

## استخدام نظرية تابع الكثافة لدراسة آلية التبادل في بعض معقدات الروديوم ومقارنتها بالنتائج التجريبية

د. خنساء علي حسين\*

### الملخص

لقد تم في هذا العمل دراسة نظرية بواسطة DFT/B3LYP لتحديد آلية الانتقال بين متماكبين  $(C_2H_4)$  (H)  $(SiR_2R')$   $Rh(III)$   $CpRh$  حيث  $R_2R'=H_3$ ,  $Me_3$  ومقارنتها مع بعض المعطيات التجريبية. قمنا بتحديد البنية الفراغية وطيف تحت الأحمر للحالة الوسطية بين المتماكبين. أشارت نتائج بنية الحالة الوسطية إلى أن طول الرابطة Si-H يبلغ نحو  $1.6 \text{ \AA}$  مما يشير إلى وجود رابطة من النوع  $\eta^2-Si-H$ . سمحت الدراسة الطيفية بالجزم بأن الحالة الوسطية عبارة عن حالة انتقالية بسبب وجود تواتر اهتزاز عقدي. وجدنا كذلك عند حساب بارمترات التنشيط للحالة الانتقالية للمعقد  $Cp Rh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$  أن  $\Delta S = 7.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H = 65.4 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G = 62.9 \text{ kJ/mol}$  وهي على توافق جيد جداً مع القيم التجريبية التي للمعقد  $Cp Rh(SiMe_3) (H) (C_2H_3CO_2^tBu)$  والتي تبلغ  $\Delta S = 12 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H = 61.9 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G = 58.9 \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$ . يمكن القول بناء على نتائج الدراسة النظرية إن عملية الانتقال بين المتماكبين تتم عبر تشكل معقد انتقالي يحوي الرابطة  $\eta^2-Si-H$  يتبعها دوران حول الرابطة Si-H. الكلمات المفتاحية: نظرية تابع الكثافة، الحالة الانتقالية، طيوف تحت الأحمر، أنماط الاهتزاز، بارمترات التنشيط، المعقدات  $\eta^2-Si-H$ .

\* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

## Investigation of the Exchange Mechanism in Some Rhodium Complexes using Density Functional Theory and comparison with Experimental Results

Dr. Khansaa Ali Hussein \*

### Abstract

This work focus on theoretical studies by DFT/B3LYP that is in order to determine the mechanism of transition between two isomers of Rh (III) CpRh (SiR<sub>2</sub>R') (H) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (R<sub>2</sub>R' = H<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>) and then compared with experimental results. The structure and the infrared spectrum of the intermediate state between two isomers were identified. Results of structure of intermediate state obtained indicate to the existence of bond of type  $\eta^2$ -Si-H, and the length of the Si-H bond was about 1.6 Å. Spectroscopic study insist that the intermediate state is transition state due to the presence of imaginary frequency . It was found as well the following values of  $\Delta S = 7.6$  kJ / mol ,  $\Delta H = 65.4$  kJ / mol,  $\Delta G = 62.9$  kJ/mol which were obtained by calculating the parameters of activation transitional state of the complex CpRh (SiMe<sub>3</sub>) (H) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). These values were in a very good agreement with the following

---

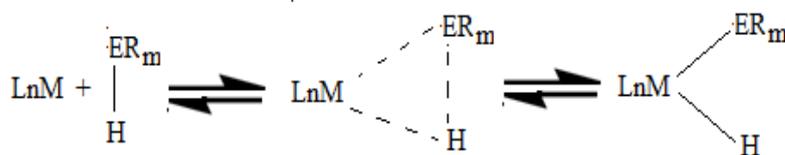
\* Chemistry department, Faculty of sciences, Damascus University

experimental values of the complex  $\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu})$ ,  $\Delta S = 12 \pm 9 \text{ kJ / mol}$ ,  $\Delta H = 61.9 \pm 3 \text{ kJ / mol}$ ,  $\Delta G = 58.9 \pm 0.1 \text{ kJ / mol}$ . Based on the results of the theoretical study it can be concluded that the transition between two isomers are made through forming a complex transitional contain the bond type  $\eta^2\text{-Si-H}$  followed by a rotation around the Si-H bond.

**Keywords:** Density Functional Theory, Transition State, IR Spectrum, Vibration Mode, Activation Parameters,  $\eta^2\text{-Si-H}$  Complexes

## 1- المقدمة:

تشكل حالياً الروابط  $\sigma$  عائلة مهمة من المرتبطات في الكيمياء التساندية. حُضر ووُصف عدد من معقدات المعادن الانتقالية التي تحوي روابط  $\sigma$  منتظمة على المركز المعدني. تسلك الرابطة  $\sigma$  سلوك مرتبطة بالكترونين وثلاث مراكز وتسمح بشكل عام للمعقدات أن يكون لها التشكيل 18 إلكترونًا. تعود أهمية انتظام الروابط  $\sigma$  سواء من وجهة نظرية أو من ناحية تطبيقها في الحفازات. تسمح الطرائق الكمومية بتحليل طبيعة التداخل معدن-رابطة  $\sigma$  وبالتالي فهم أعمق لطبيعة التداخل على هذا المستوى. فيما يتعلق بالوساطة، إن فهم عملية التداخل يسمح باعتبار أن المعقدات  $\sigma$  يمكن أن تكون مرحلة وسطية في عملية إضافة ذي طبيعة مؤكسدة oxidant addition .



يمكن للرابطة E-H في المعقدات الوسطية أن تكون أكثر أو أقل تنشيطاً وذلك تبعاً لأهمية التأثيرات Interaction المتبادلة مع المعدن. في أغلب الأحيان تكون المعقدات الوسطية عبارة عن حالة انتقالية، ويكون دور الحفاز هو تخفيض طاقة التنشيط في العملية التي تقود لفصم الرابطة E-H. في بعض الأحيان، يمكن أن يتوقف تفاعل الإضافة المؤكسدة في منتصف العملية وذلك تبعاً للتأثيرات المتبادلة بين عنصري الرابطة. تكون المعقدات الوسطية في هذه الحالة مستقرة على سطح الطاقة الكامنة وتتوزع الرابطة  $\sigma_{\text{E-H}}$  بحسب النمط  $\eta^2$  دون أن تكون الرابطة محطمة وتتشترك مع المعدن برابطة ثلاثية المراكز ثنائية الإلكترون. درس هذا النوع من الارتباط على نطاق واسع و عُدَّ نموذجاً جيداً لمرحلة تنشيط الرابطة Si-H [1]. أُجريت دراسات عديدة على معقدات السيليل لما لها من أهمية واسعة في الكيمياء العضوية- معدنية [1]. يستخدم بارامتر واحد لدراسة التداخلات M-Si-H وهو ثابت الترابط coupling  $J_{\text{Si-H}}$

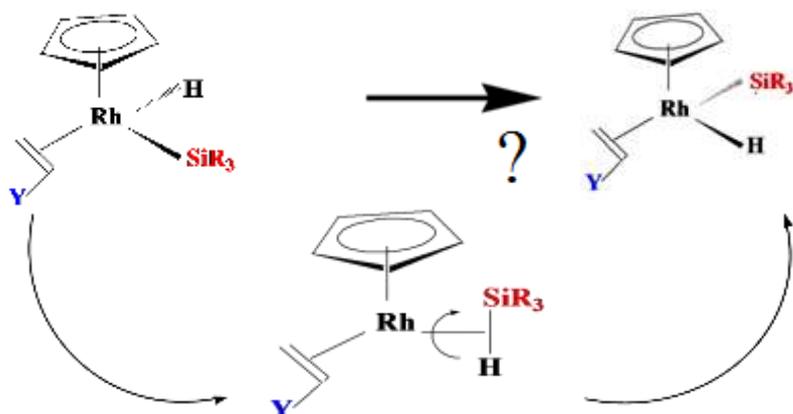
[1]. فمن أجل  $\text{SiH}_4$  فإن قيمة  $J_{\text{Si-H}}$  محصورة بين 150 - 200 هرتز. بينما في المعقدات التقليدية ، أي بدون تأثير بين الذرتين، فإن قيمة  $J_{\text{Si-H}}$  أصغر من 20 هرتز. بينما قيم  $J_{\text{Si-H}}$  المحصورة بين 20 - 150 هرتز تصف عادة نمط الانتظام  $\eta^2$  - Si - H أجريت في السنوات الأخيرة أبحاثاً عديدة لمعرفة قدرة قيمة الترابط  $J_{\text{Si-H}}$  في دقة الفصل والتمييز بين التداخلات التقليدية وغير التقليدية [2-3]. في عام 2004، أجرى Nikonov [3-4] دراسة على سلسلة من معقدات لمعادن انتقالية مرتبطة مع سيلانات مختلفة. لاحظ أن لا علاقة مباشرة بين قيمة ثابت الترابط  $J_{\text{Si-H}}$  وأطوال الروابط Mo-Si و Mo-H [5]. تسمح مطيافية تحت الأحمر IR بوصف المعقدات  $\sigma$  بدقة. كما تجدر الإشارة أن نمط الاهتزاز يعطي فكرة مهمة عن الرابطة Si-H حيث ينتقل تواتر نمط الاستطالة  $\nu_{\text{Si-H}}$  في المعقدات  $\eta^2$  - Si - H نحو الطاقات المنخفضة بالنسبة إلى المرتبطة بشكلها الحر. حضر فريق Perutz [6] المركب  $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu})_2$  وتحقروا بواسطة مطيافية الطنين النووي المغناطيسي NMR أنه يوجد على شكل أربع متماكبات تختلف فيما بينها بالتوضع النسبي للمتبادل الألكيلي. حُل المركب 1 ضوئياً بحضور  $[\text{R}_2\text{R}'=\text{Et}_3, \text{Me}_3, \text{HEt}_2, (\text{OMe})_3, \text{Me}_2\text{Cl}]$   $\text{HSiR}_2\text{R}'$  لاحظوا تشكل  $\text{CpRh}(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu})$  و  $\text{CpRh}(\text{H})_2(\text{SiR}_2\text{R}')$  نتيجة عملية الإضافة وبالتالي أصبح الروديوم بدرجة الأكسدة III بسبب حدوث فسم في إحدى روابط Si-H وارتباط الهيدريد بالمركز المعدني. يوجد المعقد 2  $\text{CpRh}(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{Y})$  Rh(III) على شكل متماكين متقاربين جدا بالطاقة مع اختلاف تموضع الهيدريد أو السيليل . أشارت مطيافية الطنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$  NMR أن قمم هيدريدات هذه المعقدات تكون متسعة قبل أن تتحد في قمة واحدة. إن بارمترات تنشيط التبادل the activation parameters for interchange بين المتماكبات الأكثر وفرة إلى الأقل وفرة من أجل  $\text{R}_2\text{R}'=\text{Et}_3$   $\Delta\text{H} = 60.2 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $\Delta\text{S} = 8 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ،

بينما من أجل  $R_2R' = Me_3$  فهي  $\Delta H = 61.5 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $\Delta S = 6 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  وتصبح  $\Delta H = 61.8 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  و  $\Delta S = 12 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  عندما  $R_2R' = Et_2H$ . من أجل هذه المعقدات فإن الحالة الانتقالية أو الوسيطة -Rh- يظهر المركب الوسيطي الذي يحوي  $\eta^2 - Rh - H - Si$  في آلية الانتقال بين المتماكبات، الأمر الذي يدعو لاقتراح دوران السيلان بين متماكبي

$(C_2H_3CO_2^tBu)(CpRh(\eta^2-HSiR_2R'))$ . سنقوم في هذا العمل بدراسة نظرية باستخدام نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP لتحديد آلية التبادل بين متماكبات المعقد  $2 (C_2H_3Y)(CpRh(SiHR_2R'))$  وكذلك تحديد بنية الروابط وطبيعتها في الحالة الانتقالية، مقارنة ببنية روابط المعقد وطبيعتها في الحالة المستقرة وفقا للمخطط المبين في الشكل (1). بما أننا سوف نهم بدراسة الظاهرة التي تحدث حول المركز المعدني فقد قمنا كدراسة أولية بتبسيط بعض مرتببات المعقد  $(C_2H_3CO_2^tBu)(CpRh(SiR_2R')(H))$  التي لا تؤثر على الظاهرة المراد دراستها. قمنا باستبدال  $CO_2^tBu$  بهيدروجين بحيث أصبح للمعقد النموذج  $3 (C_2H_4)(CpRh(SiR_2R')(H))$ .

ففي المرحلة الأولى، استعاضنا عن المجموعتين R و R' في المرتبطة  $SiHR_2R'$  بثلاث ذرات هيدروجين  $4 (C_2H_4)(CpRh(SiH_4))$ . وفي المرحلة الثانية، استبدلنا المجموعتين R و R' في المرتبطة  $SiHR_2R'$  بثلاث مجموعات ميثيل وأصبح على الشكل  $5 (C_2H_4)(CpRh(SiHMe_3))$ .

يسمح هذا التبسيط بتخفيض عدد الاكترونات التي تدخل في الحسابات الكمومية دون أن يؤثر على الظاهرة المدروسة [7-8-9-10].



الشكل (1): الآلية الممكنة لعملية التبادل بين متماكبي المعقد  $CpRh(SiHR_2R')$  ( $C_2H_3Y$ )

## 2- طرائق الحساب

أجريت جميع الحسابات الواردة في هذا البحث اعتماداً على طريقة نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP [11] المبرمجة في برنامج NWChem 5.1 [12]. في الخمسينيات من القرن الماضي، بدأت الحواسيب الإلكترونية تزداد سرعة واستطاعة وهذا ما سمح لنظرية تابع الكثافة [13] DFT/B3LYP بدخول حيز التطبيق الفعلي ولاسيما 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 والمستخدمة مجال الكيمياء النظرية لأنها تسمح بحساب الترابط الإلكتروني لجملة متعددة الإلكترونات. بالإضافة لذلك، تتمتع 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 و Hohenberg اللذين برهنا على إمكانية حساب خصائص جملة بواسطة تابع الكثافة الإلكتروني. فيما بعد، سمحت أبحاث العالمين Kohn و Sham 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 يُمزج الترابط الإلكتروني. توابع التبادل - الترابط BLYP المستخدمة في هذا العمل والتي تعدّ 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  $c, b, a$  بحيث نحصل على أفضل اقتراب ممكن من المعطيات التجريبية. تعتمد القيم  $a = 0.2, b = 0.7, c = 0.8$ .

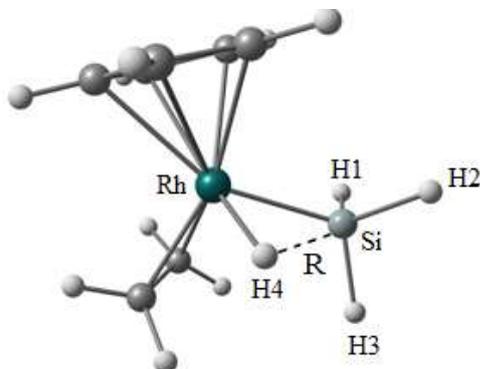
أستخدم برنامج ChemCraft 1.6 [13] لنمذجة المعقد، وأجريت الحسابات النظرية باستخدام برنامج NWChem 5.1 [12] لحساب الطاقة، وتحديد البنية الفراغية وطبيعة الرابطة Si-H وبعض الثوابت الترموديناميكية للمعقد. واستُخدمت الطاقة الكامنة الزائفة pseudopotential للروديوم [12]، ووُصف الهيدروجين والكربون والأكسجين بالقاعدة Basis set من نوع [DZ] [14].

### 3- النتائج والمناقشة Results and discussion

#### 1-3 المعقد 4 CpRh(SiH<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

1-1-3 دراسة نظرية لتفاعل إضافة المرتبطة SiH<sub>4</sub> على المعقد CpRh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) من أجل فهم أفضل لعملية إضافة المرتبطة SiH<sub>4</sub> على المركز المعدني، قمنا بدراسة المعقد CpRh(SiH<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) عند أبعاد ثابتة ومختلفة للرابطة Si-H باستخدام DFT/B3LYP.

قمنا بتثبيت البعد  $R(\text{Si-H4})$  وبحثنا عن الهندسة الفضلى optimize geometry وطاقة المعقد عند كل بعد وفقاً للشكل (2).



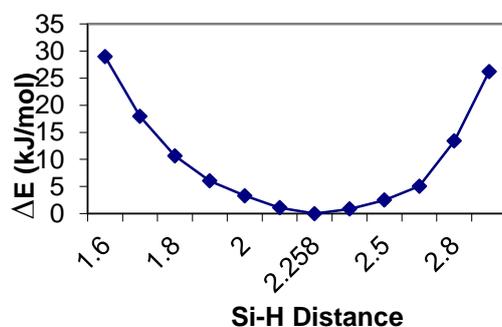
الشكل (2): إضافة المرتبطة  $\text{SiH}_4$  على المعقد  $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)$

نبين في الجدول (1) قيم طاقة المعقد والطاقة النسبية عند قيم مختلفة للبعد  $\text{Si-H}_4$ . تُظهر نتائج الحسابات النظرية أن أدنى طاقة للمعقد عندما يبلغ البعد  $\text{Si-H}_4$  2.258 Å، بينما عند البعد 1.600 Å وهو أكبر بقليل من طول الرابطة  $\text{Si-H}$  (1.499 Å) في المرتبطة  $\text{SiH}_4$  فإن المعقد أعلى بنحو 29 kJ/mol من الطاقة الدنيا. يدل ذلك على أن المعقد المتشكل يسعى للاستقرار الطاقوي عندما يحدث ضعف في إحدى روابط المرتبطة  $\text{SiH}_4$  نتيجة انتظامها على المركز المعدني، وفي هذه الحالة يمكن أن نقول إنَّ لعملية الإضافة طبيعة مؤكسدة ويكتب ناتج الإضافة على الشكل  $\text{Rh(III) CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ . نلاحظ بعد بلوغ المعقد طاقته الدنيا أن طاقته تزداد تبعاً لزيادة البعد  $\text{Si-H}_4$ .

الجدول (1): طاقة المعقد والطاقة النسبية عند أبعاد مختلفة Si-H4

| R(Si-H4) (Å)        | E (a.u.)           | ΔE (kJ/mol) |
|---------------------|--------------------|-------------|
| 1.600               | -161.863511        | 28.97       |
| 1.700               | -161.867724        | 17.92       |
| 1.800               | -161.870493        | 10.66       |
| 1.900               | -161.872255        | 6.04        |
| 2.000               | -161.873305        | 3.29        |
| 2.100               | -161.874141        | 1.09        |
| <b>2.258 (opt.)</b> | <b>-161.874558</b> | <b>0.00</b> |
| 2.400               | -161.874232        | 0.85        |
| 2.500               | -161.873610        | 2.49        |
| 2.600               | -161.872629        | 5.06        |
| 2.800               | -161.869450        | 13.39       |
| 3.000               | -161.864558        | 26.22       |

يبين الشكل (2) تغير الطاقة النسبية ΔE بتغير البعد Si-H4.

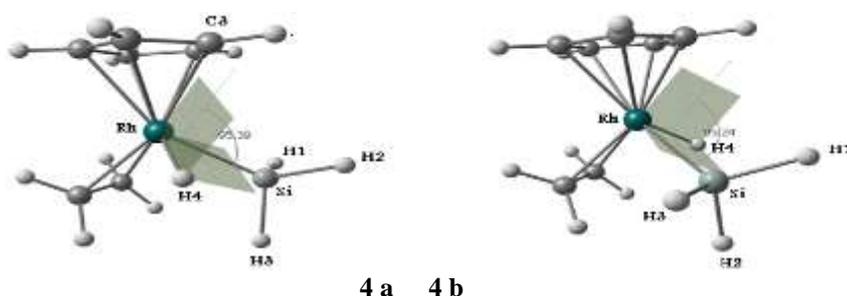


الشكل (2): تغير الطاقة النسبية بتغير البعد Si-H4

2-1-3 آلية التبادل بين متماكبي المعقد (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) CpRh(SiH<sub>4</sub>)

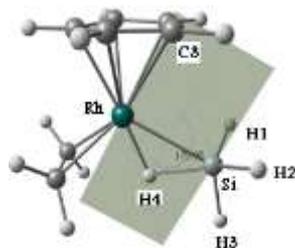
وجدنا في دراسة نظرية سابقة باستخدام DFT/B3LYP أنّ المعقد (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) CpRh(SiH<sub>4</sub>)

يوجد على شكل متماكبين متقاربين بالطاقة، يبلغ الفرق الطاقوي بينهما  $\Delta E = 0.01$  kJ/mol ولهما بنية فراغية متشابهة باستثناء التوضع الفراغي للرابطة Si-H4 كما هو مبين في الشكل (3). لم نلاحظ من خلال البنية الفراغية للمتماكبين تغيراً على أطوال روابط المرتبطة  $\text{SiH}_4$  نتيجة انتظامها على المركز المعدني باستثناء رابطة واحدة Si-H4 حيث بلغ طولها  $2.6 \text{ \AA}$  أي بمعنى آخر استطالت بمقدار 73% مقارنة بطول الرابطة Si-H في المرتبطة الموجودة في شكلها الحر. يمكن القول إن إحدى روابط المرتبطة  $\text{SiH}_4$  أصبحت ضعيفة ويمكن أن تصبح صيغة المعقد  $\text{Rh(III) CpRh(SiH}_3\text{)(H)(C}_2\text{H}_4)$  4 . اعتبر شويير Schubert أنه لا يوجد تداخل بين H و Si إذا كان طول الرابطة أكبر من  $2.0 \text{ \AA}$  [15].



الشكل(3): البنية الفراغية لمتماكبي المعقد 4 حسب DFT/B3LYP

من أجل فهم أفضل لآلية التبادل بموقع الرابطة Si-H4 أو الانتقال من المتماكب الأقل إلى الأكثر وفرة، قمنا بالبحث عن بنية معقد الحالة الوسطية ، أظهرت الحسابات النظرية DFT/B3LYP على تشكّل مركب وسطي بين المتماكبين وهو عبارة عن حالة انتقالية وله البنية الفراغية المبينة في الشكل (4).



### CpRh( $\eta^2$ -HSiH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) : (4a → 4b)

الشكل(4): البنية الفراغية للحالة الوسطية بين متماكبي المعقد 4 حسب DFT/B3LYP

تبلغ الزاوية السطحية C3-Rh-H4-Si في الحالة الانتقالية ° 179.95 أي تقع الذرات الأربع

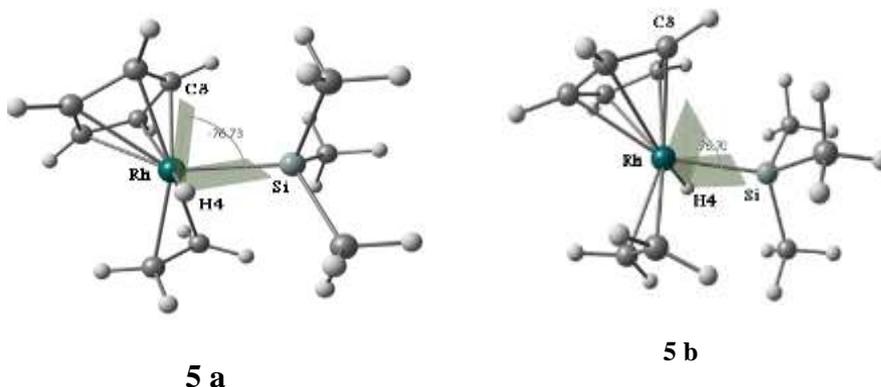
في مستوي واحد ، بينما تبلغ القيمتين ° 95.4- و ° 95.2 في المتماكبين المتقاربين بالطاقة. يتعامد تقريباً المستويان C3-Rh-H4 و Rh-H4-Si مع اختلاف في إشارة الزاوية السطحية نتيجة اختلاف اتجاه الدوران. يبلغ طول الرابطة Si-H4 في الحالة الوسطية Å 1.599 وهو أطول بنحو Å 0.1 من طولها في المرتبطة SiH4 ويتعلق برابطة مشدودة أو ممطوطة قليلاً وهي ليست رابطة بسيطة أو رابطة ضعيفة إنما هي عبارة عن رابطة لاتقليدية من النوع  $\eta^2$ -Si-H تتشكل بثلاثة مراكز وإلكترونين ، وتتشكل في مرحلة وسطية عند عملية إضافة ذرة طبيعية مؤكسدة . كما تجدر الإشارة إلى أن قيمة الزاوية Rh-H4-Si تعدّ دليلاً جيداً على درجة تنشيط الرابطة Si-H فكلما كانت قيمة الزاوية صغيرة كلما ازداد تنشيط الرابطة Si-H . نلاحظ أن طول الرابطة بلغ Rh-H4 Å 1.647 و Rh-H4 Å 2.552 فيقع ذلك ضمن مجال الروابط البسيطة.

ندرج في الجدول(2) مقارنة بين الأبعاد الأساسية الفضلى للبنية الفراغية لمتماكبي المعقد 4 وبنية الحالة الوسطية. حسب DFT/B3LYP CpRh( $\eta^2$ )(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(-HSiH<sub>3</sub>)

الجدول(2): مقارنة بين الأبعاد الأساسية الفضلى لمتماكبي المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiH}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  4  
 حساب DFT/B3LYP حسب  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  5 والحالة الوسطية 2-3 المعقد 5  
 $\text{CpRh}(\text{SiHMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

| 4 b          | $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$<br>4a → 4b | 4a           |              |
|--------------|--|--------------|--------------|
| 2.336        | 2.552  | 2.337        | Rh – Si (Å)  |
| 1.558        | 1.647  | 1.558        | Rh – H4      |
| 1.499        | 1.488  | 1.502        | Si-H1        |
| 1.502        | 1.488  | 1.499        | Si-H2        |
| 1.498        | 1.496  | 1.498        | Si-H3        |
| <b>2.264</b> | <b>1.599</b>   | <b>2.258</b> | <b>Si-H4</b> |
| 72.7         | 103.7  | 71.9         | Rh-H4-Si (°) |
| 113.1        | 102.4  | 112.2        | H1-Si-Rh     |
| 111.9        | 102.4  | 112.9        | H2-Si-Rh     |
| 114.1        | 129.1  | 113.6        | H3-Si-Rh     |
| 39.5         | 38.8   | 39.8         | H4-Si-Rh     |
| 26.9         | 27.3   | 2.7          | H1-Rh-H4-Si  |
| 95.2         | 179.95   | -95.4        | C3-Rh-H4-Si  |

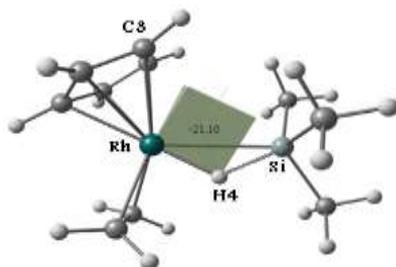
قمنا انطلاقاً من المعقد السابق 4  $\text{CpRh}(\text{SiH}_4)(\text{C}_2\text{H}_4)$  باستبدال ثلاث ذرات هيدروجين في المرتبطة  $\text{SiH}_4$  بثلاث مجموعات ميثيل Me لملاحظة التغييرات المحتملة على سلوك الرابطة تبعاً للمجموعة المرتبطة بذرة السيليكون. أظهرت الحسابات النظرية DFT/B3LYP أن المعقد الصيغة 5  $\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  Rh(III) ويوجد أيضاً على شكل متماكبين متقارنين بالطاقة، ولم نلاحظ من خلال بنية المتماكبين أي تغير على طبيعة وتموضع الرابطة Si-H4 .



الشكل (5): البنية الفراغية لمتماكي المعقد 5 حسب DFT/B3LYP

تبين لنا لدى البحث عن بنية المركب الوسيط المتشكل والذي تتم عبره عملية التبادل بين المتماكين أنه عبارة عن حالة انتقالية حيث يبلغ طول الرابطة  $\text{Si-H4}=1.552 \text{ \AA}$  وهي أطول بنحو  $0.05 \text{ \AA}$  من طولها في المرتبطة  $\text{SiH4}$  وتصنف ضمن الروابط اللاتقليدية من النوع

$\eta^2\text{-Si-H}$ . نوضح في الشكل (5) البنية الفراغية للحالة الوسيطة بين متماكي المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiHMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ .



$\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-TS}$ : (5a  $\rightarrow$  5b)

الشكل (5): البنية الفراغية للحالة الوسيطة بين متماكي المعقد  $\text{CpRh}(\text{SiHMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  حسب DFT/B3LYP

ندرج في الجدول (3) مقارنة بين الأبعاد الأساسية الفضلى لمتماكبي المعقد 5 والحالة الوسطية

. DFT/B3LYP حسب  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

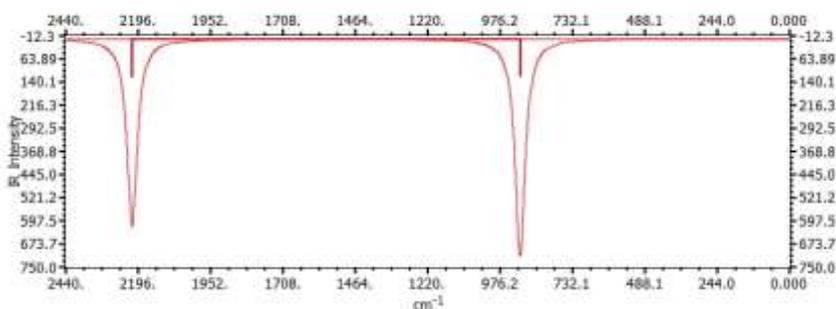
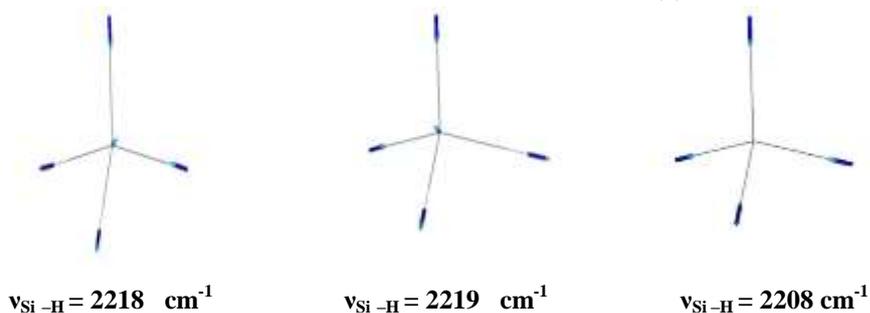
الجدول(3): مقارنة بين الأبعاد الأساسية الفضلى لمتماكبي المعقد 5  $\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  والحالة الانتقالية  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-TS}$  حسب DFT/B3LYP

| 5 b          | $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ | 5 a          | الأبعاد      |
|--------------|--|--------------|--------------|
| 2.368        | 2.841  | 2.369        | Rh – Si (Å)  |
| 1.555        | 1.679  | 1.555        | Rh-H4        |
| <b>2.253</b> | <b>1.552</b>   | <b>2.250</b> | <b>Si-H4</b> |
| 74.3         | 123.0  | 74.5         | Rh-H4-Si (°) |
| 39.2         | 29.7   | 39.2         | H4-Si-Rh     |
| 76.7         | -21.2  | -76.7        | C3-Rh-H4-Si  |

3-3 تواتر اهتزاز الرابطة  $\eta^2\text{-Si-H}$  Vibration Frequency

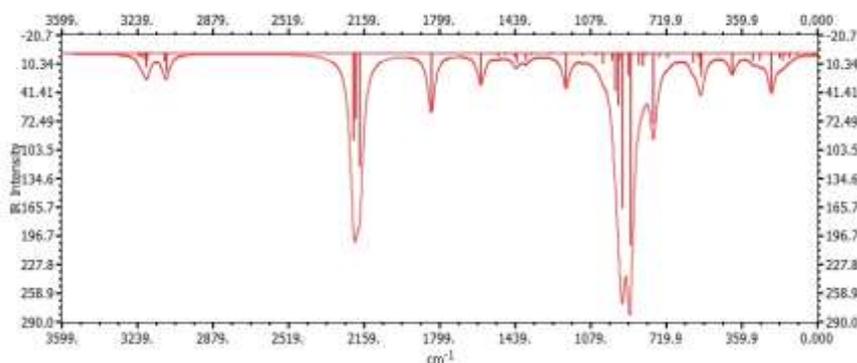
1-3-3 تواتر اهتزاز الرابطة Si-H في المرتبطة  $\text{SiH}_4$

تعتبر مطيافية الاهتزاز Vibration Spectroscopic أداة فعالة لتوصيف المعقدات التي تحوي الروابط من نوع  $\eta^2\text{-Si-H}$  . حسبنا باستخدام DFT/B3LYP طيف امتصاص المرتبطة  $\text{SiH}_4$  كما هو موضح في الشكل (6) ويظهر الشكل (7) أنماط استطالة elongation mode الرابطة Si-H حيث وجدنا أن أنماط الاستطالة تتراوح من 2208 إلى  $2219\text{ cm}^{-1}$  .

الشكل (6): طيف الامتصاص المرتبطة  $\text{SiH}_4$  حسب DFT/B3LYPالشكل (7): أنماط استطالة الرابطة  $\text{Si-H}$  في المرتبطة  $\text{SiH}_4$  بحسب DFT/B3LYP

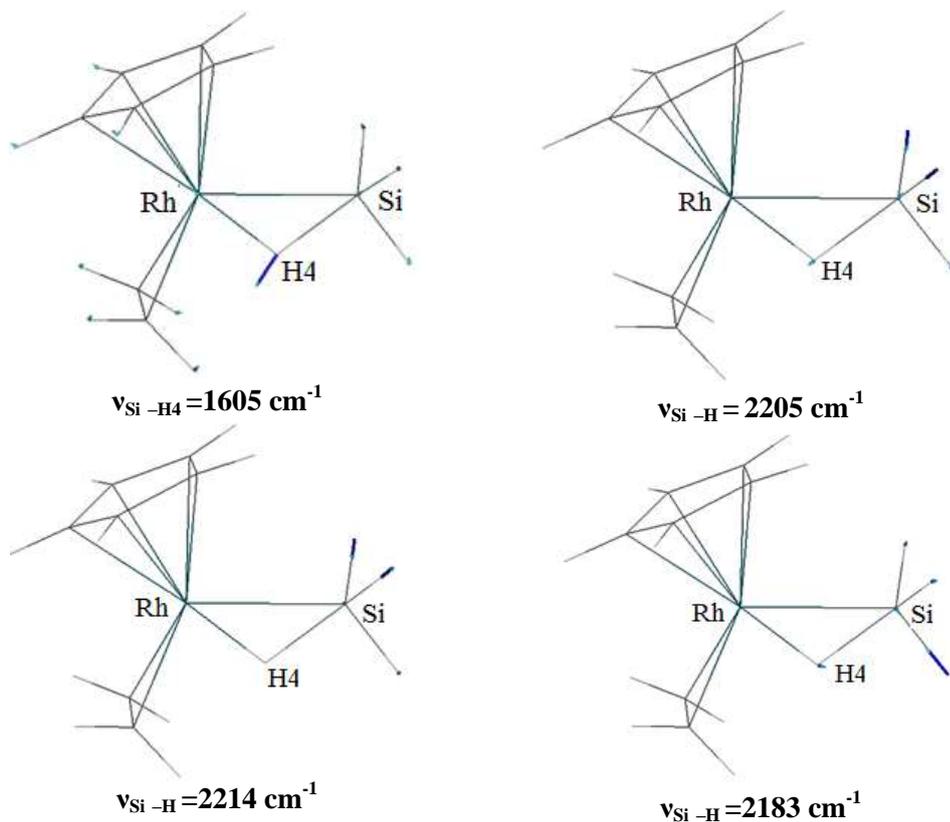
1-3-3 تواتر اهتزاز الرابطة  $\text{Si-H}_4$  في الحالة الوسطية بين متماكبي المعقدين  $\text{Rh(III) CpRh(SiH}_3\text{)(H)(C}_2\text{H}_4\text{)}$  و  $\text{Rh(III) CpRh(SiMe}_3\text{)(H)(C}_2\text{H}_4\text{)}$  تمكنا من خلال حساب الهندسة الفضلى من معرفة البنية الفراغية للحالة الوسطية ولكنها لم تساعدنا في تحديد آلية الانتقال أو كفيته بين المتماكبين المتقاربين طاقياً. لذلك قمنا بحساب أنماط اهتزاز الرابطة  $\text{Si-H}_4$  وتواترها في الحالتين الانتقاليين. لاحظنا انزياح عصابة الاستطالة  $\nu_{\text{Si-H}}$  نحو قيم التواترات الضعيفة مقارنة بالروابط الموجودة بالجزيء  $\text{SiH}_4$ . ليس هذا الانزياح إلا تعبيراً عن ضعف للرابطة  $\text{Si-H}$  عند انتظامها على

المركز المعدني. يظهر في الشكلين (8) و (9) على الترتيب طيف امتصاص و أنماط استتالة الروابط Si-H في الحالة الوسطية  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ .



الشكل (8): طيف الامتصاص الحالة الوسطية للمعدن  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$  حسب DFT/B3LYP

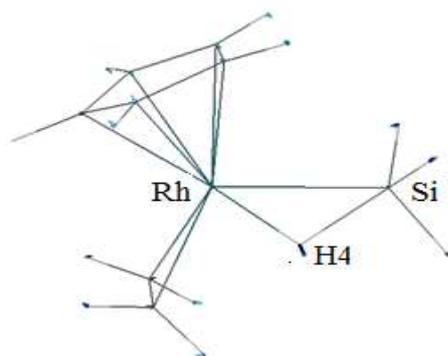
من خلال قراءة أنماط اهتزاز الروابط Si-H نلاحظ أن لثلاثة أنماط استتالة  $\nu_{\text{Si-H}}$  قيمياً قريبة جداً من قيم استتالة الرابطة في المرتبطة  $\text{SiH}_4$ . هذه النتيجة على توافق جيد جداً مع البنية الفراغية للحالة الوسطية لأننا لم نلاحظ تغيراً في أطوال ثلاثة روابط Si-H، عن الأبعاد في المرتبطة الحرة. بالمقابل نلاحظ أنه بلغ قيمة نمط استتالة فقط القيمة  $\nu_{\text{Si-H4}} = 1605 \text{ cm}^{-1}$  وهذا دليل على استتالة الرابطة  $\text{Si-H4}$  وتتوافق هذه النتيجة مع طول الرابطة.



الشكل (9): أنماط استطالة الروابط Si-H في الحالة الوسطية  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$

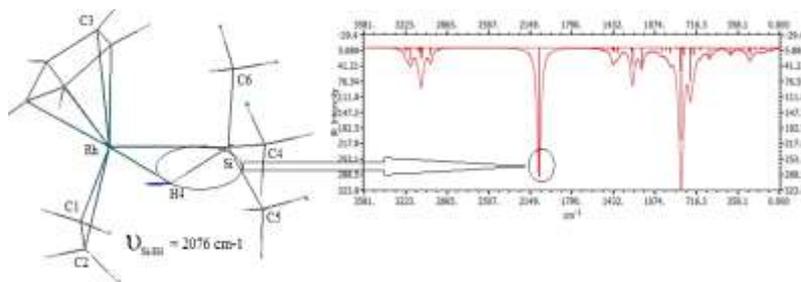
بحسب DFT/B3LYP

تميزت الحالة الوسطية بظهور تواتر اهتزاز عقدي تبلغ قيمته  $409 \text{ cm}^{-1}$  - وهذا دليل على أن الحالة الوسطية هي عبارة عن حالة انتقالية. إذا تتبعنا ديناميك الحركة الاهتزازية المرافقة للتواتر السالب نلاحظ بأن الرابطة لا ترغب بالبقاء في المستوي وتريد الخروج منه والدوران حول الرابطة Rh-Si وبالتالي يمكن أن نفهم آلية التبادل بين متماكبي المعقد. يبين الشكل (10) تواتر الاهتزاز العقدي للحالة الانتقالية.



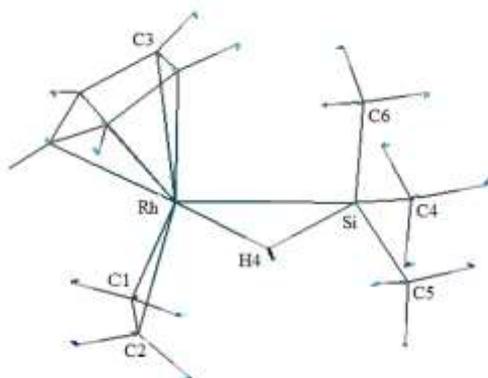
الشكل (10): تواتر الاهتزاز العقدي  $\nu_{\text{Si-H4}} = -409 \text{ cm}^{-1}$  للحالة الانتقالية  
DFT/B3LYP بحسب CpRh( $\eta^2$ -HSiH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_TS

حسبنا كذلك بواسطة DFT/B3LYP طيف الامتصاص وأنماط استطالة الروابط Si-H في الحالة الانتقالية CpRh( $\eta^2$ -HSiMe<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_TS . لا يوجد في هذا المعقد سوى نمط واحد  $\nu_{\text{Si-H4}} = 2076 \text{ cm}^{-1}$  بسبب استبدال الهيدروجينات الثلاث على ذرة السيليكون بثلاث مجموعات ميثيل. نلاحظ أن قيمة نمط الاهتزاز تتجه نحو التواترات المنخفضة بسبب الاستطالة التي حدثت للرابطة إذا ما قورنت في شكلها الحر.



الشكل (11): طيف الامتصاص ونمط استطالة الرابطة Si-H4 للحالة الانتقالية للمعقد  
DFT/B3LYP بحسب CpRh( $\eta^2$ -HSiH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)\_TS

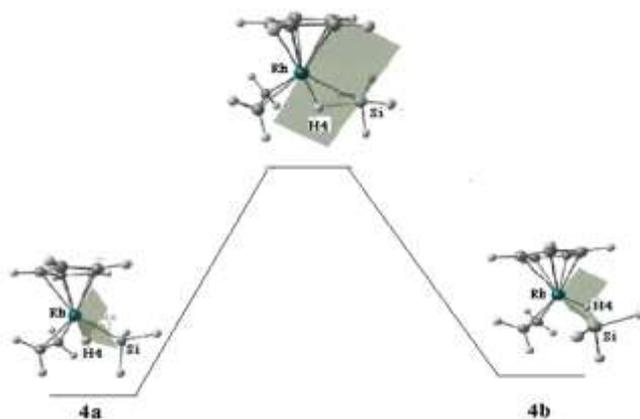
أما ديناميك الحركة الاهتزازية للرابطة Si-H4 في الحالة الانتقالية فهي كذلك لصالح الخروج من المستوي والدوران حول الرابطة Rh-Si.



الشكل(12): تواتر الاهتزاز العقدي  $\nu_{\text{Si-H4}} = -262 \text{ cm}^{-1}$  للحالة الانتقالية

DFT/B3LYP بحسب  $\text{CpRh}(\eta^2\text{-HSiMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-TS}$

4-3 بارمترات تنشيط التبادل بين المتماكب الأكثر وفرة إلى الأقل وفرة أظهرت نتائج حساباتنا النظرية أن آلية الانتقال تتم عبر مرحلتين، ففي المرحلة الأولى تتشكل حالة انتقالية تحوي على رابطة  $\eta^2\text{-H-Si}$  لأن البنية الفراغية تشير إلى أن طول الرابطة Si-H يبلغ تقريبا  $1.6 \text{ \AA}$  وهو يقع في المجال الذي يصف هذا النوع من الروابط. أما في المرحلة الثانية للانتقال فيحدث دوران حول الرابطة Rh-Si وذلك بناء على الدراسة الطيفية للمركب الانتقالي والمتمثل بتواتر اهتزاز عقدي يشير إلى محاولة خروج الرابطة  $\eta^2\text{-H-Si}$  من المستوي والتأرجح بين المتماكبين المتقاربين طاقيا. لكي نتأكد من الآلية السابقة قمنا كذلك بحساب بارمترات التنشيط للحالة الانتقالية التي يمكن أن تحدث عند الانتقال بين متماكبي المعقدين 4 و 5 تبعاً للشكل (13).



الشكل (13): آلية الانتقال بين متماكبي المعقد 4

حصلنا على النتائج المدرجة في الجدول (4) :

الجدول(4): بارمترات التنشيط النظرية لعملية التبادل بين المتماكبات  $4a \rightarrow 4b$  وبين  $6a \rightarrow 6b$

| DFT/B3LYP           |                     |                     |                     |                     |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\Delta G$ (kJ/mol) | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (kJ/mol) | $\Delta E$ (kJ/mol) | عملية التبادل       |
| 77.2                | 77.3                | 4.1                 | 79.7                | $4a \rightarrow 4b$ |
| 62.9                | 65.4                | 7.6                 | 67.6                | $5a \rightarrow 5b$ |

نبين في الجدول (5) قيم بارمترات التنشيط التجريبية [6] التي أجريت على سلسلة من

متماكبات المعقد  $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3CO_2^tBu)$ .

الجدول(5): بارمترات التنشيط التجريبية لعملية التبادل بين المتماكبات

$CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3CO_2^tBu)$

| Exp.                |                     |                     |              |
|---------------------|---------------------|---------------------|--------------|
| $\Delta G$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (kJ/mol) | $\Delta H$ (kJ/mol) | $SiR_2R'$    |
| $58.2 \pm 0.1$      | $8 \pm 9$           | $60.2 \pm 2$        | $SiHEt_3$    |
| $60.0 \pm 0.1$      | $9 \pm 5$           | $61.5 \pm 1$        | $SiHMe_3$    |
| $58.9 \pm 0.1$      | $12 \pm 9$          | $61.9 \pm 3$        | $SiHEt_2H$   |
| $70.8 \pm 0.3$      | $30 \pm 7$          | $78.3 \pm 2$        | $SiHO(Me)_3$ |

نلاحظ عند مقارنة بين قيم بارمترات التنشيط التجريبية والنظرية أن النتائج النظرية على توافق جيد جداً مع القيم التجريبية. وهذا ما يؤكد صحة الآلية المقترحة لعملية التبادل، ويؤكد كذلك تحديد بنية المتماكين المتقاربين طاقياً وبنية الحالة الانتقالية. لا بد من الإشارة إلى أن القيم النظرية لبارمترات التنشيط على توافق جيد مع النتائج النظرية التي حُصل عليها في العمل [16] لشرح آلية الانتقال بين متماكبات المعقد

$$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{SiEt}_3)(\text{CH}_2=\text{CHMe})$$

#### 4- خلاصة

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية بواسطة DFT/B3LYP لآلية الانتقال بين متماكين Rh(III)  $\text{CpRh}(\text{SiR}_2\text{R}')(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  ( $\text{R}_2\text{R}'=\text{H}_3, \text{Me}_3$ ). أجري تحديد البنية الفراغية وطيف تحت الأحمر للحالة الانتقالية بين المتماكين. أشارت بنية الحالة الوسطية إلى وجود رابطة من النوع  $\eta^2-\text{Si}-\text{H}$ . أكدت الدراسة الطيفية أن هذه البنية غير مستقرة وهي في الواقع عبارة عن حالة انتقالية وأن الحركة الاهتزازية المرافقة لتواتر الاهتزاز العقدي تتجه نحو خروج الرابطة  $\eta^2-\text{Si}-\text{H}$  من المستوي والدوران حول الرابطة  $\text{Rh}-\text{Si}$  بحيث نحصل على بنية المتماكين المتقاربين طاقياً ولكن مع اختلاف تموضع الرابطة  $\text{Si}-\text{H}$ . أجرينا كذلك حسابات لبعض بارمترات التنشيط للحالة الانتقالية ووجدنا أنها على توافق جيد جداً مع القيم التجريبية التي لوحظت عند الانتقال بين المتماكين المتقاربين طاقياً. بناء على النتائج التي حصلنا عليها فيمكن اعتبار طريقة DFT/B3LYP أداة نظرية فعالة ودقيقة لدراسة بنية وطيف المعقدات والتنبؤ بآلية التفاعلات وبنية الحالة الانتقالية التي يصعب تحديد بنيتها وطيفها وطبيعتها روابطها تجريبياً، و بزمن حساب مقبول نوعاً ما وتكلفة مادية متواضعة.

**:المراجع Reference**

- [1] (a) Schubert U., *Adv. Organomet. Chem.*, 1990, 30, 151-187.  $\eta^2$ -Coordination of Si-H Sigma Bonds to Transition Metals(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) Lin Z., 2002, Structural and bonding characteristics in transition metal-silane complexes, *Chem. Soc. Rev.*, , 31, 239-245
- [2] Morris G.A. and R. Freemant, 1979, Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 760-762
- [3] Nikonov, G. I., 2003, The Puzzle of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{HSiCl}_3)$ : Classical or No classical?, *Organometallics*, 22, 1597-1598
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Kirsten, A., Ampt, M., Duckett, S.B., and Perutz, R. N., 2004, Photochemical reactions of  $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$  bis(*t*-butylacrylate)rhodium with silanes: Dynamics of isomer interconversion via  $\text{Rh}(\eta^2\text{-silane})$  species , *Dalton Trans*, 3331
- [7] Isabelle A., Donnadiou B., Rodriguez V., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Hussein K., and Barthelat J.-C., 2000, A unique coordination of  $\text{SiH}_4$ : Isolation, characterization, and theoretical study of  $(\text{PR}_3)_2\text{H}_2\text{Ru}(\text{SiH}_4)\text{RuH}_2(\text{PR}_3)_2$ , *J. Am. Chem. Soc.*, 122(23), 5664-5665

- [8] Ben Said R., Hussein K., Barthelat J.-C. Isabelle A., Sabo-Etienne S., Grellier M., Donnadieu B., and Chaudret B., 2002, Redistribution at silicon by ruthenium complexes. Bonding mode of the bridging silanes in  $\text{Ru}_2\text{H}_4(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-SiH}_4)(\text{PCy}_3)_4$  and  $\text{Ru}_2\text{H}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}(\text{OMe})_2)_3(\text{PCy}_3)_2$ , *Organometallics*, 21(24)
- [9] Deplech F., Sabo-Etienne S., Daran J.-C., Chaudret B., Hussein K., Marsden C.J., and Barthelat J.-C., 1999, Ruthenium Complexes Containing Two Ru-( $\eta^2$ -Si-H) Bonds: Synthesis, Spectroscopic Properties, Structural Data, Theoretical Calculations, and Reactivity Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (28), 6668–6682
- [10] Rodriguez V., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Thoburn J., Ulrich S., Limbach H.-H., Eckert J., Barthelat J.-C., Hussein K., and Colin J. Marsden C.J., 1998, Fluxionality and Isomerism of the Bis(dihydrogen) Complex  $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ : INS, NMR, and Theoretical Studies, *Inorg. Chem.*, 37 (14), 3475–3485
- [11] (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 into a functional of the electron density *Phys. Rev. B*, 37, 785.
- [12] J Bylaska EJ, de Jong WA, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, Valiev M, Wang D, Aprà E, Windus TL, Hammond J, Nichols P, Hirata S, Hackler MT, Zhao Y, Fan PD, Harrison RJ, Dupuis M, Smith DMA, Nieplocha J, Tipparaju V, Krishnan M, Wu Q, Van Voorhis T, Auer AA, Nooijen M, Brown E, Cisneros G, Fann GI, Fruchtl H, Garza J, Hirao K, Kendall R, Nichols JA, Tsemekhman K, Wolinski K, Anchell J, Bernholdt D, Borowski P, Clark T, Clerc D, Dachsel H, Deegan M, Dyllal 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, Zhang Z. NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1. Pacific Northwest National Laboratory; Richland, Washington 99352-0999, USA: 2007.
- [13] Andrienko, Grigoriy A., ChemCraft.1.6.

- [14] 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
- [15] Schubert U., 1990,  $\eta^2$ -Coordination of Si-H Sigma Bonds to Transition Metals, *Adv. Organomet. Chem*, 30, 151-187.
- [16] Sexton C.J., Lopez-Serrano J., Lledos A., and Duckett S.B., 2008, Utilisation of an  $\eta^3$ -allyl hydride complex, formed by UV irradiation, as a controlled source of 16-electron ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(CH<sub>2</sub>=CHMe), *Chem Commun*, 4834-4836