

# A szén-dioxid sajátos elektronszerkezete

KÉGL Tamás<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Pécsi Tudományegyetem, Kémiai Intézet, MTA-PTE Szelektív Kémiai Szintézisek Kutatócsoport, Ifjúság útja 6., 7626, Pécs

<sup>b</sup>Pécsi Tudományegyetem, Szentágotthai János Kutató Központ, Ifjúság útja 34., 7634, Pécs

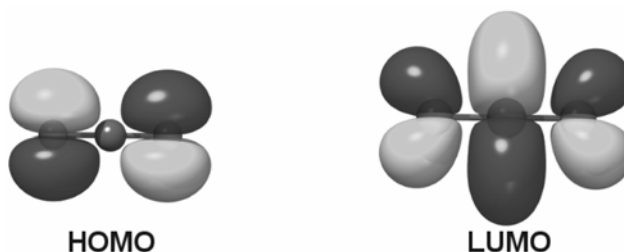
A szén-dioxid komplexek átmenetifémekkel történő reakciói kiemelt figyelmet érdemelnek, ugyanis a CO<sub>2</sub> kimeríthetetlen nyersanyagforrásnak tekinthető, és mint C<sub>1</sub> építőelem számos szerves vegyület előállításához alkalmazható.<sup>1</sup> A szén-dioxid fémekhez történő koordinációjának megismerésével értékes információkhoz juthatunk, melyek segítségével hatékonyabb katalitikus rendszerek fejleszthetők ki.<sup>2</sup> A koordinált CO<sub>2</sub> elektronszerkezetével korábbi közleményekben már foglalkoztunk<sup>3,4</sup>, figyelmet érdemel azonban a szabad szén-dioxid elektronszerkezete is. Jelen közlemény célja a CO<sub>2</sub> kötésviszonyainak ábrázolása néhány elméleti módszer segítségével.

A számításokat a DFT (sűrűségfunkcionál elmélet) módszerrel végeztük el, a hibrid B3LYP<sup>5</sup> funkcionál alkalmazásával. Báziskészletként a tripla- $\zeta$  def2-TZVP bázist<sup>6</sup> választottuk. A kiválasztott módszer kiváló egyezést adott a kísérletileg,<sup>7</sup> valamint a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ elméleti szinten<sup>8</sup> kapott kötéstávolság értékkel (mindegyik esetben 1,162 Å). A Bader-analízist<sup>9</sup> a Multiwfn programmal<sup>10</sup> végeztük el. A doménon átlagolt Fermi-lyuk analízishez (DAFH) a WinFermi<sup>11</sup> programot alkalmaztuk. A számításokhoz a Firefly<sup>12</sup> szoftvert használtuk. Az NBO számítások az NBO 5.0 programmal<sup>13</sup> történtek.

A CO<sub>2</sub> molekulát egyszerűen ábrázolva kumulált kettőskötésekkel jellemezhetjük, melyben a szénatom sp hibridállapotban van. Az alapállapotú szén-dioxidban az 1 $\pi_g$  orbitál a degenerált HOMO, mely az oxigéneken centrált p orbitálok lineáris kombinációja (1. Ábra), míg a LUMO (2 $\pi_u$ ) nagyobb mértékben a szénatomon helyezkedik el. A határorbitálok elég jó kvalitatív leírást adnak a CO<sub>2</sub> számos fémhez történő koordinációjára, melyben az oxigén magános párja vesz részt, mint donor ligandum, míg a viszontkoordinációs kölcsönhatás a szénatomra irányul. A kumulált ábrázolásmóddal (melyben a  $\pi$ -orbitálok szimmetriasíkja egymásra merőleges) azonban szöges ellentétben, a CO<sub>2</sub> D<sub>∞h</sub> szimmetriát követ, azaz hengersizmetrikus.

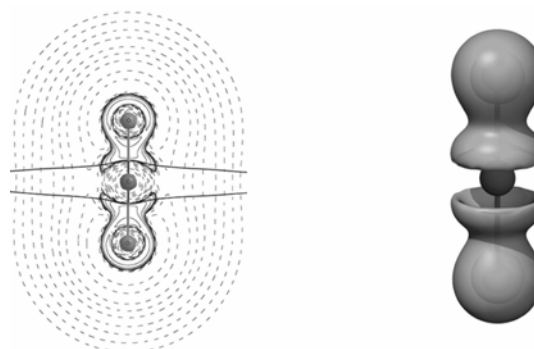
Az elektronsűrűség eloszlása szemléletesen ábrázolható annak térkoordináták szerinti második deriváltja segítségével. A 2. Ábrán a síkbeli ábrázolásmód szaggatott vonalakkal jelzi a ritkább elektronsűrűséggel jellemezhető régiókat. Ilyen például a szénatom közvetlen környezete is, ahol a molekula Lewis-sav karakterű. A folytonos vonallal körbehatárolt terület az elektronsűrűsödésekre, azaz a Lewis-bázis jellegre utal. Az ábrán látható még egy-egy nulla gradiensű vonal is melyek az atomi medencéket, azaz az atommagok „vonzáskörzeteit” határolják el egymástól. Említésre érdemes, hogy – noha nem szomszédosak egymással – a két oxigénatom medencéje közötti kicserélődés (azaz a  $\delta(O,O')$ -vel jelölt, és a kötésrenddel

valamennyire összefüggésbe hozható delokalizációs index) meglepően nagy: 0,39.



1. Ábra. A szén-dioxid határorbitáljai.

A 2. Ábra jobb oldalán a Laplace-térkép térbeli ábrázolása látható, nulla értékű burkolófelület mellett. Így jól látszik, hogy a nagyobb elektronsűrűséggel jellemezhető régió viszonylag közel helyezkedik el az oxigén atomokhoz, de ugyanakkor az is, hogy az elektronsűrűség eloszlása a D<sub>∞h</sub> szimmetriának megfelelően teljesen hengersizmetrikus,  $\epsilon_{CO}=0$  ellipticitással.

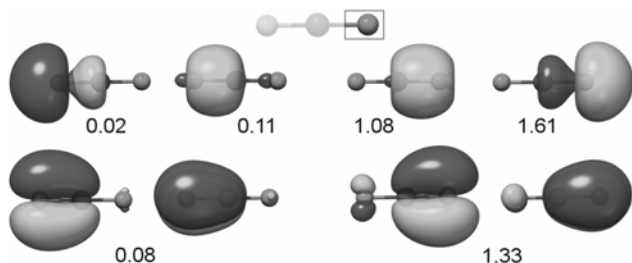


2. Ábra. A CO<sub>2</sub> Laplace-térképe síkbeli (balra) és térbeli (jobbra) ábrázolásmóddal. Folytonos vonallal a töltéssűrűsödést ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ), míg szaggatott vonallal a töltésritkulást ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ) jelöljük.

A következő lépésben megvizsgáljuk, hogy miként néznek ki azok a vegyérték elektronpárok, melyek végül a hengersizmetrikus elektronsűrűség eloszlást eredményezik. Ehhez a doménon átlagolt Fermi-lyuk analízist<sup>20-23</sup> (DAFH) hívjuk segítségül, melyet korábban részletesebben bemutattunk a [Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] komplex elektronszerkezetének vizsgálatakor.<sup>3,4</sup> Vizsgálatainkhoz az egyik oxigénatomot tekintjük doménnek (fragmensnek), és az ezen integrált Fermi-lyuk sajátvektorait ábrázoljuk a 3. Ábrán. Egy-egy sajátvektor egy-egy elektronpárnak felel meg, a hozzájuk tartozó sajátértékek pedig azt mutatják, hogy az adott pár milyen arányban rendelhető hozzá az adott fragmenshez. A  $\sigma$ -kötés majdnem egyenletesen oszlik meg a szén és az oxigén között, azonban érdekes, hogy az oxigén  $\sigma$ -szimmetriájú magános párja kb. 20% arányban

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

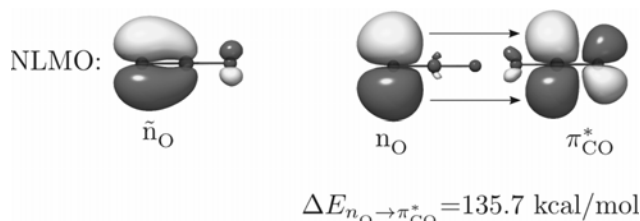
a másik, CO' fragmenszen helyezkedik el. A  $\pi_{CO}$  kötés már lényegesen polarizáltabb: 66,5% arányban rendelhető hozzá az oxigén fragmenshez. Viszont mindjárt kettőt is találunk belőle, melyek degeneráltak, és egymásra természetesen merőlegeseek.



3. Ábra. A CO<sub>2</sub> O fragmensének DAFH sajátvektorai, melyek egy-egy elektronpárnak felelnek meg, valamint a hozzájuk tartozó sajátértékek.

Ha megnézzük az elektronpárok fragmensek közötti megoszlását, akkor mindjárt érthetővé válik az oxigén atomok medencéi közötti jelentős kicserélődés ( $\delta=0,39$ ). Látható, hogy a  $\pi_{CO}$  pálya ha kis mértékben is, de áthúzódik a második oxigén atomra. Ezen felül, a CO' fragmenszen elhelyezkedő  $\pi$  kötések is 4%-os arányban áthúzódnak az O fragmensre, de a  $\sigma_{CO}$  pálya, sőt az  $n_O$   $\sigma$ -szimmetriájú magános pár is megjelenik ezen az általunk vizsgált doménen 5,5%, illetve 1% arányban.

A sajátvektorok megtekintése közben feltűnik, hogy a kumulatív ábrázolással ellentétben, az oxigén atomokon csak egy-egy  $\sigma$ -szimmetriájú magános párt, ugyanakkor  $\pi$ -kötésből két teljesen egyformát (melyek egymásra merőlegeseek) találunk. Logikusnak tűnik tehát a feltételezés, mely szerint az „eltűnő”  $\pi$ -szimmetriájú magános párok a forrásai az „új”  $\pi$ -kötéseknek. Ennek igazolására a természetes lokalizált molekulaorbitálokat (NLMO) hívjuk segítségül, melyek szintén alkalmasak egy-egy elektronpár vizualizálására. Az NLMO-t annak szülő NBO orbitáljából származtathatjuk, melynek a kettőnél kisebb betöltöttségét a molekulán belüli donor-akceptor kölcsönhatások segítségével egészíthetjük ki kettőre. A CO<sub>2</sub> oxigénen centrált  $\pi$ -szimmetriájú magános párjának 1,62-es betöltöttsége elsősorban a szomszédos CO fragmens  $\pi^*$  lazító orbitáljának átadott jelentős elektronsűrűségnek a következménye, mely a 4. Ábrán figyelhető meg. A kölcsönhatás eredményeképpen kialakuló NLMO már egy erősen polarizált  $\pi$ -orbitálnak látszik, nagy hasonlóságot mutatva a megfelelő DAFH sajátvektorral.



4. Ábra. Az 1 (felső sor) és 2 (alsó sor) komplexek Pt(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fragmenséhez rendelhető DAFH-sajátvektorok, melyek a  $\pi$ -akceptor, illetve a központi atomot kikerülő, ligandumok közötti kölcsönhatást (viszontkoordináció) írják le.

Összefoglalásképpen megállapítható tehát, hogy a közleményben megjelenő elméleti módszerek segítségével

értelmezhető a CO<sub>2</sub> hengersizmetrikus szerkezete, ugyanakkor feloldható a szénhez hozzárendelt két-két  $\pi$  kötés megjelenésében rejlő ellentmondás is.

### Hivatkozások

1. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.
2. Kégl, T. *Global J. Inorg. Chem.* **2011**, *2*, 286–303.
3. Kégl, T.; Ponec, R.; Kollár, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12463–12473.
4. Kégl, T. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2010**, *363*, 2029–2045.
5. Becke, A.D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
6. Weigend, F.; Ahlrichs, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
7. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*; Van Nostrand: New York, 1966; p 598.
8. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, August 2012, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>
9. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
10. Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
11. Gironés, X.; Ponec, R.; Roithová, Program *WinFermi*, v. 2.0, Prague, Czech Republic. 2002.
12. Granovsky, A. A. *Firefly*, version 8.0.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
13. Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866–872.
14. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
15. Gorelsky, S. I. *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*; University of Ottawa: Canada, 2009, <http://www.sgchem.net/>
16. Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
17. Gironés, X.; Ponec, R.; Roithová, Program *WinFermi*, v. 2.0, Prague, Czech Republic. 2002.
18. Granovsky, A. A. *Firefly*, version 7.1.G. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
19. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F., *NBO 5.G. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI*, 2004
20. Ponec, R. *J. Math. Chem.* **1997**, *21*, 323–333.
21. Ponec, R.; Yuzhakov, G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 791–797.
22. Sundberg, M. R.; Ponec, R. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 899–906.
23. Ponec, R.; Lendvay, G.; Chaves, J. J. *Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1387–1398.

### The peculiar electronic structure of CO<sub>2</sub>

The utilization of CO<sub>2</sub> as a renewable carbon source can provide an attractive way for producing organic chemicals from C1 building blocks. Homogeneous catalysis is especially suitable for the transformation of CO<sub>2</sub> because of its activity, selectivity, and versatility. For the optimization of these kinds of reactions, the knowledge about coordination of CO<sub>2</sub> to transition metal (TM) complexes is of utmost importance. The electronic structure of TM-CO<sub>2</sub> species has been shown recently (see Ref. 4) by the example of the simple complex Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>).

The electronic structure of uncoordinated CO<sub>2</sub> is somewhat controversial. It follows the D<sub>∞h</sub> symmetry presuming an entirely cylindrical structure. On the other hand, it is mostly depicted with a Lewis structure having a double bond between the carbon

and both oxygens, and two lone pairs each on the O atoms. This electronic structure could be associated, however, with a molecule with  $D_{2d}$  symmetry, not  $D_{zh}$ . The goal of this study is to give an insight into the electronic structure of carbon dioxide invoking some appropriate theoretical tools, such as the Bader-analysis, also known as the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), the Domain-Averaged Fermi Holes (DAFH), and the NBO method.

In the ground state carbon dioxide the (degenerate) HOMO orbitals are the  $1\pi_g$  orbitals, which are the linear combination of the corresponding  $p_y$  and  $p_z$  orbital of the two oxygen atoms. On the other hand, the LUMO ( $2\pi_u$ ) is positioned mainly on the central carbon atom. The frontier orbitals provide a fairly good description for the coordination of  $CO_2$  to transition metals, which takes place via the coordination of the lone pair of O to the metal center, whereas the back-donation from the TM towards the ligand is directed to the carbon atom. The frontier orbitals of  $CO_2$  are depicted in Fig. 1.

The Laplacian ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ) of  $CO_2$  corroborates the cylindrical electron density distribution (Fig. 2), associated with the  $D_{zh}$  symmetry. Moreover, the ellipticity of both CO bonds are exactly  $\varepsilon=0$ . The charge concentrations are focused on the oxygen atoms, whereas carbon has a pronounced Lewis-acid character, as expected. Surprisingly, the delocalization index for the two O atoms is

$\delta(O,O')=0.39$  assuming some electron sharing between them, even though they are not neighboring.

The analysis of Domain-Averaged Fermi Holes is perhaps one of the most appropriate tools for the analysis and visualization of the bonding interactions. The visual inspection of the eigenvectors of the hole averaged on one of the oxygen atoms in  $CO_2$  (Fig. 3) reveals the presence of *two*  $\pi_{CO}$  bonds polarized towards oxygen, whereas the  $\sigma_{CO}$  bond is almost evenly distributed between the two atoms. The lone pair of  $\sigma$  symmetry of oxygen has an eigenvector of 1.61, thus it is divided in an 80%-20% ratio between the O atom and the CO' fragment. The  $\pi_{CO}$  pairs have some contribution on the other, O' oxygen atom as well, which provides some explanation for the unexpected electron sharing between the two oxygens. Moreover, the  $\sigma_{CO'}$  and  $\pi_{CO'}$  bonds, as well as the lone pair  $n_{O'}$  centered on the CO' fragment, show minor delocalization to the O fragment as well

The „excess”  $\pi_{CO}$  pair can easily be interpreted in terms of Natural Localized Molecular Orbitals (NLMOs). The lone pair of O with p symmetry (denoted as  $\tilde{n}_O$ ) is originated from its parent Natural Bond Orbital (NBO) which has occupancy of 1.62. The leading donor-acceptor interaction of  $n_O$  is found with its neighboring orbital  $\pi_{CO}^*$  with an interaction energy of 135.7 kcal/mol. This results in a strongly polarized  $\pi$ -type orbital, being strongly reminiscent of the respective DAFH by its shape.