

УДК 539.19

Изучение координации катиона дикарбонила родия (I) на цеолите методом DFT

Светлана С. Лалетина^а, Алексей М. Шор^а,
Елена А. Шор^а, Владимир А. Наслузов^{а,б},
Анатолий И. Рубайло^{а,б}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 Россия

^б Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск 660041 Россия¹

Received 2.06.2008, received in revised form 25.08.2008, accepted 27.08.2008

Проведено исследование координации катиона дикарбонила родия (I) во внутренних полостях фожазита комбинированным методом квантовой (метод функционала плотности) и молекулярной механик. Показана важность учета эффектов окружения для корректного определения предпочтительных центров координации катиона $Rh(CO)_2^+$. Выполнены расчеты колебаний CO групп и показана их связь с электронным состоянием дикарбонила родия (I).

Ключевые слова: метод функционала плотности, дикарбонил родия (I), координация, фожазит, модель внедренного кластера.

Введение

Комплексы родия, закрепленные на различных инертных носителях, являются катализаторами многих важных реакций, таких как гидрирование CO [1, 2] и непредельных углеводородов [3, 4], карбонилирование метанола [5, 6] и др. Важная составляющая характеристики данных систем - исследование взаимодействия содержащего переходный металл активного центра с поверхностью оксидной подложки. Координация катиона дикарбонила родия (I) на цеолитах, несомненно, ключевой объект таких исследований.

Экспериментальные (ИК и EXAFS) и теоретические исследования дикарбонила родия

(I), внедренного в полости высококремнеземистого (Si/Al=100) цеолита Y, показали, что комплексный катион $Rh(CO)_2^+$ бидентатно координируется на кислородных центрах, связанных с атомами алюминия, с образованием координационного комплекса плоскоквадратной формы [7, 8]. В то же время полученные данные не полны, ибо не позволяют определить конкретные координационные центры дикарбонила родия (I), а теоретические расчеты носят во многом модельный характер [7, 9].

Целью настоящей работы является оценка влияния цеолитного окружения на структурные, частотные и энергетические характеристики координированного на цеолите

* Corresponding author E-mail address: shkulepo@rambler.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

комплекса $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$, а также более точное определение локализации координационных комплексов с помощью высокоточного теоретического гибридного метода, в котором квантово-механический (КМ) кластер внедряется в реальное цеолитное окружение, описываемое на уровне молекулярной механики (ММ).

Гибридное КМ/ММ приближение внедренного кластера CovEPE

Расчеты внедренного кластера были выполнены с помощью EPE модели эластичного поляризуемого окружения (*Elastic Polarizable Environment, EPE*), адаптированной для расчетов полярных ковалентных оксидов (силикаты, цеолиты) - covEPE [10]. В рамках модели EPE исследуемая система разбивается на две зоны: область I – КМ-кластер; область II – его молекулярно-механическое окружение.

В модели EPE происходит взаимная поляризация КМ-кластера и его ММ-окружения. Окружение влияет на КМ-кластер через поле Маделунга и короткодействующие силы. Последние включают взаимодействие между областями I и II через силовое поле, а также силы, действующие на КМ/ММ-границе, стремящиеся вернуть структуру на границе КМ-кластера в бездефектное состояние (структура, в которой отсутствуют адсорбированные частицы, примеси или иные дефекты). Одновременно при перераспределении зарядов в КМ-кластере поляризуется окружающая кластер решетка.

Расчет в модели CovEPE состоит из следующих стадий: (1) ММ-оптимизации структуры идеальной (regular - *reg*) периодической решетки; (2) оптимизации КМ-кластера (*cl*), описывающего область I как бездефектную (reference - *ref*) систему, внедренную в «замороженное» окружение; (3) минимизации энергии исследуемого дефекта в кластере (адсорб-

ционного центра, вакансии, примеси и т.п.); (4) релаксации области II с учетом ее взаимодействия (кулоновского и короткодействующего) с областью I. Структура всей системы, включая КМ и классические области, определяется вариационно минимизацией полной энергии на стадиях 3 и 4. Для исключения артефактного структурного искажения области II вследствие замены части ММ-системы ее КМ-аналогом используются поправки к зарядовой плотности и к силам короткодействия. Данные поправки оценивались как разность между общей зарядовой плотностью и короткодействующими силами идеальной ММ- и бездефектной КМ-структур невозмущенной решетки в области I, вычисленной на предварительных стадиях 1 и 2 соответственно:

$$E_{\text{int}}^{\text{corr}} = \left(\rho_{\text{cl}}^{\text{tot,MM}}(R_{\text{cl}}^{\text{reg}}, R_{\text{pp}}^{\text{reg}}) - \rho_{\text{cl}}^{\text{tot,QM}}(\rho_{\text{cl}}^{\text{ref}}, R_{\text{cl}}^{\text{ref}}, R_{\text{pp}}^{\text{ref}}) \right) \parallel \rho_{\text{lat}}(R_{\text{lat}}) + V_{\text{short}}(R_{\text{cl}}^{\text{reg}}, R_{\text{pp}}^{\text{reg}} / R_{\text{lat}}) - V_{\text{short}}(R_{\text{cl}}^{\text{ref}}, R_{\text{pp}}^{\text{ref}} / R_{\text{lat}}),$$

где R_{cl} , R_{pp} , R_{lat} - позиции атомов в кластере, на границе и в окружающей решетке, соответственно, регулярной (*reg*) и бездефектной (*ref*) структур. Двойная черта обозначает классическое кулоновское взаимодействие между двумя зарядовыми плотностями. Описанная EPE схема расчета полной энергии системы позволяет выполнить полностью согласованный расчет с учетом всех степеней свободы как КМ-, так и ММ-областей.

Отличительной чертой covEPE модели является использование граничных псевдоатомов для описания взаимодействия через границу кластер-окружение. Оборванные связи КМ-кластера насыщаются одновалентными псевдопотенциальными атомами O^* (*pp*), имитирующими кислородные центры кристаллической решетки. Параметры этих граничных атомов подобраны таким образом, чтобы воспроизводить поведение реальных атомов кислорода, а также минимизировать возмущение электростатического поля на границе кластера.

Чтобы избежать искусственных поляризационных эффектов, обусловленных взаимодействием между положительными точечными зарядами Si ММ-области и кислородными центрами на границе КМ-области, ближайшие к КМ-кластеру ММ-атомы кремния также заменены безбазисными псевдопотенциальными центрами Si^* [10d].

ММ-область II описывается с помощью силового поля специально параметризованного для силикатов и алюмосиликатов. Для корректного описания электростатических эффектов окружения кластера поле основано на потенциаловоспроизводящих КМ-зарядах и учитывает поляризацию центров решетки. Более детально метод covEPE описан в работах [10 a, b], новейшая параметризация подробно изложена в [10 d].

Детали расчетов

Для выполнения CovEPE расчетов нами использован пакет программ ParaGauss [11, 12], функционирующий в рамках вычислительной схемы LCGTO-FF-DF (Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals Fitting-Functions Density Functional) [13]. КМ-часть системы описывалась с применением нелокального обменно-корреляционного функционала BP86 [14 a, b]. Полноэлектронные расчеты были выполнены без учета релятивистских эффектов. Для описания орбиталей Кона–Шэма были использованы базисные наборы сгруппированных гауссовых функций для атомов O и C (9s5p1d/5s4p1d), Al и Si (12s9p2d/6s4p2d) [15] и Rh (19s15p10d/8s6d4d). Базисный набор для атома Rh был получен расширением набора (17s12p8d) [16] двумя s- (с экспонентами 0,01303, 0,2253), тремя p- (0,03666, 0,09165, 0,2291) и двумя d-функциями (0,04588, 0,1147) [17, 18]. Псевдопотенциальные центры O^* (pp) описывались оптимизированным базисным набором (5s5p1d/4s3p1d) [10d]. Силовые кон-

станты были получены численно нахождением конечных разностей первых производных полной энергии КМ/ММ-системы. При расчете частот учитывали колебательные моды фрагмента $Rh(CO)_2^+$.

Все расчеты кластерных моделей адсорбционных комплексов и несвязанного катиона $Rh(CO)_2^+$ проводились без каких-либо ограничений на симметрию в ограниченном по спине варианте, отвечающем синглетному спиновому состоянию переходного металла и его идеализированной электронной конфигурации d^8 . Энергии взаимодействия $Rh(CO)_2^+$ с цеолитной решеткой рассчитывали с учетом поправки на суперпозицию базисных наборов.

Модели внедренного кластера

В нашем исследовании КМ-кластеры, моделирующие центры локализации катиона дикарбонила родия (I), представляли собой отрицательно заряженные (-1 а.е.) фрагменты решетки цеолита фожазита, в которых центральный атом кремния был замещен на атом алюминия. При этом EPE окружение (область II) оставалось чистосиликатным. Построенные таким образом модели соответствуют цеолит-

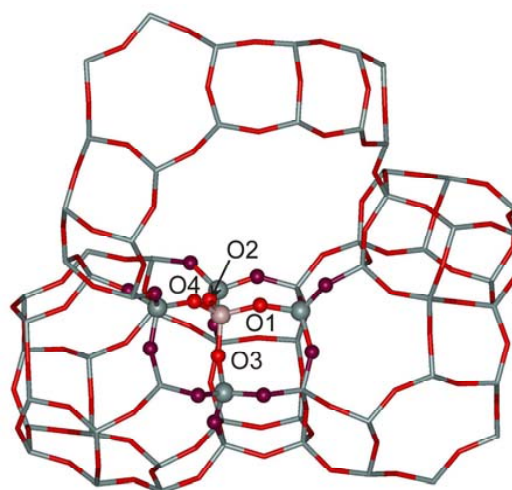


Рис. 1. Фрагмент решетки фожазита с 5T кластером, использованным в расчетах. Показаны кристаллографические типы атомов кислорода

ной решетке с экстремально низким содержанием алюминия ($\text{Si}/\text{Al}=\infty$).

В решетке фожазита имеются четыре кристаллографически различных типа атомов кислорода [19], однако доступны для взаимодействия с $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ только те из них, что выходят в суперполость цеолита: O1, O2 и O4 (рис. 1).

Мы рассмотрели координацию дикарбонила родия на трех парах атомов кислорода, расположенных вокруг атома алюминия: (А) O1 и O4 в двенадцатичленном кольце фожазита (рис. 2а), (Б) O1 и O2 в четырехчленном кольце гексагональной призмы (рис. 2б), (В) O2 и O4 в шестичленном кольце содалитовой ячейки (рис. 2в). Перечисленные положения катиона дикарбонила родия (I) на рис. 2 соответствуют моделям 12R (twelve-ring), 4R (four-ring) и 6R (six-ring).

Для расчетов было использовано два типа КМ-кластеров: малые и расширенные. Первый тип, состоящий из одного кластера, содержит пять атомов (Si, Al), локализованных в тетраэдрических (Т) позициях (5Т кластер). Такой кластер общей формулой $\text{Al}(\text{OSiO}_3^*)_4$, где атом алюминия окружен четырьмя OSiO_3^- группами, моделирует все три возможных координационных положения $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ (рис. 2а, 2б и 2в, верхний ряд).

Для оценки зависимости структурных, энергетических и частотных характеристик от размеров КМ-кластера и близости граничных атомов (O^* , Si^*) были использованы три расширенных КМ-кластера, полученных из исходного 5Т кластера путем включения в него дополнительных SiO_4 тетраэдров, отдаляющих КМ/ММ-границу от активного центра AlO_4 в трех различных направлениях. Таким образом, были получены КМ-кластеры размерами

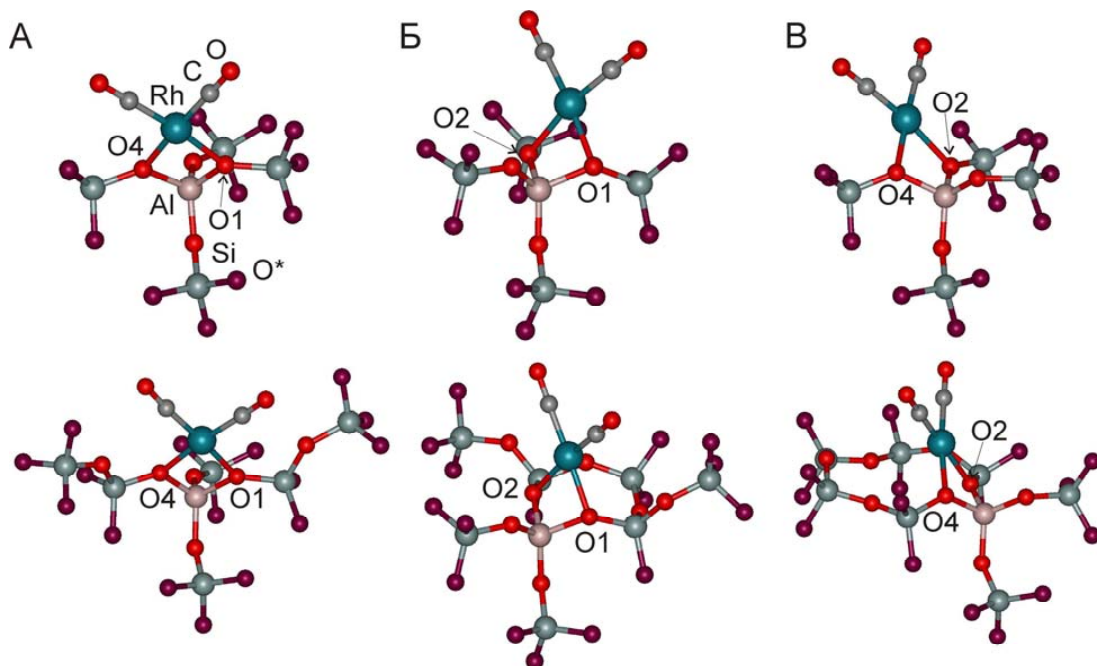


Рис. 2. Локализация дикарбонила родия $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ (А) в двенадцатичленном кольце суперполости (модель 12R), (Б) в четырехчленном кольце гексагональной призмы (модель 4R), и (В) в шестичленном кольце содалитовой ячейки (модель 6R). В верхнем ряду показаны малые 5Т модели, в нижнем ряду – увеличенные модели 7Т и 8Т

7Т (для моделей 12R и 4R) и 8Т (для модели 6R). Увеличенные кластерные модели 4R и 6R позволили полностью включить в КМ-область четырех- и шестичленные кольца гексагональной призмы и содалитовой ячейки соответственно (рис. 2б и 2в, нижний ряд).

Согласно расчетным данным увеличение размеров КМ-кластеров слабо влияет на их структурные и энергетические характеристики. Соответствующие малые и расширенные модели похожи по большинству параметров с отличием в пределах 1 пм для длин химических связей, 1° - для валентных углов, 1-5 кДж/Моль - для энергий взаимодействия $Rh(CO)_2^+$ с цеолитом. Исключение составляют длины связей родиевого центра с атомами кислорода цеолита Rh – O, которые при увеличении моделей удлинились на 1-2 пм (табл. 1).

Обсуждение полученных результатов

Рассчитанные структурные и энергетические параметры комплексов $Rh(CO)_2^+$, координированных на цеолите, приведены в табл. 1. Согласно расчетам наиболее энергетически выгодной является модель 12R,

соответствующая координации $Rh(CO)_2^+$ в двенадцатичленном кольце, с энергией взаимодействия –642 кДж/Моль (табл. 1). Близкая по величине энергия взаимодействия дикарбонила родия (I) в наиболее прочной форме (–654 кДж/Моль) была получена и в работе [7]. В то же время важно отметить, что в данной работе наиболее прочно $Rh(CO)_2^+$ координируется на кислородах четырехчленного кольца гексагональной призмы. Тогда как по нашим данным, такая модель (4R) характеризуется наименьшей энергией взаимодействия (–594 ÷ –600 кДж/Моль) среди рассмотренных. Что касается координации дикарбонила родия (I) в шестичленном кольце содалитовой ячейки, то в работе [7] не было получено стабильной структуры для данной системы. Это также не находит подтверждения в наших расчетах, демонстрирующих промежуточную по энергии стабильность модели 6R (–620 ÷ –625 кДж/Моль). Данные расхождения не могут быть объяснены ни чем иным, как влиянием на КМ-кластеры стерических и электростатических эффектов кристалличе-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических моделей комплекса дикарбонила родия на цеолите (длины связей в пм, углы в град, энергии в кДж/Моль)

Система	E_A ^{а)}	ΔE ^{б)}	Rh-O (N) ^{в)}	Rh-Al	Rh-C	C-Rh-C
$Rh(CO)_2^+/NaY[7]$ ^{г)}			210–215±2			
Эксп. Модель			215-216 (2)	273-274 (1)	186 (2)	
Расчет						
$Rh(CO)_2^+$					188	86,7
12R (5T)	-642	0	213, 215, 347	297	188	87,7
12R (7T)	-641	0	214, 216, 350	297	188	86,7
4R (5T)	-600	-42	214, 220, 316, 342	280	188, 189	90,2
4R (8T)	-594	-47	214, 222, 308, 325	279	188	89,5
6R (5T)	-620	-22	215, 217, 322, 334	290	188	88,1
6R (8T)	-625	-16	215, 219, 328, 345	288	187, 188	88,0
$Rh(CO)_2^+/Zeo$ [7]	-654		219, 223, 333	280	188	90,4

^{а)} Энергия взаимодействия дикарбонила родия (I) с цеолитом $E_A = E[Rh(CO)_2^+/Zeo] - E[Zeo] - E[Rh(CO)_2^+]$; ^{б)} относительные энергии взаимодействия; ^{в)} в скобках приведено число связей данного типа; ^{г)} комплекс $Rh(CO)_2^+$, координированный на цеолите Y, EXAFS данные: N ± 10 %; R ± 2 пм.

ского окружения цеолита, которые отсутствовали при расчетах в работе [7].

Согласно расчетам комплекс $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ координируется на двух атомах кислорода подложки, образуя связи Rh–O длиной 213–222 пм. Третье расстояние Rh–O превышает 300 пм, а расстояние Rh–Al находится в интервале 279–297 пм. Эти данные хорошо согласуются с расстояниями 209–216 (Rh–O), 270–280 (Rh–Al) и 320–340 (Rh–O) пм, найденными с помощью метода EXAFS [7]. Во всех трех случаях геометрия координированных комплексов дикарбонила родия (I) близка к плоскочувственной, так же как в типичных неорганических и органометаллических комплексах [20]. Отклонение от 90° угла C–Rh–C составляет не более $3,3^\circ$, в то время как углы O–Rh–O равны $73\text{--}74^\circ$.

Наблюдается корреляция стабильности координированных комплексов с длиной связи Rh–O и углами C–Rh–C: чем короче связь и меньше изменение угла C–Rh–C по сравнению со свободным катионом $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$, тем выше энергия (по абсолютному значению) его взаимодействия с цеолитной подложкой. Так, например, наиболее стабильная модель 12R

обладает самыми короткими из рассмотренных моделей связями Rh–O (214 и 216 пм) и одновременно самым длинным расстоянием Rh–Al (297 пм). Координация $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ в четырехчленном кольце содалитовой ячейки фожазита (модель 4R) наименее выгодна. Она характеризуется самыми длинными связями Rh–O (214 и 222 пм) и имеет самое короткое расстояние Rh–Al (279 пм) среди рассмотренных ассоциатов. Координация дикарбонила родия (I) в шестичленном кольце (модель 6R) цеолита является промежуточной между двумя предыдущими по энергии взаимодействия комплекса с цеолитом. В данной модели происходит образование двух связей Rh–O длиной 215 и 219 пм, а расстояние Rh–Al составляет 288 пм.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики свободного и координированного на фожазите комплексов $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$. Рассчитанные частоты валентных CO колебаний на $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ ниже, чем экспериментально наблюдаемые величины. В результате координации дикарбонила родия (I) на цеолите происходит понижение частот симметричного и антисимметричного

Таблица 2. Свойства CO в свободном и координированном на цеолите $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ комплексах (длины связей в пм, заряд на атомах в а.е., частоты в см^{-1})

Система	d(C–O)	q ^{a)}	v(CO), as/s	Δv ^{b)}	Δv_{CO} ^{b)}
Эксперимент					
CO [7]			2143		
$\text{Rh}(\text{CO})_2^+/\text{NaY}^{\text{c)}$ [7]			2117/2051	66	-26/-92
Расчет					
Свободная CO	114,1		2112		
$\text{Rh}(\text{CO})_2^+$	114,6	+1,00	2144/2096		
12R (7T)	115,7 115,8	+0,43	2078/2018	60	-34/-94
6R (8T)	115,7 115,8	+0,37	2076/2018	58	-36/-94
4R (8T)	115,6	+0,33	2082/2026	56	-30/-86
$\text{Rh}(\text{CO})_2^+/\text{Zeo}$ [7]	115,6		2082/2028	54	-30/-84

^{a)} Суммарный заряд на $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ по Малликену; ^{b)} величина расщепления между антисимметричной и симметричной модой колебания карбонильных групп, $\Delta v = \Delta v_{\text{as}} - \Delta v_{\text{s}}$; ^{c)} смещение относительно частоты CO колебания в молекуле CO; ^{d)} комплекс $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$, координированный на цеолите Y.

СО колебаний на $30 - 34 \text{ см}^{-1}$ и $86 - 94 \text{ см}^{-1}$ соответственно по сравнению с частотой колебания свободного СО, что находится в очень хорошем согласии с данными ИК-спектроскопии [7]. В то же время, используя данную характеристику, невозможно сделать однозначный вывод о координационных центрах $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$, наблюдаемых в эксперименте. Удовлетворительное согласие между спектроскопическими и расчетными данными наблюдается и для величины $\Delta\nu$ (разность между антисимметричным и симметричным СО колебаниями). Более того, наши расчеты демонстрируют явную зависимость $\Delta\nu$ от типа координированного центра, а наиболее близкое согласие с экспериментом наблюдается для комплекса дикарбонила родия (I), локализуемого в наиболее прочной форме (модель 12R).

Наши расчеты показывают полное совпадение структурных и спектроскопических параметров СО групп комплекса $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$, координированного в четырехчленном кольце (модель 4R), с предыдущими расчетами работы [7], выполненными без учета эффектов окружения (табл. 2). Отсюда следует, что влияние кристаллического окружения цеолита, важное для корректного расчета энергий взаимодействия с цеолитом, не сказывается на параметрах СО групп, которые, скорее всего, зависят от структуры координационного центра, т. е. ближних факторов. Колебания СО групп в комплексах являются важной информацией, позволяющей судить об электронном строении соединений [20]. Наши расчеты показывают, что в результате взаимодействия $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ с цеолитной подложкой происходит перенос электронной плотности от цеолита на комплекс родия. Это ведет к понижению полного заряда комплекса до $+0,33 \div +0,43$ а.е. (в различных положениях)

по сравнению с зарядом $+1,0$ а.е. в свободном комплексе. Координация $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ на цеолите сопровождается понижением валентных частот СО колебаний (на $-62 \div -66 \text{ см}^{-1}$ и $-70 \div -78 \text{ см}^{-1}$ для антисимметричной и симметричной мод соответственно) и коррелирует с изменением полного заряда комплекса. Направление и величина смещения частот СО колебаний, а также изменение полного заряда находятся в полном согласии с данными ИК-спектроскопии и теоретических расчетов изолированных комплексов $\text{Rh}(\text{CO})_2$ в различной степени окисления атома Rh ($+1, 0, -1$) [21]. Эти данные свидетельствуют о понижении степени окисления Rh в результате взаимодействия дикарбонила родия (I) с цеолитной подложкой.

Заключение

Впервые выполнены расчеты дикарбонила родия (I) в порах высококремнеземистого фожазита с помощью высокоточной гибридной КМ/ММ-модели, учитывающей влияние окружения на активный координационный центр. Показано, что в наиболее прочной форме $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ координируется на кислородных центрах двенадцатичленного кольца суперполости цеолита. Расчеты демонстрируют важность учета эффектов кристаллической решетки цеолита для корректного определения наиболее предпочтительных центров координации дикарбонила родия (I). В то же время показано, что структурные и частотные характеристики СО групп зависят в основном от эффектов ближнего порядка, т. е. структуры активного центра. В результате координации дикарбонила родия (I) на фожазите происходит частичное понижение окислительного состояния атома Rh.

Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН за возможность проведения расчетов, а также СО РАН (интеграционный проект №79) за финансовую поддержку. С.С. Лалетина выражает персональную признательность Красноярскому краевому фонду науки за предоставленный грант (№G17068). Е.А. Шор благодарит Фонд содействия отечественной науке за предоставление финансовой поддержки в 2008 г.

Список литературы

1. Rhodium carbonyl clusters in NaY zeolite made basic by treatment with sodium azide: characterization by infrared spectroscopy. L. Basini, R. Patrini and A. Aragno, B. C. Gates, *J. Mol. Catal.* **70** (1991) 29.
2. Rhodium in basic zeolite Y: a stable, selective catalyst for CO hydrogenation. T.J. Lee, B.C. Gates, *J. Mol. Catal.* **71** (1992) 335.
3. Rhodium supported on faujasites: effects of cluster size and CO ligands on catalytic activity for toluene hydrogenation. W. A. Weber, B. C. Gates, *J. Catal.* **180** (1998) 207.
4. NaY zeolite-supported rhodium and iridium cluster catalysts: characterization by X-ray absorption spectroscopy during propene hydrogenation catalysis. W.A. Weber, A. Zhao, B.C. Gates, *J. Catal.* **182** (1999) 13.
5. On the mechanism of carbonylation in acetic acid and higher acid synthesis from methanol and syngas mixtures on supported rhodium catalysts. L. Chateau, J. Hindermann, A. Kiennenman, E. Tempesti, *J. Mol. Catal. A* **107** (1996) 367.
6. Heterogeneous carbonylation of methanol on rhodium introduced into faujasite-type zeolites. H.-E. Maneck, D. Gutschick, I. Burkhardt, B. Luecke, H. Miessner, U. Wolf, *Catal. Today* **3** (1988) 421.
7. Structure and bonding of a site-isolated transition metal complex: rhodium dicarbonyl in highly dealuminated zeolite Y. J. Goellner, B. C. Gates, G. N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8056.
8. The formation of a well defined rhodium dicarbonyl in highly dealuminated rhodium-exchanged zeolite Y by interaction with CO. H. Miessner, I. Burkhardt, D. Gutschick, A. Zecchina, C. Morterra and G. Spoto, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85** (1989) 2113.
9. (a) Metal-support interaction: a theoretical approach. G. Blyholder, *J. Mol. Catal. A* **119** (1997) 11; (b) Mobility and clustering of Rh and Ru in zeolite. Experiment and theory. L. Connors, T. Hollis, D. A. Johnson, G. Blyholder, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10112.
10. (a) Elastic polarizable environment cluster embedding approach for covalent oxides and zeolites based on a density functional method. V.A. Nasluzov, E.A. Ivanova, A.M. Shor, G.N. Vayssilov, U. Birkenheuer, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 2228; (b) Effects of the aluminum content of a zeolite framework: a DFT/MM hybrid approach based on cluster models embedded in an elastic polarizable environment. E.A. Ivanova Shor, A.M. Shor, V.A. Nasluzov, G.N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Chem. Theory Comp.* **1** (2005) 459; (c) Comparison of all sites for Ti substitution in zeolite TS-1 by an accurate embedded-cluster method. R.C. Deka, V.A. Nasluzov, E.A. Ivanova Shor, A.M. Shor, G.N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 24304; (d) First hybrid embedding scheme for polar covalent materials using an extended border region to minimize boundary effects on the

- quantum region. A.M. Shor, E.A. Ivanova Shor, V.A. Nasluzov, G.N. Vayssilov, N. Rösch, *J. Chem. Theory Comput.* **3** (2008) 2290.
11. T. Belling, T. Grauschopf, S. Krüger, F. Nörtemann, M. Staufer, M. Mayer, V. A. Nasluzov, U. Birkenheuer, A. Hu, A. V. Matveev, A. M. Shor, M. S. K. Fuchs-Rohr, K. M. Neyman, D. I. Ganyushin, T. Kerdcharoen, A. Woiterski, A. B. Gordienko, S. Majumder, N. Rösch, PARAGAUSS version 3.0, Technische Universität München, 2004.
 12. T. Belling, T. Grauschopf, S. Krüger, M. Mayer, F. Nörtemann, M. Staufer, C. Zenger, N. Rösch in: High Performance Scientific and Engineering Computing; ed. H.-J. Bungartz, F. Durst, C. Zenger, Lecture Notes in Computational Science and Engineering, Vol. 8, Springer, Heidelberg, 1999, p. 439.
 13. The Gaussian-type orbitals density-functional approach to finite systems. B. I. Dunlap; N. Rösch, *Adv. Quantum. Chem.* **21** (1990) 317.
 14. (a) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098; (b) Density – Functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous gas. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822; **34** (1986) 7406.
 15. (a) Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, ed. S. Huzinaga, Elsevier, Amsterdam, 1984; (b) Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing second-row atoms. A. Veillard, *Theor. Chim. Acta.* **12** (1968) 405; (c) Ab initio calculations of the structure and properties of disiloxane. The effect of electron correlation and basis set extension. M.R. Bär, J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **226** (1994) 405.
 16. Gaussian basis sets for the fifth row elements, Mo-Cd, and the sixth row elements W-Rn. O.J. Gropen, *Comput. Chem.* **8** (1987) 982.
 17. Systematic density functional study of the adsorption of transition metal atoms on the MgO(001) surface. I. V. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2786.
 18. Adsorption of *d*-metal atoms on the regular MgO(001) surface: Density functional study of cluster models embedded in an elastic polarizable environment. K.M. Neyman, C. Inntam, V. A. Nasluzov, R. Kosarev, N. Rösch, *Appl. Phys. A* **78** (2004) 823.
 19. On the cation and water positions in faujasite. W. H. Baur, *Am. Mineral.* **49** (1964) 697.
 20. Взаимосвязь структуры и спектральных характеристик хелатных дикарбонильных комплексов родия (I) и их электронного строения. Е. А. Шор, А.М. Шор, В.А. Наслузов, А.И. Рубайло, *Журн. структур. химии* **46** (2005) 228.
 21. Infrared spectra of RhCO⁺, RhCO, and RhCO⁻ in solid neon: a scale for charge in supported Rh(CO) catalyst systems. M. Zhou, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 9171.

The Study of Rhodium (I) Dicarbonyl Coordination in Faujasite Cavities by DFT-method

**Svetlana S. Laletina^a, Alexey M. Shor^a, Elena A. Shor^a,
Vladimir A. Nasluzov^{a,b} and Anatoliy I. Rubaylo^{a,b}**

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
42 K.Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

^b *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The study of rhodium (I) dicarbonyl coordination in faujasite cavities by hybrid method of quantum (Density functional theory) and molecular mechanics has been carried out. The importance of taking into account environmental effects to determine correctly preferable $\text{Rh}(\text{CO})_2^+$ cation coordination centers has been demonstrated. The vibrational frequencies of CO groups have been calculated and theirs connection with rhodium dicarbonyl (I) electron state has been shown.

Keywords: Density functional theory, rhodium (I) dicarbonyl, coordination, faujasite, embedding cluster models.
