

EDN: MXAEIS

УДК 544.18

Study of the Metal-Ligand Interaction in Rhodium Dicarbonyl Complexes with Diketonate and Iminoketonate Ligands

Elizaveta S. Kormes*, Alexey M. Shor,
Anatoliy I. Rubaylo and Elena A. Ivanova-Shor
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 22.10.2023, received in revised form 25.10.2023, accepted 30.10.2023

Abstract. The electronic structure of dicarbonyl complexes of rhodium (I) with ligands (acetylacetonate and iminoketonate) was studied by NBO, QTAIM, ECDA methods. It has been shown that the interaction between rhodium (I) dicarbonyl and chelate ligand can be characterized as ionic with a small proportion of covalent contribution. The ratio of ionic and covalent contributions is determined by the degree of toning of the electron density from the ligand to the metal center, which, in turn, depends on the electronegativity of the atoms that make up the ligand.

Keywords: topological analysis, orbital interaction analysis, fragmentary analysis method, dicarbonyl complex, beta-diketonate, iminoketonate, rhodium, NBO, QTAIM, ECDA.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the draft state task No. 2021–0012 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS. The authors thank the Siberian Supercomputer Center SB RAS (Novosibirsk) for the computing resources provided.

Citation: Kormes E. S., Shor A. M., Rubaylo A. I., Ivanova-Shor E. A. Study of the metal-ligand interaction in rhodium dicarbonyl complexes with diketonate and iminoketonate ligands. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023, 16(4), 518–530. EDN: MXAEIS



Изучение металл-лигандного взаимодействия в дикарбонильных комплексах родия с дикетонатными и иминокетонатными лигандами

Е. С. Кормес, А. М. Шор,

А. И. Рубайло, Е. А. Иванова-Шор

Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Изучено электронное строение дикарбонильных комплексов родия(I) с ацетилацетонатными и иминокетонатными лигандами методами анализа электронной структуры NBO, QTAIM и ECDA. Показано, что взаимодействие между дикарбонилем родия(I) и хелатным лигандом может быть охарактеризовано как ионное с небольшой долей ковалентного вклада. Соотношение ионного и ковалентного вкладов определяется степенью донирования электронной плотности с лиганда на металлический центр, которая, в свою очередь, зависит от электроотрицательности атомов, входящих в состав лиганда.

Ключевые слова: топологический анализ, анализ орбитальных взаимодействий, фрагментарный метод анализа, дикарбонильный комплекс, beta-дикетонат, иминокетонат, родий, NBO, QTAIM, ECDA.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта государственного задания № 2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН. Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН (г. Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

Цитирование: Кормес Е. С., Шор А. М., Рубайло А. И., Иванова-Шор Е. А. Изучение металл-лигандного взаимодействия в дикарбонильных комплексах родия с дикетонатными и иминокетонатными лигандами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 518–530. EDN: MXAEIS

Введение

β -Дикетоны и β -иминокетоны общей формулой $RC(O)CH(O)CR$ и $RC(O)CH(N)CR$ являются одними из распространенных органических лигандов. Несмотря на то что представители класса β -дикетонов и β -иминокетонов изучаются достаточно давно, интерес к ним не ослабевает, в первую очередь вследствие перспектив применения их в качестве аналитических реагентов, экстрагентов, прекурсоров органических светодиодов.

Отдельной областью исследования является изучение способности β -дикетонов и β -иминокетонов образовывать устойчивые координационные соединения со многими металлами – металлохелатами [1]. Стабилизация металлокомплексов достигается за счет образования сопряженного шестичленного цикла с включением атома металла.

Данная работа посвящена изучению ацетилацетонатных и иминокетонатных-комплексов родия(I) с дикарбонильными лигандами, проявляющих каталитическую активность в реакциях превращений углеводородов [3, 4, 5]. Кроме того, они являются прекурсорами для привития дикарбонил металлов на поверхности оксидов с целью создания гетерогенных каталитических центров [6]. На данный момент дикарбонильные комплексы охарактеризованы электрохимическими методами [7], широко исследовались их спектроскопические свойства [8]. Теоретическими методами изучались межмолекулярные взаимодействия между комплексами, в результате чего была обнаружена электропроводность вдоль оси Rh-Rh [9]. Был установлен способ упаковки $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCN}(\text{Ph})\text{CH}_3)(\text{CO})_2]$ в зависимости от условий кристаллизаций [10].

Изучение электронного строения дикарбонильных комплексов родия(I) с ацетилацетонатными и иминокетонатными лигандами ограничивается двумя работами [11, 12]. В них основное внимание уделялось изучению влияния заместителя в хелатном лиганде на спектральные характеристики CO-групп в дикарбониле родия(I). В то же время существует явный дефицит данных, характеризующих металл-лигандное взаимодействие внутри самого шестичленного металлцикла в данных комплексах. Поэтому целью нашей работы стало восполнение данного пробела с использованием трех различных методов, основанных на анализе молекулярных орбиталей и электронной плотности комплексов.

Детали расчетов

В качестве объектов исследования нами были рассмотрены следующие комплексы: ацетилацетонат-дикарбонил родия(I) $(\text{H}_3\text{CCOCHCOCH}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{H}[\text{O}, \text{O}]\text{H}$, трифторацетилацетонат-дикарбонил родия(I) $(\text{F}_3\text{CCOCHCON}_3\text{C})\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{F}[\text{O}, \text{O}]\text{H}$, иминокетонат-дикарбонил родия(I) $(\text{H}_3\text{CCOCHC}(\text{NH})\text{H}_3\text{C})\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{H}[\text{O}, \text{N}]\text{H}$, трифториминокетонат-дикарбонил родия(I) $(\text{F}_3\text{CCOCHC}(\text{NH})\text{H}_3\text{C})\text{Rh}(\text{CO})_2$, $\text{F}[\text{O}, \text{N}]\text{H}$ (рис. 1). Все квантово-химические расчеты были выполнены с помощью пакета программ Gaussian09 [13]. Оптимизация всех четырех структур была выполнена методом теории функционала плотности с функционалом TPSSH [14]. Для описания всех атомов были использованы triple- ζ базисные наборы def2-TZVP [15]. При оптимизации геометрии ограничения по симметрии не использовались. Анализ природы связей комплексов проводили с помощью методов NBO (Natural Bond Orbital) в рамках программы NBO7 [16] и ECDA (Extended Charge Decomposition Analysis), используя программу

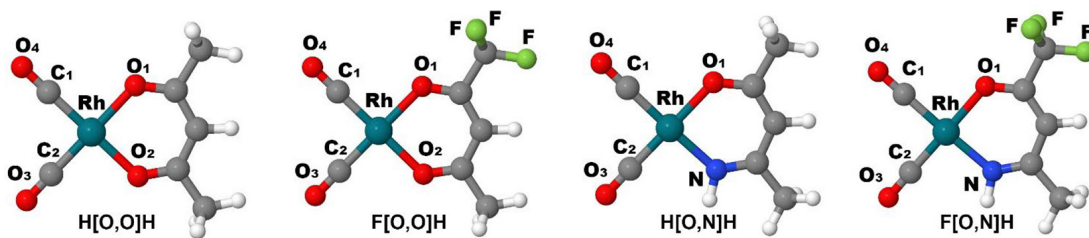


Рис. 1. Структуры и обозначения дикарбонильных комплексов родия(I) с ацетилацетонатными $[\text{O}, \text{O}]$ и иминокетонатными лигандами $[\text{O}, \text{N}]$ и их фтор-замещенных производных

Fig. 1. Structures and designations of dicarbonyl rhodium(I) complexes with acetylacetonate $[\text{O}, \text{O}]$ and iminoketone ligands $[\text{O}, \text{N}]$ and their fluoro-substituted derivatives

АОМix 6.94 [17, 18]. Анализ топологических свойств молекулярной электронной плотности проводили методом QTAIM (Quantum Theory of Atom In Molecules), используя программное обеспечение Multiwfx [19].

Результаты расчетов

Анализ зарядового распределения. Для оценки перераспределения заряда между хелатным лигандом и металлическим $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$ фрагментом нами был проведен расчет зарядов по Малликену и по методу NBO (табл. 1).

На основании полученных данных можно сказать, что индивидуальные фрагменты $[\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ и $[\text{RC}(\text{O}/\text{N})\text{CH}(\text{O})\text{CR}]^-$, имеющие формальные заряды +1 и –1, в результате взаимодействия друг с другом существенно уменьшают свои заряды за счет переноса электронной плотности (отрицательного заряда) в направлении с бидентатного лиганда на фрагмент $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$. Из табл. 1 следует, что разность изменения заряда в соединениях с различными донорными атомами $\text{H}[\text{O}, \text{O}]\text{H}$ и $\text{H}[\text{O}, \text{N}]\text{H}$ варьируется в пределах от 0,068 до 0,089, а для соединений с разными заместителями (CF_3 или CH_3) – в пределах от 0,03 до 0,04. Следовательно, заместитель оказывает меньшее влияние на зарядовое распределение в комплексе по сравнению с донорными атомами. Это объясняется отдаленным нахождением заместителя CF_3 от связей $\text{Rh}-\text{O}/\text{N}$.

Метод орбиталей естественных связей NBO. Методом NBO между атомами O, N лиганда и атомом родия не удалось установить наличие ковалентной связи. Отсутствие орбиталей, ответственных за прямое (ковалентное) взаимодействие компенсируется наличием на хелатном лиганде неподеленных электронных пар, которые координированы в сторону Rh. На основании наличия неподеленных электронных пар взаимодействие можно охарактеризовать как ионное. Поскольку нет прямой связи между фрагментами, данное взаимодействие можно описать теорией возмущения второго порядка [20]. Результаты анализа теории возмущения второго порядка приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены орбитали с наиболее значимыми вкладами в энергию взаимодействия между бидентатным лигандом и дикарбонилом родия(I). В основном взаимодействие описывается переносом электронной плотности с неподеленных пар (LP) атомов азота и кислорода

Таблица 1. Заряд на $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$ фрагменте, $q(\text{M})$, и перенос заряда, $\Delta = 1 - q(\text{M})$, в комплексах родия(I) с ацетилацетонатными и иминокетонатными лигандами согласно расчетам по Малликену и по методу NBO. Обозначение комплексов дано на рис. 1

Table 1. Charge on $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$ fragment, $q(\text{M})$, and charge transfer, $\Delta = 1 - q(\text{M})$, in rhodium(I) complexes with acetylacetonate and iminoketonate ligands calculated by Mulliken and NBO method. Designations of the complexes are given in Fig. 1

Комплекс	NBO		Малликен	
	$q(\text{M})$	Δ	$q(\text{M})$	Δ
$\text{H}[\text{O}, \text{O}]\text{H}$	0,527	0,473	0,325	0,675
$\text{F}[\text{O}, \text{O}]\text{H}$	0,557	0,443	0,365	0,635
$\text{H}[\text{O}, \text{N}]\text{H}$	0,438	0,562	0,257	0,743
$\text{F}[\text{O}, \text{N}]\text{H}$	0,470	0,530	0,313	0,687

Таблица 2. Результаты анализа энергий взаимодействия (E_{int} , ккал/моль) между орбиталями хелатного лиганда и дикарбонильного фрагмента по теории возмущения второго порядка

Table 2. The results of the analysis of the interaction energies (E_{int} , kcal/mol) between the orbitals of the chelated ligand and the dicarbonyl fragment according to the second-order perturbation theory

Комплекс	Орбитали	E_{int}
H[O, O]H	LP(O ₁) – BD*(C ₂ -Rh)/LP(O ₂) – BD*(C ₁ -Rh)	73,89/73,89
F[O, O]H	LP(O ₁) – BD*(C ₂ -Rh)/LP(O ₂) – BD*(C ₁ -Rh)	72,46/72,50
H[O, N]H	LP(O ₁) – BD*(C ₂ -Rh)/LP(N) – BD*(C ₁ -Rh)	74,36/99,62
F[O, N]H	LP(O ₁) – BD*(C ₂ -Rh)/LP(N) – BD*(C ₁ -Rh)	73,32/98,56

лиганда на разрыхляющие орбитали (BD*) связей Rh-C дикарбонила родия(I). Анализ полученных результатов указывает на то, что в комплексах с иминокетонатом связывание атома родия с атомом азота сильнее по сравнению с взаимодействием родия с атомом кислорода на 25,26 ккал/моль. Также был проведен анализ влияния введения заместителя R (CH₃ или CF₃) на силу связи металл-лиганд. Из полученных результатов видно, что энергия взаимодействия между хелатным лигандом и дикарбонилем родия(I) уменьшается незначительно (на -0,47 ккал/моль) в присутствии фторсодержащего заместителя. Данные, полученные при помощи метода NBO, полностью коррелируют с результатами анализа зарядового распределения.

Энергии, характеризующие перенос электронной плотности в обратную сторону (с дикарбонила родия на хелатный лиганд), пренебрежимо малы, следовательно, можно исключить возможность обратного донирования. На рис. 2 представлено перекрытие орбиталей, образующих ионную связь Rh-O на примере комплекса H[O, O]H. Стоит обратить внимание на то, что в большей степени во взаимодействии со стороны лиганда участвуют p-орбитали кислорода и азота, а со стороны дикарбонила родия(I) d-орбитали Rh (I).

Заселенности разрыхляющих орбиталей BD* C₂-Rh для всех четырех комплексов в среднем составляют 0,264. Заселенность BD* C₁-Rh для комплексов с ацетилацетонатным лигандом составляет в среднем 0,259, для комплексов с иминокетонатным лигандом – 0,323. Их засе-

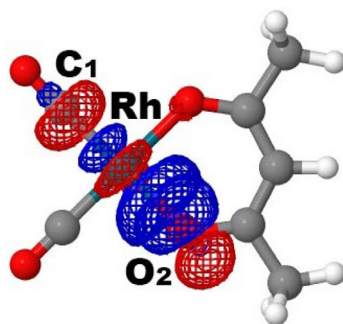


Рис. 2. Взаимодействие орбиталей: неподеленной пары атома кислорода, LP O, и разрыхляющей орбитали Rh-C связи, BD* C-Rh

Fig. 2. Interaction of orbitals: an unshared pair of an oxygen atom, LP O, and a loosening orbital of the Rh-C bond, BD* C-Rh

ленность в основном обуславливается переносом электронной плотности с неподеленных пар LP O₁/O₂ (1,740) и LP N (1,677).

Топологический анализ электронной плотности методом QTAIM. Анализ топологических и энергетических характеристик межатомных контактов позволяет идентифицировать природу химических связей [21]. Критериями отнесения связи к ионному или ковалентному типу служат знаки лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ в связевых критических точках (СКТ) и значение электронной плотности $\rho(r)$. На ионный характер взаимодействия указывает небольшое значение $\rho(r)$ и положительный знак Лапласиана [22]. Для уточнения характера связывания используют сумму плотностей кинетической $G(r)$ и потенциальной $V(r)$ энергий: $H(r) = G(r) + V(r)$. Ионный характер взаимодействия проявляется, когда значения $H(r) > 0$. И, соответственно, $H(r) < 0$ указывает на ковалентный характер взаимодействия [23]. Отношение модуля плотности потенциальной энергии к плотности кинетической энергии $|V(r_c)/G(r_c)|$ предоставляет возможность количественно оценить степень полярности химической связи. При $|V(r)/G(r)| < 1$ доминирует ионный характер связывания; при $|V(r)/G(r)| > 2$ – ковалентный характер связывания. Если значение параметра $|V(r)/G(r)|$ находится в интервале от 1 до 2, присутствует смешанный характер взаимодействия между парой атомов [24].

Методом QTAIM были рассчитаны топологические характеристики электронной плотности $\rho(r)$ в СК-точках (рис. 3), Лапласиан электронной плотности, суммы плотностей кинетической и потенциальной энергий ($H(r)$) и индексы делокализации для всех анализируемых комплексов. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Значения электронных плотностей достаточно малы, и отрицательные знаки Лапласианов указывают на ионный характер взаимодействия между атомами, что характерно для любого металл-металл и лиганд-лигандного взаимодействия, поэтому нами были рассчитаны дополнительные параметры, позволяющие достоверно определить природу взаимодействия между фрагментами.

Ионный характер взаимодействия проявляется, когда значения $H(r) > 0$. В нашем случае $H(r)$ принимает отрицательные значения, однако их можно считать приближенными к нулю.

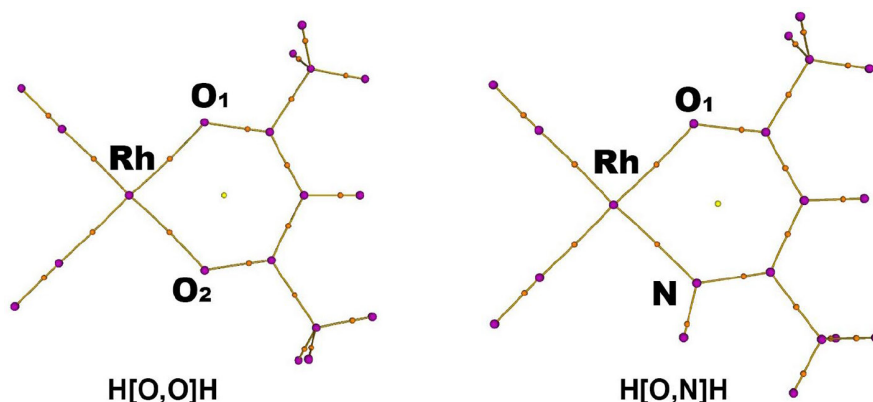


Рис. 3. Молекулярные графы комплексов H[O, O]H и H[O, N]H

Fig. 3. Molecular graphs of complexes H[O, O]H and H[O, N]H

Таблица 3. Топологические характеристики комплексов (RCOCHC(O, N)R)Rh(CO)₂Table 3. Topological characteristics of complexes (RCOCHC(O, N)R)Rh(CO)₂

Комплекс	Связь	$\rho(r)^I$	$\nabla^2\rho(r)^{II}$	$H(r)^{III}$	$ V(r)/G(r) ^{IV}$	Δ^V
H[O, O]H	Rh-O ₁	0,098	-0,478	-0,019	1,136	0,602
	Rh-O ₂	0,098	-0,478	-0,019	1,136	0,602
F[O, O]H	Rh-O ₁	0,048	-0,479	-0,017	1,128	0,586
	Rh-O ₂	0,048	-0,474	-0,018	1,130	0,591
H[O, N]H	Rh-O ₁	0,099	-0,479	-0,019	1,137	0,611
	Rh-N	0,112	-0,428	-0,030	1,219	0,739
F[O, N]H	Rh-O ₁	0,097	-0,482	-0,018	1,131	0,598
	Rh-N	0,111	-0,428	-0,029	1,213	0,731

^I – электронная плотность^{II} – Лапласиан электронной плотности^{III} – сумма плотностей кинетической и потенциальной энергий^{IV} – отношение модуля плотности потенциальной энергии к плотности кинетической энергии^V – индекс делокализации

Для комплексов, содержащих атом азота, сумма плотностей потенциальной и кинетической энергий имеет более отрицательное значение, что свидетельствует об увеличении доли ковалентного вклада во взаимодействие азота с родиевым фрагментом. Модули отношения потенциальной энергии к кинетической находятся в интервале от 1 до 2. Следовательно, говорить о полном ионном взаимодействии невозможно, но, учитывая тот факт, что $|V(r)/G(r)|$ близко к 1, можно утверждать о доминировании ионного характера связывания лиганда с фрагментом родия. В комплексах H[O, N]H и F[O, N]H модули отношения потенциальной энергии к кинетической для связей Rh-O принимают большие значения по сравнению со связями Rh-N, что говорит об увеличении доли ковалентности между атомами азота и родия.

Достаточно сильное взаимодействие между хелатным лигандом и Rh(CO)₂ подтверждается относительно большими значениями индексов делокализации, которые варьируются в пределах от 0,591 до 0,739. Стоит заметить, что у комплексов, содержащих атом азота, индекс делокализации больше, таким образом, взаимодействие между N-Rh сильнее, чем O-Rh, что указывает на более прочное связывание между атомами азота и родия. Данное заключение коррелирует с выводами, сделанными по методу NBO.

Анализ энергетического и зарядового разложения по методу ECDA. Метод ECDA позволяет определить фрагментарные вклады, на основании которых можно рассчитать не только величину, но и направление переноса электронной плотности. В табл. 4 представлены вклады фрагментарных орбиталей (ФО) в занятые и вакантные молекулярные орбитали (ЗМО и ВМО) комплексов. По разнице вкладов можно оценить как прямой, так и обратный перенос заряда. В табл. 4 приведены величины переноса заряда, которые рассчитываются как значения в табл. 1 (по Малликену), скорректированные на величину обратного переноса. Поскольку значения в табл. 1 и 4 отличаются не более чем на 0,005, можно заключить, что величина обратного переноса заряда (с дикарбонила родия на хелатный лиганд) незначительна.

Таблица 4. Вклады фрагментарных орбиталей (ФО) в вакантные и занятые молекулярные орбитали (ЗМО и ВМО) хелатного лиганда (L) и родийдикарбонильного фрагмента (M)

Table 4. Contributions of fragmentary orbitals (FO) into the vacant and occupied molecular orbitals (VMO and OMO) of the chelate ligand (L) and the rhodium dicarbonyl fragment (M)

Комплекс	Вклад ФО (%) в ЗМО		Вклад ФО (%) в ВМО		Перенос электрона
	М фрагмент ВМО	L фрагмент ВМО	М фрагмент ЗМО	L фрагмент ЗМО	
H[O, O]H	38,0	4,8	4,3	38,6	0,674
F[O, O]H	36,3	4,8	4,4	36,7	0,637
H[O, N]H	42,5	6,9	6,1	43,6	0,728
F[O, N]H	40,7	6,9	6,3	41,5	0,688

Результаты из табл. 4 позволили нам получить информацию об интегральном вкладе молекулярных орбиталей в образование комплексной молекулярной орбитали. Для определения конкретных фрагментарных орбиталей, отвечающих за взаимодействие лиганда с металлом, нами были рассчитаны их вклады в образование молекулярной орбитали комплекса (табл. 5).

Таблица 5. Вклады фрагментарных орбиталей (ФО), участвующих в образовании вакантных и занятых молекулярных орбиталей (ВМО и ЗМО) комплексов

Table 5. Contributions of fragmentary orbitals (FO) involved in the formation of vacant and occupied molecular orbitals (VMO and OMO) of complexes

Комплекс	ФО	Вклад ФО (%) в	
		ВМО	ЗМО
H[O, O]H	LUFO _M	15,80	84,17
	LUFO _M +1	10,35	89,61
	LUFO _M +2	3,82	96,18
	HOFO _L -2	90,94	9,05
	HOFO _L -1	96,44	3,56
	HOFO _L	87,72	12,29
F[O, O]H	LUFO _M	14,93	85,12
	LUFO _M +1	10,08	89,91
	LUFO _M +2	3,41	96,59
	HOFO _L -2	91,08	8,91
	HOFO _L -1	96,70	3,30
	HOFO _L	88,73	11,27
H[O, N]H	LUFO _M	18,96	80,91
	LUFO _M +1	11,40	88,71
	LUFO _M +2	5,17	94,83
	HOFO _L -2	84,36	15,65
	HOFO _L -1	86,25	13,72
	HOFO _L	95,13	4,87

Продолжение табл. 5

Continuation of the Table 5

Комплекс	ФО	Вклад ФО (%) в	
		ВМО	ЗМО
F[O, N]H	LUFO _M	18,17	81,78
	LUFO _M +1	11,13	89,00
	LUFO _M +2	4,58	95,42
	HOFO _L -2	85,05	14,92
	HOFO _L -1	86,48	13,51
	HOFO _L	95,59	4,41

Было выявлено, что во всех изученных соединениях в основном происходит перенос заряда с фрагментарных орбиталей HOFO, HOFO-1, HOFO-2 бидентатного лиганда на орбитали LUFO, LUFO+1, LUFO+2 дикарбонила родия.

Затем был проведен анализ состава молекулярных орбиталей фрагментов всех четырех комплексных соединений (табл. 6).

Таблица 6. Анализ вклада атомных орбиталей (в %), входящих в состав фрагментарных орбиталей дикарбонила родия (M) и хелатного лиганда (L)

Table 6. Analysis of the contributions of atomic orbitals (in %) constituted the fragmentary orbitals of rhodium dicarbonyl (M) and chelate ligand (L)

Комплекс	ФО	Вклад атомных орбиталей
H[O, O]H	LUFO _M	48Dyz(Rh)
	LUFO _M +1	34S(Rh) + 19Pz(Rh)
	LUFO _M +2	23Py(C ₁ , C ₂) + 20Py(Rh)
	HOFO _L	36Px(O ₁ , O ₂)
	HOFO _L -1	22Py(O ₁ , O ₂) + 46Py(C ₄)
	HOFO _L -2	39Py(O ₂)
F[O, O]H	LUFO _M	48Dyz(Rh)
	LUFO _M +1	35S(Rh)
	LUFO _M +2	23Py(C ₁) + 20Py(Rh)
	HOFO _L	25Px(O ₁) + 48Px(O ₂)
	HOFO _L -1	26Py(O ₁) + 45Py(O ₂)
	HOFO _L -2	49Px(O ₁) + 28Px(O ₂)
H[O, N]H	LUFO _M	48Dyz(Rh)
	LUFO _M +1	26S(Rh)
	LUFO _M +2	23Py(C ₁ , C ₂) + 20Py(Rh)
	HOFO _L	25Py(N) + 23Py(O ₁)
	HOFO _L -1	62Px(O ₁)
	HOFO _L -2	26Px(N) + 25Pz(N)

Продолжение табл. 6

Continuation of the Table 6

Комплекс	ФО	Вклад атомных орбиталей
F[O, N]H	LUFO _M	47Dyz(Rh)
	LUFO _M +1	34S(Rh) + 24Pz(Rh)
	LUFO _M +2	23Py(C ₁ , C ₂) + 20Py(Rh)
	HOFO _L	23Py(N) + 27Py(O ₁)
	HOFO _L -1	56Px(O ₁)
	HOFO _L -2	21Pz(N) + 19Px(O ₁)

По его итогам можно сделать вывод, что перенос электронной плотности в основном осуществляется с p-орбиталей кислорода и азота на p-, d-орбитали родия первого фрагмента, что уже было ранее показано на основе расчетов методом NBO. На основании CDA-анализа был сделан вывод, что в двух комплексах с иминокетонатным лигандом орбиталью, ответственной за перенос электрона, является НОМО-6 (рис. 4).

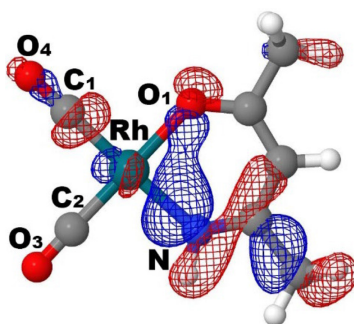


Рис. 4. Комплексная орбиталь НОМО-6 соединения H[O, N]H

Fig. 4. Complex orbital HOMO-6 of compound H[O, N]H

Стоит отметить, что в соединениях H[O, N]H и F[O, N]H на орбиталь НОМО-6 приходится около 30 % от общего количества донированных электронов в отличие от ацетилацетонатных комплексов H[O, O]H и F[O, O]H. В них нельзя однозначно выделить орбиталь, ответственную за перенос электрона, так как вклады практически равномерно распределены между молекулярными орбиталями комплексов.

Обсуждение и выводы

Основываясь на полученных данных, можно видеть, что существует явно выраженное влияние состава хелатного лиганда на характер его взаимодействия с Rh(CO)₂ фрагментом. Так, замещение атома кислорода атомом азота увеличивает перенос электронной плотности с лиганда на родийсодержащий фрагмент (табл. 1), что указывает на больший вклад ковалентной составляющей за счет снижения ионного вклада в Rh–N взаимодействие, по сравнению

с наблюдающимся в Rh–O. NBO-анализ также свидетельствует о росте металл-лигандного взаимодействия в результате замены O на N, что вызвано большим переносом электронной плотности с неподеленной пары LP атома N на разрыхляющую орбиталь BD* связи C–Rh (табл. 2), чем в случае LP O – BD* C–Rh взаимодействия. Менее ионный характер Rh–N взаимодействия в сравнении с Rh–O проявляется и при топологическом анализе электронной плотности всех изученных комплексов (табл. 3), что выражается прежде всего в большей электронной плотности, локализованной между атомами Rh и N (параметры $\rho(r)$ и Δ).

Таким образом, эффект замещения кислорода атомом азота проявляется в росте донирования электронной плотности с хелатного лиганда на орбитали Rh и, как следствие, в снижении ионного характера металл–лигандного взаимодействия, что бесспорно связано с меньшей электроотрицательностью атома азота (3,04) по сравнению с атомом кислорода (3,44).

Эффект, обратный замене O на N, наблюдается в случае замещения CH₃ группы CF₃ фрагментом, что также можно связать с электроотрицательностью атомов H и F. Высокая электроотрицательность фтора (3,98) препятствует переносу электронной плотности на родийсодержащий фрагмент и увеличивает ионный характер металл–лигандного взаимодействия. В то же время заместитель (CH₃ или CF₃) оказывает меньшее влияние на основные характеристики изучаемого взаимодействия, по сравнению с влиянием атомов кислорода и азота, что связано с удаленным расположением CF₃ группы от металлического центра.

Таким образом, методами анализа электронной структуры NBO, QTAIM и ECDA было показано, что взаимодействие между дикарбонилем родия(I) и хелатным лигандом (ацетилацетонатом, иминокетонатом) может быть охарактеризовано как преимущественно ионное с небольшой долей ковалентного вклада. Соотношение ионного и ковалентного вкладов определяется степенью донирования электронной плотности с лиганда на металлический центр, которая, в свою очередь, зависит от электроотрицательности атомов, входящих в состав лиганда.

Список литературы / References

- [1] Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов / Отв. Ред. В. И. Спицын. М.: Наука. 1982. 263 [Problems of chemistry and application of β -diketonates of metals. Ed.: V. I. Spitsyn. Moscow: Nauka, 1982. 263 (in Rus.)]
- [2] Skopenko V.V., Sliva T.Y., Vasilchenko I.S., Amirkhanov V.M., Anpilova E.L., Garnovskii A.D. Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues. *Russian Chemical Reviews*. 2004. 73(8), 737–752.
- [3] Breit B., Seiche W. Recent Advances on Chemo-, Regio- and Stereoselective Hydroformylation. *Synthesis*. 2001. 1, 1–3.
- [4] Hernandez-Molina R., Mederos A. Acyclic and Macrocyclic Schiff Base Ligands. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2003. 1, 411–446.
- [5] Yuan X., Ding Y., Liu L., Mingyang S. DFT study of alkene hydrogenation catalyzed by Rh(acac)(CO)₂. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2010. 695. 1576–1582.
- [6] Лалетина С. С., Шор А. М., Шор Е. А., Наслузов В. А., Рубайло А. И. Изучение координации катиона дикарбонила родия(I) на цеолите методом DFT. *Журнал Сибирского федерального университета, серия «Химия»*. 2008. 2. 190–199. [Laletina S. S., Shor A. M., Shor E. A.,

Nasluzov V. A., Rubaylo A. I. The Study of rhodium(I) dicarbonyl coordination in faujasite cavities by DFT method. *Journal of Siberian Federal University, Chemistry*. 2008. 2. 190–199.]

[7] Conradie J., Cameron T., Aquino M. A. S., Lamprecht G. J. Synthetic, electrochemical and structural aspects of a series of ferrocene-containing dicarbonyl β -diketonato rhodium(I) complexes. *Inorganica Chimica Acta*. 2005. 358, 2530–2542.

[8] Рубайло А. И., Селина В. П., Черкасова Т. Г., Варшавский Ю. С. ИК спектроскопическое изучение дикарбонильных комплексов родия (I) с моноиминопроизводными β -дикетонатов. *Координационная химия*. 1991. 17(4), 530–547. [Rubaylo A. I., Selina V. P., Varshavsky Yu. S., Cherkasova T. G. IR spectroscopic study of dicarbonyl complexes of rhodium (I) with monoimine derivatives of β -diketones. *Coordination chemistry*. 1991. 17(4), 530–547. (in Rus.)]

[9] Conradie J. A comparative DFT study of stacking interactions between adjacent metal atoms in linear chains of Ir and Rh acetylacetonato complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2017. 833, 88–94.

[10] Hopmann K. H., Conradie, J. Density Functional Theory Study of Substitution at the Square-Planar Acetylacetonato-dicarbonyl-rhodium (I) Complex. *Organometallics*. 2009. 28, 3710–3715.

[11] Sizova O. V., Sokolov A. Y., Skripnikov L. V. Quantum-Chemical Study of Donor–Acceptor Interactions in Chelate Dicarbonyl Complexes of Rhodium (I). *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2007. 33(11), 800–808.

[12] Shor, E. A., Shor A. M., Nasluzov V. A., Rubaylo A. I. Correlation Between Structure and Spectral Characteristics of Rhodium (I) Chelate Dicarbonyl Complexes and Their Electron. *Journal of Structural Chemistry*. 2005. 46(2), 220–229.

[13] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[14] Tao J. M., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett*. 2003. 91, 146–201.

[15] Pritchard B. P., Altarawy D., Didier B., Gibson T. D., Windus T. L. A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community. *J. Chem. Inf. Model*. 2019. 59(11), 4814–4820.

[16] NBO 7.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2018).

[17] AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis. S. I. Gorelsky. Version X. X. 2019.

[18] Gorelsky S. I., Lever A. B. P. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods. *J. Organomet. Chem.* 2001. 635, 187–196.

[19] Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* 2012. 3(5), 580–592.

[20] Andersson K., Malmqvist P. A., Roos B. O., Sadlej A. J., Wolinski, K. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *The Journal of Physical Chemistry.* 1990. 94(14), 5483–5488.

[21] Cremer D. A., Kraka E. Description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy. *Croatica Chemica Acta.* 1984. 57, 1259–1281.

[22] Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. From weak to strong Interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H \cdots F–Y systems. *Journal of Chemical Physics.* 2002. 117, 5529–5542.

[23] Cremer D., Kraka E. Chemical bonds without bonding electron density—does the difference electron-density analysis suffice for a description of the chemical bond. *Angewandte Chemie.* 1984. 23, 627–628.

[24] Gibbs G. V., Cox D. F., Crawford T. D., Rosso R. M., Ross N. L., Downs R. T. Classification of metal-oxide bonded interactions based on local potential- and kinetic-energy densities. *Journal of Chemical Physics.* 2006. 124, 702–704.