

## دراسة بنيوية وطيفية لتأثير المتبادلات على إمكانية تشكل رابطة لاتقليدية $Rh(\eta^2 - Si - H)$ باستخدام نظرية تابع الكثافة

د. خنساء علي حسين\*

### الملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وطيفية بواسطة DFT/B3LYP للمعقد  $Rh(III) CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3Y)$  حيث  $R_2R' = H_3, Me_3, (OH)_3$  و  $C_2H_3Y = PH_3, SiH_4$ ;  $Y=H$  و  $(\eta^2 - Si - H)$  الرابطة حول إمكانية تشكيل الرابطة  $(\eta^2 - Si - H)$  في المعقدات.

وجدنا أن لكل معقد من المعقدات متماكباً متقارباً جداً بالطاقة. أشارت النتائج النظرية إلى وجود تداخل ضعيف بين ذرة Si وإحدى ذرات الهيدروجين المرتبطة بها. لا تشير البنية الهندسية للمعقدات إلى وجود رابطة من النوع  $\eta^2 - Si - H$ . درسنا كذلك تأثير المتبادلات المانحة والساحبة للإلكترونات على ذرة Si على إمكانية تشكل  $\eta^2 - Si - H$ . لاحظنا ازدياد التداخل بين ذرة Si والهيدروجين عند وجود زمر مانحة للإلكترونات. بالمقابل، درسنا كذلك دور المتبادل  $C_2H_3Y$

\* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

المرتبطة بالمركز المعدني فوجدنا أن حضور زمرة كربوكسيل  $Y = -COOH$  يؤدي إلى تداخل أفضل بين  $Si-H$  من ارتباط المركز المعدني بمجموعتي  $SiH_4$  أو  $PH_3$ . سمحت لنا دراسة أنماط الاهتزاز النظرية بالحصول على طيوف تحت الأحمر IR وعلى أنماط الاهتزاز بدقة. لاحظنا ثلاثة أنماط استطالة للرابطة  $Si-H$  تتراوح من 2146 إلى  $2136\text{ cm}^{-1}$ ، بينما وجدنا نمط استطالة وحيد للرابطة  $Si-H$  بحدود  $600\text{ cm}^{-1}$  وهذا دليل على ضعف ارتباط الهيدروجين بذرة  $Si$ .

**الكلمات المفتاحية:** نظرية تابع الكثافة، مركبات عضوية - معدنية، طيوف تحت الأحمر، أنماط الاهتزاز، المعقدات  $\eta^2 - Si-H$ .

## Structure and spectrum investigation of the effect of substituent on possibility of the formation of non-classical bound $\text{Rh}(\eta^2\text{-Si-H})$ using density functional theory

Dr. Khansaa Ali Hussein\*

### Abstract

In this research structure and spectrum was investigated using DFT/B3LYP of the complexes  $\text{Rh(III) CpRh}(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{Y})$  where  $\text{R}_2\text{R}' = \text{H}_3, \text{Me}_3, (\text{OH})_3$  and  $\text{Y}=\text{H}; \text{C}_2\text{H}_3\text{Y} = \text{PH}_3, \text{SiH}_4$ . This is in order to find possible formation of the bound  $\text{Rh}(\eta^2\text{-Si-H})$  in the complexes. This is in order to find possible formation of the bound  $\text{Rh}(\eta^2\text{-Si-H})$  in the complexes.

Hence it was found that each of the complexes exist in two isomeric forms of comparable energy. Theoretical results pointed out there are weak interaction between Si atom and one of the hydrogen atoms which is bound with it. Studying the geometric structure of these compounds does not refer to the existence of the bound of kind  $\text{Rh}(\eta^2\text{-Si-H})$ . The effects of donors and acceptors electrons on Si atom and on formation of  $\text{Rh}(\eta^2\text{-Si-H})$ . One can notice that the interaction increases between Si atom and hydrogen when donor group exist. On the

---

\* Chemistry department, Faculty of sciences, Damascus University

other hand, the role of  $C_2H_3Y$  associated with the metal center was studied. It was found that the presence of carboxyl group  $Y = -COOH$  lead to better interaction between Si and H than  $SiH_4$  or  $PH_3$  group. It allowed us to study patterns of vibration theory to obtain infrared spectra IR and accurately vibration patterns. It can be noticed that there are three elongation of the Association of Si-H patterns ranging from 2146 to 2136  $cm^{-1}$ , and in return it was found only one single pattern elongation of the Association of Si-H up to 600  $cm^{-1}$  and this shows the weakness of the bound between hydrogen atom and Si.

**Keywords:** Density Functional Theory (DFT), organometallic compounds, Infrared,  $Rh(\eta^2-Si-H)$  , complexes, spectrum , vibration modes,

## 1- مقدمة

أصبح لمعقدات سيليل Silyl المعادن الانتقالية أهمية متزايدة ومهمة في الكيمياء العضوية-معدنية [1]. اكتشفت مؤخراً عدداً من معقدات تحوي على الرابطة  $\eta^2$ -Silane ولها بنية هندسية مهمة وتم كذلك توصيف الروابط بدقة [1]. درس هذا النوع من الارتباط على نطاق واسع واعتبر منذ ذلك الوقت على أنه نموذج جيد لمرحلة تنشيط الرابطة Si-H [1]. يتشكل هذا النوع من المعقدات والتي يطلق عليها المعقدات  $\sigma$  ابتداءً من الجزيء  $\text{SiH}_4$  فإذا ارتبط الجزيء  $\text{SiH}_4$  مع المركز المعدني بواسطة الرابطة Si-H فنطلق على هذا النظام  $\text{Si-H} - \eta^2$ . تحقق Graham وفريقه من وجود معقدات  $\eta^2$ -Silane وذلك بالطرائق الطيفية والبنوية [2]. بعد ذلك تمكن Jetz وGraham من الحصول على أول معقد أحادي النواة

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-H-SiR}_3)$  عن طريق تفاعل كيميائي ضوئي لمعقد  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$  مع  $\text{HSiR}_3$  [3]. جمع Schubert في دورية مرجعية جميع الأعمال التي أجريت حتى عام 1990 على المعقدات التي تحوي على الرابطة  $\text{Si-H} - \sigma$  والتي تظهر أن جميع بنى المعقدات  $\sigma$  سيلان لحينه، تظهر أن السيلان ينتظم على المعدن وفقاً للنمط  $\text{Si-H} - \eta^2$  [3].

في عام 1990، قام كل من Corey و Braddock-Wilking بجمع الأعمال المتعلقة بتفاعلات  $\text{HSiR}_3$  مع معقدات انتقالية وعولجت خصائص كيمياء المعقدات المتعلقة بالروابط معدن-سيليل والمعقدات  $\eta^2$ -Silane ابتداءً من طرائق التصنيع وحتى التفسيرات النظرية [4].

قام Rabaa وفريقه في عام 1987 بإجراء حسابات نظرية باستخدام طريقة هيوكل الموسعة على المعقد  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H-SiH}_3)$  وأظهرت نتائجهم أن الرابطة  $\text{Si-H}$  تضعف عند انتظامها على المعدن إلا أنها لا تنفصم [5]. وجد

Rai-Chaudhuri و Lichtenberger [6] أن نتائج الحسابات النظرية من نوع Fensk-Hall [7] على توافق بالمجمل مع حسابات هيوكل الموسعة، وتشير إلى منح معاكس نحو المدار  $\sigma^*_{\text{Si-H}}$  وتتلخص بأن انتظام الرابطة Si-H على المعدن لا يؤدي إلى أكسدته. إن استزالة الرابطة Si-H المنتظمة على المركز المعدني بالنسبة إلى طولها في السيلان الحر (تبلغ وسطياً  $1.48 \text{ \AA}$ ) هو نتيجة لعملية المنح والمنح المعاكس للالكترونات. يبلغ طول الرابطة Si-H المحددة بواسطة انعراج النترونات على المعقد  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H-SiFPh}_2)$  القيمة  $1.802 \text{ \AA}$  [8]. يمكن أن تتفصم الرابطة فيما لو كان المنح المعاكس في المدارات  $\sigma^*_{\text{Si-H}}$  مهماً. يعتبر طول الرابطة Si-H دليلاً على درجة تنشيطها. بشكل عام، اعتبر Schubert على أنه لا يوجد تداخل بين H و Si إذا كان طول الرابطة أكبر من  $2.0 \text{ \AA}$ . في عام 1991، بدأ عصر الحسابات من نوع ab-initio حيث قام Ieki و Sakaki بتطبيق طريقة MP4 على تفاعل  $\text{SiH}_4$  مع  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$  حيث وجدا أن المعقد  $\eta^2\text{-Si-H}$  هو عبارة عن حالة انتقالية في هذا التفاعل [9]. في عام 1996، أجريت المحاولة النظرية الأولى لتوصيف معقد مستقر يحوي على  $\eta^2\text{-Si-H}$  من قبل Maseras و Lledos بواسطة دراسة نظرية ab-initio بطريقتي MP2 و MP4 على معقد  $\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\text{H}_2\text{SiH}_3)$  ووجدا أن المتماكبين الأكثر استقراراً معقد  $\eta^2\text{-H}_2$   $(\eta^2\text{-H}_2)$   $(\text{SiH}_3)$   $(\text{PH}_3)$   $(\text{CO})$   $\text{OsCl}$  (طول الربطة H-H =  $0.821 \text{ \AA}$ ) ومعقد  $\eta^2\text{-Si-H}$   $(\eta^2\text{-H-SiH}_3)$   $(\text{SiH}_3)$   $(\text{PH}_3)$   $(\text{CO})$   $\text{OsCl}$  وطول الربطة Si-H يساوي إلى  $1.737 \text{ \AA}$  [10]. وضع Lin and al. أنه أصبح لمعقدات معدن-سيليل أهمية متزايدة وواسعة في الكيمياء العضوية-معدنية [11] وازداد اكتشاف العديد من المعقدات  $\eta^2\text{-Silane}$  في السنوات العشرين الأخيرة وحددت بنيتها وطبيعتها روابطها [11].

في عامي 2003 و 2004 قام Nikonov and al. [12-13] بدراسة على سلسلة من معقدات موليبدنوم ايميدو مع سيلانات مختلفة ووجد أنه لاعلاقة مباشرة بين قيمة  $J_{Si-H}$  وقيم أطوال الروابط Mo-Si و Mo-H [14]. كما تسمح مطيافية IR بوصف المعقدات  $\sigma$ . إن نمط الاهتزاز يعطي فكره مهمة عن الرابطة Si-H وإن نمط الاستطالة  $\nu_{Si-H}$  في المعقدات  $\eta^2 - Si - H$  ينتقل نحو الطاقات المنخفضة بالنسبة إلى المرتبطة بشكلها الحر.

في عام 2004، حضر Perutz وفريقه [15] المعقد  $(H)(C_2H_3Y) Rh(III) CpRh(SiR_2R')$

ووجدوا أنه على شكل متماكين متقاربين بالطاقة. أشارت نتائج  $J_{Si-H}$  إلى وجود رابطة من النوع  $Rh(\eta^2 - Si - H)$  في مرحلة ما. بهدف تحديد المرحلة التي تشكلت بها الرابطة

$Rh(\eta^2 - Si - H)$  قمنا بنمذجة بعض متماكبات المعقد  $(H)(C_2H_3Y) 2$  ;  $R_2R' = H_3, Me_3$ , وقمنا كذلك باختبار تأثير المتبادلات  $(OH)_3$

$Y = H$  ;  $C_2H_3Y = PH_3, SiH_4$  وإمكانية تشكل الرابطة  $(H)(C_2H_3Y) Rh(\eta^2 - Si - H)$

في هذا البحث، قمنا بنمذجة المعقد  $(H)(C_2H_3Y) 2$   $CpRh(SiR_2R')$  من أجل:

1- التحقق بنيوياً وطيفياً من تشكل  $Rh(\eta^2 - Si - H)$  في الحالة المستقرة للمعقد.

2- فهم تأثير المتبادلات  $R_2R'$  و  $Y$  على إمكانية تشكيل الرابطة  $(\eta^2 - Si - H)$

2- طرائق الحساب

أجريت جميع الحسابات الواردة في هذا البحث اعتماداً على طريقة نظرية تابع الكثافة [16] DFT/B3LYP المبرمجة في برنامج NWChem [17]. في الخمسينيات

من القرن الماضي، بدأت الحواسيب الالكترونية تزداد سرعة واستطاعة وهذا ما سمح لنظرية تابع الكثافة [16] DFT/B3LYP بدخول حيز التطبيق الفعلي وخاصة في حساب الطاقة، والبنية الفراغية، وخصائص الذرات والجزيئات، والأجسام الصلبة. تقوم نظرية تابع الكثافة على أنه يمكن كتابة طاقة جملة متعددة الإلكترونات بدلالة تابع الكثافة الإلكترونية، وهذا يجعل استخدام تابع الكثافة الإلكترونية ممكناً عوضاً عن التابع الموجي من أجل حساب الطاقة والقيم الوسطية للمؤثرات الفيزيائية. حالياً، تُعتبر طريقة DFT/B3LYP الطريقة الكمومية الأكثر استخداماً والمستخدمه مجال الكيمياء النظرية لأنها تسمح بحساب الترابط الإلكتروني لجملة متعددة الإلكترونات. بالإضافة لذلك، تتممذج طريقة DFT/B3LYP بشكل جيد من أجل المسافات القصيرة التأثيرات المتبادلة ما بين الإلكترونات. تم وضع الأسس الأولى لنظرية DFT في عام 1964 من قبل Kohn وHohenberg اللذين برهنوا على إمكانية حساب خصائص جملة بواسطة تابع الكثافة الإلكتروني. فيما بعد، سمحت أبحاث العالمين Kohn وSham بتطوير نظرية DFT وجعلها قابلة للتطبيق. في نظرية Kohn-Sham، تم عرض صياغة رياضية تعتمد على مجموعة معادلات تُدخل تابعي يعرف بتابعي التبادل - الترابط الذي يندمج الترابط الإلكتروني. توابع التبادل - الترابط BLYP المستخدمة في هذا العمل والتي تعتبر الأكثر شيوعاً تكتب على الشكل:

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = (1 - \alpha). E_x^{LSDA} + \alpha. E_x^{exact} + b. \Delta E_x^{B88} + (1 - c). E_c^{LSDA} + c. E_c^{LYP}$$

يعبر  $E_c^{LYP}$  عن جزء الترابط المعرف من قبل الباحثين Lee, Yang, Paar، بينما يعبر  $\Delta E_x^{B88}$  عن جزء التبادل المعرف من قبل Becke. يتم تحديد البارامترات  $a, b, c$  بحيث نحصل على أفضل اقتراب ممكن من المعطيات التجريبية. تعتمد القيم  $a = 0.2, b = 0.7, c = 0.8$ .



أستخدم برنامج ChemCraft [18] لنمذجة المعقد، وأجريت الحسابات النظرية باستخدام برنامج NWChem [18] لحساب الطاقة، وتحديد البنية الفراغية وطبيعة الرابطة Si-H في المعقد. واستخدمت الطاقة الكامنة الكاذبة للروبيوم [17]، ووصف الهيدروجين و الكربون والأكسجين بالقاعدة من نوع [DZ] [19].

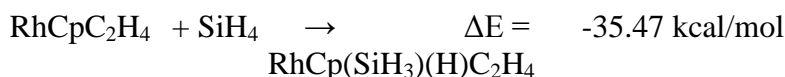
3- النتائج والمناقشة

1-3 تأثير المتبادلات  $R_2R'$  و Y على طول ونوع الرابطة Si-H في معقد Rh(III)  
 $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3Y) 2$   
 1-1-3 عند ثبات Y وتغير  $R_2R'$

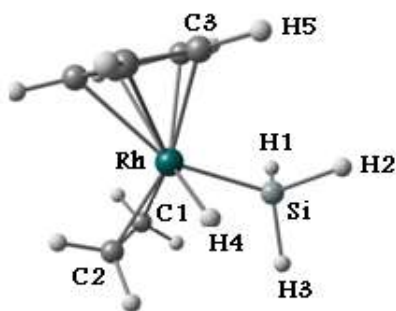
1-1-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها  $Y=H$  ;  $R_2R'=H_3$  فتصبح الصيغة

الكيميائية للمعقد 2 على الشكل  $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$

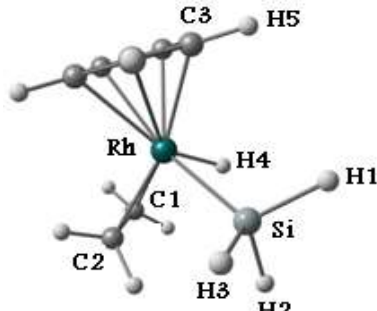
قبل البدء بدراسة تأثير المتبادلات على المعقد المتشكل  $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3Y) 2$  قمنا بدراسة نظرية للتفاعل التالي بهدف معرفة إمكانية تشكل المعقد 2 ترموديناميكياً.



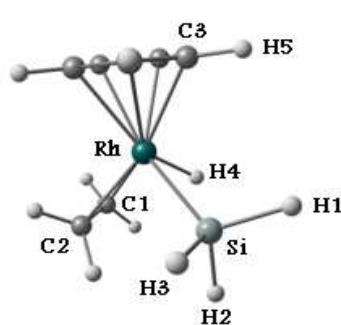
أظهرت نتائج الحسابات النظرية بحسب DFT/B3LYP إمكانية تشكل المعقد 2 وأنه أخفض طاقياً بنحو  $-35.47 \text{ kcal/mol}$  من طاقة المركبات الداخلة في التفاعل. بعد التحقق من تشكل المعقد طاقياً قمنا بالبحث عن تماكباته الممكنة. أشارت النتائج الحسابية إلى وجود أربع تماكبات للمعقد  $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$  كما مبين في الشكل (1).



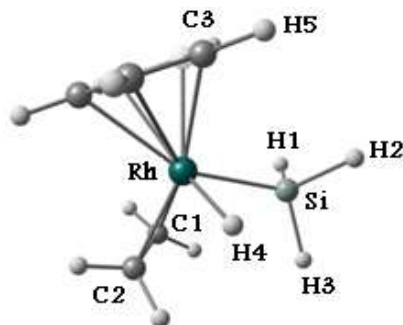
CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_A



CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_B



CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_C



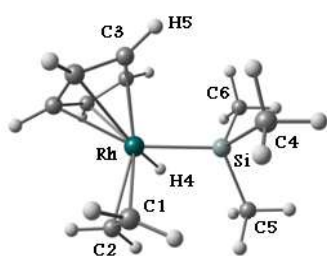
CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_D

الشكل (1): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

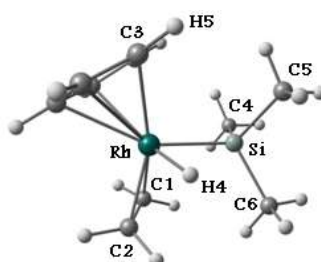
حسب DFT/B3LYP

نلاحظ أن المتماكبات الأربع تختلف بشكل أساسي عن بعضها البعض بموقع الرابطة Si-H4 بالنسبة لمجموعة الايثيلين C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.  
 في الحالة التي يكون من أجلها Y=H ; R<sub>2</sub>R'=Me<sub>3</sub> فقد أجرينا،  
 كما لوحظ، استبدال ثلاث هيدروجينات في الجزيء SiH<sub>4</sub> بثلاث مجموعات ميثيل Me من أجل ملاحظة تغير طول الرابطة Si-H4 بفعل وجود مجموعات مانحة للإلكترونات على ذرة السيليكون. تصبح الصيغة الكيميائية للمعقد 2 على الشكل

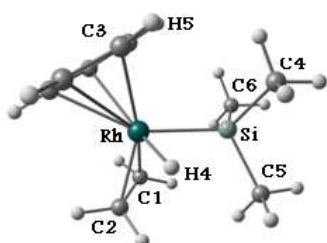
التالي:  $\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  Rh(III). تبين لنا من خلال الحسابات النظرية DFT/B3LYP أن لهذا المعقد أيضاً أربع متمكبات متقاربة بالطاقة وتختلف عن بعضها البعض بالدرجة الأولى بتوضع الرابطة  $\text{Si-H}_4$  بالنسبة للمجموعة  $\text{C}_2\text{H}_4$ ، كما نلاحظ التباين في مواقع مجموعات الميثيل في المتمكبات الأربع كما هو مبين في الشكل (2).



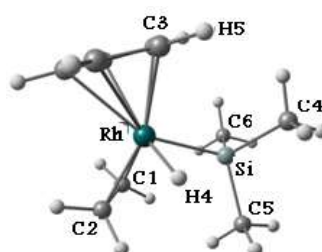
$\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-A}$



$\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-B}$



$\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-C}$



$\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-D}$

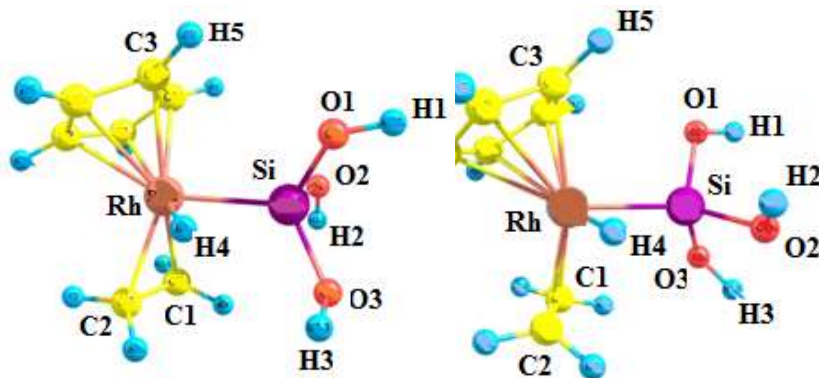
الشكل (2): البنية الفراغية لمتمكبي المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  حسب

DFT/B3LYP

3-1-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها  $\text{Y}=\text{H}$ ؛  $\text{R}_2\text{R}' = (\text{OH})_3$  حيث استبدلت مجموعات الميثيل المانحة للإلكترونات بثلاث مجموعات ساحبة

للالكترونات كمجموعة الهيدروكسيد OH. تمكنا بحسب DFT/B3LYP من تحديد فقط متماكبين مستقرين للمعقد

$\text{CpRh}(\text{Si}(\text{OH})_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  كما هو موضح في الشكل (3). بشكل عام لم نلاحظ تغييراً في البنية الفراغية، ولكن لوحظ تغير موقع الرابطة Si-H4 بالنسبة للمجموعة  $\text{C}_2\text{H}_4$  وكذلك بالتوضع الفراغي لمجموعات OH.



Iso1-210.037217  
CpRh(Si(OH)<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_A

TS John -210.0329819  
CpRh(Si(OH)<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_B

الشكل (3): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد  $\text{CpRh}(\text{Si}(\text{OH})_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  حسب

DFT/B3LYP

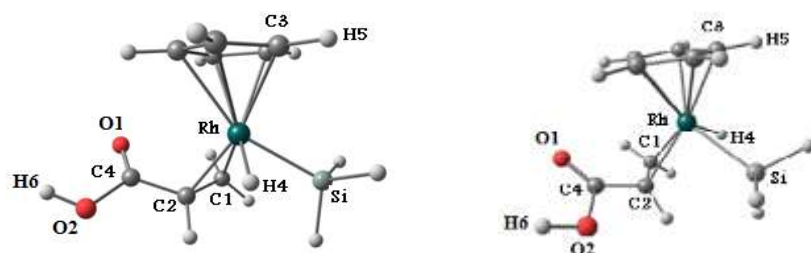
2-1-3 عند ثبات  $\text{R}_2\text{R}'$  وتغير Y

من أجل ملاحظة تأثير المتبادل الآخر Y على طبيعة الرابطة Si-H4 وطولها، قمنا باستبداله بعدد من المجموعات كان أولها مجموعة كربوكسيل -COOH.

1-2-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها  $\text{R}_2\text{R}' = \text{H}_3$  ; Y = -COOH

أثبتت نتائج الحسابات النظرية أن للمعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH})$  متماكبين فقط. لم يطرأ تغيير جوهري على البنية الفراغية للمتماكبين أو على موقع

الرابطة Si-H4 حيث نلاحظ أن موقعها يختلف بحسب موقع المجموعة  $C_2H_3COOH$ . كما هو موضح في الشكل (4)



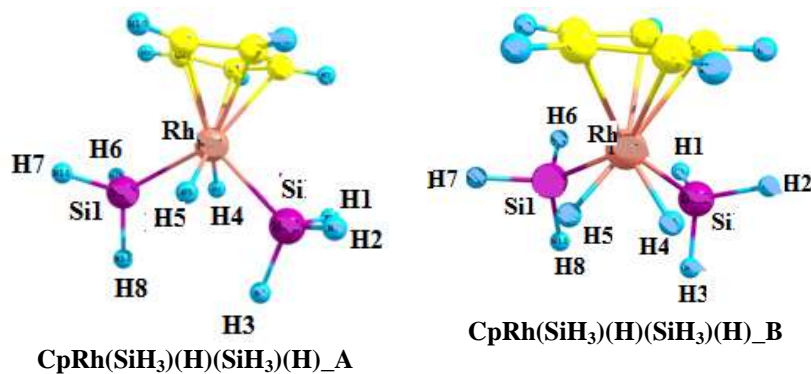
**CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COOH)\_A**

**CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COOH)\_B**

الشكل (4): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد  $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3COOH)$  حسب DFT/B3LYP

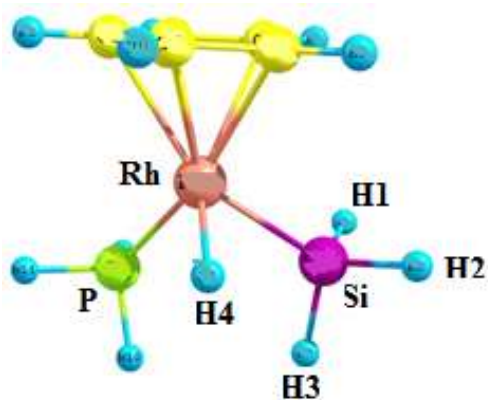
2-2-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها  $R_2R' = H_3$  ;  $C_2H_3Y = SiH_4$  حيث تصبح صيغة المعقد  $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_4)$ . لم نتمكن من تحديد أكثر من متماكبين مستقرين على سطح الطاقة الكامنة. أظهرت نتائج الحسابات النظرية DFT/B3LYP أنه انتظام جزئي آخر  $SiH_4$  على المركز المعدني في المتماكبين أدى استتالة رابطة واحدة فقط من إحدى روابط  $SiH_4$  بينما تحافظ بقية الروابط Si-H تقريباً على الطول الذي نلاحظه في جزيء  $SiH_4$  الحر. نجد نتيجة لذلك تشكل رابطتين غير تقليديتين في المعقد وهما Si-H4 و Si-H5 في كل متماكب ولكن يكمن الفرق بينهما بموقعهما. ففي المتماكب الأول  $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)_A$  نلاحظ أن H4 و H5 يقعان في موقع *trans* بالنسبة للمجموعتين  $SiH_3$  و  $SiH_3$ . بينما نجد في المتماكب الثاني  $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)_B$  أن H4 و H5

يقعان في موقع *cis* بالنسبة للمجموعتين  $\text{Si}1\text{H}_3$  و  $\text{Si}2\text{H}_3$ . كما هو مبين في الشكل (5).



الشكل (5): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{SiH}_4)$  حسب DFT/B3LYP

3-2-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Y} = \text{PH}_3$  ;  $\text{R}_2\text{R}' = \text{H}_3$  قمنا في هذه الخطوة باستبدال جزيء  $\text{SiH}_4$  بجزيء فوسفين  $\text{PH}_3$  فنتج المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{PH}_3)$ . أُريد من هذا الإجراء التأكد من إمكانية تشكل رابطة أخرى  $\text{Si}-\text{H}_5$  والتي يمكن أن نحصل عليها فيما لو حدث ضعف في إحدى روابط  $\text{P}-\text{H}$ . لم تشر النتائج النظرية DFT/B3LYP إلى تشكل رابطة ثانية على غرار  $\text{Si}-\text{H}_4$  بل حافظ جزيء  $\text{PH}_3$  على ارتباطه بالمركز المعدني عن طريق ذرة الفوسفور ولم يسلك سلوك  $\text{SiH}_4$ . لم نتمكن إلا من تحديد تماكب واحد فقط للمعقد كما هو مبين في الشكل التالي (6):



الشكل (6): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{PH}_3)$  حسب  $\text{DFT/B3LYP}$

2-3 الهندسة الفضلى للمتماكبات الأكثر استقرارا  
نبين في الجدول (1) النتائج النظرية بحسب طريقة  $\text{DFT/B3LYP}$  للأبعاد  
الأساسية الفضلى للمتماكبين الأكثر استقرارا للمعقد  
 $\text{CpRh}(\text{Si R}_2\text{R}')(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$

الجدول (1): الأبعاد الأساسية الفضلى لمتماكبي المعقد  $(C_2H_4)(H)(SiR_2R')$  CpRh الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP. <sup>a</sup> الأبعاد بالأنغستروم (Å) <sup>b</sup> : الزوايا بالدرجات (°)

| Y=H                                   |              |                       |                                     |              |                       |                                    |              | الأبعاد               |
|---------------------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------|-----------------------|------------------------------------|--------------|-----------------------|
| R <sub>2</sub> R' = (OH) <sub>3</sub> |              | الأبعاد               | R <sub>2</sub> R' = Me <sub>3</sub> |              | الأبعاد               | R <sub>2</sub> R' = H <sub>3</sub> |              |                       |
| B                                     | A            |                       | B                                   | A            |                       | B                                  | A            |                       |
| 2.311                                 | 2.325        | Rh – Si <sup>a</sup>  | 2.368                               | 2.369        | Rh – Si <sup>a</sup>  | 2.336                              | 2.337        | Rh – Si <sup>a</sup>  |
| 1.562                                 | 1.552        | Rh-H4                 | 1.555                               | 1.555        | Rh-H4                 | 3.232                              | 3.214        | Rh-H1                 |
| 3.247                                 | 3.422        | Rh-O1                 | 3.545                               | 3.546        | Rh-C4                 | 3.214                              | 3.232        | Rh-H2                 |
| 3.367                                 | 3.229        | Rh-O2                 | 3.527                               | 3.527        | Rh-C5                 | 3.249                              | 3.249        | Rh-H3                 |
| 3.394                                 | 3.436        | Rh-O3                 | 3.602                               | 3.603        | Rh-C6                 | 1.558                              | 1.558        | Rh-H4                 |
| 1.660                                 | 1.666        | Si-O1                 | 1.903                               | 1.903        | Si-C4                 | 1.499                              | 1.502        | Si-H1                 |
| 1.667                                 | 1.670        | Si-O2                 | 1.899                               | 1.900        | Si-C5                 | 1.502                              | 1.499        | Si-H2                 |
| 1.672                                 | 1.678        | Si-O3                 | 1.900                               | 1.899        | Si-C6                 | 1.498                              | 1.498        | Si-H3                 |
| <b>2.244</b>                          | <b>2.397</b> | <b>Si-H4</b>          | <b>2.253</b>                        | <b>2.250</b> | <b>Si-H4</b>          | <b>2.264</b>                       | <b>2.258</b> | <b>Si-H4</b>          |
| 2.196                                 | 2.207        | Rh-C1                 | 2.183                               | 2.183        | Rh-C1                 | 2.174                              | 2.203        | Rh-C1                 |
| 2.172                                 | 2.194        | Rh-C2                 | 2.163                               | 2.163        | Rh-C2                 | 2.188                              | 2.201        | Rh-C2                 |
| 1.411                                 | 1.405        | C1-C2                 | 1.412                               | 1.412        | C1-C2                 | 1.411                              | 1.411        | C1-C2                 |
| 72.2                                  | 68.3         | Rh-H4-Si <sup>b</sup> | 74.3                                | 74.5         | Rh-H4-Si <sup>b</sup> | 72.7                               | 71.9         | Rh-H4-Si <sup>b</sup> |
| 42.4                                  | 43.6         | Rh-O1-Si              | 38.4                                | 38.3         | Rh-C4-Si              | 41.7                               | 42.2         | Rh-H1-Si              |
| 38.6                                  | 36.9         | Rh-O2-Si              | 38.8                                | 38.8         | Rh-C5-Si              | 42.4                               | 41.8         | Rh-H2-Si              |
| 37.7                                  | 37.3         | Rh-O3-Si              | 36.7                                | 36.7         | Rh-C6-Si              | 41.1                               | 41.1         | Rh-H3-Si              |
| 108.6                                 | 106.8        | O1-Si-Rh              | 111.7                               | 111.8        | C4-Si-Rh              | 113.1                              | 112.2        | H1-Si-Rh              |
| 114.7                                 | 117.3        | O2-Si-Rh              | 111.0                               | 111.0        | C5-Si-Rh              | 111.9                              | 112.9        | H2-Si-Rh              |
| 115.9                                 | 116.9        | O3-Si-Rh              | 114.6                               | 114.7        | C6-Si-Rh              | 114.1                              | 113.6        | H3-Si-Rh              |
| 40.1                                  | 38.3         | H4-Si-Rh              | 39.2                                | 39.2         | H4-Si-Rh              | 39.5                               | 39.8         | H4-Si-Rh              |
| 85.2                                  | 89.1         | Si-Rh-C1              | 85.6                                | 85.6         | Si-Rh-C1              | 102.3                              | 84.1         | Si-Rh-C1              |
| 105.9                                 | 101.1        | Si-Rh-C2              | 103.0                               | 102.9        | Si-Rh-C2              | 83.2                               | 103.1        | Si-Rh-C2              |
| 37.7                                  | 37.2         | C1-Rh-C2              | 37.9                                | 37.9         | C1-Rh-C2              | 37.7                               | 37.8         | C1-Rh-C2              |
| -31.2                                 | -24.5        | O1-Rh-H4-Si           | 4.9                                 | -4.9         | C4-Rh-H4-Si           | 26.9                               | 2.7          | H1-Rh-H4-Si           |
| 59.9                                  | 86.1         | H1-C3-Rh-H4           | 81.0                                | -81.7        | H5-C3-Rh-H4           | -35.1                              | 34.8         | H5-C3-Rh-H4           |
| -93.4                                 | -94.6        | C3-Rh-H4-Si           | -76.7                               | 76.7         | C3-Rh-H4-Si           | 95.2                               | -95.4        | C3-Rh-H4-Si           |

تُظهر نتائج حساب الهندسة الفضلى أن جميع المتماكبات غير متناظرة . تختلف فيما بينها باختلاف موقع الرابطة بالنسبة لمجموعة C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> . يتراوح طول الرابطة Rh – Si في جميع المتماكبات من 2.31 Å إلى 2.34 Å وهو على توافق جيد جداً مع الأبعاد التي حُصل عليها بواسطة انعراج الأشعة السينية على بعض معقدات الرودويم التي تحوي هذا النوع من الروابط والتي تنحصر بين 2.34 Å و 2.31 Å



2.36 [20]. من جهة أخرى، لوحظ أن الهيدروجين H4 ضعف ارتباطه بذرة السيليوم مما أدى إلى استطالة الرابطة Si-H4 مقارنة بالهيدروجينات التي مازالت مرتبطة بذرة السيليوم. يتغير طول الرابطة Si-H4 في جميع المتماكبات من 2.24 Å إلى 2.26 Å ، بينما أطوال الروابط الأخرى Si-H1، Si-H2 و Si-H3 تتراوح أبعادها في المتماكبات المدروسة من 1.498 Å إلى 1.502 Å وهي قريبة جداً من القيمة التي نجدها لطول هذه الرابطة في الجزيء الحر SiH<sub>4</sub> والذي يبلغ 1.4899 Å. نلاحظ كذلك من خلال نتائج الحسابات النظرية أن الهيدروجين H4 الذي ضعف ارتباطه بذرة Si وشكل مع الروديوم رابطة Rh-H4 تتحصر قيمها بين 1.552 Å و 1.558 Å. وهو على توافق النتائج التجريبية التي تشير إلى أن طول الرابطة Rh-H يتراوح بين (1.42(3)-1.56(3) Å) [20].

### 3-3 طاقة المتماكبات

بينت نتائج الحسابات النظرية DFT/B3LYP أن المتماكبات التي لها نفس الصيغة الكيميائية متقاربة جداً بالطاقة باستثناء المتماكب CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(SiH<sub>3</sub>)(H)\_B فهو أعلى طاقة من متماكبه الأكثر استقراراً بنحو 15.12 kJ/mol. يعزى ذلك لاختلاف تموضع H4 و H5 بالنسبة لجزيئي SiH<sub>3</sub>-. ففي المتماكب الأكثر استقراراً CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(SiH<sub>3</sub>)(H)\_A تحدث أربع تجاذبات ضعيفة بين H4 وذرتي السيليكون و كذلك الأمر بين H5 ونفس ذرتي السيليكون مما يؤدي لاستقرار أكبر من حالة المتماكب الآخر الذي يحدث فيه فقط تجاذب بين H4 وذرة سيليكون واحدة وبين H5 وذرة السيليكون الأخرى الشكل (5). يعود الفرق الضئيل بالطاقة بين أغلب المتماكبات إلى الاختلاف البسيط في البنية الفراغية من حيث أطوال الروابط أو بالزوايا أو بالزوايا السطحية بين المستويات وبالتوضع الفراغي لبعض الزمر. حُسبت

الطاقة النسبية بين المتماكب الأكثر استقراراً والمتماكبات التي لها نفس المتبادلات. نبين النتائج التي حصلنا عليها في الجدولين (2) و (3).

الجدول (2): فروق الطاقة النسبية بين متماكبات المعقد  $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_4)$

حسب DFT/B3LYP

| Y=H                                  |       |                                    |       |       |       |                                   |       |       |       | المتبادل Y                 |
|--------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------|
| R <sub>2</sub> R = (OH) <sub>3</sub> |       | R <sub>2</sub> R = Me <sub>3</sub> |       |       |       | R <sub>2</sub> R = H <sub>3</sub> |       |       |       | R <sub>2</sub> R' المتبادل |
| B                                    | A     | D                                  | C     | B     | A     | D                                 | C     | B     | A     | المتماكب                   |
| 2.66                                 | 0.000 | 0.009                              | 0.008 | 0.006 | 0.000 | 0.037                             | 0.013 | 0.008 | 0.000 | ΔE(kJ/mol)                 |

الجدول (3): فروق الطاقة النسبية بين متماكبات المعقد  $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$

حسب DFT/B3LYP

| R <sub>2</sub> R' = H <sub>3</sub>                 |       |           |       | المتبادل R <sub>2</sub> R'               |
|--|-------|-----------|-------|--|
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Y = SiH <sub>4</sub> |       | Y = -COOH |       | المتبادل C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Y |
| B  | A     | B         | A     | المتماكب                                 |
| 15.12  | 0.000 | 0.008     | 0.000 | ΔE (kJ/mol)                              |

4-3 تأثير المتبادلات على طول الرابطة Si-H ونوعها

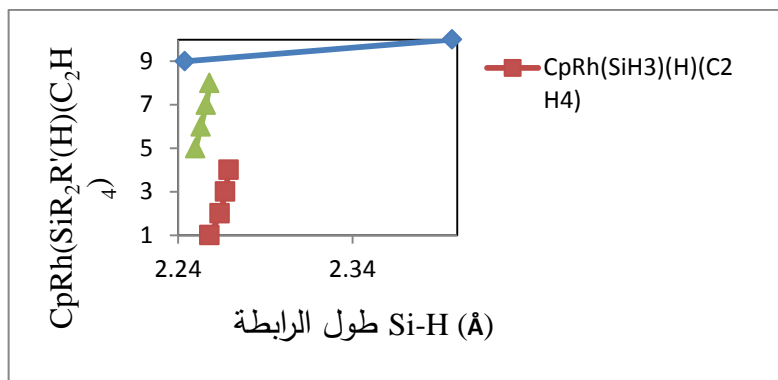
وجدنا أن طول الرابطة Si-H يتغير تبعاً لطبيعة المتبادل R<sub>2</sub>R' على ذرة Si وكذلك لطبيعة المتبادل Y.

1-4-3 تأثير المتبادل R<sub>2</sub>R' على طول الرابطة Si-H ونوعها

الجدول(4): قيم أطوال الرابطة Si-H في ممتاكبات المعقد  
DFT/B3LYP حسب CpRh(SiR<sub>2</sub>R')(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

| Y=H                                   |       |                                     |       |       |       |                                    |       |       |       |                      |
|---------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-------|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|----------------------|
| R <sub>2</sub> R' = (OH) <sub>3</sub> |       | R <sub>2</sub> R' = Me <sub>3</sub> |       |       |       | R <sub>2</sub> R' = H <sub>3</sub> |       |       |       |                      |
| 2.397                                 | 2.244 | 2.258                               | 2.256 | 2.253 | 2.250 | 2.269                              | 2.267 | 2.264 | 2.258 | SiH <sub>4</sub> (Å) |

بينت نتائج الحسابات النظرية أن طول الرابطة Si-H<sub>4</sub> في حالة R<sub>2</sub>R' = H<sub>3</sub> يتراوح من 2.258 إلى 2.269 Å (وسطياً 2.2597 Å) ، بينما يتناقص عند استبدال الهيدروجينات الثلاث على ذرة السيليكون Si بثلاث مجموعات ميثيل Me لتتراوح الأبعاد من 2.250 إلى 2.259 Å ( وسطياً 2.254 Å ) أو ثلاث زمر هيدروكسيل OH تتراوح من 2.244 إلى 2.397 ( وسطياً 2.321 Å). يمكن تفسير هذه النتيجة لأن زمر OH عبارة عن زمر ساحبة للإلكترونات وبالتالي تؤثر على تموضع الكثافة الإلكترونية حول ذرة Si مما يؤدي إلى إضعاف الرابطة مع ذرة الهيدروجين H<sub>4</sub> بسبب زيادة التدافع بين النوى. يحدث العكس تماماً فيما لو كان المتبادل عبارة عن زمر مانحة للإلكترونات فهي تقوم بتعزيز الكثافة الإلكترونية حول ذرة السيليكون، مما يضعف التدافع بين النوى وبالتالي تساعد على اقتراب ذرة الهيدروجين منها مما يؤدي إلى قصر الرابطة وزيادة فرص تشكل الرابطة Si-H-Rh-H-Si-η<sup>2</sup>. نبين في الشكل (7) تغير طول الرابطة Si-H في جميع ممتاكبات المعقد CpRh(SiR<sub>2</sub>R')(H)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).



الشكل (7): تغير طول الرابطة Si-H في متماكبات المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$

### 2-4-3 تأثير المتبادل Y على طول الرابطة Si-H ونوعها

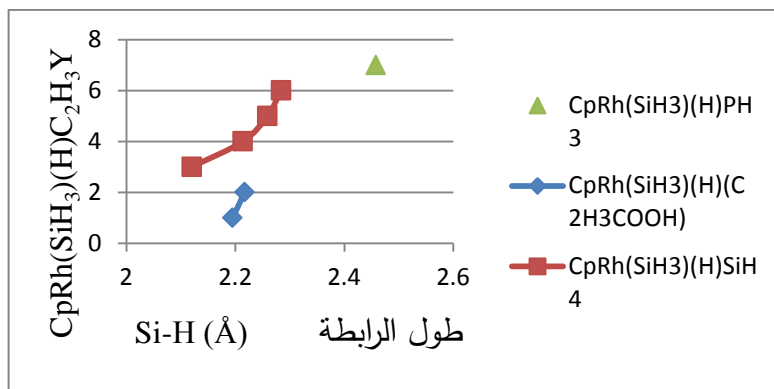
الجدول (5): قيم أطوال الرابطة Si-H في متماكبات المعقد

DFT/B3LYP حسب  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{Y})$

| $\text{R}_2\text{R}' = \text{H}_3$           |   |       |       |       |                           |       |          |
|--|---|-------|-------|-------|---------------------------|-------|----------|
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{Y} = \text{PH}_3$ | $\text{C}_2\text{H}_3\text{Y} = \text{SiH}_4$ |       |       |       | $\text{Y} = -\text{COOH}$ |       |          |
| 2.458  | 2.284   | 2.259 | 2.214 | 2.120 | 2.217                     | 2.195 | Si-H4(Å) |

قمنا في هذه الدراسة بتغيير المتبادل المرتبط مباشرة بالمركز المعدني مع المحافظة على المتبادل

$\text{R}_2\text{R}' = \text{H}_3$ . أكدت النتائج النظرية أن الرابطة Si-H أقصر ما يمكن في المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{SiH}_3)(\text{H})$  وتسعى الرابطة Si-H4 وكذلك Si-H4 من الاقتراب من تشكيل رابطة لاتقليدية من النوع  $\text{Rh}(\eta^2 - \text{Si} - \text{H})$ . يوضح الشكل (8) تغير طول الرابطة Si-H في متماكبات المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{Y})$



الشكل (8): تغير طول الرابطة Si-H في ممتكبات المعقد CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Y)

### 3-5 تواتر اهتزاز الرابطة Si-H - $\eta^2$

تسمح مطيافية تحت الأحمر IR بتوصيف المعقدات التي يمكن أن تحوي روابط من النوع

$\eta^2$ -Si-H . في الواقع، نتيجة ضعف الرابطة Si-H فإن عصابة الاستطالة  $\nu_{Si-H}$  تنزاح

نحو قيم التواترات الضعيفة مقارنة بالروابط الموجودة بالجزيء 4 , 2219  $cm^{-1}$  (SiH 2208). ليس هذا الانزياح إلا تعبيراً عن ضعف للرابطة Si-H عند انتظامها على المركز المعدني.

نبين في الجدول (6) قيم شدة الامتصاص وتواترات الاهتزاز للمتمكبات الأكثر استقراراً للمعقد CpRh(SiH<sub>3</sub>)(H)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Y) حسب DFT/B3LYP.

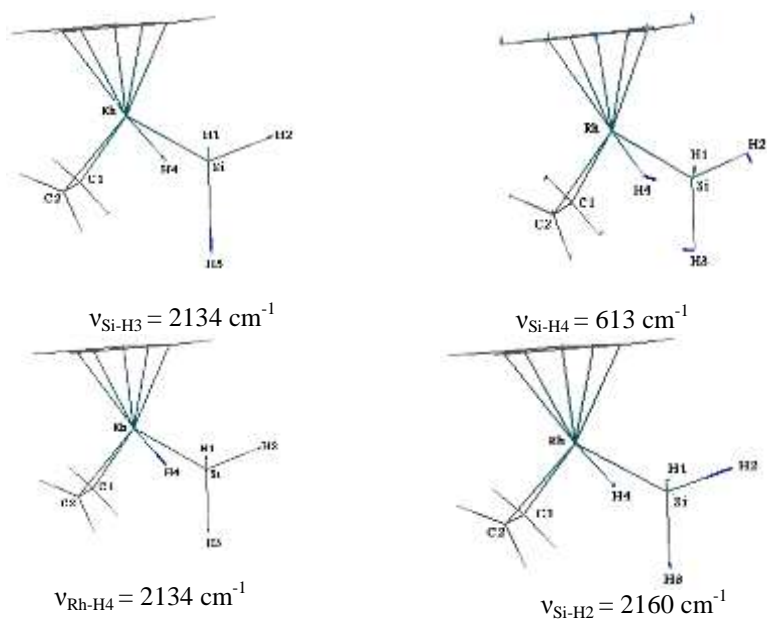
الجدول (6): قيم شدة الامتصاص وتوترات الاهتزاز للمتماكب الأكثر استقراراً للعائد لسلسلة

المعقدات  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{Y})$  حسب DFT/B3LYP .

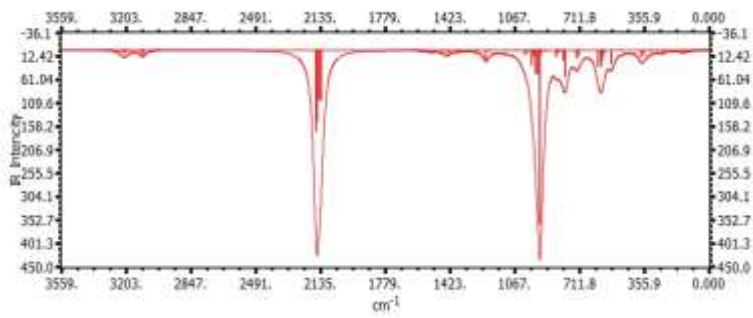
| DFT/B3LYP   |  |  |                                 |  |                                 |   |                                     | الطريقة   |
|---|--|--|---------------------------------|--|---------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{SiH}_3)(\text{H})$ |  | $\text{CpRhSi}(\text{OH})_3(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ |                                 | $\text{CpRhSi}(\text{Me})_3(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ |                                 | $(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CpRh}(\text{SiH}_3)$ |                                     | المعقد  |
| الشدة<br>Km/mol   | التواتر<br>( $\text{cm}^{-1}$ )              | الشدة<br>Km/mol  | التواتر<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | الشدة<br>Km/mo<br>l  | التواتر<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | الشدة<br>Km/mo<br>l   | التواتر<br>( $\text{cm}^{-1}$ )     |   |
| 47<br>0.3   | 550 s<br>455 as                              | 23<br>-  | 552<br>-                        | 46<br>19   | 605<br>551                      | 33  | 613                                 | Si-H4<br>Si-H5  |
| 229<br>0.1<br>71<br>191<br>24<br>225                          | 2209<br>2202<br>2168<br>2167<br>2156<br>2163 | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-                                   | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-      | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-                                   | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-      | 170<br>148<br>102<br>-                                      | 2163<br>2160<br>2146<br>-<br>-<br>- | Si-H1<br>Si-H2<br>Si-H3<br>Si1-H6<br>Si1-H7<br>Si1-H8 |
| 22<br>97  | 2133<br>as<br>2120 s                         | 114<br>-   | 2133<br>-                       | 93<br>-  | 2171<br>-                       | 105<br>-  | 2134<br>-                           | Rh-H4<br>Rh-H5  |
| -<br>-<br>-   | -<br>-<br>-                                  | 66<br>57<br>53   | 3847<br>3843<br>3803            | -<br>-<br>-  | -<br>-<br>-                     | -<br>-<br>-   | -<br>-<br>-                         | O1-H1<br>O2-H2<br>O3-H3                               |
| -<br>-  | -<br>-                                       | 0.7<br>9   | 3197<br>3217                    | 0.5<br>14  | 3194<br>3114                    | 9<br>5  | as3112<br>s3123                     | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$<br>2                   |

كما نبين في الشكل (9) مقارنة بين أنماط اهتزاز بعض الروابط، المتماكب الأكثر

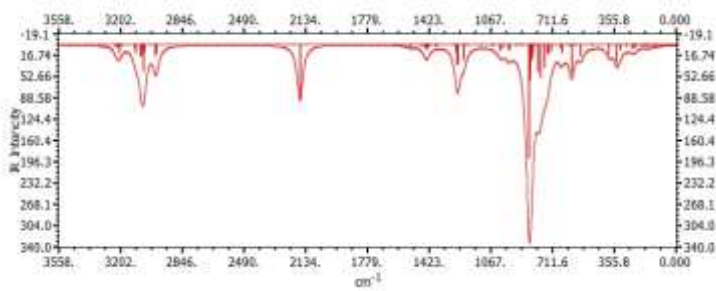
استقرارا  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)_A$



الشكل (9): أنماط اهتزاز Si-H و h-H العائدة للمعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)_A$  نيين في الأشكال 10، 11، 12 و 13 طيوف تحت الأحمر IR العائدة للمتماكب الأكثر استقراراً للمعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{Y})$  حسب DFT/B3LYP.

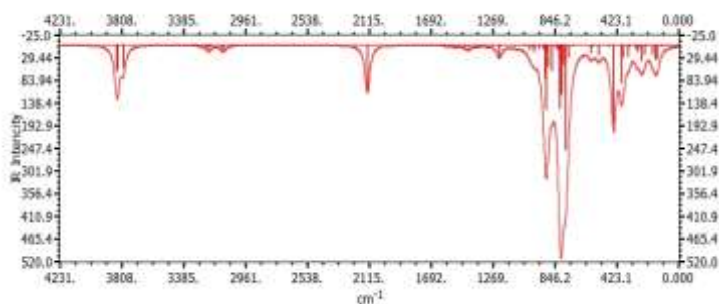


الشكل (10): طيف الامتصاص للمعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  حسب DFT/B3LYP



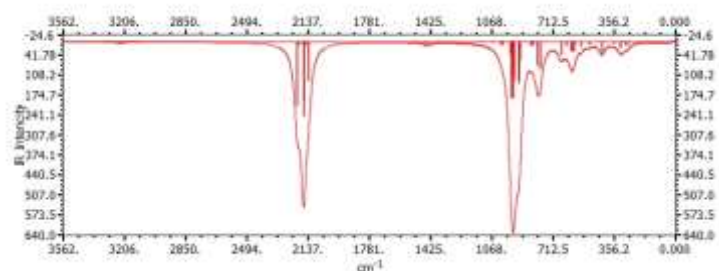
الشكل (11): طيف الامتصاص للمعقد  $\text{CpRh}(\text{Si}(\text{Me})_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  حسب DFT/B3LYP





الشكل (12): طيف الامتصاص للمعقد  $\text{CpRh}(\text{Si}(\text{OH})_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$

حسب DFT/B3LYP



الشكل (13): طيف الامتصاص للمعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{SiH}_3)(\text{H})$

حسب DFT/B3LYP

نلاحظ في جميع طيوف تحت الأحمر ظهور عصابة امتصاص ضعيفة محصورة بين 550 و  $613 \text{ cm}^{-1}$  إشارة للرابطة الضعيفة Si-H4، بينما تعود عصابات الامتصاص المحصورة بين 2146 و  $2209 \text{ cm}^{-1}$  إلى الروابط Si-H التي حافظت على طولها الطبيعي في الجزيء الحر  $\text{SiH}_4$ .

#### 4- خلاصة

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وطيفية بواسطة DFT/B3LYP للمعقد  $(C_2H_3Y)$   $CpRh(SiR_2R')$  حيث  $R_2R' = H_3, Me_3, (OH)_3$  و  $Y = H$  ;  $C_2H_3Y = PH_3, SiH_4$  على إمكانية تشكيل الرابطة  $(\eta^2 - Si - H)$  في المعقدات الناتجة. أُجريت هذه الدراسة النظرية باستخدام طريقة DFT/B3LYP وهي الطريقة الأكثر استخداماً لدراسة هذا النوع من المعقدات. وجدنا أن لكل من المعقدات متماكبين متقاربين جداً بالطاقة ولكن يختلفان بموقع للرابطة  $Si-H$  بالنسبة للمجموعة  $C_2H_3Y$ . أشارت النتائج النظرية إلى وجود تداخل ضعيف بين ذرة  $Si$  وإحدى ذرات الهيدروجين المرتبطة بها. لا تشير البنية الهندسية للمعقدات إلى وجود رابطة من النوع  $\eta^2 - Si - H$ . درسنا تأثير المتبادلات المانحة و الساحبة للالكترونات على ذرة  $Si$  على إمكانية تشكل  $\eta^2 - Si - H$ . لاحظنا ازدياد التداخل بين ذرة  $Si$  والهيدروجين عند وجود زمر مانحة للالكترونات وبالتالي قصر الرابطة  $Si-H$ . بالمقابل، درسنا كذلك دور المتبادل  $C_2H_3Y$  المرتبط بالمركز المعدني فوجدنا أن حضور زمرة كربوكسيل

$Y = -COOH$  يؤدي إلى قصر الرابطة  $Si-H$  بشكل أفضل من ارتباط المركز المعدني بمجموعتي  $SiH_4$  أو  $PH_3$ . سمحت لنا الدراسة النظرية بتحديد أنماط الاهتزاز لهذه المعقدات بدقة و بالحصول على طيوف تحت الأحمر IR. في جميع الحالات، لاحظنا ثلاثة أنماط استتالة للرابطة  $Si-H$  تتراوح من 2146 إلى 2136  $cm^{-1}$ ، بالمقابل وجدنا نمط استتالة وحيد للرابطة  $Si-H$  بحدود 600  $cm^{-1}$  وهذا دليل على ضعف ارتباط الهيدروجين بذرة  $Si$ .

## المراجع References

- [1] (a) Lin Z., 2002, Structural and bonding characteristics in transition metal-silane complexes, *Chem. Soc. Rev.*, , 31, 239-245 (b) Corey J.Y., and Braddock- Wilking J., 1999, Reactions of Hydrosilanes with Transition-Metal Complexes: Formation of Stable Transition-Metal Silyl Compounds *Chem. Rev.*, 99, 175-292(c) Schubert U., *Adv. Organomet. Chem.*, 1990, 30, 151-187.  $\eta^2$ -Coordination of Si-H Sigma Bonds to Transition Metals
- [2] Hoyano, J.K., Elder, M. and Graham, W.A.G., 1969, Hydrogen-bridged silicon-rhenium bonds. A diphenylsilane complex of rhenium carbonyl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4568-4569
- [3] Schubert U., *Adv. Organomet. Chem.*, 1990, 30, 151-187.  $\eta^2$ -Coordination of Si-H Sigma Bonds to Transition Metals
- [4] Corey, J.Y, and Braddock - Wilking, 1999, Reactions of Hydrosilanes with Transition-Metal Complexes: Formation of Stable Transition-Metal Silyl Compounds **J. Chem. Rev.**, **99,175-292**
- [5] Rabaa, H., Saillard, J.-Y. and Schubert, U., 1987, Interaction between a  $\sigma$  bond and a  $d^n ML_n$  fragment: an MO analysis of the MnSiH three-center interaction in CpMnL<sub>2</sub>HSiR<sub>3</sub> complexes, *J. Organomet. Chem.*, 330, 397-413
- [6] Lichtenberger, D. L. and Rai-Chaudhuri, A., 1989, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3583-3591, Electronic structure factors of silicon-hydrogen bond activation by transition metals. The valence photoelectron spectrum of silylmanganese complex ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>HSiCl<sub>3</sub>
- [7] Hall, M.B. and Fenske, R.F., 1972, Electronic structure and bonding in methyl- and perfluoromethyl (pentacarbonyl)manganese, *Inorg. Chem.*, 11, 768-775

- [8] Schubert, U., Ackermann, K., and Worle, B., 1982, J. Am. Chem. Soc. 104, 7378-7380, A long silicon-hydrogen bond or a short silicon-hydrogen nonbond? Neutron-diffraction study of  $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H})\text{MnSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
- [9] Sakaki, S. and Ieki, M., 1991, Oxidative addition of silane to  $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ . An ab. initio MO/MP4 study, J. Am. Chem. Soc. 113, 5063
- [10] Maseras F., and Lledos, A., 1996,  $[\text{ML}_n(\text{SiR}_3)(\eta^2\text{-H-H})]$  or  $[\text{ML}_n(\text{H})(\eta^2\text{-H-SiR}_3)]$ ? An ab Initio MO Study on  $[\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{H}_2\text{SiR}_3]$  Complexes, *Organometallics*, 15, 1218
- [11] Lin Z., 2002, Structural 1597-1598\
- [12] Nikonov, G. I., 2003, The Puzzle of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{HSiCl}_3)$ : Classical or No classical?, *Organometallics*, 22, into a functional of the electron density Phys.
- [13] Ignatov, S. K., Ress, N. H., Dubberley, S. R., Razuvaev, A.G., Mountford, P. and Nikonov, G. I., 2004, Unexpected features of stretched Si-H...Mo beta-agostic interactions Chem. Commun., 952.
- [14] Lichtenberger, D. L., 2003, Electron Distribution, Bonding, and  $J(\text{Si-H})$  NMR Coupling Constant in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnHSiCl}_3$ : The Molecular Orbital View *Organometallics*, 22, 1599.
- [15] Kirsten, A., Ampt, M., Duckett, S.B., and Perutz, R. N., 2004, Photochemical reactions of  $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$  bis(t-butylacrylato)rhodium with silanes: Dynamics of isomer interconversion via  $\text{Rh}(\eta^2\text{-silane})$  species, *Dalton Trans*, 3331
- [16] (a) Becke, A. D., 1988, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, , 38, 3098.
- (b) Lee, C., Wang, Y. and Parr, R., 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula and bonding characteristics in transition metal-silane complexes, *Chem. Soc. Rev.*, , 31, 239-245 *Rev. B*, 37, 785.

- [17] Bylaska, E.J., de Jong, W.A., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Valiev, M., Wang, D., Apra`, E., Windus, T. L., Hirata, S., Hackler, M. T., Zhao, Y., Fan, P.-D., Harrison, R. J., Dupuis, M., Smith, D. M. A., Nieplocha, J., Tipparaju, V., Krishnan, M., Auer, A. A., Nooijen, M., Brown, E., Cisneros, G., Fann, G. I., Fru`chtl, H., Garza, J., Hirao, K., Kendall, R., Nichols, J. A., Tsemekhman, K., Wolinski, K., Anchell, J., Bernholdt, D., Borowski, P., Clark, T., Clerc, D., Dachsel, H., Deegan, M., Dylla, K., Elwood, D., Glendening, E., Gutowski, M., Hess, A., Jaffe, J., Johnson, B., Ju, J., Kobayashi, R., Kutteh, R., Lin, Z., Littlefield, R., Long, X., Meng, B., Nakajima, T., Niu, S., Pollack, L., Rosing, M., Sandrone, G., Stave, M., Taylor, H., Thomas, G., Van Lenthe, J., Wong A. and Z. Zhang, 2006, NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.0, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352- 0999, USA
- [18] Andrienko, Grigoriy A., ChemCraft., <http://www.chemcraftprog.com>
- [19] Bouteiller, Y. , Mijoul, C., Nizam, M., Barthelat, J.-C., Daudey, J.-P., Pellissier, M., and Silvi, B., 1988, Extended gaussian-type valence basis sets for calculations involving non-empirical core pseudopotentials: I. PS-31 G basis for Li to Ca and Ga to Kr atoms , Mol. Phys. 65,295
- [20] Ekkert O., White A. J. P., Toms H., and Crimmin M. R., 2015, Addition of aluminium, zinc and magnesium hydrides to rhodium(III), Chem. Sci