

Donor-akceptor kölcsönhatások vizsgálata π -komplexekben

KÉGL Tamás^{a,b,*}

^aPécsi Tudományegyetem, Kémiai Intézet, MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport, Ifjúság útja 6., 7626, Pécs

^bPécsi Tudományegyetem, Szentágotthai János Kutató Központ, Ifjúság útja 34., 7634, Pécs

1. Bevezetés

Intézetünkben a kismolekulák átmenetifém-komplexek segítségével történő aktiválása és alkalmazása szelektív reakciókban több éves múltra vezethető vissza. Különösen a szén-monoxid felhasználása sokrétű, melyet alkalmazunk olefinek hidroformilezésére¹⁻⁶ és hidroalkoxikarbonilezésére,¹ aril- és vinil-jodidok aminoszén-monoxidok karbonilezésére,⁷⁻⁹ valamint diazovegyületek átalakítására CO jelenlétében.¹⁰ Utóbbi reakció, mely ketén közti termékeken keresztül megy végbe, meglehetősen sokoldalú: dominó reakciókban, a megfelelő reagens jelenlétében karbonsavészterek,¹¹ béta-laktámok,¹² illetve telítetlen karbonsavamidok^{13,14} állíthatók elő. A keténképződéshez vezető elemi lépés mechanizmusát spektroszkópiai és kvantumkémiai módszerekkel vizsgáltuk.¹⁵⁻¹⁸

A ketén koordinációs kémiája némileg analógiát mutat a szén-dioxid koordinációs kémiájával, mivel mindkét esetben a kumulált kettőskötések vesznek részt az átmenetifémhez történő koordinációban. A szén-dioxid komplexek koordinációja és az átmenetifémekkel történő reakciói emellett megkülönböztetett figyelmet érdemelnek, ugyanis a CO₂ kimeríthetetlen nyersanyagforrásnak tekinthető, és mint C₁ építőelem számos szerves vegyület előállításához (hangyasav, metanol, gyűrűs karbonátok) alkalmazható. A szén-dioxid fémekhez történő koordinációjának alapos megismerésével értékes információkhoz juthatunk, melyek segítséget nyújthatnak ezen lényeges reakciók alaposabb megismeréséhez és optimalizálásához.^{19,20} A CO₂ ugyanakkor termodinamikailag stabilis és viszonylag inert, ami kihívást jelent a szén-dioxidot szerves szintézisekhez felhasználni óhajtó katalitikus kémikus számára.

A szelektív szintézisek szempontjából a π -donor ligandumok közül talán az olefinek számítanak a legfontosabbnak. A polimerizációs és ciklopropanálási reakciókon kívül szén-monoxiddal is változatos reakciókra képesek. Az olefinek átmenetifémekhez történő koordinációját korábban a platina-katalizált hidroformilezés kapcsán vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a jelen lévő triklorosztannáto ligandum pozíciójának, annak erős *transz*-hatása miatt, jelentős befolyása van az elektronsűrűség eloszlásra, és a koordináció erősségére.²¹

Jelen közlemény célja egy-egy egyszerű példán keresztül, a jellemzően π -donor, π -akceptor sajátosságának tekintett, a Dewar-Chat-Duncanson modellt^{22,23} követő átmenetifém-olefin és átmenetifém-szén-dioxid komplexek elektronszerkezetének rövid bemutatása, különös tekintettel az irodalomban mindeztáig mostohán kezelt, a koordináció erősségét némileg befolyásoló másodlagos jellegű donor-akceptor kölcsönhatásokra.

2. Alkalmazott elméleti módszerek

Valamennyi számítást a DFT (sűrűségfüggvény elmélet) módszerrel végeztük el, a gradiens-korrigált PBEPBE²⁴ funkcionál alkalmazásával, mely átmenetifém-komplexek számítására általában megbízható eredményt ad. Báziskészletként a nikkellehez a tripla- ζ SDD bázist²⁵ választottuk a megfelelő pszeudopotenciállal, míg az összes többi atomot a szintén tripla- ζ 6-311G(d,p)²⁶ báziskészlettel számoltuk. A kapott egyensúlyi geometriák valódi minimum jellegét vibrációs analízissel igazoltuk. A töltésdekompozíciós analízist (CDA) az AOMix szoftverrel,²⁷ a Bader-analízist a Multiwfn programmal²⁸ végeztük el. A doménon átlagolt Fermi-lyuk analízishez a WinFermi²⁹ programot alkalmaztuk. A számításokhoz a Firefly³⁰ programot használtuk.

2.1. Töltésdekompozíciós analízis (CDA)

A Dapprich és Frenking által bevezetett, alapvetően az átmenetifém-komplexek kötésviszonyainak vizsgálatához alkalmazható módszer³¹ lényege, hogy a kötések a fragmensek (pl. a fémkomplex és a hozzá kapcsolódó ligandum) molekulaorbitáljainak kölcsönhatásaként írja le. A kölcsönhatástípusok alapvetően négy csoportba sorolhatók: elektron-donor kölcsönhatás a ligandum betöltött és a fémkomplex betöltetlen kanonikus orbitálja között (*d*); elektron-akceptor kölcsönhatás (viszontkoordináció) a fémkomplex betöltött és a ligandum üres orbitálja között (*b*); taszító jellegű polarizáció a fragmensek betöltött orbitáljai között (*r*); és a maradék tag, amely a két fragmens betöltetlen orbitáljainak a kombinációból eredeztethető (*d*). Ez utóbbinak egy „klasszikus” donor-akceptor komplex esetében 0 körüli értéket kell felvennie, máskülönben a vegyület inkább kovalens jellegű. Így a CDA módszer alkalmas a kétféle kötéstípus megkülönböztetésére,³² valamint az egyes fémkomplex-ligandum kombinációk esetében a koordináció és viszontkoordináció erősségének kvantitatív jellemzésére, melyek nem csupán a töltésátvitelt, hanem az elektronsűrűségnek a komplexképződés során bekövetkező töltésátrendeződését is jelentik.

2.2. Bader analízis

A Bader-féle QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) analízis³³ a háromváltozós $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség-függvény topológiai vizsgálatán alapul. Kiindulópontja a kritikus pontok keresése, melyek a $\rho(\mathbf{r})$ függvény szélsőértékei, azaz azon pontok, ahol $\rho(\mathbf{r}) = (0,0,0)$. A kötéskritikus pontban számított elektronsűrűség ugyanakkor a kötések erősségére is enged következtetni, különösen, ha hasonló jellegű kötések hasonlítunk össze.

* Főszerző. Tel.: +36-72-501-500/24585; fax: +36-72-501-518; e-mail: tkegl@gamma.ttk.pte.hu

Két atom között, az ún. kötési-kritikus ponton keresztül definiálható egy-egy útvonal (kötésútvonal), mely a maximális elektronsűrűségű pontokat köti össze. A kötésútvonal megléte egyben a két atom közti kovalens kötés meglétének feltétele is. Az útvonalak segítségével információt nyerhetünk a kötések erősségéről és formájáról (pl. hajlítottság) is. Három, vagy több atom között a kötésútvonalak gyűrűbe is szerveződhetnek, ilyenkor a gyűrűn belül találunk egy ún. gyűrűkritikus pontot is, ahol az elektronsűrűségnek (a gyűrűn belül) minimuma van. Találunk még olyan útvonalakat is, melyek az elektronsűrűség gradiensét követik és egy-egy kötési-kritikus pontban végződnek: ezek az ún. atomi medencéket határolják el egymástól. Ily módon egyfajta szemléletes képet kaphatunk az egyes atomok „vonzáskörzetéről”.

2.3. Doménon átlagolt Fermi-lyuk analízis

A Ponc által kidolgozott doménon átlagolt Fermi-lyuk (DAFH) analízis³⁴⁻³⁷ igen alkalmas eszköz minden triviálislól eltérő kötésviszony értelmezésére. A DAFH az ún. párkorrelációs függvényből kapható meg, mely annak a valószínűsége a véletlenszerű eloszláshoz képest, hogy két részecske egymáshoz képest pont r távolságban található meg, adott részecskesűrűség mellett. A párkorrelációs függvényt egy megfelelően kiválasztott tértartományon (doménon) integrálva kapjuk a g_{Ω} -val jelölt doménon átlagolt Fermi-lyukat (1. egyenlet).

$$C(r_1, r_2) = 2\rho(r_1, r_2) - \rho(r_1)\rho(r_2) \quad (1)$$

$$g_{\Omega}(r_1) = -\int_{\Omega} C(r_1, r_2) dr_2 = \\ = \rho(r_1) \int_{\Omega} \rho(r_2) dr_2 - 2 \int_{\Omega} \rho(r_1, r_2) dr_2 \quad (2)$$

Az egyenletben $\rho(r_i)$ az elsőrendű, $\rho(r_1, r_2)$ a másodrendű sűrűségfüggvényt (pársűrűség) jelöli. A domén lehet egy atom, vagy a molekulán belül egy fragmens, ekkor az analízis alkalmas komplett elektronpárok (kémiai kötések, magános párok) azonosítására, valamint ezek fragmensek közti megoszlásának számszerű meghatározására.

Hartree-Fock, vagy DFT módszerek esetében a 2-es egyenlet az alábbi módon egyszerűsödik minden betöltött i és j pályára (3-as egyenlet):

$$g_{\Omega}(r_1) = 2 \sum_i \sum_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle_{\Omega} \phi_i(r_1) \phi_j(r_1) \quad (3)$$

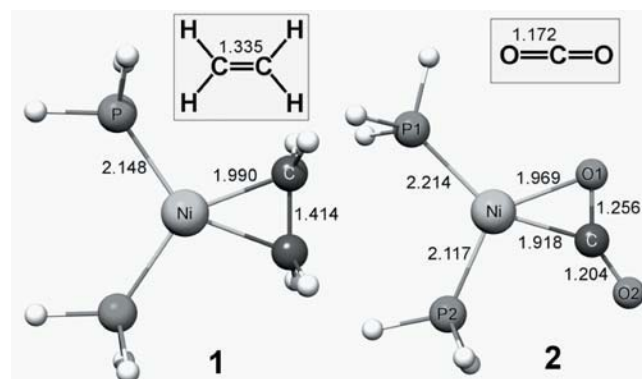
A Fermi-lyukat mátrix formában (G^{Ω}) felírva atomorbitál bázison (χ) lokalizációs transzformációt³⁸ követően a következő összefüggést kapjuk (4-es egyenlet):

$$g_{\Omega}(r_1) = \sum_{\mu, \nu} G_{\mu\nu}^{\Omega} \chi_{\mu}(r_1) \chi_{\nu}(r_1) \quad (4)$$

Az analízis szempontjából a nullánál nagyobb sajátértékeknek van jelentőségük. Ha egy elektronpár két fragmens között oszlik meg, akkor a két fragmensre számított lyuk komplementer sajátvektoraihoz rendelhető sajátértékek összege körülbelül 2 lesz. A sajátértékek arányaiból becsülhető az elektronpár fragmensek közti megoszlása, tehát például egy kötés polarizáltsága.

3. Eredmények

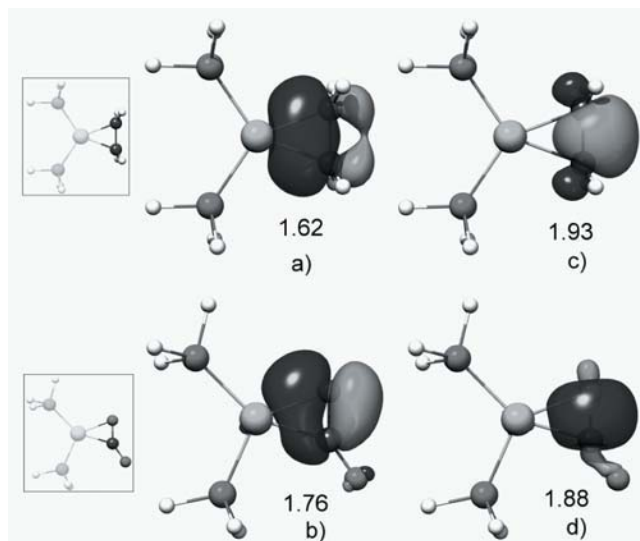
A $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{etilén})$ (**1**) és a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$ (**2**)²⁴ komplexek számított szerkezetei az 1. Ábrán láthatók. Utóbbi az irodalomban elsőként közölt átmenetifém-szén-dioxid $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO}_2)$ komplex modellvegyületének tekinthető.³⁹ Összehasonlításként szerepeltettem a nem koordinált etilén, illetve szén-dioxid jellemző kötéstávolságait is ugyanazon elméleti szinten számolva. A koordináció során az egyébként lineáris $\text{Ni}^0(\text{PH}_3)_2$ komplexben a P-Ni-P kötésszög az **1** komplexben 112°, a **2** komplexben 110 fokra csökken.



1. Ábra. A $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{etilén})$ (**1**) és a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$ (**2**) komplexek, valamint a különálló ligandumok szerkezetei. A kötéstávolságok Å mértékegységben vannak megadva.

Mindkét π -donor ligandum esetében jelentős szerkezeti változás megy végbe a nikkellhez történő koordináció hatására. Az etilén esetében a C-C kötés 0.079 Å, a CO_2 esetében a C-O1 kötés 0.084 Å mértékben nyúlik meg. A **2** komplexben ugyanakkor, ha csak kisebb mértékben is, de megnyílik a C-O2 kötés is, emellett az O1-C-O2 kötésszög 180°-ról 144°-ra változik. A **2** komplexben a rövidebb Ni-C kötés valamivel erősebb koordinációra engedne következtetni, azonban a fragmensek közti kölcsönhatási energia az **1** etilén- komplexben valamivel nagyobb (56,7 kcal/mol), míg a CO_2 komplexben ugyanez 51,7 kcal/mol. Ezzel összhangban, a CDA analízis alapján, mind a koordináció (0,550 elektron), mind a viszontkoordináció (0,286 elektron) mértéke nagyobb. A **2** komplexben ugyanezen értékek 0,509 és 0,242 elektron. A taszító polarizációs tag (r) is negatívabb az etilén komplexnél (-0,218, míg ez a CO_2 komplexnél -0,163), ami arra utal, hogy a töltéssűrűség kisebb a betöltött orbitálok átlapolási tartományában. A maradék tag (Δ) -0,019 az **1** és -0,009 a **2** komplex esetében, ami egyértelműen jelzi, hogy a Dewar-Chat-Duncanson modellt követő komplexekről van szó. A $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{etilén})$ komplexnél tehát a foszfán ligandumok jelenléte a donor-akceptor komplex jelleget erősíti, ugyanis a foszfánokat nem tartalmazó $\text{Ni}(\text{etilén})$ komplex még átmenetet képez a töltésátviteli komplexek és a kovalens metallaciklusok között.⁴⁰

A fragmensek közötti kölcsönhatások természetéről a DAFH analízis segítségével még részletesebb információt nyerhetünk. A molekulák fragmentálását a CDA analízishez hasonló módon végeztük el, azaz a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ és az etilén, illetve a CO_2 fragmensek szerint definiáltuk a megfelelő doméneket. Az etilén, illetve a CO_2 doménekre számított Fermi-lyukak vizsgálatunk szempontjából legfontosabb sajátvektorait a 2. Ábrán mutatjuk be.



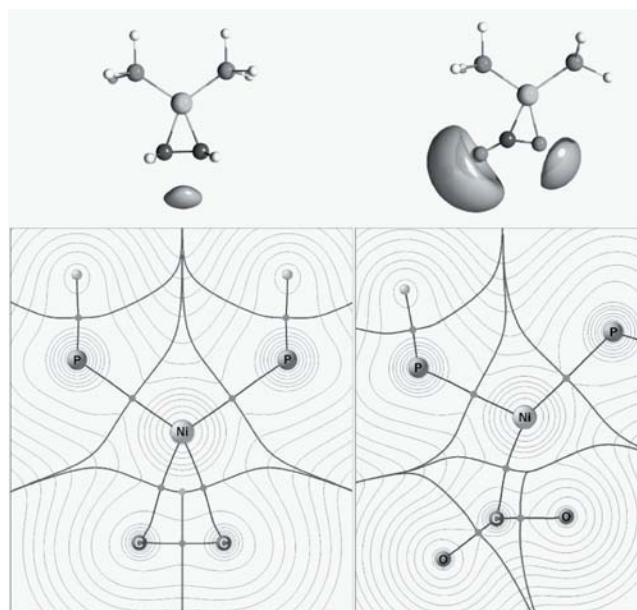
2. Ábra. Az **1** (felső sor) és **2** (alsó sor) komplexek etilén, illetve CO_2 fragsenseihez rendelhető DAFH-sajátvektorok a megfelelő sajátértékekkel, melyek a π -, illetve a σ -donor kölcsönhatást írják le.

Az **1** komplex (a) és a **2** komplex (b) sajátvektorai között eltérés mutatkozik mind a formát, mind a sajátértéket tekintve. A C_{2v} szimmetriát követő etilén-komplexben természetesen szimmetrikus a π -donor kölcsönhatást leíró (a) sajátvektor is, melynek sajátértéke (1,62) arra enged következtetni, hogy az elektronpár 80 % arányban az etilén fragsenshez rendelhető. A (b) sajátvektorhoz tartozó sajátérték 1,76, ami kb. 88 % – 12 % arányú megoszlásnak felel meg a CO_2 és a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ fragsens között. A sajátvektor formája ugyanakkor arra utal, hogy az elektronpár a C-O π kötés helyett az oxigén π -szimmetriájú magános párjából eredeztethető, mely az oxigén és szén közötti jelentős elektronegativitás-különbség miatt a szénatom felé polarizálódik.

A (c) és (d) sajátvektorok a C-C, illetve a C-O σ -kötést írják le. A **2**-nél kisebb sajátértékekből következik, hogy ezek az elektronpárok is megoszlanak a két fragsens között. Természetesen ezek jóval inkább a kapcsolódó ligandumokra lokalizálódnak, mint az (a) és (b) sajátvektorok, azonban még így is 3,5, illetve 6 % arányban a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ fragsenshez rendelhetők. Kijelenthetjük tehát, hogy a π -donor komplexekben a koordináció irányára merőleges σ -kötések is szerepet játszanak az átmenetifém-ligandum kötésben.

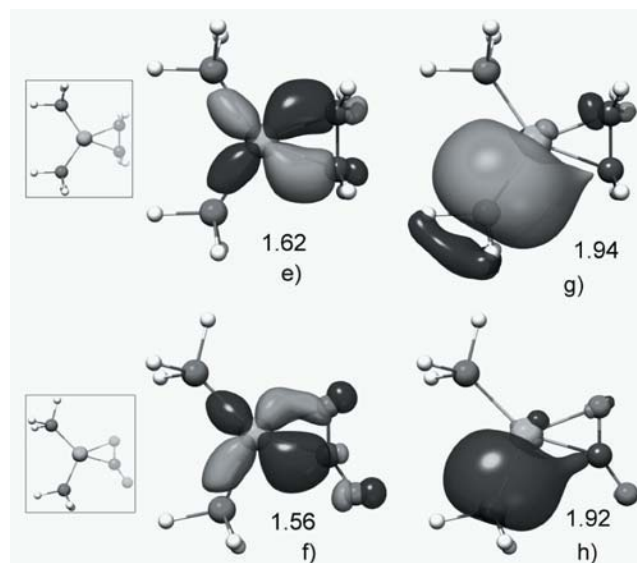
A 3. Ábrán a két komplex elektronsűrűség-térképe, illetve az elektrosztatikus potenciál egy-egy értékéhez tartozó burkolófelület látható. Az **1** komplexben a koordinálódó etilén két kötésútvonalon keresztül létesít kapcsolatot a nikkell központi atommal, így gyűrűkritikus pont is detektálható. A **2** komplex esetében csak a Ni és a C atomok között jelölhető ki kötésútvonal a megfelelő kötéskritikus ponttal, a Ni és O1 atomok között nem. Ennek oka feltehetően abban keresendő, hogy a jelentős negatív elektrosztatikus potenciál miatt megnövekszik az elektronok kinetikus energiája abban a régióban, aminek köszönhetően nem található kötéskritikus pont a két atom között. A 3. Ábra felső sorában megfigyelhető, hogy a **2** komplexnél a negatív elektrosztatikus potenciál dominál az oxigén atomok környezetében, míg az **1** komplexnél a potenciál minimuma

a központi atomtól távol, a ligandum átellenes oldalán található meg.



3. Ábra. A $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ (etilén) (**1**) és a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$ (**2**) komplexek kötésútvonalakkal, kritikus pontokkal, valamint az atomi medencék feltüntetésével ellátott elektronsűrűség térképe (alsó sor), illetve az elektrosztatikus potenciál ábrázolása (felső sor). A burkolófelületek az **1** komplex esetében a -0.02 au (-18.8 kcal/mol), míg a **2** komplex esetében a -0.03 au (-12.6 kcal/mol) értékű pontokat kötik össze.

A viszontkoordinációs kölcsönhatásokkal összefüggésbe hozható sajátvektorok a 4. Ábrán láthatók. Mind az (e), mind az (f) sajátvektor esetében az elektronpár alapvetően a nikkell $d_{x^2-y^2}$ orbitáljából eredeztethető és az **1** komplex esetében 81 %, a **2** komplex esetében 78 % arányban a $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ fragsenshez rendelhető hozzá. Ha megfigyeljük az (f) sajátvektort, láthatjuk, hogy nem csupán a szén és az O1 atom, de az O2 atom betöltetlen orbitáljai is részt vesznek a kölcsönhatásban. Ennek tudható be a CO_2 ligandum



4. Ábra. Az **1** (felső sor) és **2** (alsó sor) komplexek $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ fragsenséhez rendelhető DAFH-sajátvektorok, melyek a π -akceptor, illetve a központi atomot kikerülő, ligandumok közötti kölcsönhatást (viszontkoordináció) írják le.

koordinációját követően a kötéstávolság növekedése nemcsak a C-O1, hanem a C-O2 atomok között is.

A (g) és (h) sajátvektorok azt igazolják, hogy ha kis mértékben is, de a viszontkoordináció végbemehet a központi fém megkerülésével. A foszfán magános párjához (a **2** komplexnél a P2-höz tartozó) sajátvektorokhoz (g és h) tartozó sajátértékek ugyanis kettőnél kisebbek, tehát az elektronpár valamennyire delokalizálódik az etilén, illetve a CO₂ ligandumra is, előbbi esetben 3 %, utóbbinál 4 % arányban. Vizuálisan jobban észlelhető a folyamat a (h) sajátvektor esetében, ami a CO₂ lényegesen nagyobb parciális pozitív töltéssel rendelkező szénatomja elektronszívó hatásának tudható be. Hasonló kölcsönhatás létezik a ketén és CO ligandumok között koordinatív telítetlen nikkkel-komplexekben is.¹⁷

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond a TÁMOP 4.2.1/B projektnek az anyagi támogatásért.

Hivatkozások

- Keglevich, G.; Kégl, T.; Odinet, I. L.; Vinogradova, N. M.; Kollár, L. C. R. *Chim.* **2004**, *7*, 779–784.
- Artyushin, O.; Odinet, I.; Goryunov, E.; Fedyanin, I.; Lyssenko, K.; Mastryukova, T.; Rosenthaler, G.-V.; Kégl, T.; Keglevich, G.; Kollár, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5547–5559.
- Kégl, T.; Kollár, L. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1852–1858.
- Jánosi, L.; Kégl, T.; Kollár, L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1127–1135.
- Pongrácz, P.; Kollár, L.; Kerényi, A.; Kovács, V.; Ujj, V.; Keglevich, G. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2234–2237.
- Keglevich, G.; Bagi, P.; Szöllősy, Á.; Körtvélyesi, T.; Pongrácz, P.; Kollár, L.; Drahos, L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3557–3563.
- Takács, A.; Abreu, A. R.; Peixoto, A. F.; Pereira, M.; Kollár, L. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 1534–1548.
- Csók, Z.; Takátsy, A.; Kollár, L. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2657–2661.
- Skoda-Földes, R.; Kollár, L. *Lett. Org. Chem.* **2010**, *7*, 621–633.
- Ungvári, N.; Kégl, T.; Ungváry, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 7–11.
- Fördös, E.; Ungvári, N.; Kégl, T.; Ungváry, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1875–1880.
- Fördös, E.; Tuba, R.; Párkányi, L.; Kégl, T.; Ungváry, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1994–2002.
- Balogh, J.; Kégl, T.; Ungváry, F.; Skoda-Földes, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4727–4730.
- Balogh, J.; Kégl, T.; Párkányi, L.; Kollár, L.; Ungváry, F.; Skoda-Földes, R. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1394–1403.
- Kégl, T.; Ungváry, F. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1825–1833.
- Fördös, E.; Ungvári, N.; Kégl, T.; Párkányi, L.; Szalontai, G.; Ungváry, F. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1832–1842.
- Barcs, B.; Kollár, L.; Kégl, T. *Organometallics*, **2012**, 8082–8097.
- Fortman, G. C.; Kégl, T.; Li, Q.-S.; Zhang, X.; Schaefer, H. F., III; Xie, Y.; King, R. B.; Telsler, J.; Hoff, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14388–14400.
- Kégl, T. *Global J. Inorg. Chem.* **2011**, *2*, 286–303.
- Kégl, T.; Ponec, R.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12463–12473.
- Bedekovits, A.; Kollár, L.; Kégl, T. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2029–2045.
- Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–79.
- Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866–872.
- Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- Gorelsky, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*; University of Ottawa: Canada, 2009, <http://www.sg-chem.net/>
- Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- Gironés, X.; Ponec, R.; Roithová, Program *WinFermi*, v. 2.0, Prague, Czech Republic. 2002.
- Granovsky, A. A. *Firefly*, version 7.1.G. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362.
- Frenking, G.; Pidun, U. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1653–1662.
- Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- Ponec, R. *J. Math. Chem.* **1997**, *21*, 323–333.
- Ponec, R.; Yuzhakov, G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 791–797.
- Sundberg, M. R.; Ponec, R. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 899–906.
- Ponec, R.; Lendvay, G.; Chaves, J. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1387–1398.
- Cioslowski, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1990**, 15–28.
- Areata, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; Manassero, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 636–637.
- Weinhold, F.; Landis, C. *Valency And Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge University Press, **2005**; pp 506–507.

Insight into the electronic structure of π -donor complexes

Side-on coordinated ligand possessing one or more π -bonds, such as olefins, allenes, ketenes and carbon dioxide, play a crucial role in homogeneous catalysis as substrates and in some cases as spectator ligands. In most cases their coordination to metals is required, therefore, it is of high importance to understand the aspects of the coordination chemistry of those ligands for which methods of computational chemistry can serve as a useful tool.

The goal of this study is to give an insight into the electronic structure of transition metal (TM) olefin and TM carbon dioxide complexes by characterizing the metal-ligand interaction in the

simple species Ni(PH₃)₂(ethene) (**1**) and Ni(PH₃)₂(CO₂) (**2**) (see Fig. 1.) which are prototypes of compounds with catalytic and/or synthetic importance. For the studies charge decomposition analysis (CDA), quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), and domain averaged Fermi-hole analysis were employed.

The charge decomposition analysis can (CDA) be considered as a quantitative expression of the Dewar-Chatt-Duncanson donor-acceptor model, which interprets the dominant bonding interactions as an electron donation from the ligand to the metal and synergistic back-donation from the metal to the ligand.

Comparing complexes **1** and **2**, CDA reveals that the former species consists of a somewhat stronger bound π -donor ligand with electron

donation (d) of 0.550 electron and back-donation (b) of 0.286 electron. For complex **2** $d = 0.509$ and $b = 0.242$ predicting slightly weaker interactions for both metal to CO_2 and CO_2 to metal. This difference is also corroborated by the slightly smaller interaction energy between fragments for compound **2**, which is 51.7 kcal/mol, as opposed to 56.7 kcal/mol for complex **1**. The residual term (Δ) is quite close to 0 for both complexes unequivocally showing that both compounds can be classified as genuine donor-acceptor complexes rather than covalent compounds.

The QTAIM analysis, introduced by Bader, is based on the topology of the electron density $\rho(\mathbf{r})$. The analysis is based on search for critical points which are extrema in the three dimensional density function, that is, point where the gradient of the electron density are zero. Trajectories connecting two atoms via a bond critical point (BCP) are lines with maximum density, with respect to any neighboring lines, and correspond to bond paths.

Complex **1** possesses bond paths between the Ni atom and both carbon atoms belonging to the ethylene ligand resulting in a ring critical point in the face of the ring (see Fig. 3.). In complex **2** bond critical point can be located between the Ni and the CO_2 -carbon atoms, as expected, however, no BCP was found between Ni and O1. The lack of Ni-O1 bond path can be explained by the high kinetic energy density in that region, which overcomes the potential energy. The inspection of the envelope of the electrostatic potential at isovalues of -0.02 au and -0.03 au for complexes **1**, and **2**, respectively, reveal that the more negative region is far from the Ni-C interactions in complex **1**, whereas it is fairly close to the coordination sphere in species **2**, in the vicinity of the Ni-O1 axis.

The analysis of domain-averaged Fermi holes (DAFH) is a rather new tool for the analysis and visualization of the bonding interactions. Its applications have revealed some new interesting insights into the picture of the bonding, especially in molecules with a nontrivial bonding pattern like multicenter bonding, 3c-4e bonding, metal-metal bonding, and so on. The main advantage of the analysis is that it provides a clear visual depiction of electron pairs in classical terms of bonds, lone pairs, dangling valences, and so on. The structural information emerges in DAFH analysis from

the procedure that first involves the diagonalization of the matrix that represents the corresponding hole in an appropriate basis. It is followed by a localization procedure whose aim is to transform the primary eigenvectors and eigenvalues into more localized functions which are reminiscent of chemical bonds, lone pairs, and so on.

The visual inspection of the eigenvectors of the hole averaged on the ethylene (a) and CO_2 (b) ligands, depicted in Fig. 2 reveals that the corresponding electron pairs are responsible for the π -donor interaction towards the nickel center with eigenvalues of 1.62 and 1.76, respectively. Thus, the donor pair is more polarized in complex **2** due to the somewhat less donating effect of the CO_2 ligand, whereas it is more evenly distributed in complex **1**.

Beside the generally known and widely accepted interpretation of side-on bonded π -ligands discussed within the framework of the Dewar-Chat-Duncanson model, minor, but not negligible interactions should be taken into account. Eigenvectors (c) and (d) associated with eigenvalues 1.93, and 1.88, respectively, undoubtedly describe C-C, or C-O σ -bonds, however, they are somewhat shared between the ligand fragment and the $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ fragment. Thus, the σ -bonds in side-on coordinated ligands can be addressed as well for the increasing in bond order in the metal-ligand interaction.

The back-donation from the metal fragment towards are associated with eigenvectors (e) and (f) depicted in Fig. 4. The corresponding electron pairs can be originated from the $d_{x^2-y^2}$ orbital of Ni transferring electron onto the empty orbitals of the ligands. The eigenvalues are 1.62, and 1.56 for complexes **1** and **2**, respectively, indicating that the pair is shared in an approximately 80% - 20% ratio between the $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ and the ethylene or CO_2 fragments.

The eigenvectors (g) and (h) describe the bond between one of the phosphane ligands and the Ni center, and are not primarily involved in the interaction with the ethylene or CO_2 fragment. Their eigenvalues of 1.94, and 1.92, respectively indicate that some charge transfer occurs between the phosphorus and the carbon belonging to the π -donor ligand, bypassing the metal center. This effect is slightly more pronounced for complex **2**, due to the more electrophilic character of its carbon atom.