

1.

BEVÉTELÉS A SZILICIUMORGANIKUS VEGYÜLETEK KÉMIÁJÁBA

A C- és a Si-kémia szembeállítása

CH_4 (metán)

fp: -161 °C

stabil

stabil,
nem oldódik

SiH_4 (szilán)

fp: -112 °C

levegőn

vízben

spontán
meggyullad

gyorsan
hidrolizál
(nyomnyi lúg)



Különbségek:

	C	Si	(H)
• EN (szám.)	2,35	1,64	2,79

A Si elektropozitívabb, mint a C; pl.



Általában a Si-X kötés polárisabb,
mint a C-X.

2.

Néhány jellemző kötési energia/kJ·mol⁻¹:

X:	C	Si	H	O-	N
C-X	368	360	435	~360	~305
Si-X	360	340	393	452	322
X:	F	Cl	Br	I	
C-X	453	351	293	216	
Si-X	565	381	310	234	

Pl. SiMe₄ csak >700°C kezd homolitikusan hasadni; SiPh₄ 428°C-on atmoszférán desztillálható!

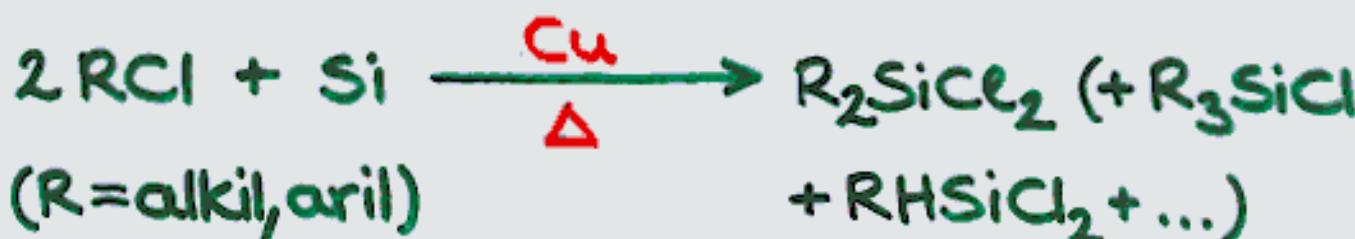
- Nagyobb a Si-atom rádiusa, mint a C-atomé (kovalens sugar: 117 pm, ill. 77 pm) ⇒ nukleofilek könnyebben támadják a Si-ot
- Alacsony energiájú üres d-pályák a Si-on ⇒ penta-, ill. hexakoordináció is lehetséges

A szilíciumorganikus vegyületek előállítása

Kiemelkedő jelentőségük a klórszilánok, R_nSiCl_{4-n} (n=1-3), melyek maguk is fontos alapanyagok.

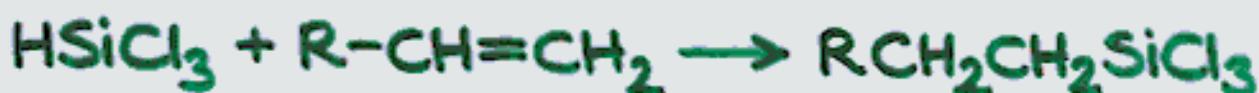
3.

Ipari méretekben az ún. direkt szintézist (Rochow-Müller) alkalmazzák:



Legfontosabb: R = Me (ld. szilikonoknál)

Egyéb előállítási módszerek:



hidroszililezés (anti-Markovnyikov)

A Si-C kötés hasadásával járó reakciók

Nemesak a homolitikus, hanem a heterolitikus kötéshasadás, se játszódik le készségesen (Si-C kötés polaritása kicsi).

De pl. a $\text{R}_3\text{SiR}'$ -ben a Si-C(R') heterolitikusre való hajlama jól konrelál a

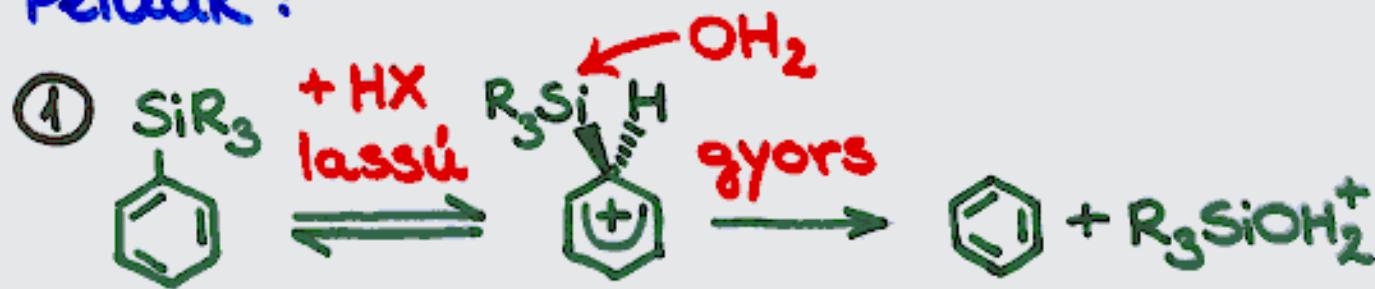
4.

R'OH aciditásával ($R_3Si-C\equiv CR$ könnyen deszilileződik)!

A kötéshasadási készség általában:

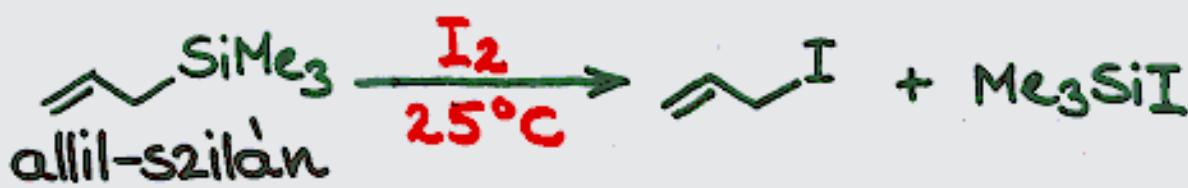
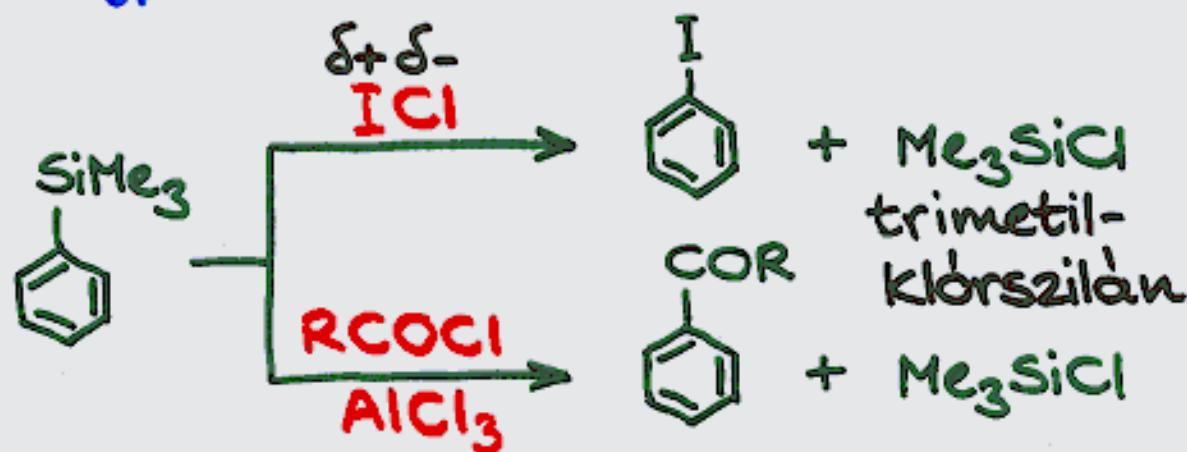


Példák:

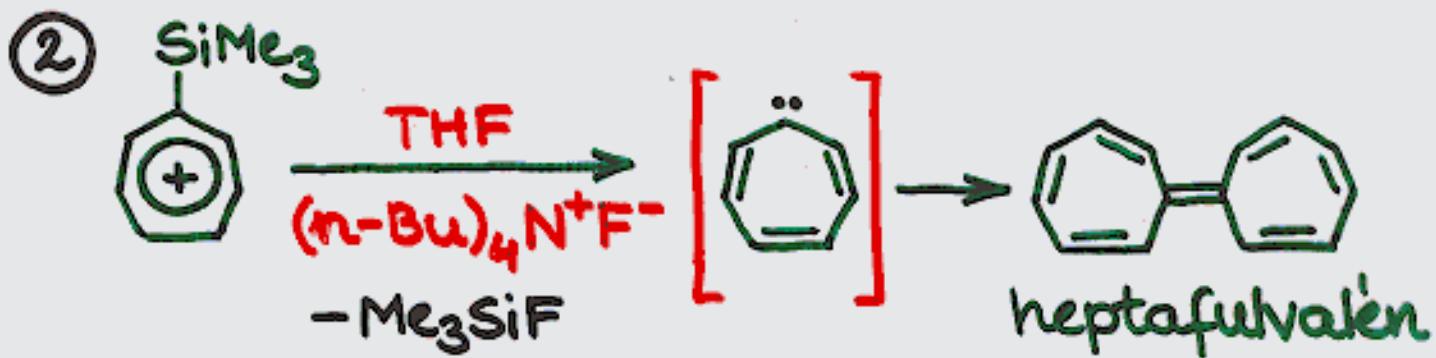


$$\text{HX} = \text{CF}_3\text{COOH}, \text{R}_F\text{SO}_3\text{H}$$

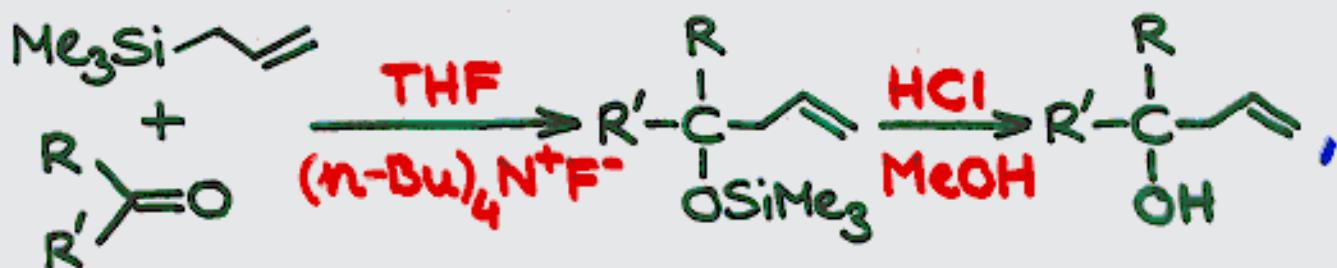
Az $\text{R}_3\text{Si} \rightarrow \text{H}$ csere sebessége 10^4 -szer nagyobb a benzol $\text{H} \rightarrow \text{H}$ cs. seb.-énél!



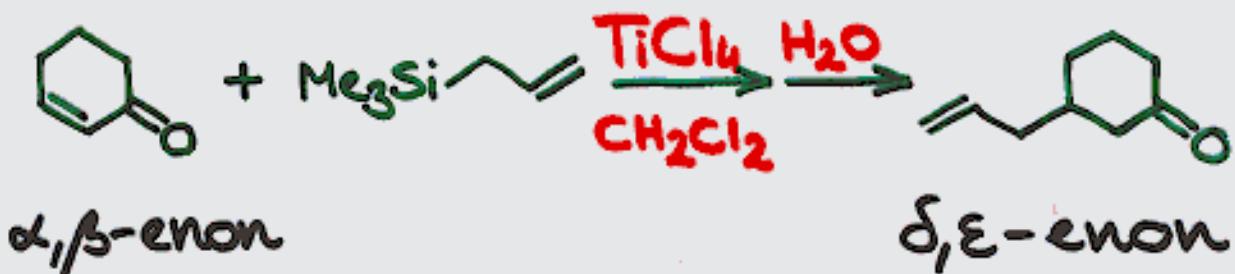
5.



Sakurai-reakció:



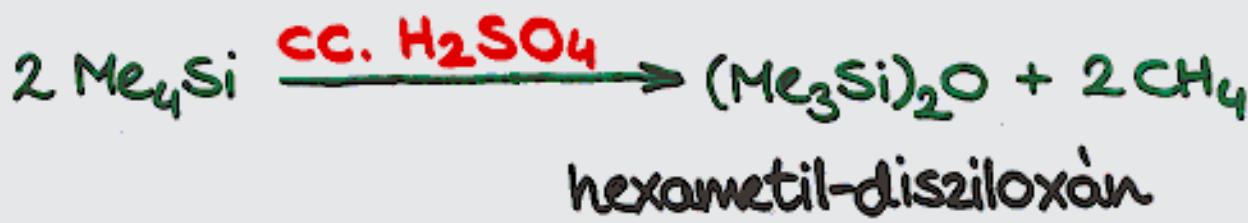
ill. gyakrabban alkalmazott változata:



③ Erős Lewis-sav katalízis mellett:



Lassú hasadás cc. sav jelenlétében:



6.

(4)

Csak nagyon erős nukleofilekkel poláris, aprotikus közegben:



De sokkal készségesebben is lejátszódhat,

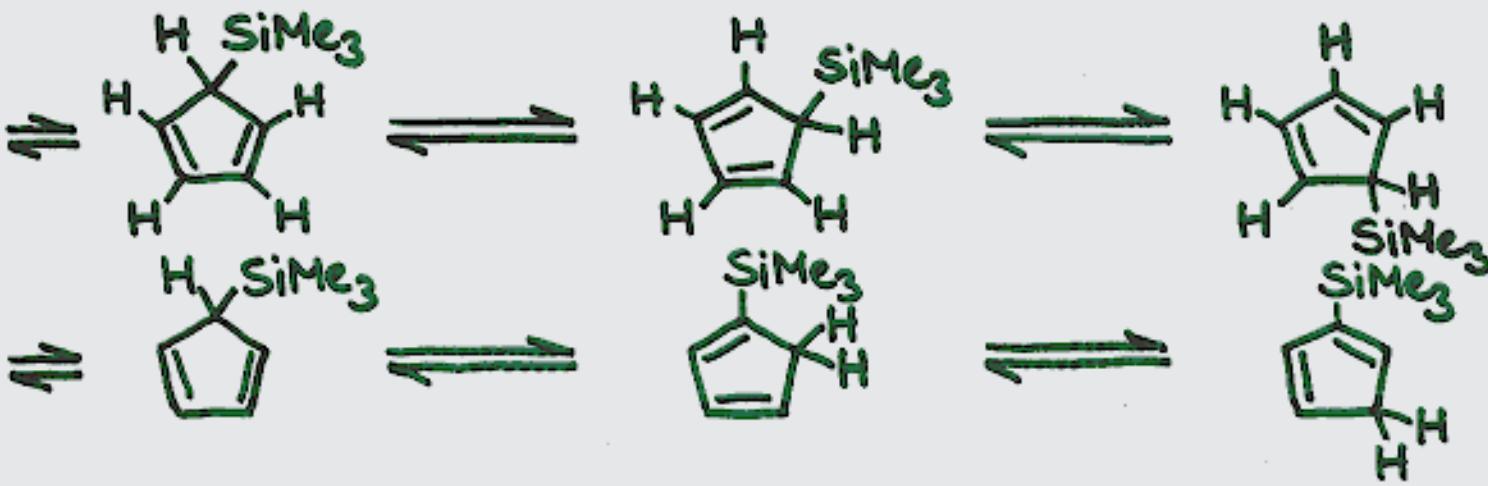
- ha pl. gyűrűfeszülés megszűnik:



- ha pl. β -helyzetben jó távozó csoport van:



Trimetilszílik-ciklopentadiénben Me₃Si-vándorlás 10⁶-szor gyorsabb a H-énél:



A szililezőszerek

Szililezés : $H \rightarrow SiR_3$ (ált. $SiMe_3$) csere.

Leginkább a mobilis H-atomot tartalmazó szerves vegyületek (karbonsavak, fenolok, alkoholok, tiolok, aminok, amidok, szénhidrátok, stb.) szililezésének van jelentősége.

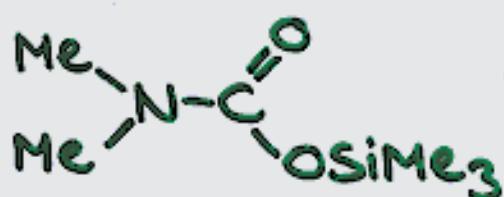
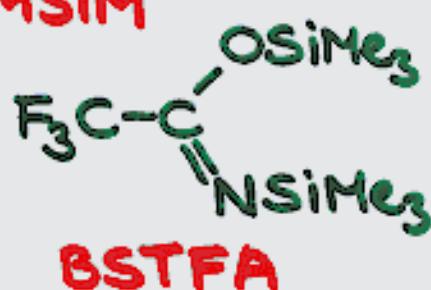
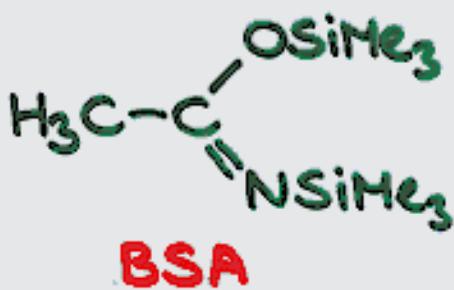
A szililezési reakció:



A szililezés alkalmazásai:

- illékonyiségek növelése (GC, MS),
- védő-, ill. aktiválócsoport bevitelre szerves vegyületbe (szintézisek),
- hidrofóbizárolás („szilanizáció”), stb.

gyakrabban alkalmazott szililezőszerek:

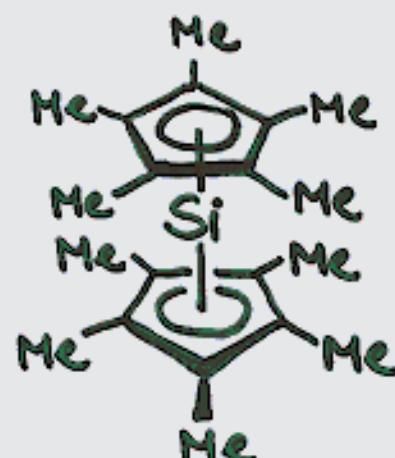
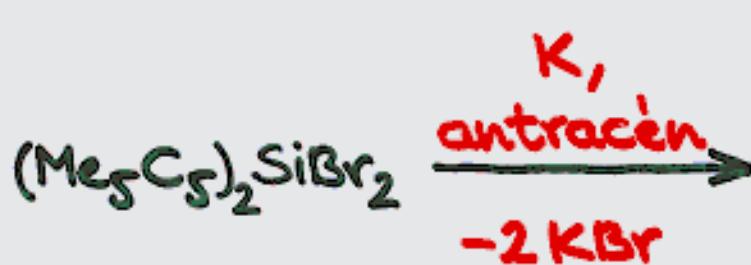
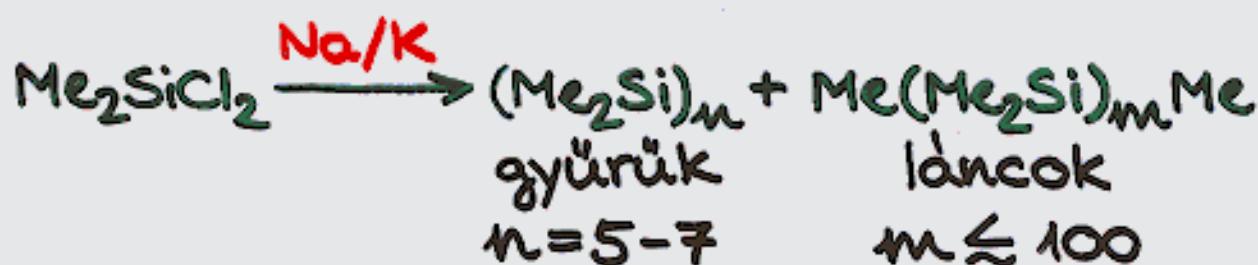


A Me_3Si csoporton kívül gyakrabban használják a $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$, Et_3Si , $i\text{-Pr}_3\text{Si}$, PhSiMe_2 csoportokat is.

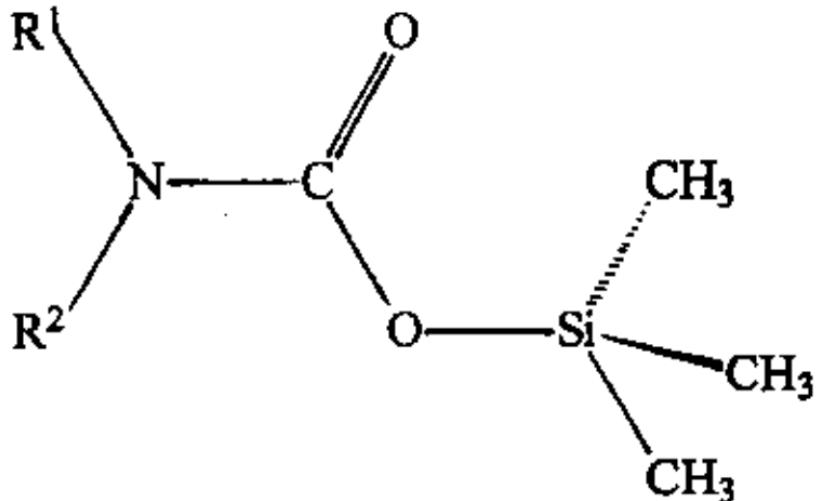
14.

Sziliciumorganikus vegyületek 2-es, ill. 3-as koordinacionszámúval

Szilikénnek és poliszililénnek (organo-poliszilánok)



dekametyl-szilikocén



R': alkil
aril
alkox

R²: H
alkil
aryl
trimetilszilik

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{N} : \text{N heterociklus alifás} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$$

aromás

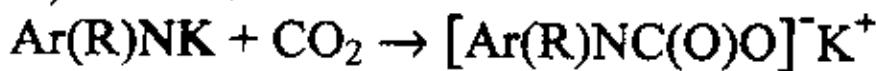
Szililezett karbamidsav-származékok szintézise

1.) Az amin karboxilezése:

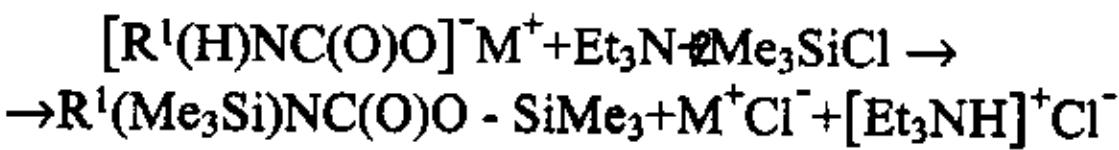
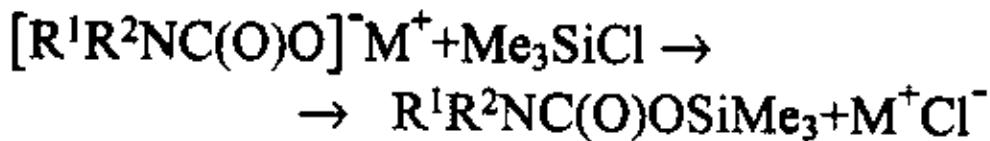
a.) alifás aminok:



b.) aromás, heteroaromás aminok:

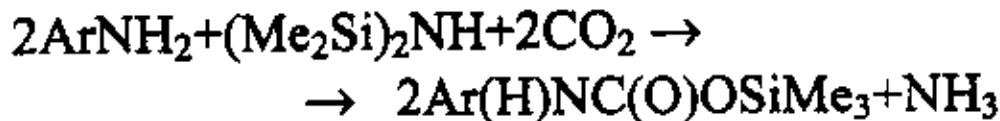


2.) Szililezés:



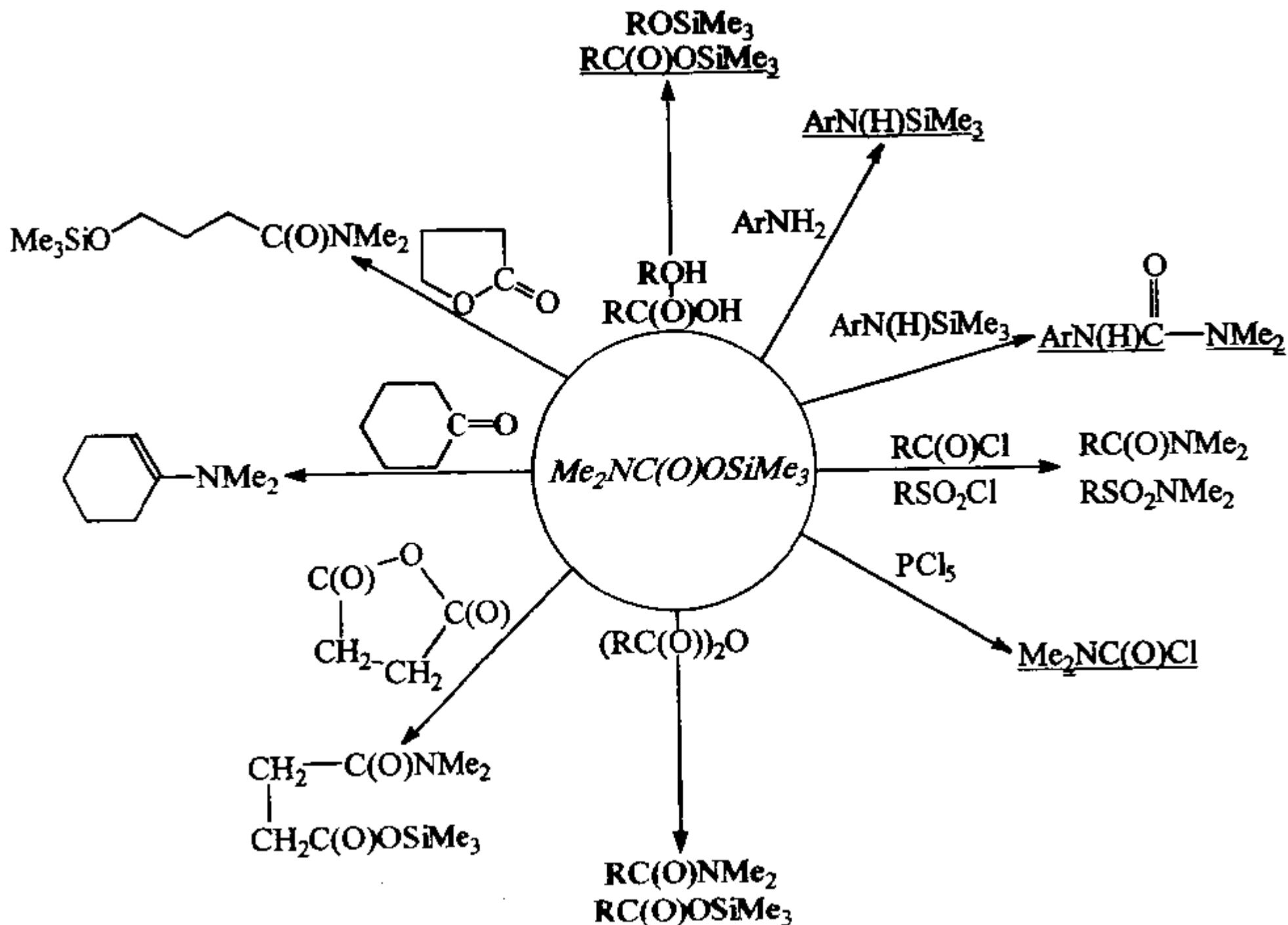
M: $R^1R^2NH_2^+$; Et_3NH^+ ; K^+

3.) Karboxiszililezés:

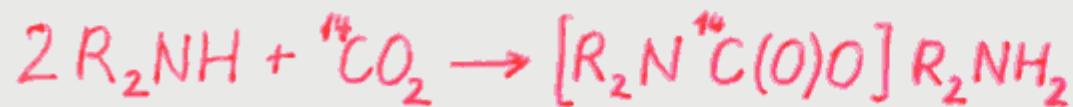


4.) Átszililezés:

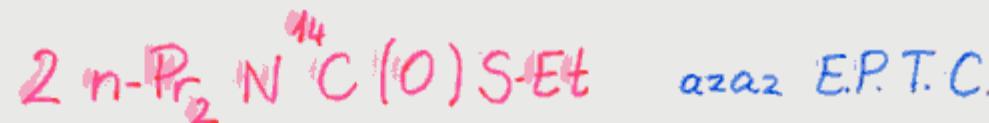
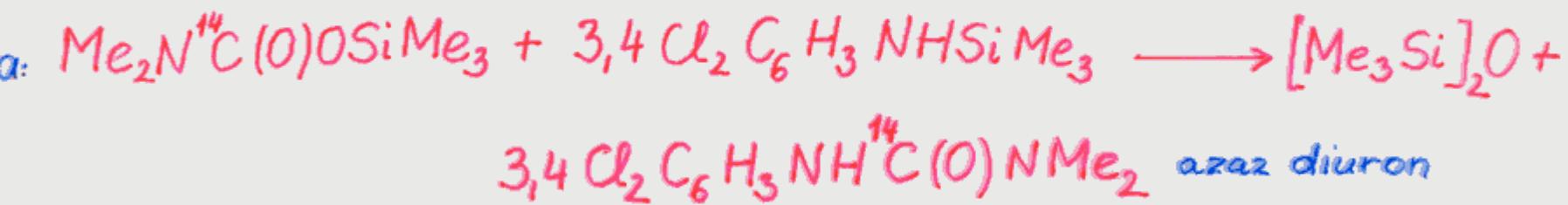




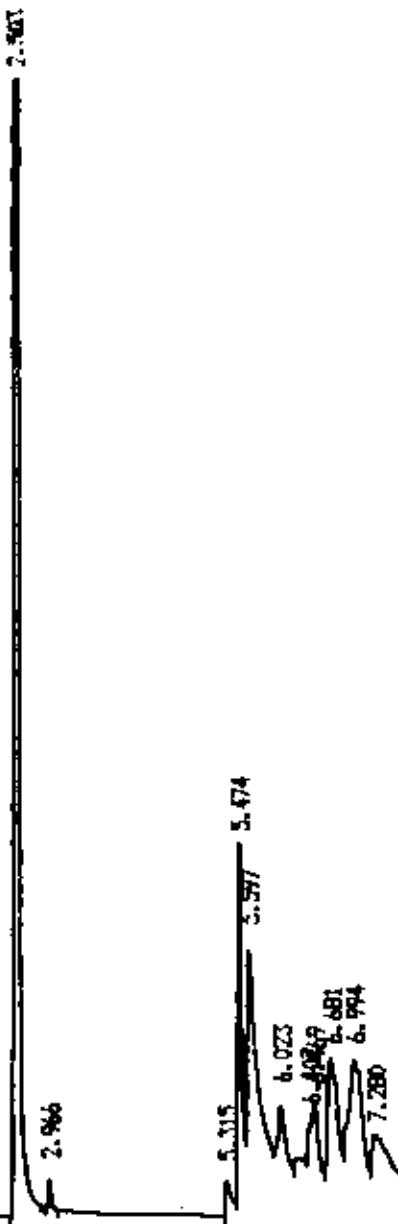
Karbonil ^{14}C jelzett herbicidek szintézise:



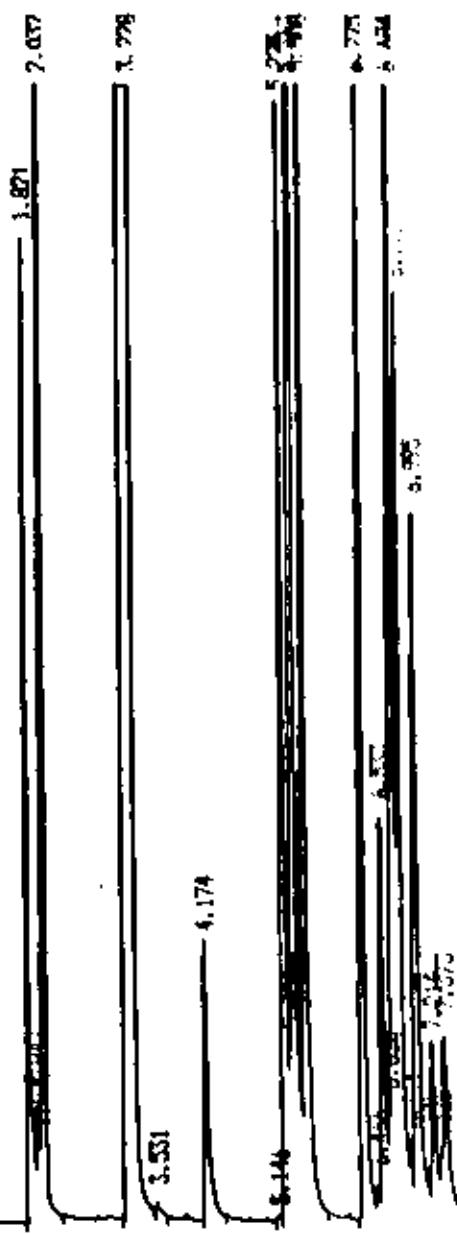
R: a = Me b = n-Pr



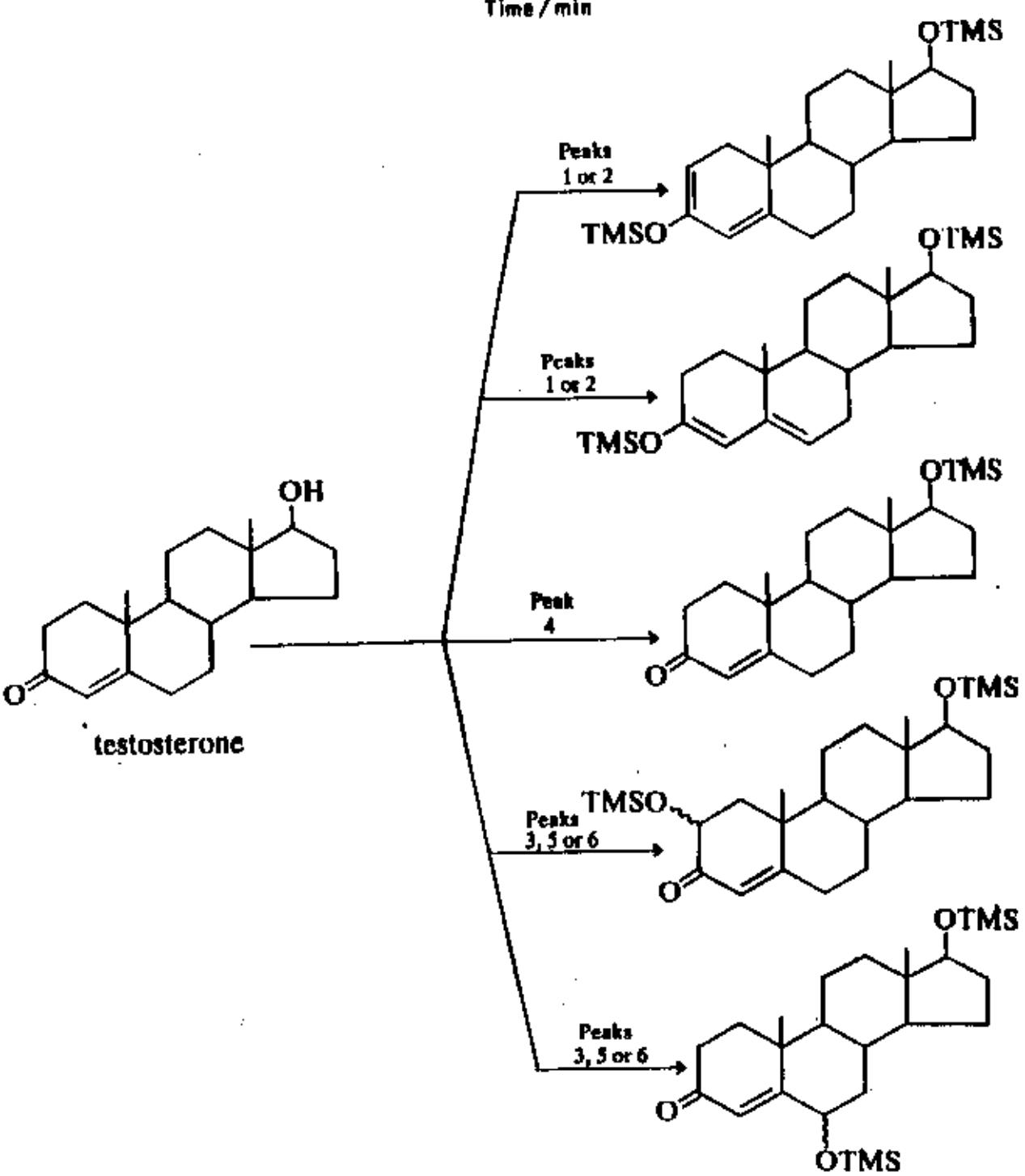
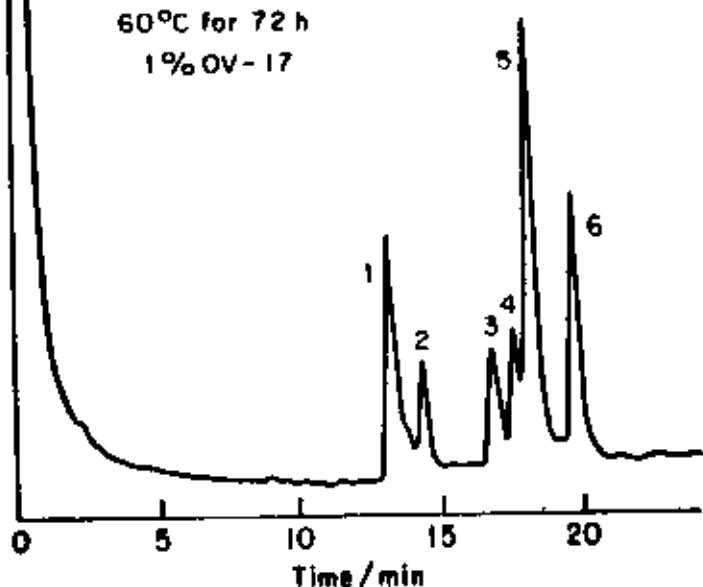
Fenol-elegy

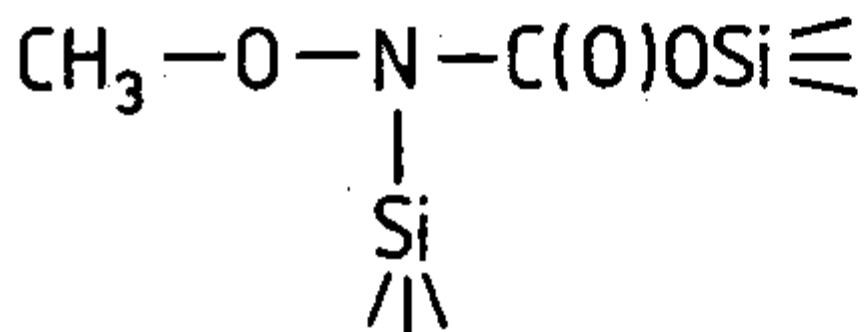


TMS-fenol-elegy



Testosterone
BSA : TMCS
10 : 1
60 °C for 72 h
1% OV - 17

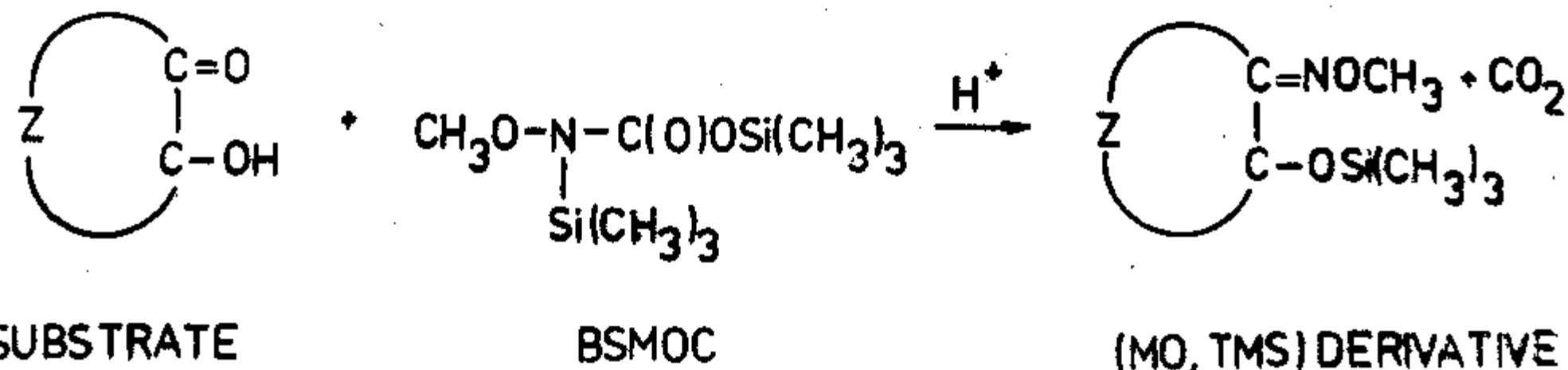




BSMOC

RI: 1143 OV-1
110 °C

Bp: 55 - 58 °C (2,5mbar)



Scheme 1 Structure, characteristic GC-retention index and boiling point data of BSMOC reagent as well as schematic reaction with a hydroxy-keto substrate.

TESZTOSZTERON-(MO,TMS)

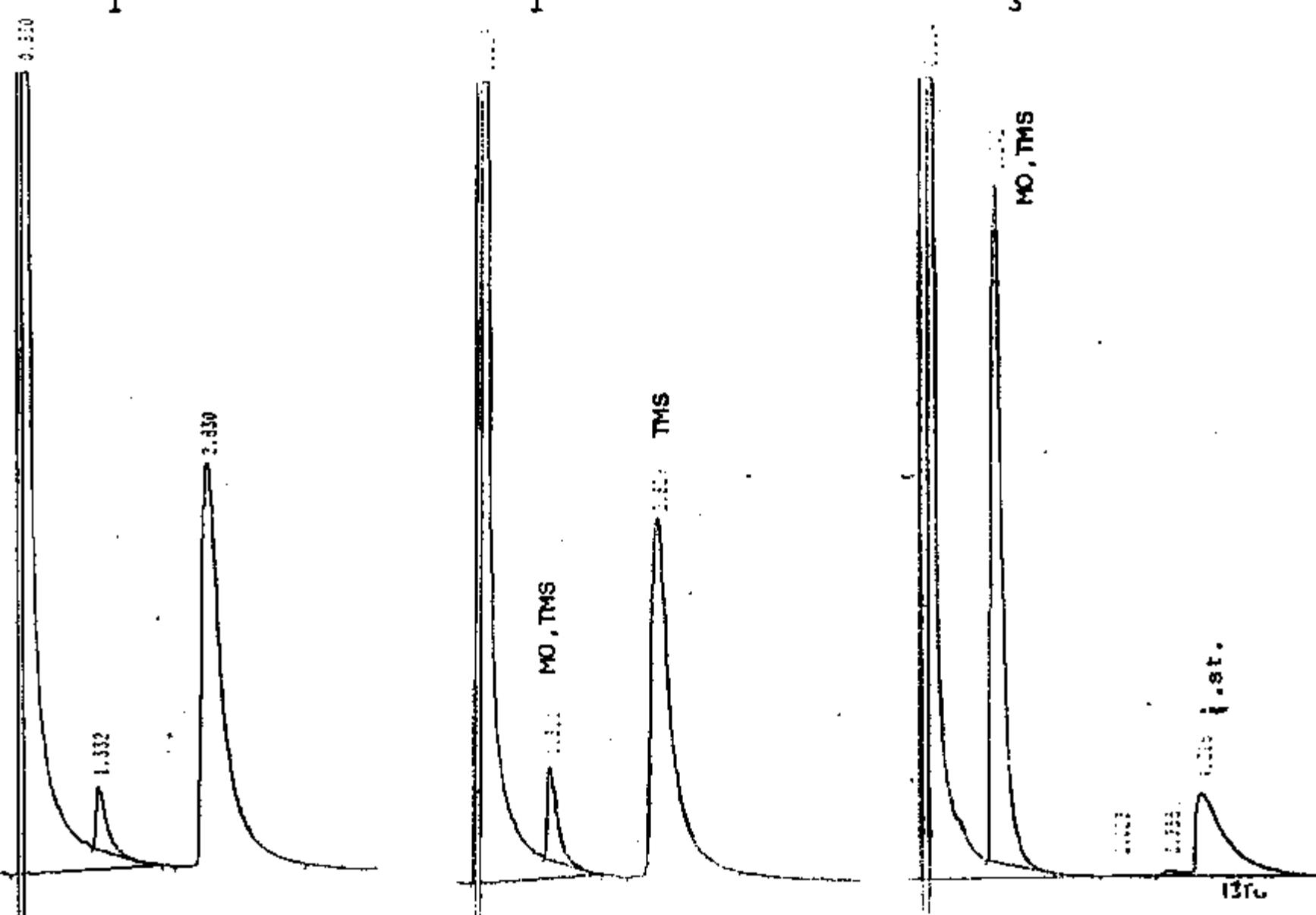
 T_1 30 min T_1 45 min T_3 55 min

Fig 4 Chromatograms recorded at different reaction times in the first (30 min, 45 min) and in the third (55 min) reaction of Fig 3.
 (3% OV-210 column and 265°C thermostat temperature were applied).

Peaks : TMS - trimethylsilyl derivative of testosterone , MO,TMS - methoxime-trimethylsilyl derivative of testosterone, int.st. - cholesteryl acetate internal standard.