

عرض (مراجعة) لميكانيكيات الحفز بالمركبات
المعقدة في تفاعلات السيلان الثلاثي مع
المركبات غير المشبعة ومع الكحولات

The use of transition-metal complexes as catalysts in tertiary
silanes reactions with unsaturated organic compounds and
alcohol: a Review.

د. حكمت هلال

قسم الكيمياء-كلية العلوم
جامعة النجاح الوطنية-نابلس

Dr. H. Hilal

Chemistry Department, An-Najah University, Nablus.

ملخص

تتناول هذه المراجعة بعض تفاعلات السيلان الثلاثي R_3SiH مع
المركبات العضوية غير المشبعة (مثل الألكينات، واللدهايدات) ومع
الكحولات $R'OH$ ، باستخدام المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية كمحفزات
وبسبب كثرة ما نشر حول هذا الموضوع، فقد تم التركيز على جانب دور
المركب المعقد وميكانيكية عمله في التفاعلات المبينة. وقد استخدمت
في هذه المراجعة النشرات الأساسية في الموضوع التي ظفرت منذ بداية
السبعينات من هذا القرن ولغاية 1987م، والتي تتعلق بالجانب
الميكانيكي للتفاعلات.

ABSTRACT

This review deals with reactions of tertiary silanes R_3SiH with
unsaturated organic compounds (e.g. alkanes, dienes, alkynes,
ketones, and aldehydes) and with alcohols $R'OH$, using transi-
tion-metal complexes as catalysts. Due to the bulk of relevant
literature, special attention has been given to mechanistic
aspects of the roles of the catalyst in the reaction. Main
references which appeared in the period 1960-1986, have been
reviewed.

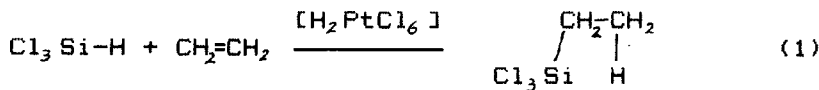
المحتويات CONTENTS

1. تفاعلات السايان مع المركبات غير المشبعة .
- 1-1 . مقدمة .
- 2-1 . تفاعلات الالكينات .
- 1-2-1 . ميكانيكية تفاعلات الالكينات .
- 1-1-2-1 . باستخدام المركب $RhCl(PPh_3)_3$
- 2-1-2-1 . باستخدام المركب $Co_2(CO)_8$
- 3-1 . تفاعلات الديينات .
- 4-1 . تفاعلات الالكينات .
- 5-1 . تفاعلات الكيتونات والالدهايدات .
2. تفاعلات السايان مع الكحولات .
- 1-2 . مقدمة .
- 2-2 . ميكانيكية تفاعل السايان الثلاثي مع الكحول .
- 1-2-2 . ميكانيكية مركبات الروديوم .
- 2-2-2 . ميكانيكية مركبات الاريديوم .
- 3-2-2 . ميكانيكية مركبات الكوبالت والمنغنيز .

1. تفاعلات السايان مع المركبات غير المشبعة

1-1 . مقدمة :

يعرف تفاعل Hydrosilation بأنه تفاعل لمجموعة او اكثر من Si-H الى مركب كيميائي اخر غير مشبع كما في المعادلة (1) [1]:



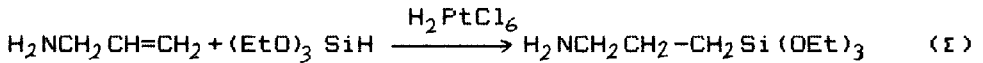
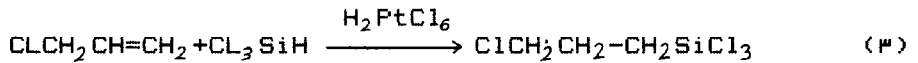
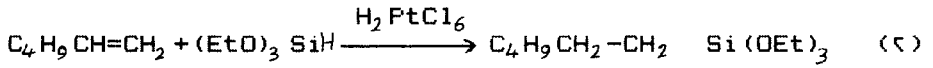
ومع ان هذه التفاعلات قد اجريت في الماضي دون استخدام حفازات الا انها احتاجت الى ظروف خاصة باستعمال درجات حرارة مرتفعة او باستعمال مركبات البيروكسيد او الاشعاعات فوق البنفسجية او غيرها [1] وكان ماكزري ورفاقه اول من استخدم الحفازات في هذه التفاعلات [2]. وفي عام 1957 بين سباير ورفاقه ان مركبات البلاتين والروثينيوم والاريديوم هي حفازات فعالة (وعلى درجات حرارة معتدلة) لهذا التفاعل مما لفت نظر اصحاب الصناعة الى اهميتها [3، 4]. ومن الحفازات الاخرى لهذه التفاعلات مركبات الكوبالت والنيكل والحديد والى درجة اقل مركبات المنغنيز [2-4، 18].

تشابه هذه التفاعلات مع تفاعلات الهدرجة في ان كلا منهما هو تفاعل اضافة الى مجموعة غير مشبعة ، مثل الالكين والدايين واللكاين واللدفايد. وسنعرض لتفاعلات كل من هذه المجموعات مع السايان الثلاثي على حدة .

١-٢. تفاعلات الالكينات

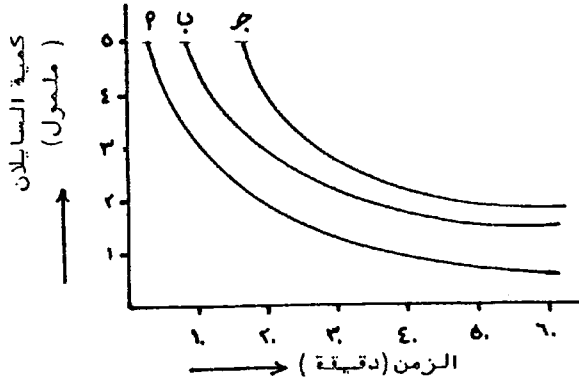
لاحظنا من المعادلة (١) ان جزيئات الالكين تتفاعل مع السايان الثلاثي. وقد بين هارود وزميله [٤] ان مركبات المجموعة الثامنة عموما تصلح للاستعمال كحفازات في هذه التفاعلات، وذات فعالية معقولة الا ان فعالية الحفز تتناقص مع الزمن (خاصة حين استعمال (H_2PtCl_6) وذلك بسبب عمليات اختزال تطرأ على الذرة المركزية. ومن العقبات الاخرى التي تواجه الباحثين في هذه التفاعلات حدوث تفاعلات اخرى ثانوية (جانبية) Side Reactions مثل تفاعلات التشكل للالكين الطرفي معطية الكينا داخلياً [٥،٤].

حين استخدام مركبات الالكين الطرفية في تفاعلات اضافة سايان يحدث تفاعل اضافة عكس ماركوفنيكوف anti-Markovnicov's addition كما يتبين من المعادلات (٢-٥) [٥-١]:



وكما هو الحال في مركب البلاطين H_2PtCl_6 يلاحظ التأثير نفسه في حفازات اخرى مثل مركب الكوبالت $Co_2(CO)_8$ [٦،٥،٦،١٠،١٢،١٩-٢١]. اما بالنسبة لمركب الروديوم $(PPh_3)_3RhCl$ فقد ظهرت دراسات متعددة حول استخدامه في تفاعلات اضافة سايان ومناقشة ميكانيكية عمله في هذه التفاعلات [٦،٥،١٢،١٩،٢١]. الا انه ظهرت دراسة حديثة تبين فيها ان هذا الحفز يفقد فعاليته تماما حين اجراء التجارب بمعزل كامل عن الاكسجين او مركبات البيروكسيد [١١]. فلا بد لتنشيط هذا الحفز من اضافة البيروكسيد، لاحظ الشكل (١). وعلاوة على ذلك فقد لوحظ ان الالكين الطرفي المستخدم يتحول مع الزمن الى الكينات داخلية .

وفي دراسة حديثة حول استخدام مركب المنغنيز $Mn_2(CO)_{10}$ كحفاز في تفاعلات الالكينات الطرفية، وجدنا ان هذا الحفز ذو فعالية اقل من الحفازات السابقة (الروديوم او الكوبالت او البلاطين) الا انه يعطي صفة انتقائية جيدة (بالمقارنة مع الحفازات الاخرى) نحو اضافة سايان وان امكانية حدوث تفاعلات التشكل الجانبية للالكين قليلة نسبياً [٦].



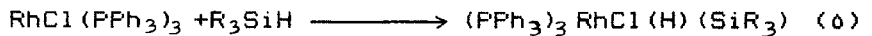
شكل (1) : التفاعل بين هكسين (1. مليمول) وثلاثي ايثيل سايلان (5 مليمول) على درجة حرارة 50°م باستخدام $RhCl(PPh_3)_3$. تبين النقاط (1) و(ب) و(ج) الزمن الذي اضيف فيه مركب البيروكسيد t-BuOOH حيث يبدأ التفاعل بعدها مباشرة ، ويبدأ استهلاك السايلان [11].

1-2-1. ميكانيزم اضافة سايلان لالكينات

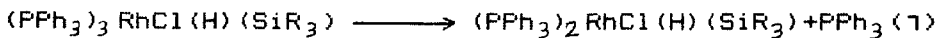
1-1-2-1. باستخدام المركب $RhCl(PPh_3)_3$

بالنظر الى دراسة باريش حول تأثير وجود الاكسجين على فعالية مركب الروديوم $RhCl(PPh_3)_3$ في تفاعلات اضافة سايلان يتبادر الى الذهن ان الميكانيزم الحقيقية لهذا التفاعل في اكثر تعقيدا مما كان متصورا قبل دراسته. وعلى الرغم من ان ميكانيزم دور الاكسجين ليست معروفة تماما، الا ان هنالك تفسيراً معقولاً لذلك. فوجود الاكسجين يؤدي الى اكسدة مجموعة (او اكثر) من مجموعات الفوسفين مما يؤدي الى انخفاض نسبة الفوسفين بالنسبة للروديوم. وذلك بدوره يؤدي الى زيادة فعالية الحفاز، استناداً الى ما عرف سابقاً من ان فعالية الحفاز المذكور تزداد مع انخفاض نسبة الفوسفين الى الروديوم [22-23]. اذا سلمنا بهذا التفسير فانه يمكن القول بان عمل الاكسجين ليس له دور مباشر في ميكانيزم التفاعل. لذا فانه يمكن اعتماد الميكانيزم التي كانت معروفة قبل دراسة باريش، وتبينها المعادلات (5-7).

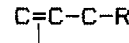
من المعلوم ان مركب الروديوم $RhCl(PPh_3)_3$ يتفاعل مع السايلان الثلاثي على شكل اضافة تأكسدية، المعادلة (5) [22-23]:



حيث ينتج المركب الوسيط الذي يحمل 18 اليكترونا في الافلاك التكافؤية للذرة المركزية. لذا تحصل عملية تفكك لمجموعة لويس القاعدية، كما يتبين من المعادلة (6) [22]:

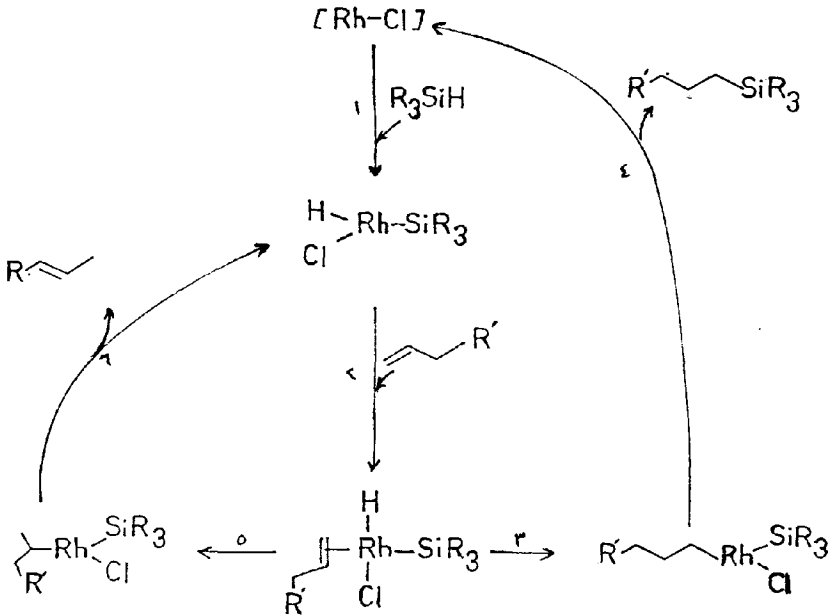


يلي ذلك تفاعل جزئي الاكسين (قاعدة لويس) كما في المعادلة (7):



والمركب الناتج من المعادلة (٧) له أكثر من احتمال واحد ليتفاعل. فقد تحدث عملية تشكل لجزئ الإلكين ليعطي الكينا داخلياً، كما هو الحال في ظهور ٢- هكسين من ١- هكسين، وهذه العملية بدورها تقلل من احتمال حدوث تفاعل إضافة سايلان، لانخفاض سرعة تفاعل الإلكينات الداخلية [١٣، ٢٢]. لاحظ الشكل (٢).

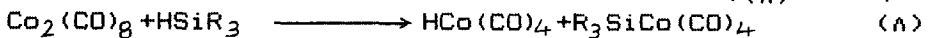
أما الاحتمال الأخر فهو حدوث تفاعل إضافة سايلان، وذلك عن طريق عملية ادخال مجموعة الإلكين بين الذرة المركزية والفيديروجين ثم عملية حذف اختزالي تشمل مجموعة $-SiR_3$ ، الشكل (٢). وحتى تتم عملية إضافة سايلان حقيقية، يجب أن تكون عملية الإضافة (الإنفة الذكر) عكس ماركوفنيكوف، أي الخطوة (٣) من الشكل (٢). وإلا فإن العامل المجسمي المرتفع يحول دون انتقال مجموعة $-SiR_3$ إلى الكربون في الانفصال الاختزالي، لتتحصل عملياً شكل بدلاً من إضافة سايلان.



شكل (٢): ميكانيكية دور المركب $RhCl(PPh_3)_3$ كحفاز في تفاعلات إضافة سايلان (الخطوات ١-٤)، وتفاعلات الشكل الممكنة (الخطوات ٥-٦)، للإلكينات [١٣، ٢٢].

٢-١-٢-١. باستخدام المركب $Co_2(CO)_8$

استخدم مركب الكوبالت $Co_2(CO)_8$ حفازاً في إضافة سايلان للإلكينات الطرفية، حيث ثبت أن له نشاطاً معقولاً في هذه التفاعلات [٤-٦، ١٠، ٢٦-٣٠]. على أن الحفز الحقيقي في هذه التفاعلات هو المركب $HCo(CO)_4$ [٢٦-٣٠] الذي ينتج من تفاعل $Co_2(CO)_8$ مع السايلان [٢٧، ٢٨، ٣١] كما هو مبين في المعادلة (٨):

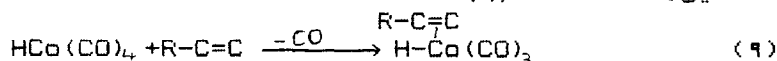


وهناك حقيقتان تؤيدان أن الحفز الحقيقي هو $HCo(CO)_4$ وليس $R_3SiCo(CO)_4$:

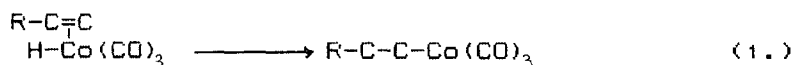
1- ان $R_3SiCo(CO)_4$ معروف بعدم قدرته على الحفز في تفاعلات اضافة سايلان، حيث اجريت تجارب عليه بشكل منفرد ولم يستطع تنشيط هذه التفاعلات [٢٧-٢٨].

٢- ان المركب $HCo(CO)_4$ قادر على تنشيط جزيئات الالكين [٣٢].

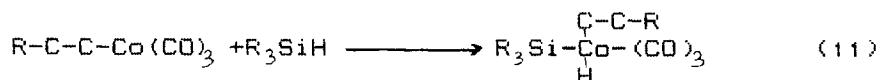
وعليه، تكون الخطوة التالية لتكون $HCo(CO)_4$ هي عملية تنشيط الالكين، المعادلة (٩):



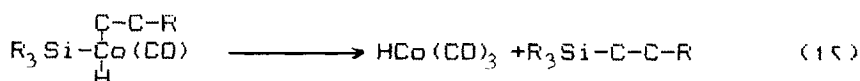
ويتبع ذلك عملية ادخال لمجموعة الالكين بين الذرة المركزية وذرة الفيروجين، المعادلة (١٠):



حيث ينتج الكيل الكوبالت الذي يحتوي على ١٦ اليكترونا حول الذرة المركزية. لذا فان المركب الناتج يتفاعل مع جزئ جديد من السيلان على شكل اضافة تأكسدية، المعادلة (١١):

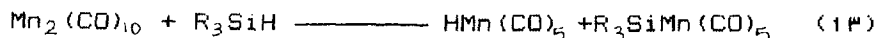


يلي ذلك حدوث عملية انفصال اختزالي، المعادلة (١٢) لينتج المركب المطلوب، والمركب الوسيط الذي يبدأ دائرة تفاعلية جديدة ببدله بالمعادلة (٩) وينتهي بالمعادلة (١٢)، ويستمر التفاعل على هذا النحو.



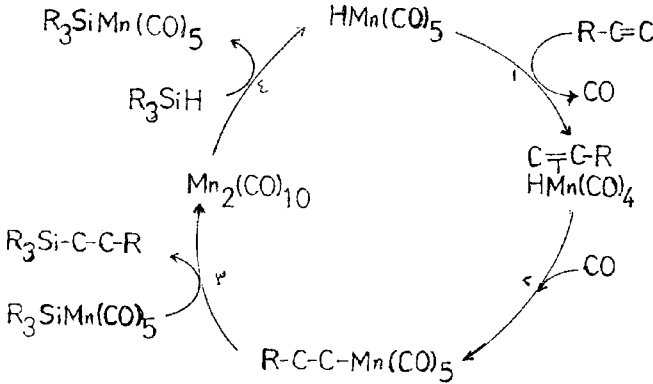
تشير دراسة حركيات التفاعل الى ان المعادلة (١١) هي الخطوة البطيئة [٢٧، ٢٨، ٢٩] وهذا يتفق مع ما نتوقع، فجميع الخطوات لا تتطلب زيادة في عدد التاكسد الاعتباري لذرة الكوبالت او المعادلة (١١). وبما ان ذرة الكوبالت محاطة بمجموعات CO السالبة للإليكترونات عبر رابطة TT [٣٣]، فاننا نتوقع ان اية خطوة فيما ازدياد لعدد التاكسد الاعتباري (المعادلة ١١ في هذه الحالة) ستكون الخطوة البطيئة بسبب انخفاض كثافة الشحنة السالبة على ذرة الكوبالت.

وكما هو الحال في مركب $Co_2(CO)_8$ ، فان لمركب المنغنيز $Mn_2(CO)_{10}$ القدرة على تنشيط جزيئات السيلان الثلاثي كما في المعادلة (١٣):



وتشير الدراسات الى ان الحفز الحقيقي ليس $R_3SiMn(CO)_5$ ، وانما هنالك احتمالان هما: 1- اما ان يكون الحفز هو $HCo(CO)_5$ حيث يتبع ميكانيزم مشابه للمركب $HCo(CO)_4$ المذكورة سابقا.

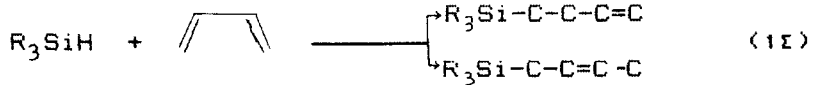
٣- واما ان يكون الحفاز الحقيقي هو (المركبان الناتجان) من المعادلة (١٣) معاً، وذلك بعد ان تتم عملية تنشيط الالكين على HMn(CO)_5 . وفي هذه الحالة تحدث عملية حذف اختزالي شنائي النواة binuclear reductive elimination كما هو مبين في الشكل (٣) [٦].



شكل (٣): ميكانيكية تفاعل السايلان مع الالكين عن طريق حذف اختزالي شنائي النواة، خطوة ٣ [٦].

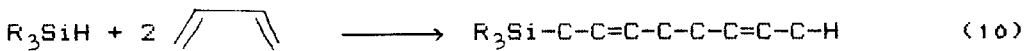
٣-١. تفاعلات الديينات

تتفاعل الديينات مع السايلان الشنائي بطريقتين، وذلك بحسب الموقع الذي تنتقل اليه كل من ذرة الهيدروجين ومجموعة السايلان. فاما ان تحدث عملية اضافة على ذرتي كربون متجاورتين (٢و١) واما ان تحدث على ذرتي كربون متباعدين (٤و١)، كما يتبين من المعادلة (١٤):

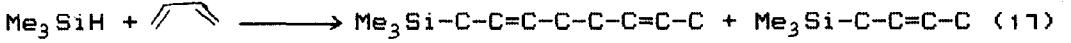


ومن العوامل المستخدمة في هذه التفاعلات مركبات البلاديوم [٤٩]، مثل $[\text{PdCl}(\text{PhC}=\text{N})]$ الذي يصلح في تفاعلات الاضافة على ذرتين متجاورتين (٢و١) وكذلك مركبات الكوبالت Co(CO) والروديوم $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ [١١] وحفازات اخرى من نوع زيغلر- ناتا ذات الصيغة الجزئية العامة $\text{AlEt}_3/\text{M(acac)}_3$ ($\text{Ni, Co, Fe, Cr} = \text{M}$) [١١].

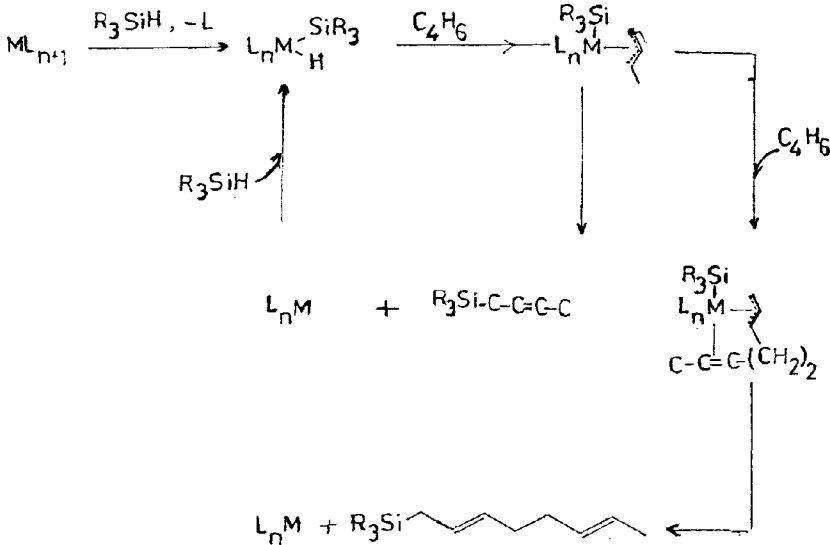
وقد تحدث تفاعلات اضافة سايلان بطريقة مخالفة لتلك المبينة في المعادلة (١٤). اذ من الممكن ان يتم التفاعل بين جزيئين من الدايين مع جزئ واحد من السايلان، كما لاحظ ساكاشي ورفاقه [٥١-٥٠] حين استخدام مركبات بلاديوم ذات عدد تأكسد اعتباري منخفض مثل $[\text{Pd(PPh}_3)_2(\text{maleic anhydride})]$ وذات عدد تأكسد اعتباري (+٢) مثل PdCl_2 :



ويحدث أكثر من تفاعل واحد حين استخدام مركبات النيكل مثل $Ni(COD)_2$ أو $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ ، المعادلة (17):



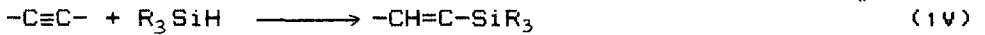
اقترح تاكاهاشي ميكانيكية لتفاعلات الديين تعتمد في أساسها على تكون مركب الليليل الوسيط لتفسير تفاعلات الإضافة (18) أو تفاعلات جزيئين من الديين مع جزء السايان، لاحظ الشكل (18):



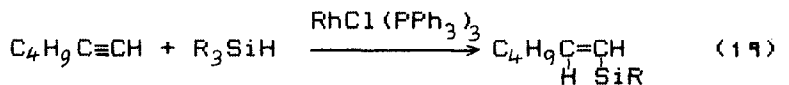
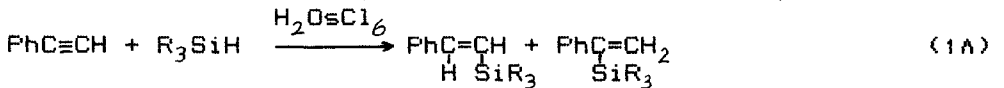
شكل (18): ميكانيكية تفاعل السايان مع الديين بوجود مركبات البلاديوم أو النيكل (Ni أو $Pd=M$) حيث تنتج مركبات مختلفة [01-0].

1-1. تفاعلات الإلكاينات:

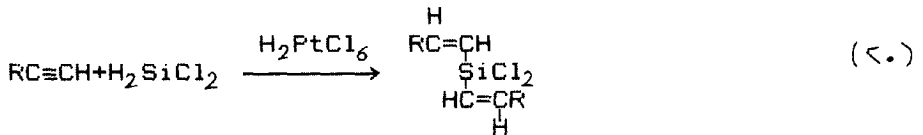
تتفاعل الإلكاينات مع مجموعة $Si-H$ في السايان الثلاثي كما هو مبين في المعادلة (17) [11، 05]:



وقد استخدمت حفازات مختلفة في هذه التفاعلات، منها مركبات البلاتين (مثل $H PtCl$ ، $(Pt(PPh)_3)_2$ [03-05، 11])، والبلاديوم (مثل $Pd(PPh_3)_4$) و $PdCl_2(PPh_3)_2$ [04]، والروتينيوم [05]، والإزميوم [06-00] وإلى درجة كبيرة الروديوم [11، 12]. المعادلات (18، 19) هي أمثلة على هذه التفاعلات:



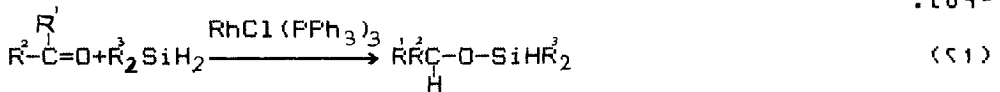
وعلى كل، فإن التفاعلات (١٨-١٩) تحدث بين السيلان الثلاثي واللكاين بنسبة مولات 1:1، وأما حين استخدام السيلان الثنائي R SiH أو الإحادي RSiH فإن النسبة تختلف عن النسبة المذكورة. فقد بين بنكاسر وأهler أنه حين استعمال فائض من اللكاين فإن التفاعل يقتصر على نسبة الكاين إلى سيلان مساوية لـ 1:٢ على الترتيب ولا تظهر نواتج أخرى، المعادلة (٢٠) [٥٣]:



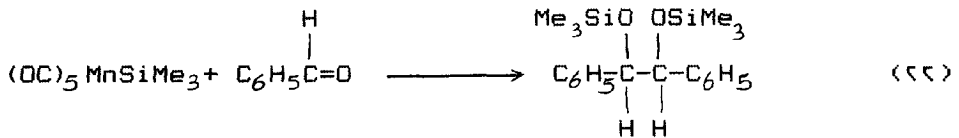
واقترح باريش ورفاقه [٢١] ميكانيكية لعمل مركب الروديوم $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ في تفاعل 1- هكساين مع ثلاثي ايثيل سيلان، حيث يتكون خليط من (مقابل) Cis و (مضاد) trans $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHSiEt}_3$. وقد بين باريش أن مركب trans- هو الناتج الأول إلا أنه يتشكل جزئياً إلى مركب cis- فيما بعد. يبين الشكل (٥) ميكانيكية عامة للتفاعل المذكور.

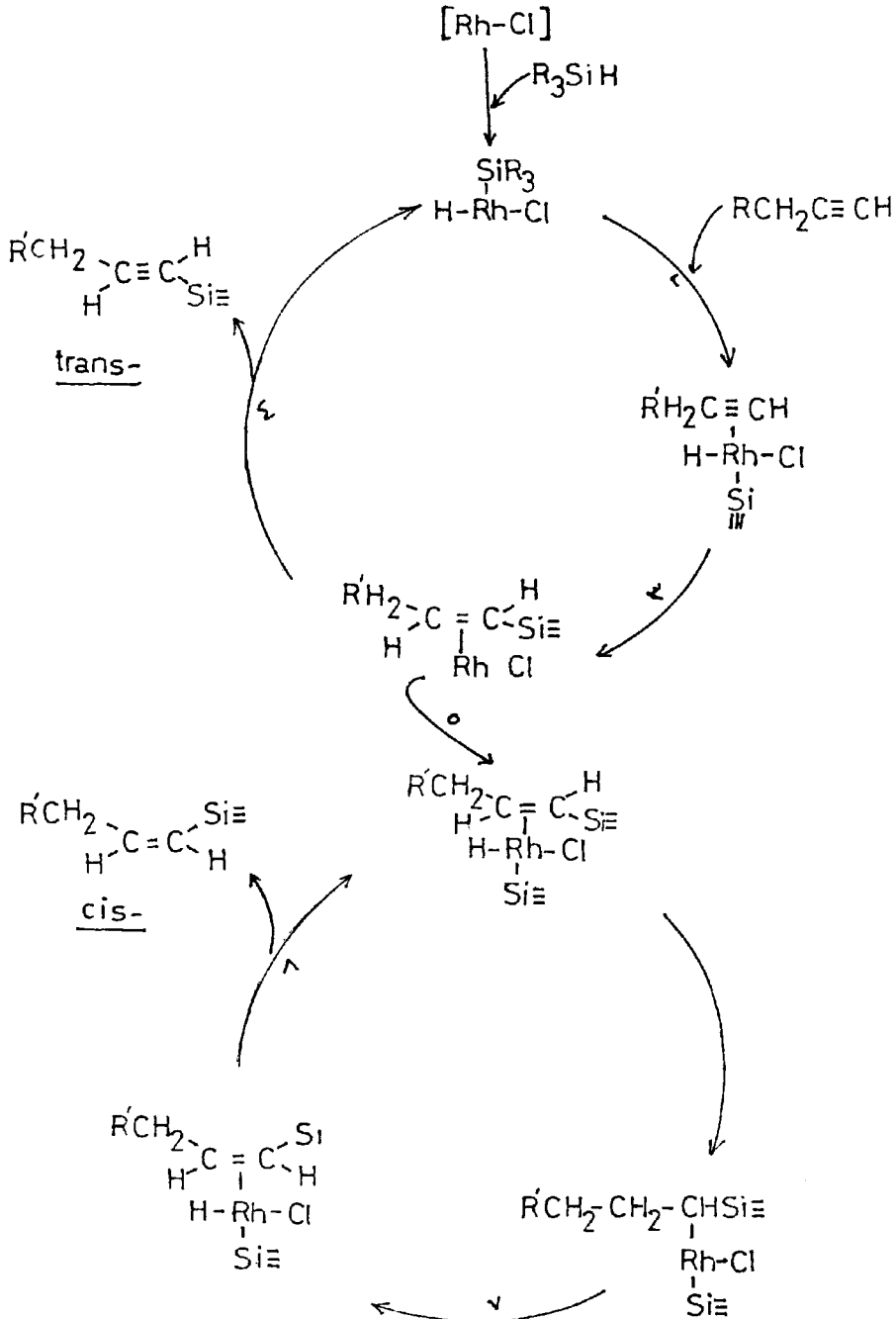
٥-1. تفاعلات الكيتونات والإلدهايدات

تتفاعل مجموعة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ مع مجموعة $\text{Si}-\text{H}$ الموجودة في السيلان بوجود حفازات مختلفة مثل مركبات الروديوم والروثينيوم [٥٧] والبلاتين [٥٨] وتبين المعادلات (٢١، ٢٢) بعض الأمثلة على هذه التفاعلات [٥٩-].

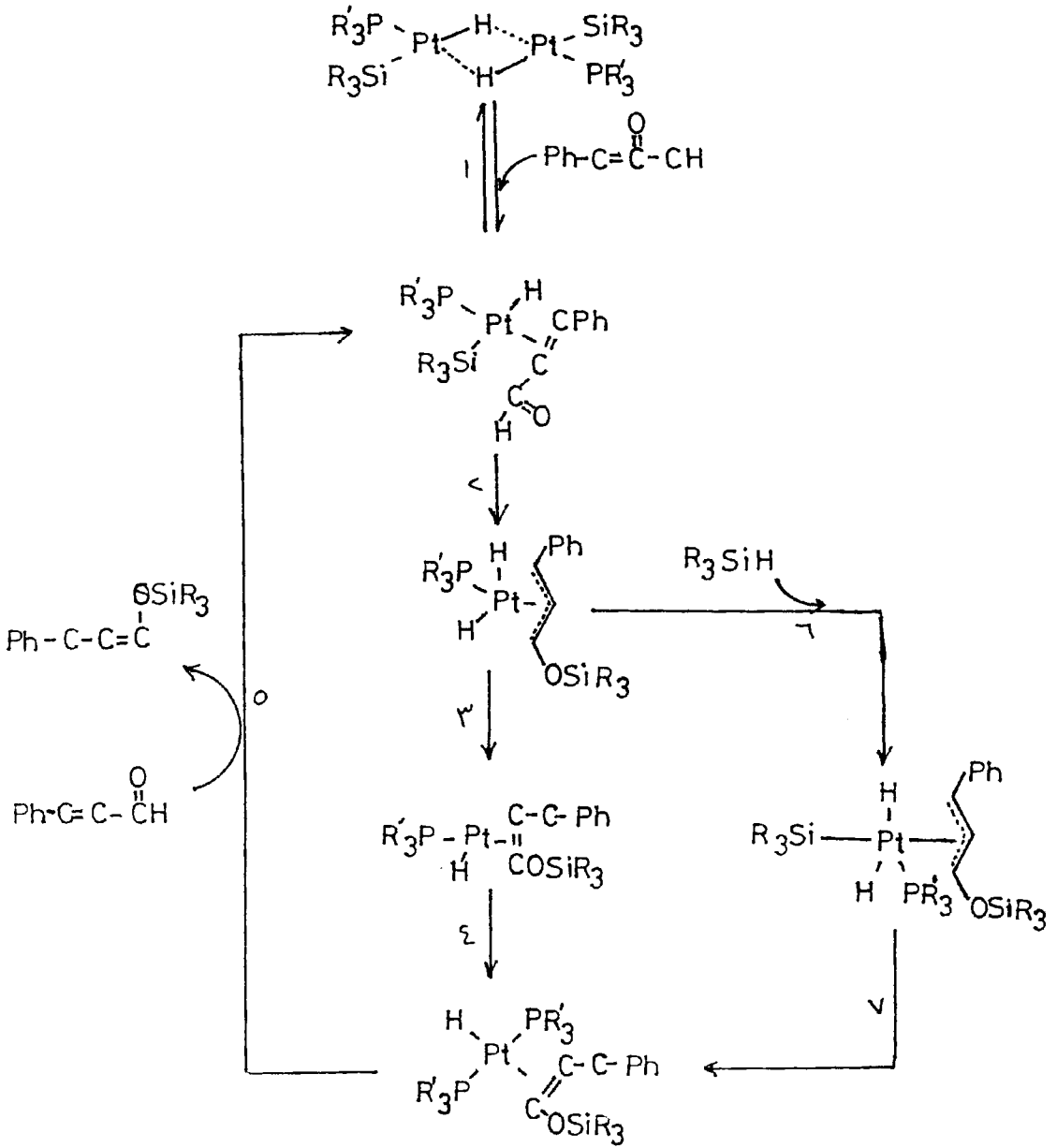


($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{alkyl group}$)



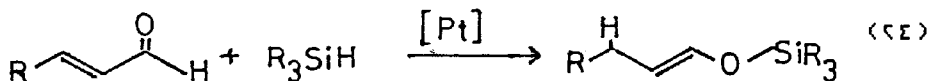
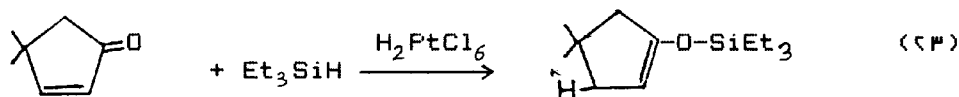


شكل (5): ميكانيكية الحفز بواسطة $RhCl(PPh_3)_3$ في تفاعل 1-هكساين مع ثلاثي-ايشيل سايلان، وتفاعلات الشكل الثانوية [٢١].



شكل (٦): ميكانيكية تفاعل إضافة سايلان لمركب الدهايد غير مشبع، حيث تتم الاضافة على شكل π و σ وليس π ، وذلك من خلال تكون مركب الاثيل الوسيط [٦، ٥٨].

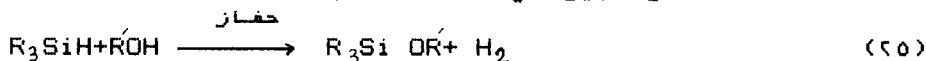
وقد اجريت تفاعلات اضافة سيلان لمركبات تحتوي على مجموعة الكربونيل وتحتوي في الوقت نفسه على مجموعة الكين (كيتونات او الدهايدات غير مشبعة) باستخدام مركبات البلاتين. فقد درس ستون ورفاقه اثر المركب $[Pt(N-H)(SiR_3)(PPh_3)_2]$ كحفاز في تفاعل السيلان الثلاثي مع المركبات ذات الصيغة الجزئية العامة $C=C-C=O$ والذي يظهر ان عملية الاضافة هي من نوع اضافة $1,4$ وليس $1,2$ ، كما يظهر من المعادلتين (٢٣-٢٤) [٥٨، ٦٠]:



ويبين الشكل (٦) الميكانيكية المقترحة من قبل ستون للتفاعل المبين في المعادلة (٢٤).

٢. تفاعلات السيلان مع الكحول

٢-١. مقدمة: يتفاعل السيلان الثلاثي مع الكحول بوجود حفاز مناسب، كما هو مبين في المعادلة (٢٥):



ويسمى هذا النوع من التفاعلات بـ O -silylation reactions والفرق بين هذه التفاعلات وتفاعلات اضافة سيلان ان الاخيرة هي اضافة مجموعة $Si-H$ على المجموعة غير المشبعة لاشباعها، اما هذه التفاعلات فانها تتم على شكل تبادل لتخرج غاز الهيدروجين.

كانت هذه التفاعلات تجري في السابق باستعمال الحوامض والقواعد كحفازات [٦١-٦٧]، ثم استعملت العناصر الانتقالية بحالتها المعدنية وبشكل املاح [٦٩-٧٤]. وفي بداية السبعينات تقريبا بدأ استخدام المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية كحفازات لهذه التفاعلات [٦٨]. فقد استخدمت مركبات الكوبالت مثل $[V_6O_{14}]Co_2(CO)_8$ و $(PR_3)_3Co(N_2)H$ [٨] والروثينيوم مثل $RuCl_2(PR_3)_3$ [٥٧] والحديد مثل $H_2Fe(PMePh_2)_4$ [٧٧-٧٦] والروديوم مثل $RhCl(PPh_3)_3$ [٨١-٧٨،٥٧] واليريديوم مثل $Ir_2Cl_2(C_8H_{14})_2$ و $IrCl_2(C_8H_{14})_4$ [٨٥-٨٢،٦٨] والمنغنيز مثل $Mn_2(CO)_{10}$ [٦٦].

٢-٢. ميكانيكية تفاعل السايلان الثلاثي مع الكحول

اشتهرت بين الباحثين ميكانيكيتان لتفاعل السايلان الثلاثي مع الكحول، كل منهما يصلح لتفسير حقائق وملاحظات معينة . وسنعرض لكل من هاتين الميكانيكيتين اثناء شرح الميكانيكية لعدد من الحفازات وهي مركبات الروديوم واليريديوم والكوبالت والمنغنيز .

٢-٢-١. ميكانيكية مركبات الروديوم

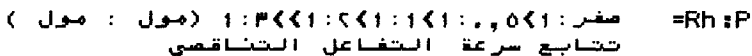
عرفنا ان عددا من مركبات الروديوم تستخدم كحفازات في تفاعلات السايلان (مثل Et_3SiH , $(EtO)_3SiH$) مع الكحول (مثل $i-PrOH, EtOH, MeOH$) وغيرها [٧٨-٨١]. وفي هذه الدراسات لوحظ ما يلي :-

١- ان التفاعل من الرتبة الاولى First Order في كل من العامل المساعد، الكحول (EtOH) والسايلان .

ب- ان التفاعل اسرع في حالة استخدام $(EtO)_3SiH$ منه في حالة استخدام Et_3SiH .

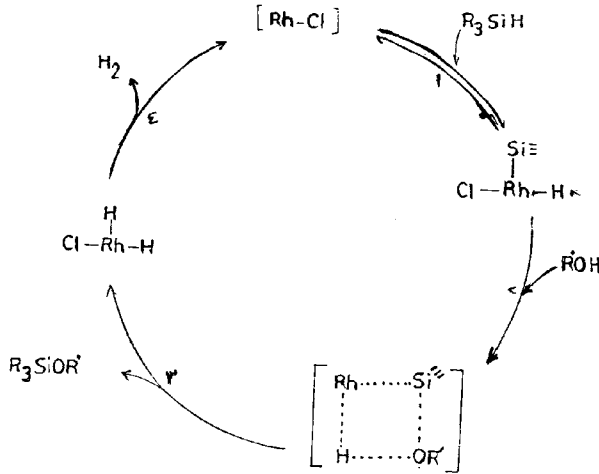
ج- حين تكون R كبيرة الحجم (ذات عامل مجامي مرتفع) او ساحبة للإليكترونات (مثل الفينول PhOH)، تنخفض سرعة التفاعل بشكل واضح .

د- حين اضافة مجموعة الفوسفين (مثلا PPh_3) الى الحفاز تنخفض سرعة التفاعل بشكل ملحوظ. فحين استخدام الحفازات $Rh_2Cl_2(C_8H_{14})_4$ او $Rh_2Cl_2(C_8H_{12})_2$ تتأثر سرعة التفاعل بنسبة Rh:P حسب الترتيب:



ويصل الامر الى ان يتوقف التفاعل تماما حين تصل نسبة Rh:P الى ١:٣ حين اجرائه تحت ظروف معتدلة، وحتى يسير التفاعل عند ذلك لا بد من استخدام ظروف خاصة [٧٨،٥٧-٧٩،٨٥].

تفسر الملاحظات السابقة بالميكانيكية المبينة في الشكل (٧):



شكل (٧): ميكانيكية الحفز بمركبات الروديوم $RhCl$ في تفاعل السايان مع الكحولات [٨٥].

الخطوة (١) في الشكل (٧) هي إضافة تأكسدية لمجموعة $Si-H$ على ذرة الروديوم، والخطوة (٢) هي هجوم من مجموعة لويس القاعدية ROH على السيليكون التي تحمل شحنة موجبة جزئية $Nucleophilic\ Attack$ ، وتبعاً لذلك تنتج الحالة الانتقالية $Transition-State$ المبينة. في الخطوة (٣) يتكون المركب المطلوب R_3SiOR' والمركب الوسيط ثنائي القيدريدو $RhClH_2$ الذي يتفاعل بدوره عبر حذف اختزالي، خطوة (٤)، ليعطي القيدروجين والحفز الأصلي، لتكتمل بذلك الدائرة التفاعلية.

الميكانيكية المبينة في الشكل (٧) تفسر الحقائق المذكورة سابقاً كما يلي :-

١- إذا كانت الخطوة (١) = اتزاناً كيميائياً يحدث في وقت مبكر، وكانت الخطوة (٢) هي الخطوة البطيئة، والخطوتان (٣) و (٤)

سريعتين، فإن :
سرعة التفاعل = $[ROH][RhCl(H)(SiR_3)]K_2$ (١).....
ومن الاتزان في الخطوة (١) فإن:

$$K = \frac{[RhCl(H)(SiR_3)]}{[R_3SiH][Rh-Cl]} \quad (٢).....$$

وبتعويض قيمة $[RhCl(H)(SiR_3)]$ من المعادلة (٢) في المعادلة (١) ينتج :

$$[R_3SiH][ROH]Rh-Cl]KK_2 = \text{سرعة التفاعل} \quad (٣) \dots\dots$$

وهذا ما يتفق مع المشاهدات حيث ان التفاعل من الرتبة الاولى نحو كل من الحفاز والسايان والكحول .

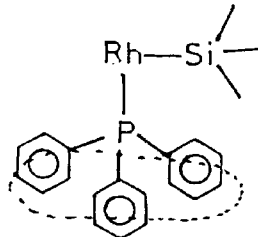
٢- حين استخدام $(EtO)_3SiH$ ، وفيه مجموعة EtO الساحبة للإلكترونات على ذرة السيليكون، تزداد الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة السيليكون، فتصبح أكثر قابلية لهجوم الكحول عليهما. ويفسر ذلك ازدياد سرعة التفاعل (ب اعلاه) بالاسراع في الخطوة المحددة للتفاعل (خطوة ٢)، إذ ان مجموعة $-Si(OEt)_3$ ذات شحنة موجبة جزئية على السيليكون أعلى من الشحنة الموجبة الجزئية الموجودة في مجموعة $-SiEt_3$ مثلاً.

٣- ان كون الخطوة (٢) هي البطيئة، يفسر تأثير سرعة التفاعل بنوع الكحول المستخدم. فالميكانيكية تعتمد اصلاً على قدرة الكحول كنيوكليوفيل يحاجم على ذرة السيليكون. فكلما ازداد حجم مجموعة R' في جزئ الكحول ROH ، تنخفض سرعة حدوث الخطوة (٢) مما يؤدي الى انخفاض معدل التفاعل الكلي. كذلك فان وجود مجموعة R' ساحبة للإلكترونات (كما هو الحال في الفينول $PhOH$) يؤدي أيضاً الى انخفاض واضح في سرعة التفاعل الكلي .

٤- تقلل اضافة مجموعة الفوسفين من معدل التفاعل الكلي، حيث انما ترتبط بذرة الروديوم تساهمياً. ويتمثل تأثير مجموعة الفوسفين بعاملين هما:

١- العامل الإليكتروني: حيث ان مجموعة الفوسفين تدفع الأليكترونات نحو الروديوم من خلال رابطة - مما يؤدي الى انخفاض الشحنة الموجبة الجزئية على السيليكون .

ب- العامل المجسمي: حين تستخدم مجموعة (او أكثر) من الفوسفين ذات الحجم الكبير (مثل PPh_3) فان ذلك يؤدي الى اعاققة وصول جزيئات الكحول الى ذرة السيليكون، مما يؤدي في النهاية الى انخفاض سرعة التفاعل الكلي، لاحظ الشكل المبين ادناه :

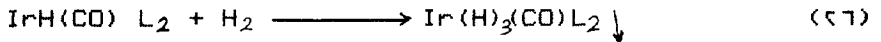


هذا من حيث دور الفوسفين المرتبط تساهميا بذرة الروديوم. أما حين يبقى الفوسفين حرا في مخلوط التفاعل فإنه يؤدي أيضا إلى انخفاض معدل التفاعل الكلي وذلك إن جزيئات الفوسفين تحثق الشحنة الموجبة الجزئية على السيليكون، وتناجما وتحيط بها فتعيق وصول جزيئات الكحول المهاجمة أيضا.

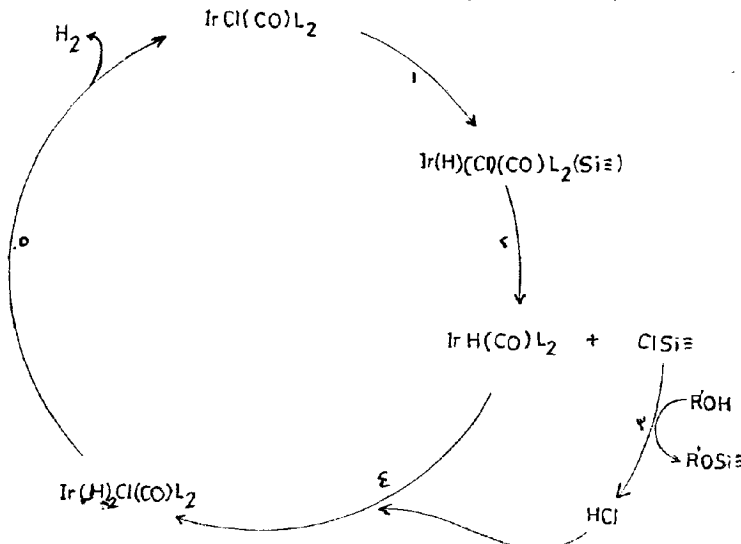
٢-٢. ميكانيكية مركبات الاريديوم:

اجريت تفاعلات الكحول مع السيلان باستخدام مركب فاسكا $(PPH_3)_2(CO)IrCl$ - فقد أجرى ستشفيد [٨٢-٨٣] هذه التفاعلات باستخدام الكحول الايثيلي مع ثلاثي - ايثوكسي سيلان $(EtO)_3SiH$ وبين ان التفاعل يعتمد على تركيز كل من الحفز والسيلان، ولا يعتمد على تركيز الكحول [٨٢-٨٣] ولم يتلف الامر حين استخدام مركبات اخرى مباشرة لمركب فاسكا، مثل $IrX(CO)L_2$ (حيث $X=I, Br, F, N_3, SCN, L=PPh_3, Me, PPh_2$ و $AsPh_3$) كحفازات للتفاعلات نفسها. وبناء على هذه المشاهدات وضعت ميكانيكية عامة، يتدخل الكحول فيها في خطوة سريعة خلافا لما شاهدنا في مركب الروديوم. يبين الشكل (٨) الميكانيكية المقترحة من مجموعة مانشستر لتفسير دور مركب فاسكا في التفاعلات المذكورة [٨٢-٨٣].

الميكانيكية المبينة في الشكل (٨) تفسر حقيقة عدم اعتماد سرعة التفاعل على تركيز الكحول، على فرض ان الخطوة (٣) هي خطوة سريعة. وهذا الفرض مطابق للواقع، حيث انه معروف بالتجارب ان الكحولات تتفاعل بسرعة مع مجموعة $Si-Cl \equiv$ تلقائيا لينتج المركبان [٨٣] HCl و $SiOR \equiv$. وبما ان دور الكحول ينحصر في الخطوة السريعة فان تركيزه لا يؤثر على معدل التفاعل. بالإضافة لذلك، فان الميكانيكية تفسر حقيقة انخفاض معدل التفاعل حين استخدام ضغط مرتفع من الهيدروجين. وبسبب ذلك ان الهيدروجين يتفاعل مع المركب الوسيط $Ir(H)(CO)L_2(CO)$ لينتج المركب الراسب $Ir(H)_3(CO)L_2$ ، كما في المعادلة (٢٦)

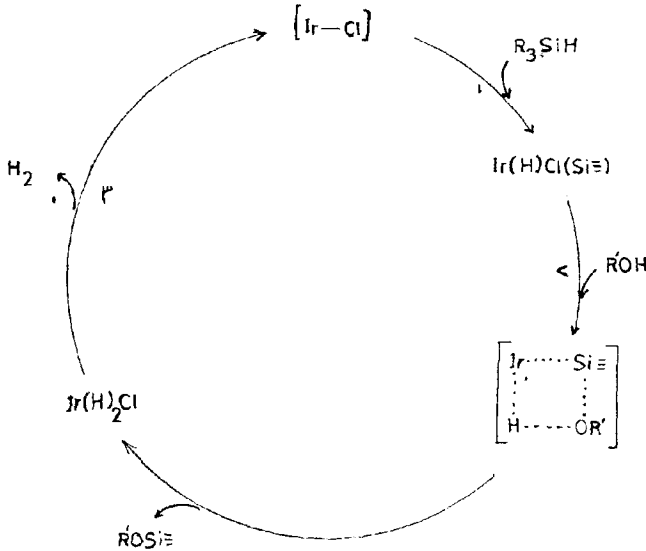


وهذا المركب معروف بعدم نشاطه في تفاعلات الكحول مع السيلان [٨٤].



شكل (٨): ميكانيكية مركب فاسكا كحفاز في تفاعل السيلان مع الكحول [٨٢-٨٣].

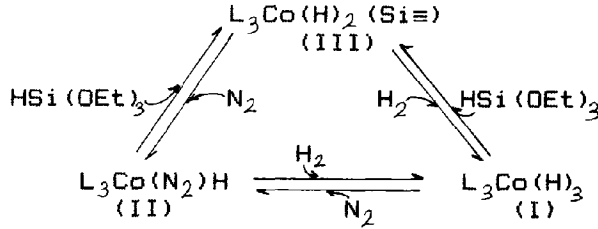
اجريت تفاعلات الكحول مع السايلان الثلاثي باستعمال بعض مركبات ايريديوم الاخرى مثل $[IrCl(COD)_2]$ و $[IrCl(C_8H_{14})_2]$ (حيث $C_8H_{14} =$ اوكتين حلقي و $COD = 0,61$ - اوكتادينين) مضافا اليها مجموعة PPh_3 بنسبة $Ir:P =$ صفر:1، 1:1 و 1:2. وفي هذه التفاعلات لوحظ ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز كل من الحفاز، السايلان والكحول $[85-86]$ ولتفسير ذلك وضعت ميكانيكية تختلف عن تلك المبينة في الشكل (8)، وتعتمد على اشتراك الكحول في الخطوة البطيئة، لاحظ الشكل (9). وهنا نرى ان الخطوة (1)، وهي اضافة تنكسدية، معروفة ومثبتة $[87,88]$. اما الخطوة (2) فهي هجوم من الكحول (كمجموعة قاعدية) على ذرة السيليكون (ذات الشحنة الموجبة الجزئية) وهي الخطوة البطيئة. وتتشابه هذه الميكانيكية مع الميكانيكية المبينة في الشكل (7) السابق ذكره.



شكل (9): ميكانيكية فعل الحفاز $Ir_2Cl_2(C_8H_{14})_4$ او $Ir_2Cl_2(COD)_2$ في تفاعلات الكحول مع السايلان الثلاثي، مضافا اليها مجموعة PPh_3 [85].

2-3. ميكانيكية مركبات الكوبالت والمنغنيز:

يتفاعل المركبان $(PPh_3)_3Co(N_2)H$ و $(PPh_3)_3CoH_3$ مع مركبات السايلان الثلاثي، مثل $(EtO)_3SiH$ ، كما هو مبين في الشكل (10) [8].

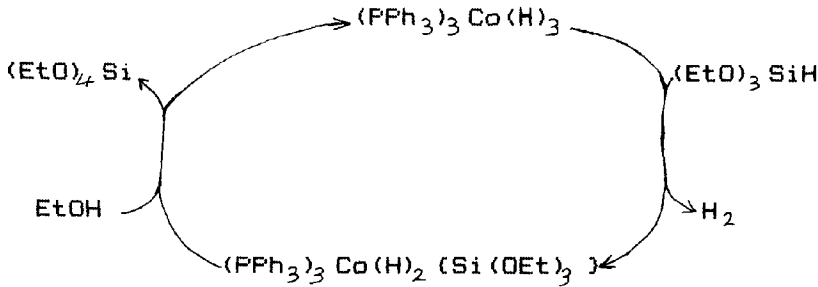


شكل (10): اختزان كيميائية تبين تفاعلات السايان الثلاثي مع مركبات الكوبالت [A].

وحيث إضافة الكحول (مثلا EtOH) الى المركب (III) الناتج في الشكل (10) يحدث تفاعل نتيجة تكون السايان الرباعي $(\text{EtO})_4\text{Si}$ والمركب (I) ايضا، المعادلة (٢٧):

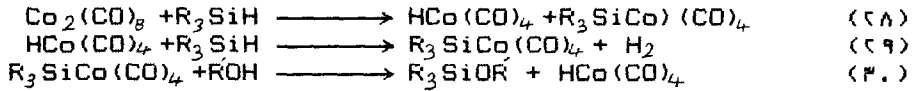


وعليه فانه يمكن اعتبار الشكل (11) ميكانيكية للحفز بالمركب $(\text{PPh}_3)_3\text{Co}(\text{H})_3$ كعامل مساعد في تفاعلات الكحول مع السايان الثلاثي.



شكل (11): ميكانيكية الحفز بالمركب $(\text{PPh}_3)_3\text{Co}(\text{H})_3$ في تفاعلات الكحول مع السايان الثلاثي .

بالإضافة لذلك، فقد درس نشاط المركب $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ كحفاز في تفاعلات الكحول مع السايان الثلاثي [٢١، ٧٥، ٨٦-٨٨]. الميكانيكية المعتمدة في هذه الحالة تتشابه مع المبينة في الشكل (11)، مع الأخذ بعين الاعتبار ان مجموعة Si-H تتفاعل مع $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ بانشطار متعادل Homolytic Cleavage لكل منهما، المعادلات (٢٨-٣٠):



ويؤيد هذه الميكانيكية ما شوهد في تفاعلات مشابهة باستخدام انواع مختلفة من الكحول وتحت ظروف مختلفة [٧٥]. فقد لوحظ ما يلي:

١- ان التفاعل ذو رتبة اولى بالنسبة لتركيز كل من الحفاز والسايان والكحول .

٢- تنخفض سرعة التفاعل حين تكون مجموعة الكيل R' كبيرة الحجم، في ROH . وعليه تكون المعادلة (٣٠) هي الخطوة البطيئة .

يشابه عمل مركب المنغنيز $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ الحفزي، في تفاعلات الكحول مع السايان، مع عمل المركب $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ، الا ان مركب المنغنيز اكثر فعالية من مركب الكوبالت. ومن دراسة حركيات التفاعل لمركب المنغنيز لوحظ ما يلي:

١- التفاعل من الرتبة الاولى بالنسبة لكل من الحفاز والسايان والكحول (MeOH) .

٢- تنخفض سرعة التفاعل حين تستخدم كحولات ذات مجموعة الكيل R' كبيرة الحجم .

٣- تنخفض سرعة التفاعل حين تضاف مجموعة الفوسفين PPh_3 الى محلول التفاعل .

٤- يتفاعل EtO_3SiH بشكل ايسر من Et_3SiH .

٥- ينخفض معدل التفاعل حين استخدام مذيبات قطبية مثل T.H.F. .

ولتفسير هذه الحقائق وضعت ميكانيكية مشابهة تماما لميكانيكية $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ تعتمد على الانشطار المتبادل لجزئ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ بتفاعله مع R_3SiH [١٩٠، ٣٩٠، ٦٦]. وتكون الخطوة البطيئة هي هجوم جزئ الكحول ROH على ذرة السيليكون المرتبطة بالمنغنيز، تماما كما هو الحال في حالة $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [٦] .

REFERENCES المراجع

- 1 - Speier J.L.,(1979). Homogeneous catalysis of hydrosilylation by transition metals, Adv. Organometal. Chem., 17, 407-447 .
- 2 - Mackenzie C.A., Spialter L., and Schoffman M., (1949). Organosilicon derivatives from unsaturated aliphatic compounds. French Patent 961,876, Chem. Abstract P. 50, No. 7844.
- 3 - Speier J.L., Webster J.A. and Barnes G.H.,(1957). The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. J. Am. Chem. Soc., 79, 974 .
- 4 - Chalk A.J. and Harrod J.F.,(1965). Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalysed by group VIII metal complexes, J. Am. Chem. Soc., 87, 16-21 .
- 5 - Chalk A.J. and Harrod J.F., (1967). Homogeneous catalysis. IV. Some reactions of silicon hydrides in the presence of cobalt carbonyls, J. Am. Chem. Soc., 89, 1640-1645 .
- 6 - Hilal H.S., Khalaf S., Abu-Eid M., and Al-Subu M.,(1987). Hydrosilylation reactions catalysed by decacarbonyldimanganese (0), J. Molec. Catal., 39, 1-11 .
- 7 - Davies S.G.,(1984). "Organotransition metal chemistry: Applications to organic synthesis", Pergamon Press, Exeter
- 8 - Parish R.V., Archer N.J., and Haszeldine, (1971). Complexes containing cobalt-silicon metal-metal bonds, Chem. Commun., 524-525 .
- 9 - Larson G.L.,(1984). Silicon: The silicon-carbon bond, J. Organometal. Chem. (Annual Surveys), 274, 29-210.
- 10- Svoboda P., et al.,(1972). Catalysis by metal complexes. II. Hydrosilylation of olefins catalysed by Co (CO) and RhCl(PPh) , Collec. Czechos. Chem. Commun.,37, 1585-1590.

- 11- Parish R.V., et al.,(1980). Organosilicon chemistry. Part 24. Homogenous rhodium-catalysed hydrosilylation of alkenes and alkynes: the role of oxygen or hydroperoxides, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), 308-313

- 12- Wilkinson G., et al., (1968). Interaction of silanes with tris(triphenylphosphine) chlororhodium (I) and other rhodium complexes. Hydrosilylation of hex-1-ene by use of trichlorosilane, J. Chem. Soc. (A), 787-790.

- 13- Parish R.V., et al.,(1974). Organosilicon chemistry. Part XII. Stability and catalytic activity of some chlorohydrobis(triphenylphosphine) (sily) rhodium (III) complexes, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.), 2311-2315 .

- 14- Sommer L.H., et al.,(1969). Stereochemistry of assymetric silicon. XVII. Transition metal catalysed substitution reactions of optically active organosilicon hydrides, J. Am. Chem. Soc., 91, 7061-7065 .

- 15- Kumada M., Kiso Y., and Umeno M.,(1970). Nickel (II) complexes as catalysts in the hydrosilation of olefines, Chem. Commun., 611-612 .

- 16- Kumada M., et al.,(1971). Assymmetric hydrosilation with a chiral phosphine-nickel (II) complex, J. Organometal. Chem., 31, C9-C19 .

- 17- Bennett E.W., and Orenski, (1971), Nickel complexes as hydrosilation catalysts, J. Organometal. Chem., 28, 137-144 .

- 18- Pratt S.L., and Faltynek R.A., (1983). Hydrosilylation catalysis via silylmanganese carbonyl complexes: thermal vs photochemical activation, J. Organometal. Chem., 258, C5-C8 .

- 19- Parish R.V., et al.,(1979). Some silylcobalt (III) complexes and the homogeneous catalysis of deuteration, hydrosilylation and O-silylation reactions, J. Chem. Soc., (Dalton Trans.), 695-702 .

- 20- Capka M., et al., (1972). Catalysis by metal complexes. III. Hydrosilylation of olefines catalyzed by Co (CO). Collec Czech. Chem. Commun, 37, 1585-1590 .

- 21- Parish R.V, et al, (1978). Organosilican chemistry. XXII. Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium-catalysis of the reaction between hex-1-yne and Et SiH₃. J. Organometal. Chem., 161, 91-95. -- -----
- 22- Parish R.V., et al, (1969), Organo-silicon chemistry, Part V. Rhodium (III)- silyl complexes and hydrosilylation of hex -1-ene, J. Chem. Soc. A, 683-690 .

- 23- Parish R.V., Haszeldine R.N. and Parry D.J, (1967), Rhodium silicon complexes, J. Organometal. Chem., 9, 13-14 .

- 24- Chalk A.J, (1970). The hydrosilylation of olefins catalyzed by some rhodium & cobalt complexes, J. Organometal. Chem. 21, 207-213 .

- 25- Charentenay F.D, et al, (1968). Interaction of silanes with tris(triphenylphosphine) chlororhodium (I) and other rhodium complexes, hydrosilylation of hex-1-ene by use of Cl SiH₃, J. Chem. Soc., A, 787-790 .

- 26- Magomedov G.K. -I., et al, (1983). IR. spectral investigation of the hydrosilylation of olefines in presence of metal carbonyls, Zh. Obshch. Khim., 53, 1823-1828 .

- 27- Magomedov G.K.-I., et al., (1979). Kinetic investigation of the hydrosilylation of trimethylvinylsilane with (EtO) SiH₃ in the presence of cobalt and rhodium carbonyls. Zh Obshch Khim., 50, 1103-1107 .

- 28- Magomedov G.K. -I., et al., (1981). Mechanism of the influence of n, acceptors on the catalytic activity of Co (CO) in the hydrosilylation of olefins, Zh. Obshch. Khim., 51, 841-847 .

- 29- Chalk A.J., and Harrod J.F.,(1965). Dicobalt octacarbonyl as a catalyst for hydrosilylation of olefins, *J.Am. Chem. Soc.*, 87, 1133. -----
- 30- Chalk A.J., (1970). Cobalt complexes as catalysts for silylation and cyclic ether polymerization, *Chem. Commun.*, 847-848 . -----
- 31- Aylett B.J., and Campbell J.M.,(1965). A volatile silicon-transition metal compound, *Chem. Commun.*, 217 . -----
- 32- Heck R.F., and Breslow D.S.,(1961). The reaction of cobalt hydrotetracarbonyl with olefins, *J.Am. Chem. Soc.*, 83, 4023-4027 . -----
- 33- Huheey J.E., (1978). "Inorganic chemistry", 2nd ed., Harper and Row, N.Y., P. 337, and references therein.
- 34- Pratt S.L., and Faltynek R.,(1983). Hydrosilylation catalysis via silylmanganese carbonyl complexes: thermal vs. photochemical activation, *J. Organometal. Chem.*, 258, C5 - C8 . -----
- 35- Aylett B.J., and Campbell J.M.,(1967). Some properties of silylmanganese pentacarbonyl and silylcobalt tetracarbonyl *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 3, 137-139 . -----
- 36- Gasanov B.G. and Friedlina R.Kh.,(1981). ESR study of the interaction of mononuclear and binuclear metal carbonyls with silicon hydrides and the use of these systems to generate -chlorine-containing radicals, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 6, 1244-1248 . -----
- 37- Johnson D.L., and Gladysz J.,(1979).Reactions of benzaldehyde with trialkylsilyl metal carbonyl complexes, *J.Am. Chem. Soc.*, 101, 6433-6435 . -----
- 38- Jetz W., etal., (1966). Organometallic compounds with metal-metal bonds. IV. Pentacarbonylmanganese and pentacarbonylrhenium derivatives of Si, Ge, Sn and Pb, *Inorg. Chem.*, 5, 2217-2222 . -----

- 39- Cerveau G., Colomer E., and Corriu R.J.P., (1982). Stereochemistry of nucleophilic cleavage of silicon (or germanium)-transition metal bonds, *Organometallics*, 1, 867-869 .

- 40- Berry A.D. and Mac Diarmid A., (1969). Synthesis and properties of trimethylsilylmanganese pentacarbonyl, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 601-605 .

- 41- Capka M., Svoboda P., Bazant V., and Chvalovsky B., (1971). Organosilicon compounds. LXXVIII. The effect of structure of silyl hydrides on hydrosilylation of olefins, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 36, 2785 -2794.

- 42- Murai S., and Sonoda N., (1979). Catalytic reactions with hydrosilane and carbon monoxide, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 837-846 .

- 43- Norton J.R., (1979). Organometallic elimination mechanisms: studies on osmium alkyls and hydrides, *Acc. Chem. Res.*, 12, 139-145 .

- 44- Halpern J., (1982). Formation of carbon-hydrogen bonds by reductive elimination, *Acc. Chem. Res.*, 15, 332-338 .

- 45- Nappa M.J., Santi R., Diefenbach S.P., and Halpern J., (1982). Diverse mechanisms of carbon - hydrogen bond formation through binuclear reductive elimination reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 619-621 .

- 46- Johnson D.L., and Gladysz J., (1979). Reactions of benzaldehyde with trialkylsilyl-metalcarbonyl complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6433-6435 .

- 47- Johnson D.L., and Gladysz J.A., (1981). Reactions of (CO)MnSi(CH₃)₃ with organic carbonyl compounds, *Inorg. Chem.*, 20, 2508-2516 .

- 48- Gladysz J.A., (1984). New synthetic chemistry of transition-metal trialkylsilane complexes, *Acc. Chem. Res.*, 17, 326-332 .
- 49- O Neill P.P., and Rooney J.J., (1972). Direct transformation of ethylene to propylene on an olefin metathesis catalyst , *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4383-4384.
- 50- Takahashi S., Shibano T., and Hagihara N., (1969). Novel hydrosilylation of butadiene catalysed by a palladium complex, *Chem. Commun.*, 161-162.
- 51- Takahashi S., Shibano T., Kojima H., and Hagihara N., (1970/71). Novel hydrosilylation of butadiene catalysed by palladium and nickel complexes, *Organometal. Chem. syn.*, 1, 193-202 .
- 52- Larson B.L., (1984). Silicon: the silicon carbon bond, *J. Organometal. Chem. (Annual Surveys)*, 274, 29-210 .
- 53- Benkeser R.A. and Ehler D.F., (1974). The stereochemistry of the addition of dichlorosilane to acetylene, *J. Organometal. Chem.*, 69, 193-199 .
- 54- Jpn. Kodai Tokkyo Koho, vinylalkyl dichlorosilanes, *Jp* 81, 133, 296 (Cl. C07 F 7/12), *Chem. Abst.* 96, 143069X; *ibid*, Bissilylethylenes by heating disilanes with acetylene, 81, 122, 390 (Cl. C07 F 7/14), *Chem. Abst.*, 96, 162933r .
- 55- Kopylova L.I., Lukevits E., and Voronkov M.G., (1984). Hydrosilylation of phenylacetylene in presence of chlorosomic acid, *Zh. Obshch. Khim.*, 54, 115-117 .
- 56- W. German patent, (1971). 2, 033, 661, *Chem. Abst.* 74, 125833h.
- 57- Corriu R.J.P., and Moreau J.J.E., (1973). Selective catalytic route to bifunctional silanes, *Chem. Commun.*, 38-39.
- 58- Mironov I.V., etal., (1981). Reactions of 4-R-dioxy cycloalkanes with triethylsilane. *Zh. Obshch. Khim.*, 52, 2284-2288 .

- 59- Johnson D.L., and Gladysz J.A., (1979). Reactions of benzaldehyde with trialkylsilyl - metalcarbonyl complexes, J. Am. Chem. Soc., 101, 6433-6443. --

- 60- Stone F.G.A., et al., (1980). Hydrosilylation of α, β -unsaturated aldehydes and ketones by trans-di- μ -hydrido-bis (silyl) bis (trialkylphosphine)diplatinum complexes, J. Organometal. Chem., 191, 39-47. --

- 61- Taketa, Kumada, and Tarama, (1953). Kinetic study on the reactivity of organosilicon compounds. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 31, 260 . -----

- 62- Baines J.E., and Eaborn C., (1965). Organosilicon compounds. Part XVII. The acidic solvolysis of organosilicon hydrides J. Chem. Soc., 1436-1441 .

- 63- Price F.P., (1947). Mechanism of alkaline cleavage of silicon-hydrogen bonds: Temperature coefficients of the rate of cleavage of several trialkylsilanes, J. Am. Chem. Soc., 69, 2600-2604 . -----

- 64- Gilman H., and Dunn G.E. (1951). The effects of substituents on the rate of hydrolysis of triarylsilanes in wet piperidine, J. Am. Chem. Soc., 73, 3404-3407 .

- 65- Meals R.N., (1946). The alkylation of triethylsilane, J. Am. Chem. Soc., 68, 1880 - 1881 . --

- 66- O Donnel K., Bacon R., Chellappa K.L., Showen R.L. and Lee J.K., (1972). Catalytic mode, solvent isotope effect, and the transition-state structure in hydride expulsion for silicon, J. Am. Chem. Soc., 94, 2500-2505 .

- 67- Eaborn C., and Jenkins I.D., (1974). The mechanism of the base-catalysed alcoholysis of triorganosilanes, J. Organometal. Chem., 69, 185-192 . --

- 68- Dwyer J., Hilal H.S., and Parish R.V.,(1982). Silica-supported iridiumphosphine catalysts for the reaction of silanes with alcohols, *J. Organometal. Chem.*, 228, 191-201

- 69- Sommer L.H., and Lyons J.L.,(1967). Stereospecific substitution reactions of optically active R SiH catalysed by palladium and nickel, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1521-1522 .

- 70- Birkofer L., etal., (1961). Decarbobenzoxyl-ierungen mit triathylsilane, *Chem. Ber.* 94, 821.

- 71- Sommer L.H., and Citron C.D., (1967). Group VIII metal catalysed reactions of organosilicon hydrides with amines, hydrogenhalides and hydrogen sulfides, *J. Org. Chem.*, 32, 2470-2472 .

- 72- Sommer L.H., and Lyons J.E., (1969). Stereochemistry of asymmetric silicon. XVI. Transition metal catalysed substitution reactions of optically active organosilicon hydrides, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7061-7065 .

- 73- Yamamoto K., Kumada M., Nakajima I., Maedak K., and Imaki N., (1968). Reactions of alkenylpolysilanes catalysed by some noble metal salts, *J. Organometal. Chem.*,13, 329-341.

- 74- Urenovitch J.V., and West R.,(1965). Pentamethyldisilane and 1,1,2,2-tetramethyldisilane and their addition to olefins, *J. Organometal. Chem.*, 3, 138-145 .

- 75- Hilal, H.S., (1986). Homogeneous catalysis of O-silylation reactions using octacarbonyl-dicobalt (0), *Microchemical Journal*, 33, 392-398 .

- 76- Haszeldine R.N., Parish R.V., and Riley B.F., (1980). Organo-silicon chemistry. Part 25. Catalysis of the reaction between alcohols and silanes, *J. Chem., Soc.,(Dalton)* 705-708 .

- 77- Parish R.V., and Riley B.F., (1979). Studies in Mossbauer spectroscopy. Part 12. Characterization of complexes containing iron-silicon bonds, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 482.

- 78- Ojima I., et al., (1973). Reactions of hydropolysilanes with alcohols catalysed by tris (triphenylphosphine)-chlororhodium, *J. Organometal. Chem.*, 55, C4 - C6 .

- 79- Corriu R.J.P., and Moreau J.J.E., (1976). Assymmetric synthesis at silicon. II. Alcoholysis of prochiral organosilicon compounds catalysed by rhodium complexes, *J. Organometal. Chem.*, 120, 337-346.

- 80- Mather A.P., (1977). Ph.D. thesis, U.M.I.S.T., Manchester
- 81- Ho W.K., (1977). M.Sc. Thesis, U.M.I.S.T., U.M.I.S.T., Manchester.
- 82- Blackburn S.N., (1977). Ph.D. Thesis, U.M.I.S.T., Manchester, 39-45 .
- 83- Setchfield J.H., (1975). Ph.D. Thesis, U.M.I.S.T., Manchester.
- 84- Blackburn S.N., Haszeldine R.N., Parish R.V., and Setchfield J.H., (1980). Organosilicon chemistry. XXX. Homogeneous catalysis by iridium (I) complexes of the reaction between silanes and alcohols or dideuterium, *J. Organometal. Chem.*, 192, 329-338 .

- 85- Hilal H.S., (1980). Homogenous and heterogenous catalysis of α -silylation reactions using rhodium and iridium complexes. Ph.D. Thesis, U.M.I.S.T., Manchester.
- 86- Harrod. J.F., and Smith. C.A, (1970). The kintices of an oxidative addition of some silicon hydrides to an iridium (I) complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2699-2701 .

- 87- Harrod J.F., Smith C.A., and Than. K.H., (1972), An example of mechanistic similarity between oxidative addition and classical donor contribution. *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8321-8325 .

- 88- Chalk, A.J, (1969), A new synthesis of silyliridium hydrides. *Chem. Commun.* 1207-1208 .

- 89- Jetz W., et al., (1966). Organometallic compounds with metal-metal bonds. IV. Pentacarbonyl manganese and pentacarbonyl rhenium derivatives of Si, Ge, Sn and Pb, *Inorg. Chem.*, 5, 2217-2222 .
----- --
- 90- Cerveau G., Colomer E., and Corriu R., (1982). Cleavage of silicon or germanium transition metal bonds, *J. Organometal. Chem.*, 236, 33-52 .
----- -----
- 91- Hilal H.S., Khalaf S., Al-Nuri M., and Karmi M. (1986). Homogenous catalysis of the reaction of silanes with alcohols using decacarbonyl dimanganeses (0). *J. Molec. Catal:* 35, 137-142 .
----- -----