, J.; Godart, C.; Villeroy, B. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 244313.
- [3] Largo, A.; Redondo, P.; Barrientos, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14611.
- [4] Rayon, V.M.; Redondo, P.; Barrientos, C.; Largo, A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 124306.
- [5] Rayon, V.M.; Redondo, P.; Barrientos, C.; Largo, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6963.
- [6] Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford Science Publications: London, **1990**.
- [7] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 295.
- [8] AIMAll, Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2012