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 $C_2H_3Y = PH_3, SiH_4$; $Y=H$ حول إمكانية تشكيل الرابطة $(\eta^2 - Si - H)$ في المعقدات.

وجدنا أن لكل معقد من المعقدات متماكبان متقاربان 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 η^2 - Si -H. درسنا كذلك تأثير المتبادلات المانحة والساحبة للالكترونات على ذرة Si على إمكانية تشكل η^2 - Si -H . لاحظنا ازدياد التداخل بين ذرة Si والهيدروجين عند وجود زمر مانحة للالكترونات. بالمقابل، درسنا كذلك دور المتبادل C_2H_3Y

* قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق

المرتبط 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 cm^{-1}، بينما وجدنا نمط استطالة وحيد للرابطة Si-H بحدود 600 cm^{-1} وهذا دليل على ضعف ارتباط الهيدروجين بذرة Si.

الكلمات المفتاحية: نظرية تابع الكثافة، مركبات عضوية – معدنية، طيوف تحت الأحمر، أنماط الاهتزاز، المعقدات η^2 – Si -H.

Structure and spectrum investigation of the effect of substuiant on possibility of the formation of non-classical bound Rh(η^2–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 Rh(III) $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3Y)$ where $R_2R' = H_3$, Me_3, $(OH)_3$ and
Y=H; $C_2H_3Y = PH_3$, SiH_4. This is in order to find possible formation of the bound Rh(η^2–Si-H) in the complexes. This is in order to find possible formation of the bound Rh(η^2–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 Rh(η^2–Si-H). The effects of donors and acceptors electrons on Si atom and on formation of Rh(η^2–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(η^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 η^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 σ ابتداء من الجزيء SiH_4 فإذا ارتبط الجزيء SiH_4 مع المركز المعدني بواسطة الرابطة Si-H فنطلق على هذا النظام η^2 – Si - H .

تحقق Graham وفريقه من وجود معقدات η^2 –Silane وذلك بالطرائق الطيفية والبنيوية [2]. بعد ذلك تمكن Jetz و Graham من الحصول على أول معقد أحادي النواة

$Cp(CO)_2Mn(\eta^2\text{-}H\text{-}SiR_3)$ عن طريق تفاعل كيميائي ضوئي لمعقد $Cp(CO)_2Mn$ مع $HSiR_3$ [3]. جمع Schubert في دورية مرجعية جميع الأعمال التي أجريت حتى عام 1990 على المعقدات التي تحوي على الرابطة Si – H - σ والتي تظهر أن جميع بنى المعقدات σ سيلان لحينه، تظهر أن السيلان ينتظم على المعدن وفقاً للنمط η^2 – Si - H [3].

في عام 1990، قام كل من Corey و Braddock-Wilking بجمع الأعمال المتعلقة بتفاعلات $HSiR_3$ مع معقدات انتقالية وعولجت خصائص كيمياء المعقدات المتعلقة بالروابط معدن– سيليل والمعقدات η^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 $Cp(CO)_2Mn(H\text{-}SiH_3)$ وأظهرت نتائجهم أن الرابطة Si-H تضعف عند انتظامها على المعدن إلا أنها لا تنفصم [5]. وجد

Lichtenberger و Rai-Chaudhuri [6] أن نتائج الحسابات النظرية من نوع Fensk-Hall [7] على توافق بالمجمل مع حسابات هيوكل الموسعة، وتشير إلى منح معاكس نحو المدار σ^*_{Si-H} وتتلخص بأن انتظام الرابطة Si-H على المعدن لا يؤدي إلى أكسدته. إن استطالة الرابطة Si-H المنتظمة على المركز المعدني بالنسبة إلى طولها في السيلان الحر (تبلغ وسطياً 1.48 Å) هو نتيجة لعملية المنح والمنح المعاكس للالكترونات. يبلغ طول الرابطة Si-H المحددة بواسطة انعراج النترونات على المعقد $MeCp(CO)_2Mn(H\text{-}SiFPh_2)$ القيمة 1.802 Å [8]. يمكن أن تنفصم الرابطة فيما لو كان المنح المعاكس في المدارات σ^*_{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 Å.

في عام 1991، بدأ عصر الحسابات من نوع ab-inito حيث قام Sakaki و Ieki بتطبيق طريقة MP4 على تفاعل SiH_4 مع $Pt(PH_3)_2$ حيث وجدا أن المعقد η^2 - Si -H هو عبارة عن حالة انتقالية في هذا التفاعل [9]. في عام 1996، أجريت المحاولة النظرية الأولى لتوصيف معقد مستقر يحوي على η^2 - Si –H من قبل Maseras و Lledos بواسطة دراسة نظرية ab-inito بطريقتي MP2 وMP4 على معقد $OsCl(CO)(PH_3)"H_2SiH_3"$ ووجدا أن المتماكبين الأكثر استقراراً معقد $OsCl\ (CO)\ (PH_3)\ (SiH_3)\ (\eta^2\text{-}H_2)$ $\eta^2\text{-}H_2$ (طول الربطة H-H = 0.821 Å)

ومعقد η^2 - Si -H $OsCl(CO)(PH_3)(SiH_3)(\eta^2\text{-}H\text{-}SiH_3)$ وطول الربطة Si-H يساوي إلى 1.737 Å [10]. وضح Lin and al. أنه أصبح لمعقدات معدن– سيليل أهمية متزايدة وواسعة في الكيمياء العضوية–معدنية [11] وازداد اكتشاف العديد من المعقدات η^2 - Silane في السنوات العشرين الأخيرة وحددت بنيتها وطبيعة روابطها [11].

في عامي 2003 و2004 قام .Nikonov and al [13-12] بدراسة على سلسلة من معقدات مولبدنوم 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 σ. إن نمط الاهتزاز يعطي فكره مهمة عن الرابطة Si-H وإنّ نمط الاستطالة ν_{Si-H} في المعقدات η^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 متماكبين 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

$(H)(C_2H_3Y)$ **2** قمنا بنمذجة بعض متماكبات المعقد $Rh(\eta^2 - Si - H)$ $Rh(III)\ CpRh(SiR_2R')$ وقمنا كذلك باختبار تأثير المتبادلات R2R'= H3, Me3, ; (OH)3

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

في هذا البحث، قمنا بنمذجة المعقد 2 $(H)(C_2H_3Y)$ $CpRh(SiR_2R')$ $Rh(III)$ 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 DFT/B3LYP [16] المبرمجة في برنامج NWChem [17] . في الخمسينيات

من القرن الماضي، بدأت الحواسب الالكترونية تزداد سرعة واستطاعة وهذا ما سمح لنظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP [16] 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 ممكنا 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 لجمل متعددة الإلكترونات. بالإضافة لذلك، تنمذج 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 Hohenberg وKohn اللذين برهنا 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 ينمذج 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 المعرّف من قبل الباحثين Lee, Yang, Paar، بينما يعبر ΔE_x^{B88} عن جزء التبادل المعرّف من قبل Becke. يتم تحديد البارامترات c, b, a بحيث نحصل على أفضل اقتراب ممكن من المعطيات التجريبية. تعتمد القيم $a = 0.2\ ,\ b = 0.7\ ,\ c = 0.8$.

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

3- النتائج والمناقشة

3-1 تأثير المتبادلات R_2R' و Y على طول ونوع الرابطة Si-H في معقد Rh(III)

2 $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_3Y)$

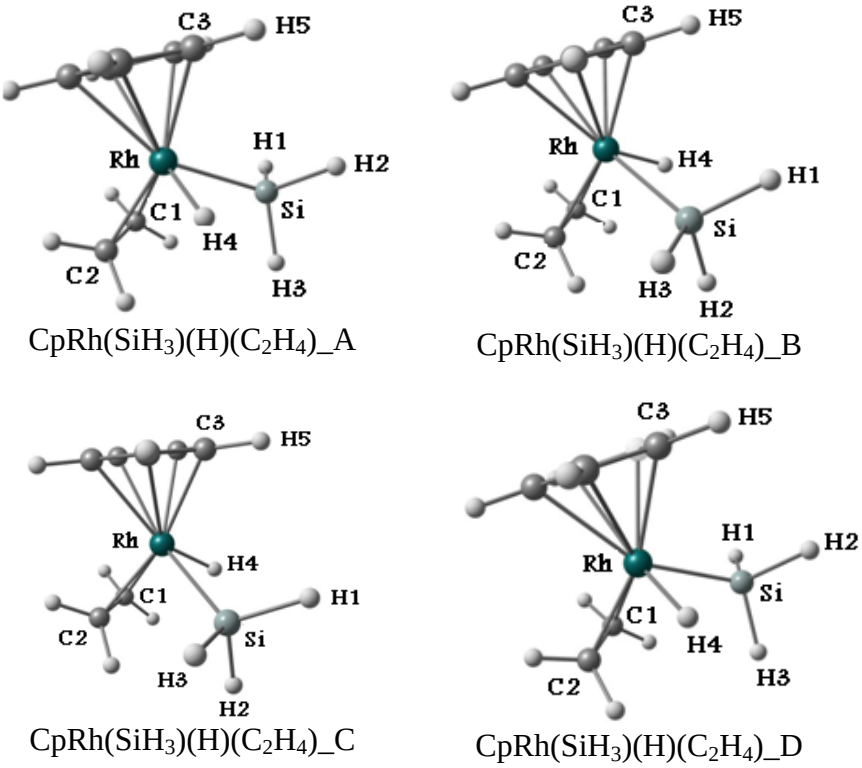
3-1-1 عند ثبات Y وتغير R_2R'

3-1-1-1 في الحالة التي يكون من أجلها $R_2R'= H_3$; Y=H فتصبح الصيغة الكيميائية للمعقد **2** على الشكل $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$

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

$$RhCpC_2H_4 + SiH_4 \rightarrow RhCp(SiH_3)(H)C_2H_4 \qquad \Delta E = -35.47\ kcal/mol$$

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



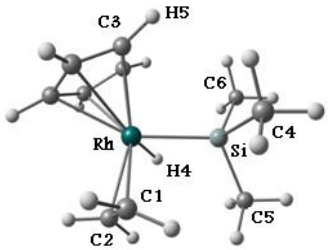
الشكل(1): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$

حسب DFT/B3LYP

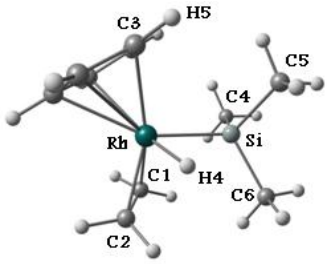
نلاحظ أن المتماكبات الأربع تختلف بشكل أساسي عن بعضها البعض بموقع الرابطة Si-H4 بالنسبة لمجموعة الايتيلين C_2H_4.

2-1-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها Y=H ; $R_2R'= Me_3$ فقد أجرينا، كما لوحظ، استبدال ثلاث هيدروجينات في الجزيء SiH_4 بثلاث مجموعات ميتيل Me من أجل ملاحظة تغير طول الرابطة Si-H4 بفعل وجود مجموعات مانحة للالكترونات على ذرة السيليكون. تصبح الصيغة الكيميائية للمعقد **2** على الشكل

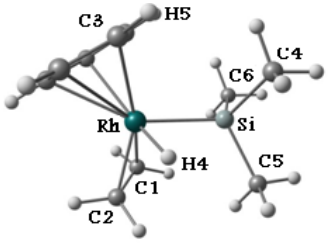
التالي: $CpRh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$ Rh(III). تبين لنا من خلال الحسابات النظرية DFT/B3LYP أن لهذا المعقد أيضاً أربع متماكبات متقاربة بالطاقة وتختلف عن بعضها البعض بالدرجة الأولى بتوضع الرابطة Si-H4 بالنسبة للمجموعة C_2H_4 ، كما نلاحظ التباين في مواقع مجموعات الميتيل في المتماكبات الأربع كما هو مبين في الشكل (2).



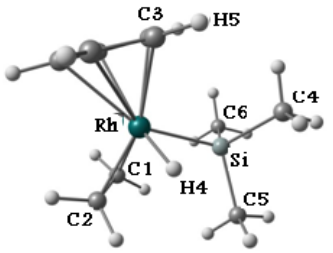
$CpRh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$_A



$CpRh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$_B



$CpRh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$_C



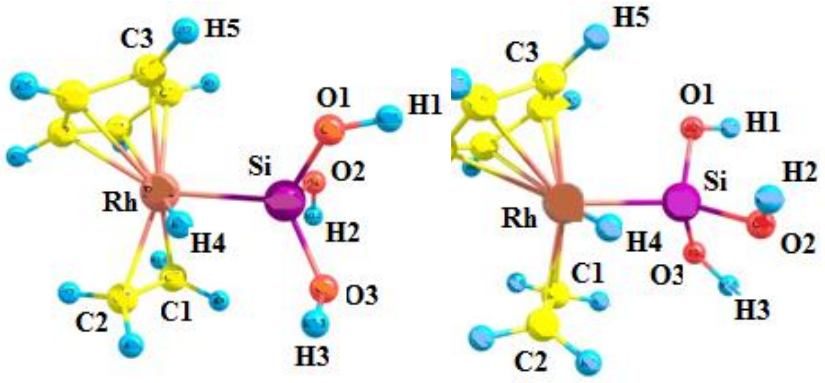
$CpRh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$_D

الشكل(2): البنية الفراغية لمتماكبي المعقد $CpRh(SiMe_3)(H)(C_2H_4)$ حسب DFT/B3LYP

3-1-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها Y=H ; $R_2R' = (OH)_3$ حيث استبدلت مجموعات الميتيل المانحة للالكترونات بثلاث مجموعات ساحبة

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

$CpRh(Si(OH)_3)$ $(H)(C_2H_4)$ كما هو موضح في الشكل(3). بشكل عام لم نلاحظ تغيراً في البنية الفراغية، ولكن لوحظ تغير موقع الرابطة Si-H4 بالنسبة للمجموعة C_2H_4 وكذلك بالتوضع الفراغي لمجموعات OH-.



Iso1-210.037217
$CpRh(Si(OH)_3)(H)(C_2H_4)$_A

TS John -210.0329819
$CpRh(Si(OH)_3)(H)(C_2H_4)$_B

الشكل(3): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد $CpRh(Si(OH)_3)$ $(H)(C_2H_4)$ حسب DFT/B3LYP

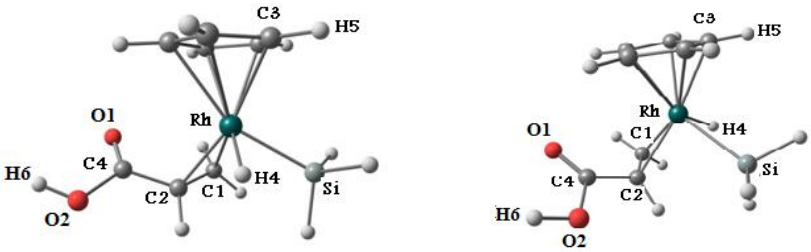
2-1-3 عند ثبات R_2R' وتغير Y

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 $R_2R'= H_3$; Y = -COOH

أثبتت نتائج الحسابات النظرية أن للمعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3COOH)$ 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)

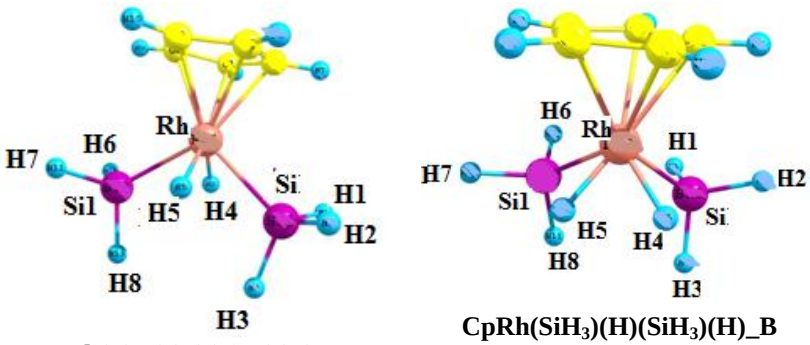


$CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3COOH)$_A **$CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3COOH)$_B**

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 جزيء آخر SiH_4 على المركز المعدني في المتماكبين أدى استطالة 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 $Si1H_3$. بينما نجد في المتماكب الثاني $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)$_B أن H4 و H5

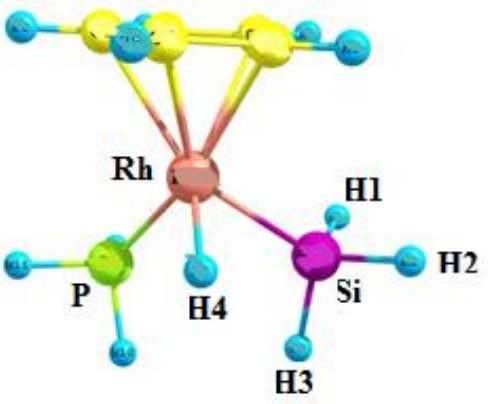
يقعان في موقع *cis* بالنسبة للمجموعتين $Si1H_3$ و $Si2H_3$. كما هو مبين في الشكل (5).



CpRh(SiH$_3$)(H)(SiH$_3$)(H)_A **CpRh(SiH$_3$)(H)(SiH$_3$)(H)_B**

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

3-2-1-3 في الحالة التي يكون من أجلها $R_2R' = H_3$; $C_2H_3Y = PH_3$
قمنا في هذه الخطوة باستبدال جزيء SiH_4 بجزيء فوسفين PH_3 فنتج المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(PH_3)$. أُريد من هذا الإجراء التأكد من إمكانية تشكل رابطة أخرى Si-H5 والتي يمكن أن نحصل عليها فيما لو حدث ضعف في إحدى روابط P-H. لم تشر النتائج النظرية DFT/B3LYP إلى تشكل رابطة ثانية على غرار Si-H4 بل حافظ جزيء PH_3 على ارتباطه بالمركز المعدني عن طريق ذرة الفوسفور ولم يسلك سلوك SiH_4. لم نتمكن إلا من تحديد متماكب واحد فقط للمعقد كما هو مبين في الشكل التالي (6):



الشكل(6): البنية الفراغية لمتماكبات المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(PH_3)$ حسب DFT/B3LYP

2-3 الهندسة الفضلى للمتماكبات الأكثر استقرارا

نبين في الجدول (1) النتائج النظرية بحسب طريقة DFT/B3LYP للأبعاد الأساسية الفضلى للمتماكبين الأكثر استقرارا للمعقد $CpRh(Si\ R_2R')(H)(C_2H_4)$:

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

Y=H								الأبعاد
$R_2R' = (OH)_3$		الأبعاد	$R_2R' = Me_3$		الأبعاد	$R_2R' = H_3$		
B	A		B	A		B	A	
2.311	2.325	Rh – Si[a]	2.368	2.369	Rh – Si[a]	2.336	2.337	Rh – Si[a]
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
2.244	**2.397**	**Si-H4**	**2.253**	**2.250**	**Si-H4**	**2.264**	**2.258**	**Si-H4**
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[b]	74.3	74.5	Rh-H4-Si[b]	72.7	71.9	Rh-H4-Si[b]
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_2H_4 . يتراوح طول الرابطة Rh – Si في جميع المتماكبات من Å 2.31 إلى Å 2.34 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 Å 2.34 و Å

2.36 [20]. من جهة أخرى، لوحظ أن الهيدروجين H4 ضعف ارتباطه بذرة السيليسوم مما أدى إلى استطالة الرابطة Si-H4 مقارنة بالهيدروجينات التي مازالت مرتبطة بذرة السيليسيوم. 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_4 والذي يبلغ 1.4899 Å. نلاحظ كذلك من خلال نتائج الحسابات النظرية أن الهيدروجين H4 الذي ضعف ارتباطه بذرة Si وشكل مع الروديوم رابطةRh-H4 تنحصر قيمها بين 1.552 Å و1.558 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 $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)_B$ فهو أعلى طاقة من متماكبه الأكثر استقرارا بنحو 15.12 kJ/mol. يعزى ذلك لاختلاف تموضع H4 وH5 بالنسبة لجزيئي SiH_3-. ففي المتماكب الأكثر استقراراً $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)_A$ 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

المتبادل Y	Y=H									
المتبادل R_2R'	$R_2R'= H_3$				$R_2R'= Me_3$				$R_2R'= (OH)_3$	
المتماكب	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B
ΔE(kJ/mol)	0.000	0.008	0.013	0.037	0.000	0.006	0.008	0.009	0.000	2.66

الجدول (3): فروق الطاقة النسبية بين متماكبات المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$ حسب DFT/B3LYP

المتبادل R_2R'	$R_2R'= H_3$			
المتبادل C_2H_3Y	Y = -COOH		$C_2H_3Y = SiH_4$	
المتماكب	A	B	A	B
ΔE (kJ/mol)	0.000	0.008	0.000	15.12

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

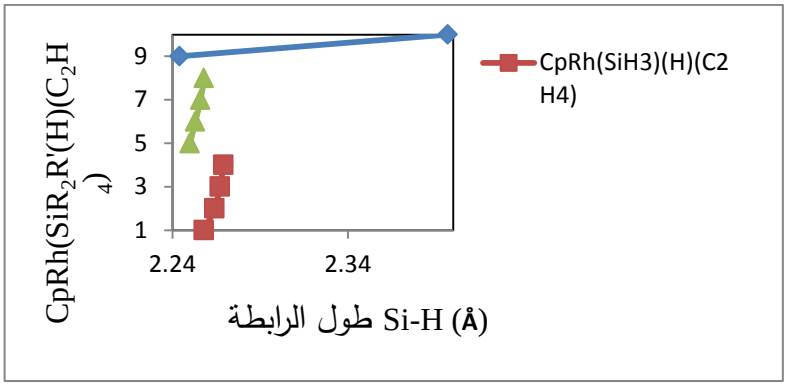
وجدنا أن طول الرابط Si-H يتغير تبعاً لطبيعة المتبادل R_2R' على ذرة Si وكذلك لطبيعة المتبادل Y .

1-4-3 تأثير المتبادل R_2R' على طول الرابطة Si-H **ونوعها**

الجدول(4): قيم أطوال الرابطة Si-H في متماكبات المعقد
$CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_4)$ حسب DFT/B3LYP

Y=H										
$R_2R'=(OH)_3$		$R_2R'=Me_3$				$R_2R'=H_3$				
2.397	2.244	2.258	2.256	2.253	2.250	2.269	2.267	2.264	2.258	SiH4(Å)

بينت نتائج الحسابات النظرية أن طول الرابطة Si-H4 في حالة $R_2R'=H_3$ يتراوح من 2.258 إلى 2.269 Å (وسطياً 2.2597 Å) ، بينما يتناقص عند استبدال الهيدروجينات الثلاث على ذرة السيليكون Si بثلاث مجموعات ميتيل Me لتتراوح الابعاد 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 الالكترونية حول ذرة Si مما يؤدي إلى إضعاف الرابطة مع ذرة الهيدروجين H4 بسبب زيادة التدافع بين النوى. يحدث العكس تماماً فيما لو كان المتبادل عبارة عن زمر مانحة للالكترونات فهي تقوم بتعزيز الكثافة الالكترونية حول ذرة السيليكون، مما يضعف التدافع بين النوى وبالتالي تساعد على اقتراب ذرة الهيدروجين منها مما يؤدي إلى قصر الرابطة وزيادة فرص تشكل الرابطة η^2 -Rh-H-Si. نبين في الشكل (7) تغير طول الرابطة Si-H في جميع متماكبات المعقد $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_4)$.



الشكل(7): تغير طول الرابطة Si-H في متماكبات المعقد $CpRh(SiR_2R')(H)(C_2H_4)$

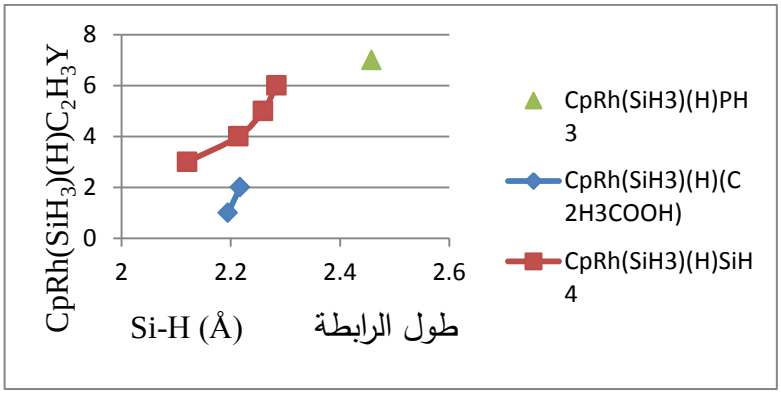
2-4-3 تأثير المتبادل Y على طول الرابطة Si-H **ونوعها**

الجدول(5): قيم أطوال الرابطة Si-H في متماكبات المعقد
$CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$ حسب DFT/B3LYP

$R_2R' = H_3$							
$C_2H_3Y = PH_3$	$C_2H_3Y = SiH_4$				Y = -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

$R_2R' = H_3$. أكدت النتائج النظرية أن الرابطة Si-H أقصر مايمكن في المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)$ وتسعى الرابطة Si-H4 وكذلك Si-H4 من الاقتراب من تشكيل رابطة لاتقليدية من النوع $Rh(\eta^2 - Si - H)$. يوضح الشكل (8) تغير طول الرابطة Si-H في متماكبات المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$



الشكل(8): تغير طول الرابطة Si-H في متماكبات المعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$

3– 5 تواتر اهتزاز الرابطة η^2 – Si –H

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

η^2– Si –H . في الواقع، نتيجة ضعف الرابطة Si –H فإن عصابة الاستطالة νSi –H تنزاح

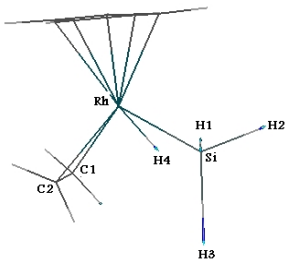
نحو قيم التواترات الضعيفة مقارنة بالروابط الموجودة بالجزيء $_4$ SiH (2208 , 2219 cm^{-1}). ليس هذا الانزياح إلا تعبيراً عن ضعف للرابطة Si –H عند انتظامها على المركز المعدني.

نبين في الجدول(6) قيم شدة الامتصاص وتوترات الاهتزاز للمتماكب الأكثر استقراراً للمعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$ حسب DFT/B3LYP.

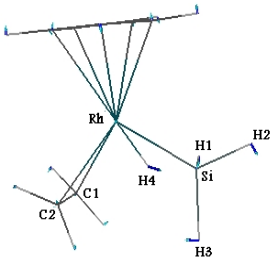
الجدول(6): قيم شدة الامتصاص وتوترات الاهتزاز للمتماكب الأكثر استقراراً العائد لسلسلة المعقدات $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$ حسب DFT/B3LYP .

الطريقة	DFT/B3LYP							
المعقد	$(H)(C_2H_4)$ $CpRh(SiH_3)$		$CpRhSi(Me)_3(H)(C_2H_4)$		$CpRhSi(OH)_3(H)(C_2H_4)$		$CpRh(SiH_3)(H)(SiH_3)(H)$	
	التواتر (cm^{-1})	الشدة Km/mol	التواتر (cm^{-1})	الشدة Km/mol	التواتر (cm^{-1})	الشدة Km/mol	التواتر (cm^{-1})	الشدة Km/mol
Si-H4	613	33	605	46	552	23	550 s	47
Si-H5			551	19	-	-	455 as	0.3
Si-H1	2163	170	-	-	-	-	2209	229
Si-H2	2160	148	-	-	-	-	2202	0.1
Si-H3	2146	102	-	-	-	-	2168	71
Si1-H6	-	-	-	-	-	-	2167	191
Si1-H7	-	-	-	-	-	-	2156	24
Si1-H8	-	-	-	-	-	-	2163	225
Rh-H4	2134	105	2171	93	2133	114	2133 as	22
Rh-H5	-	-	-	-	-	-	2120 s	97
O1-H1	-	-	-	-	3847	66	-	-
O2-H2	-	-	-	-	3843	57	-	-
O3-H3	-	-	-	-	3803	53	-	-
$H_2C=CH_2$	as3112	9	3194	0.5	3197	0.7	-	-
	s3123	5	3114	14	3217	9	-	-

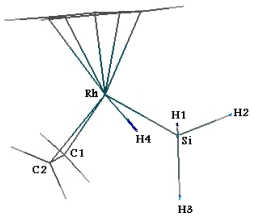
كما نبين في الشكل (9) مقارنة بين أنماط اهتزاز بعض الروابط، المتماكب الأكثر استقرارا $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$_A



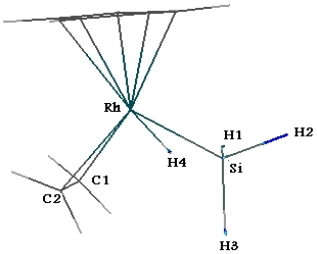
$\nu_{Si-H3} = 2134\ cm^{-1}$



$\nu_{Si-H4} = 613\ cm^{-1}$



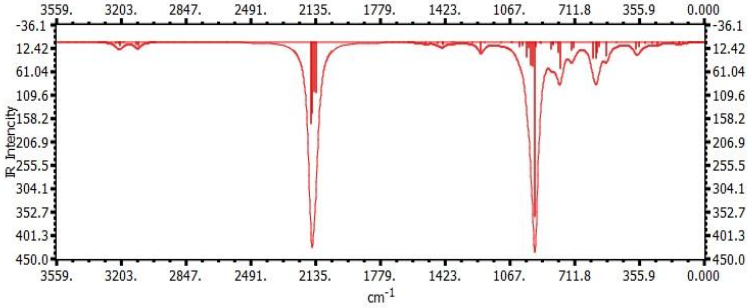
$\nu_{Rh-H4} = 2134\ cm^{-1}$



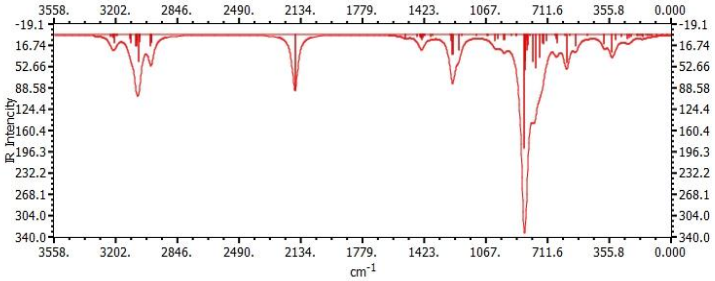
$\nu_{Si-H2} = 2160\ cm^{-1}$

الشكل (9): أنماط اهتزاز Si–H و h–H العائدة للمعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$_A

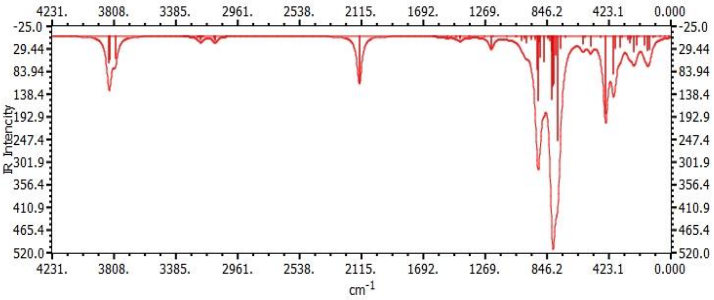
نبين في الأشكال 10، 11، 12 و13 طيوف تحت الأحمر IR العائدة للمتماكب الأكثر استقراراً للمعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_3Y)$ حسب DFT/B3LYP.



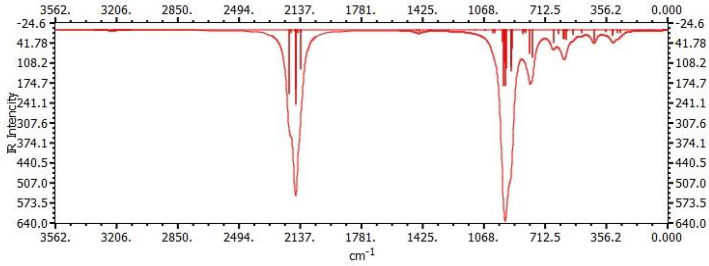
الشكل (10): طيف الامتصاص للمعقد $CpRh(SiH_3)(H)(C_2H_4)$ حسب DFT/B3LYP



الشكل (11): طيف الامتصاص للمعقد $CpRh(Si(Me)_3)(H)(C_2H_4)$ حسب DFT/B3LYP



الشكل (12): طيف الامتصاص للمعقد $CpRh(Si(OH)_3)\ (H)(C_2H_4)$ حسب DFT/B3LYP



الشكل (13): طيف الامتصاص للمعقد $CpRh(SiH_3)\ (H)(SiH_3)(H)$ حسب DFT/B3LYP

نلاحظ في جميع طيوف تحت الأحمر ظهور عصابة امتصاص ضعيفة محصورة بين 550 و613 cm^{-1} إشارة للرابطة الضعيفة Si-H4، بينما تعود عصابات الامتصاص المحصورة بين 2146 و 2209 cm^{-1} إلى الروابط Si-H التي حافظت على طولها الطبيعي في الجزيء الحر SiH_4.

4- خلاصة

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وطيفية بواسطة DFT/B3LYP للمعقد(C_2H_3Y) $CpRh(SiR_2R')$ (H) Rh(III) 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 η^2 - Si -H. درسنا تأثير المتبادلات المانحة و الساحبة للالكترونات على ذرة Si على إمكانية تشكل η^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 استطالة للرابطة Si-H تتراوح من 2146 إلى 2136 cm^{-1} ، بالمقابل وجدنا نمط استطالة وحيد للرابطة Si-H بحدود 600 cm^{-1} وهذا دليل على ضعف ارتباط الهيدروجين بذرة Si.

References المراجع

[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. η^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. η^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 σ bond and a d^n ML_n fragment: an MO analysis of the MnSiH three-center interaction in $CpMnL_2HSiR_3$ 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_5H_5)$Mn(CO)_2HSiCl_3$

[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 $(\eta^5CH_3C_5H_4)(CO)_2(H)MnSiF(C_6H_5)_2$

[9] Sakaki, S. and Ieki, M., 1991, Oxidative addition of silane to Pt(PH3)2. An ab. initio MO/MP4 study, J. Am. Chem. Soc. 113, 5063

[10] Maseras F., and Lledos, A., 1996, $[ML_n(SiR_3)(\eta^2\text{-}H{-}H)]$ or $[ML_n(H)(\eta^2\text{-}H{-}SiR_3)]$? An ab Initio MO Study on $[OsCl(CO)(PR_3)_2$"H_2SiR_3"] Complexes, Organometallics, 15, 1218

[11] Lin Z., 2002, Structural 1597-1598\

[12] Nikonov, G. I., 2003, The Puzzle of $Cp(CO)_2Mn(HSiCl_3)$: 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*(Si−H) NMR Coupling Constant in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2MnHSiCl_3$: The Molecular Orbital View Organometallics, 22, 1599.

[15] Kirsten, A., Ampt, M., Duckett, S.B., and Perutz, R. N., 2004, Photochemical reactions of (η^5-cyclopentadienyl) bis(t-butylacrylaterhodium with silanes: Dynamics of isomer interconversion via Rh(η^2-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 conelation 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., Dyall, 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