

دراسة نظرية حول تشكل معقدات الروديوم η^2 -Silane) Rh وتحديد البنية الفراغية باستخدام نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP

د. خنساء علي حسين*

الملخص

طبقت نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP في دراسة تشكل أحد معقدات الروديوم نتيجة انتظام الجزيء SiHEt_3 على مركزه المعدني، ولتحديد البنية الفراغية للمعقد. تشير نتائج الحسابات النظرية إلى أن البنية الفراغية المستقرة للمعقد المتشكل إلى وجود رابطة واحدة ضعيفة جداً من النوع η^2 -Silane تتوافق هذه النتيجة مع قيم $J_{\text{Si-H}}$ التجريبية للمعقد التي تشير لوجود رابطة مهملة η^2 -Silane.

الكلمات المفتاحية: نظرية تابع الكثافة، النمذجة الجزيئية مركبات عضوية - معدنية، الروابط η^2 -Silane، التزاوج سيليسيوم- هيدروجين.

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

Theoretical Study of the Formation of Rhodium Complexes $\text{Rh}(\eta^2\text{-Silane})$ and Structure Determination Using Density Functional Theory DFT/B3LYP

Khansaa Ali Hussein¹

Abstract

The method of Density Functional Theory was applied to determine the structure of some Rhodium complexes formed by coordination of SiHEt_3 on metallic center. Results obtained using theoretical calculations show the structures geometry in equilibrium state contain one weak bond type $\eta^2\text{-Silane}$. These complexes were found to have experimental $J_{\text{Si-H}}$ values that suggested negligible $\eta^2\text{-Silane}$.

Keywords: Density Functional Theory (DFT), Modeling Molecular, η compounds, $\eta^2\text{-organometallic Silane Bonds}$, $J_{\text{Si-H}}$ coupling

¹ Associate Professor - Department of Chemistry - Faculty of Sciences
Damascus University

المقدمة:

تتشكل المعقدات σ انطلاقاً من الجزيء EH_4 ، وتسمى بحسب طريقة انتظامها على المركز المعدني. فإذا ارتبط الجزيء EH_4 مع المعدن بواسطة الرابطة E-H فنطلق على هذا النظام H - E - η^2 . في عام 1969 تحقق Graham وفريقه من وجود معقدات η^2 -Silane ، وذلك بالطرائق الطيفية والبنوية [1]. بعد فترة وجيزة، تمكن Jetz و Graham من الحصول على أول معقد أحادي النواة (H-SiR_3 - $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$) عن طريق تفاعل كيميائي ضوئي لمعقد $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ مع HSiR_3 [2]. في عام 1987، كان Rabaa و Saillard و Schubert أول من قام بإجراء حسابات نظرية باستخدام طريقة هيوكل الموسعة على المعقد $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H-SiH}_3)$ وأظهرت نتائجهم أن الرابطة Si-H تصبح ضعيفة عند انتظامها على المعدن، لكن من دون أن تنفصم [3]. جمع Schubert في دورية مرجعية (117 صفحة) جميع الأعمال التي أجريت حتى عام 1990 على المعقدات H - Si - σ والتي تبين أن بنى المعقدات جميعها σ سيلان لحينه تبين أن السيلان ينتظم على المعدن؛ وفقاً للنمط H - Si - η^2 [4]. قام كل من Corey و Braddock-Wilking في عام 1990 بجمع الأعمال المتعلقة بتفاعلات HSiR_3 مع معقدات انتقالية، ودرست خصائص كيميائية المعقدات المتعلقة بالروابط معدن-سيليل والمعقدات η^2 -Silane ابتداءً من طرائق التصنيع وحتى التفسيرات النظرية [5]. تم كذلك التحقق نتيجة العمل [3] من قبل Lichtenberger و Rai-Chaudhuri [6] بواسطة حسابات نظرية من نوع Fensk-Hall [7]، حيث وجد أن النتائج على توافق 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 عملية المنح والمنح المعاكس للإلكترونات يؤدي إلى إطالة الرابطة Si-H المنتظمة على المركز المعدني بالنسبة إلى طولها في السيلان الحر (تساوي وسطياً 1.48 Å)، ويبلغ طول الرابطة Si-H المحددة بواسطة انعراج النترونات على المعقد $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H-SiFPh}_2)$ القيمة 1.802 Å [8].

يمكن أن تنفصم الرابطة فيما لو كان المنح المعاكس في المدارات $\sigma_{\text{Si-H}}^*$ مهماً. بشكل عام، عدّ Schubert أن طول الرابطة Si-H دليل على درجة تشيبتها، وأنه 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-initio حيث قام Sakaki و Ieki بتطبيق طريقة MP4 على

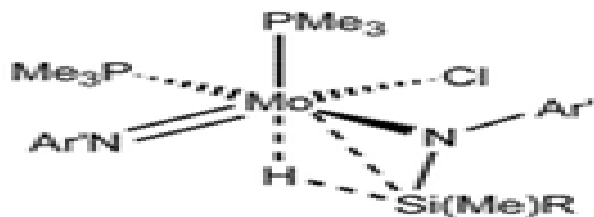
تفاعل SiH_4 مع $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ حيث وجد أن المعقد $\text{H}-\text{Si}-\eta^2$ هو عبارة عن حالة انتقالية في هذا التفاعل [9].

في عام 1996 أجريت المحاولة النظرية الأولى لتوصيف معقد مستقر يحتوي على $\text{Si}-\text{H}-\eta^2$ من قبل Maseras و Lledos بواسطة دراسة نظرية *ab-initio* بطريقتي MP2 و MP4 على معقد " H_2SiH_3 " $\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)$ ووجد أن المتماكين isomers الأكثر استقراراً هما معقد

$\eta^2-\text{H}_2$ $\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\text{SiH}_3)(\eta^2-\text{H}_2)$ (طول الرابطة $\text{H}-\text{H} = 0.821 \text{ \AA}$) ومعقد:

$\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\text{SiH}_3)(\eta^2-\text{H}-\text{SiH}_3)$ وطول الرابطة $\text{Si}-\text{H}$ يساوي إلى 1.737 \AA [10].

وضح Lin and al. أنه أصبح لمعقدات معدن-سيليل أهمية متزايدة وواسعة في الكيمياء العضوية-المعدنية [3، 4، 11] وازداد اكتشاف العديد من المعقدات η^2 -Silane في السنوات العشرين الأخيرة، وحددت بنيتها وطبيعتها روابطها [11]. يستخدم ثابت التزاوج بين $J_{\text{Si-H}}$ لدراسة التأثير *M-Si-H interactions*. تسمح قيمة ثابت التزاوج بين ذرة السيليكون والهيدروجين بالحصول على مؤشر جيد عن طبيعة التأثير بينهما؛ أي مؤشر على درجة تنشيط الرابطة $\text{Si}-\text{H}$. فمن أجل SiH_4 فإن قيمة ثابت التزاوج $J_{\text{Si-H}}$ 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 تصف عادة قيم $J_{\text{Si-H}}$ المحصورة بين 20-150 هرتز نمط الانتظام $\text{H}-\text{Si}-\eta^2$. ونشر حديثاً بحث بخصوص مقدرة ثابت التزاوج $J_{\text{Si-H}}$ على التمييز بين التأثيرات المتبادلة بين ذرتي Si و H في النمطين التقليدي و اللاتقليدي [12]. قام Nikonov and al. [13-14] بدراسة سلسلة من معقدات موليبدن إيميدو مع سيلانات مختلفة التي لها الشكل الآتي:



ووجدوا كما في العمل [15] أن لا علاقة مباشرة بين قيمة J_{Si-H} وقيم أطوال الروابط Mo-Si و Mo-H. كما تسمح مطيافية IR بوصف المعقدات σ ، حيث يعطي نمط الاهتزاز فكره مهمة عن الرابطة Si-H وينتقل تواتر نمط الاستطالة ν_{Si-H} في المعقدات η^2-Si-H نحو الطاقات المنخفضة بالنسبة إلى المرتبطة بشكلها الحر [16].

في عام 2004، قام Perutz Kirstess وفريقه [17] بتحضير المركب $CpRh(C_2H_3CO_2^tBu)$ ، وتحليله ضوئياً بوجود ثلاثي أيتيل السيلان $HSiEt_3$ حيث أعطى ناتج الإضافة المعقد $CpRh(SiEt_3)(H)(C_2H_3CO_2^tBu)$ و $CpRh(H)_2(SiEt_3)_2$. من جهة أخرى، تبين أن للمعقد $CpRh^{III}(SiEt_3)(H)(C_2H_3CO_2^tBu)$ متماكبين (مصاوغين) متقاربين بالطاقة. أشارت نتائج الدراسات التجريبية J_{Si-H} إلى وجود رابطة ضعيفة جداً لا تقليدية من النوع η^2-Si-H في المعقد. بفضل وجود علاقة وثيقة بين قيم J_{Si-H} والبنية الفراغية، لذلك أردنا من هذا العمل تحديد البنية الفراغية لمعرفة طول الرابطة Si-H وطبيعتها في معقد Rh(III) المتشكل؛ وذلك بالاعتماد على الحسابات النظرية عند غياب الإمكانات أو المعطيات التجريبية. ينعكس طول الرابطة

Si-H المحدد نظرياً بشكل مباشر على قيم J_{Si-H} المقاسة تجريبياً. قمنا في هذا البحث بنمذجة المعقد $CpRh^{III}(SiR_2R')(H)(C_2H_3CO_2^tBu)$ بهدف تحديد:

البنية الفراغية للمعقد طبيعة الرابطة Si-H للمعقد $CpRh(H)(C_2H_3CO_2^tBu)$ 1
Rh(III) (SiR₂R')

1- الطاقة والطاقة النسبية Relative Energy

2- طرائق الحساب Method of Calculation

أجريت الحسابات جميعها الواردة في هذا البحث اعتماداً على طريقة نظرية تابع الكثافة DFT/B3LYP [18] المبرمجة في برنامج NWChem5.1 [19]. في الخمسينيات من القرن الماضي، بدأت الحواسيب الإلكترونية تزداد سرعة واستطاعة. وهذا ما سمح لنظرية تابع الكثافة [18] DFT/B3LYP من دخول حيز التطبيق الفعلي وخاصة في حساب الطاقة، والبنية الفراغية، وخصائص الذرات والجزيئات، والأجسام الصلبة. تقوم نظرية تابع الكثافة بكتابة 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، تعد طريقة DFT/B3LYP الطريقة الكمومية الأكثر استخداماً والمستخدمة في مجال الكيمياء النظرية؛ لأنها تسمح بحساب الترابط الإلكتروني لجملة متعددة الإلكترونات؛ فضلاً عن ذلك تتمذج طريقة DFT/B3LYP بشكل جيد من أجل المسافات قصيرة التأثيرات المتبادلة ما بين الإلكترونات. وضعت الأسس الأولى لنظرية DFT في عام 1964 من قبل Kohn و Hohenberg اللذين برهنوا 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 و Sham، تم عرض صياغة رياضية تعتمد على مجموعة معادلات يدخل فيها تابعي (Functional) يعرف بتابعي التبادل - الترابط الذي ينمذج الترابط الإلكتروني. يُكتب تابعي التبادل - الترابط BLYP المستخدمة في هذا العمل والتي تعد الأكثر شيوعاً على الشكل الآتي:

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

يعبر E_c^{LVP} عن جزء الترابط المعرف من قبل الباحثين Lee, Yang, Paar، بينما

يعبر ΔE_x^{B88} عن جزء التبادل المعرف من قبل Becke. يتم تحديد المعاملات

a, b, c بحيث نحصل على أفضل تقارب ممكن مع المعطيات التجريبية لذلك اعتمدت

القيم:

$$a = 0.2, \quad b = 0.7, \quad c = 0.8$$

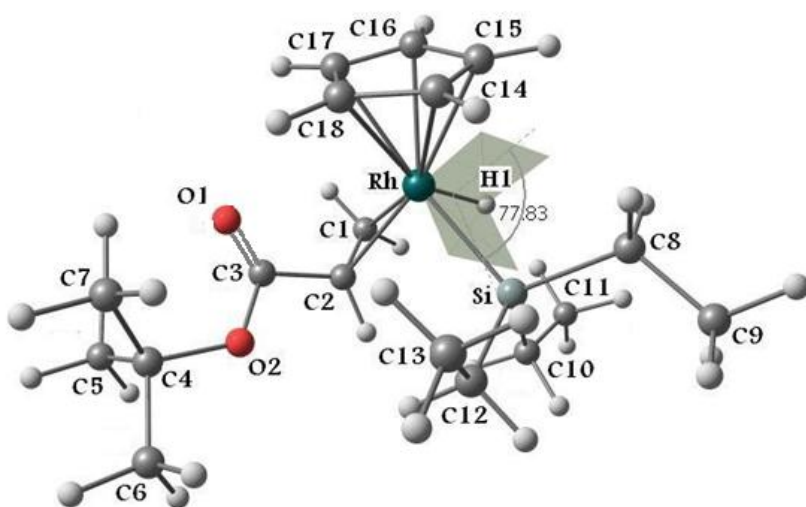
أستخدم برنامج ChemCraft 1.6 [20] لنمذجة المعقد، وأُجريت الحسابات النظرية باستخدام برنامج NWChem [19] لحساب الطاقة، و تحديد البنية الفراغية وطبيعة الرابطة Si-H في المعقد. واستخدمت الطاقة الكامنة الكاذبة للروديوم [19]، ووصف الهيدروجين و الكربون والأكسجين بالقاعدة من نوع [DZ] [21].

3- النتائج والمناقشة Results and Discussion

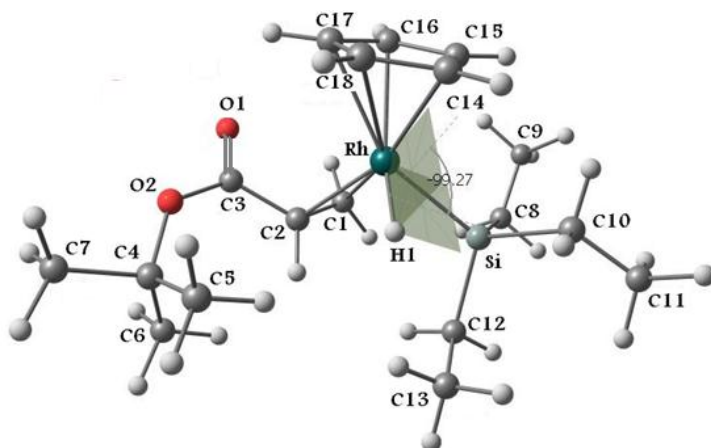
1-3 دراسة المعقد 1 $\text{Rh(III) CpRh(SiEt}_3\text{)(H)(C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu)}$

1-1-3 تحديد البنية الفراغية Structure Determination:

قمنا بنمذجة جميع المتماكبات التي يمكن أن تنتج من تفاعل $\text{CpRh(C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu)}$ مع HSiEt_3 . حصلنا فقط على متماكين مستقرين على سطح الطاقة الكامنة K، سنرمز لهما 1 a و 1 b. تتوافق هذه الحسابات النظرية مع المعطيات التجريبية في العمل [17] نوضح في الشكل (1) البنية الفراغية لهما.



1 a



1 b

الشكل (1): البنية الفراغية لمتماكبي المعقد 1 $\text{CpRh}(\text{SiEt}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu})$

حسب DFT/B3LYP .

2-1-3 الهندسة الفضلى Geometry Optimization

ندرج في الجدول (1) النتائج النظرية للأبعاد الأساسية الفضلى لمتماكبي المعقد 1 بحسب طريقة DFT/B3LYP :

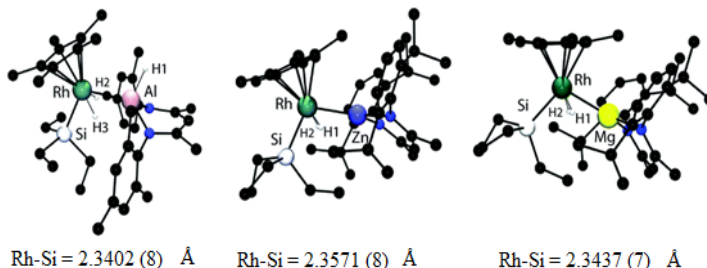
1 b	1 a	الأبعاد
C1	C1	
2.398	2.399	Rh - Si ^a
1.558	1.557	Rh-H1
2.167	2.143	Rh-C1
2.175	2.195	Rh-C2
1.422	1.421	C1-C2
1.505	1.497	C2-C3
1.220	1.224	C3-O1
1.365	1.358	C3-O2
1.477	1.483	O2-C4
1.537	1.537	C4-C5
1.538	1.535	C4-C6
1.538	1.537	C4-C7
2.210	2.167	Si-H1
1.916	1.912	Si-C8
1.539	1.545	C8-C9
1.914	1.915	Si-C10
1.545	1.541	C10-C11
1.915	1.913	Si-C12

1.541	1.539	C12-C13
2.238	2.321	Rh-C14
2.307	2.251	Rh-C15
2.370	2.331	Rh-C16
2.386	2.363	Rh-C17
2.335	2.368	Rh-C18
76.9	78.3	Rh-H1-Si ^b
63.8	62.2	Si-Rh-H1
83.8	104.9	Si-Rh-C1
102.2	85.9	Si-Rh-C2
38.2	38.2	C1-Rh-C2
103.2	79.9	H1-Rh-C1
81.7	99.7	H1-Rh-C2
119.1	120.5	C1-C2-C3
122.2	125.4	C2-C3-O1
116.9	124.7	O1-C3-O2
130.8	122.2	C3-O2-C4
-99.3	77.8	C14-Rh-H1-Si
-123.8	-59.7	C1-C2-Rh-H1
121.6	120.2	H1-Rh-C2-C3
76.2	104.9	C1-Rh-H1-Si
166.6	157.2	C14-Rh-C1-H1

^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b : الزوايا بالدرجات (°)

نلاحظ من خلال نتائج الحسابات النظرية أن الهندسة الفضلى لمتماكبي المعقد توافق التناظر C1. يختلف المتماكبان بموقع الرابطة Si-H1 بالنسبة لمجموعة $C_2H_3CO_2^1B$ ، تبلغ الزاوية المستوية C14-Rh-H1-Si (الزاوية المتشكلة بين المستوي (C14-Rh-H1) و (Rh-H1-Si)) في المتماكبين 77.8° و -99.3° على الترتيب. نلاحظ أن المستوي Rh-H1-Si متعامد تقريباً مع المستوي C14-Rh-H1 في المتماكبين، ولكن نلاحظ اختلافاً في إشارة الزاوية المستوية. يعود اختلاف الإشارة إلى اختلاف موقع الرابطة Rh-H4 بالنسبة للرابطة Rh-Si، وكذلك بالنسبة لمجموعة $C_2H_3CO_2^1Bu$ ، كما هو موضح في الشكل (1). بحسب DFT/B3LYP يبلغ طول الرابطة Si-H1 2.167 \AA و Az 2.210 على الترتيب. أشارت النتائج النظرية إلى أن طول الرابطة Rh-Si يبلغ 2.399 و 2.398 \AA في المتماكبين، وهو على توافق جيد جداً مع المعطيات التجريبية

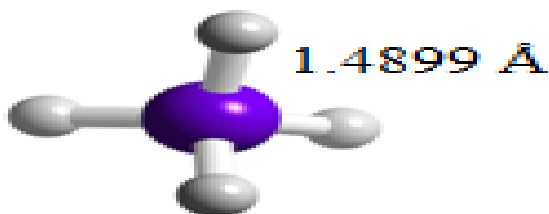
لأطوال الروابط Rh-Si في بعض معقدات الروديوم والتي تقع في المجال (2.340 - 2.357 Å) كما هو موضح في الشكل (2)، والتي حُصل عليها نتيجة انعراج الأشعة السينية على مسحوق لبلوراتها [22]. كما نلاحظ من الجدول (1) أن طول الرابطة Rh-H1 في المتماكين المدروسين 1.557 Å و 1.558 Å في حين تشير المعطيات التجريبية إلى أن طول هذه الرابطة يتراوح بين (1.42(3)–1.56(3) Å) [22].



الشكل (2): نتائج الأشعة السينية على بعض معقدات الروديوم.

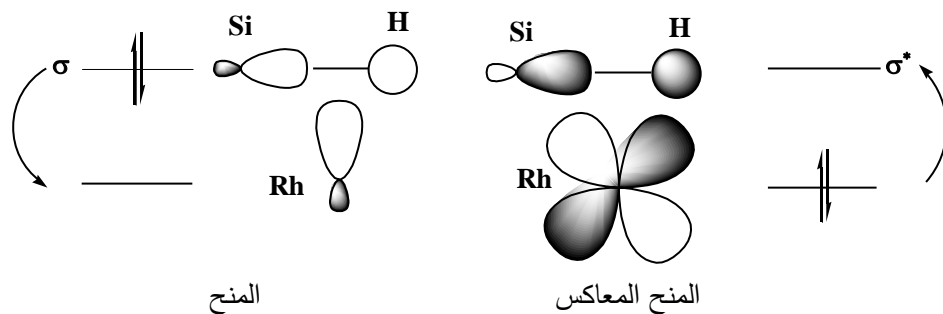
2-3 تحديد طبيعة الرابطة Si-H في المعقد 1 CpRh(SiR₂R')(H)(C₂H₃CO₂^tBu) :Rh(III)

يظهر الجدول (1) أن طول الرابطة Si-H1 في المتماكين للمعقد المدروس غير متوافق مع الحسابات النظرية التي أجريناها لطول الرابطة من أجل جزيء SiH₄ (Td) في الحالة المعزولة والذي يبلغ 1.4899 Å؛ أي إن بعد انتظام الجزيء على المركز المعدني حدث ضعف في إحدى روابطه. (سيستخدم هذا البعد لاحقاً لمعرفة النسبة المئوية لاستطالة الرابطة في المعقد).



الشكل (3): البنية الفراغية للجزيء SiH₄ (Td) بحسب DFT/B3LYP

يختلف طول الرابطة Si-H في المتماكين بشكل واضح عن طولها في الجزيء الحر SiH_4 ، فهي أطول بنحو 45 - 48%. وهذا يدل على أن الرابطة Si-H أصبحت ضعيفة؛ نتيجة انتظامها على المركز المعدني، وشكلت رابطة لا تقليدية ضعيفة جداً من الشكل $\eta^2 - \text{Si} - \text{H}$ ؛ نتيجة لعملية منح الإلكترونات من مدار σ للرابطة Si-H إلى المدار الفارغ p لمعدن Rh، والمنح المعاكس للإلكترونات من المدار d لمعدن Rh إلى المدار σ^* للرابطة Si-H، كما مبين في الشكل (4) وهذا يتوافق مع [15].



الشكل(4): عملية المنح والمنح المعاكس للإلكترونات بين معدن Rh والرابطة Si-H.

من المعلوم أن درجة تنشيط الرابطة Si-H تتناسب مع مقدار الاستطالة. تتوافق نتائج الحسابات النظرية المعروضة في هذا العمل مع نتائج Schubert الذي أشار إلى عدم وجود تداخل بين Si و H إذا كان البعد بينهما أكبر من 2.0 Å [5]. السبب الآخر الذي يشير إلى وجود رابطة ضعيفة جداً $\eta^2 - \text{Si} - \text{H}$ على المركز المعدني هو انتقال المعدن من درجة الأكسدة II إلى III [17]. تتوافق النتائج النظرية للبعد Si-H مع نتيجة $J_{\text{Si-H}}$ [18] التي استخدمت أيضاً لتحديد نمط الانتظام $\eta^2 - \text{Si} - \text{H}$ [13].

3-3 الطاقة والطاقة النسبية:

بينت نتائج الحسابات النظرية أن المتماكين متقاربان جداً بالطاقة، وأن المتماكين 1 a أكثر استقراراً طاقياً بنحو 44.634 kJ/mol (10.668 kcal/mol). ندرج في الجدول (2) قيم الطاقة للمتماكين والطاقة النسبية بينهما (الفرق بين طاقة المتماكين):

الجدول (2): طاقة متماكبي المعقد 1 $\text{CpRh}(\text{SiEt}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu})$

والطاقة النسبية بينهما:

1 b	1 a	طاقة المتماكب E (atomic unit)	
-268.1918451	-268.2092880		
0.017	0.000	a.u.	ΔE
44.634	0.000	kJ/mol	

إن سبب الفرق الضئيل في الطاقة يعود إلى الاختلاف البسيط في البنية الفراغية سواء كان بأطوال الروابط أو بالزوايا أو بالزوايا السطحية بين المستويات وكذلك بالتوضع النسبي للرابطة Si-H كما هو موضح في الشكل (1).

4 - خلاصة

بحث في هذا العمل عن البنية الفراغية للمعقد 1 $\text{CpRh}(\text{SiEt}_3)(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu})$ باستخدام طريقة DFT/B3LYP وهي الطريقة الأكثر استخداماً لدراسة هذا النوع من المعقدات. وجدنا أن للمعقد المدروس متماكبين متقاربين جداً بالطاقة، ولكن يختلفان بموقع للرابطة Si-H بالنسبة للمجموعة $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2^t\text{Bu}$. تدل النتائج النظرية على وجود رابطة ضعيفة جداً من النوع Si-H - η^2 وهو ما يتوافق مع قيم $J_{\text{Si-H}}$ للمعقد [17]. يمكن اعتماد DFT/B3LYP لتحديد البنية الفراغية وطبيعة الروابط في المعقدات؛ لأن نتائجها قريبة جداً من النتائج التجريبية التي يمكن أن نحصل عليها من انعراج الأشعة السينية على مسحوق لبلورة المعقد، وبتكاليف منخفضة نسبياً مقارنة بالطرائق التقليدية التي تستهلك الوقت والمال.

References:

- [1] 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.
- [2] Jetz, W., and Graham, W.A.G., 1971, Silicon-transition metal chemistry. I. Photochemical preparation of silyl(transition metal) hydrides, *Inorg. Chem.*, 10, 4-9.
- [3] 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 CpMnL₂HSiR₃ complexes, *J. Organomet. Chem.*, 330, 397-413.
- [4] Schubert U., *Adv. Organomet. Chem.*, 1990, 30, 151-187. η^2 -Coordination of Si-H Sigma Bonds to Transition Metals
- [5] 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.
- [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 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂HSiCl₃
- [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 ($\eta^5\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$) (CO)₂(H) MnSiF(C₆H₅)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(SiR₃)($\eta^2\text{-H-H}$)] or [ML_n(H)($\eta^2\text{-H-SiR}_3$)]? An ab Initio MO Study on [OsCl(CO)(PR₃)₂“H₂SiR₃”] Complexes, *Organometallics*, 15, 1218

- [11] Lin Z., 2002, Structural and bonding characteristics in transition metal–silane complexes, *Chem. Soc. Rev.*, , 31, 239-245
- [12] Ng S.M., Lao C.P., Fan M.F., and Lin Z., 1999, Experimental and Theoretical Studies of Highly Fluxional $\text{TpRu}(\text{PPh}_3)\text{H}_2\text{SiR}_3$ Complexes (Tp = Hydridotris(pyrazolyl)borate), *Organometallics*, 18, 2484
- [13] 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
- [14] 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.
- [15] Lichtenberger, D. L., 2003, Electron Distribution, Bonding, and $\text{J}(\text{Si-H})$ 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.
- [16] 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–($\eta^2\text{-Si-H}$) Bonds: Synthesis, Spectroscopic Properties, Structural Data, Theoretical Calculations, and Reactivity Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (28), 6668–6682
- [17] 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
- [18] (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.
- [19] 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, Dyal 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.

[20] Andrienko, Grigoriy A., 2015, ChemCraft 1.6. ,

<http://www.chemcraftprog.com>

[21] 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

[22] 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. 5617-5622

