TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006
SZTE TTIK, KTCS, 1a) Duális és moduláris képzésfejlesztés a mesterképzéshez

Szilíciumorganikus vegyületek

Li	Be	**B**	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	**Si**	**P**	**S**	Cl	Ar
			Ge		**Se**		
			Sn				

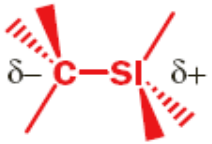
Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 2020
Magyarország Kormánya
Európai Unió
Európai Szociális Alap
BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

Average bond energies, kJ mol^{-1}

X	H–X	C–X	O–X	F–X	Cl–X	Br–X	I–X	Si–X
C	416	356	336	485	327	285	213	290
Si	323	290	368	582	391	310	234	230
ratio	1.29	1.23	0.91	0.83	0.84	0.92	0.91	1.26

a C–C kötések erősebbek (és rövidebbek), mint a C–Si kötések, de ez utóbbi kötés is stabilis

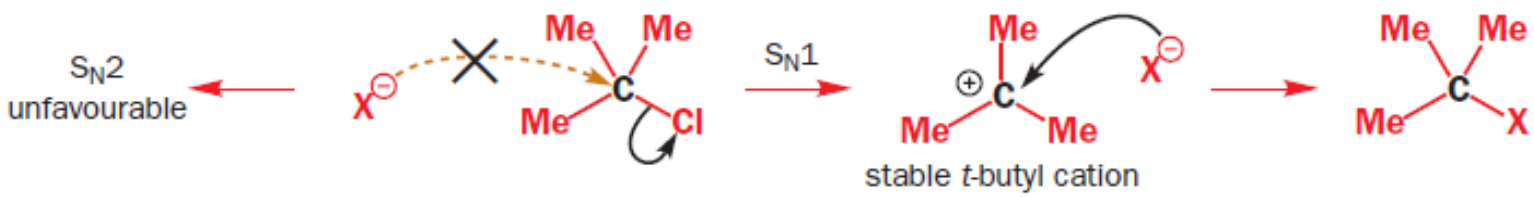


a szilícium nukleofilekkel könnyen támadható

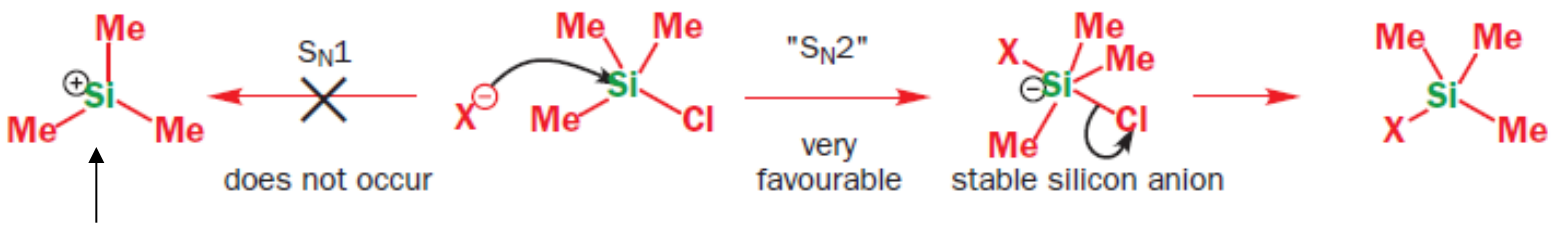
a C–O kötések gyengébbek (és hosszabbak), mint a Si–O kötések

különleges viselkedés nukleofil szubsztitúciós reakciókban

szénvegyületek esetén



szilíciumorganikus vegyületek esetén

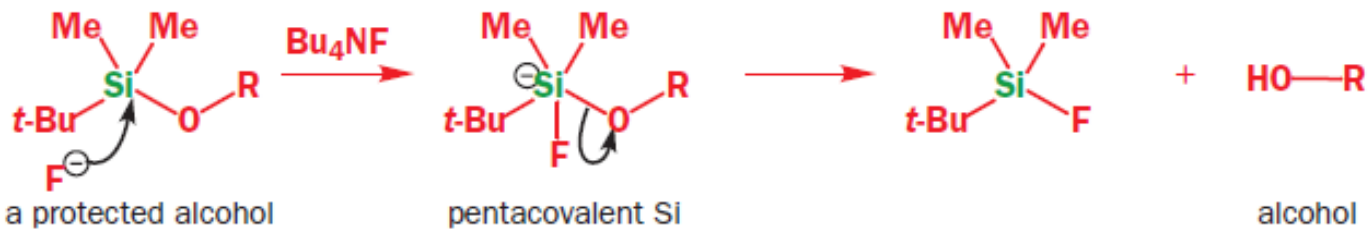


ilyen van, de az S_N2 reakció eszeveszett jól megy

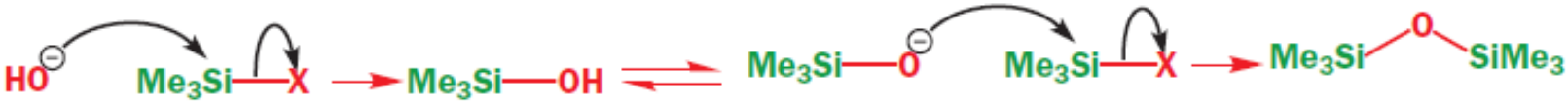
Miért?

mert a C–Si kötéstávolság nagy és van a Si-nak d pályája (sőt, pályái)

példa



különlegesség még (az analóg szénvegyülethez képest)



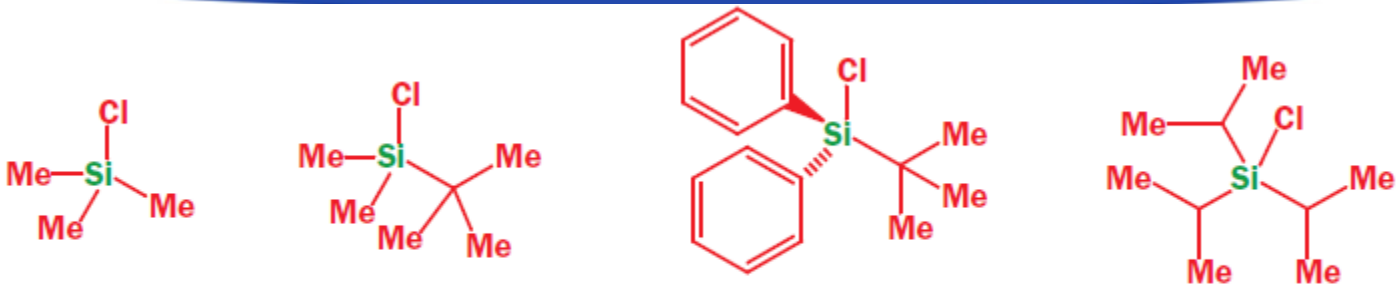
S_N2 reakció – az analóg szénvegyülettel sehogy sem menne

Szénvegyületek esetén az S_N2 reakciót a szénatom parciális pozitív töltése alig befolyásolja, szilíciumorganikus vegyületeknél a szilícium parciális töltése viszont nagyon. Minél nagyobb a pozitív töltés, a reakció annál gyorsabb. A legjobb szililezőszerek a szilil-triflátok.

Mire jók a szilíciumorganikus vegyületek?

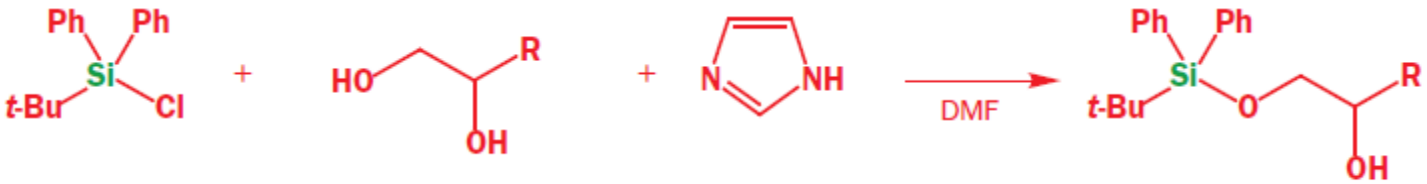
a szililéterek az alkoholos OH-k kiváló védőcsoportjai

szililezőszerek



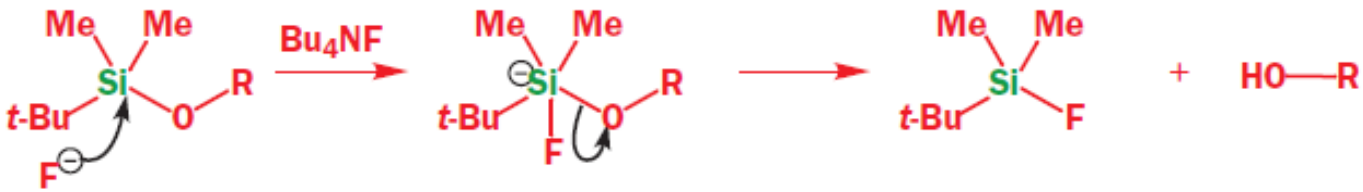
Me_3SiCl TMSCl | t-$BuMe_2SiCl$ TBDMSCl | t-$BuPh_2SiCl$ TBDPSCl | i-Pr_3SiCl TIPSCl

a szililezési reakció könnyű és lehet szelektív (pl. sztérikus okok miatt)



TBDPSCl + diol + imidazole → TBDPS ether

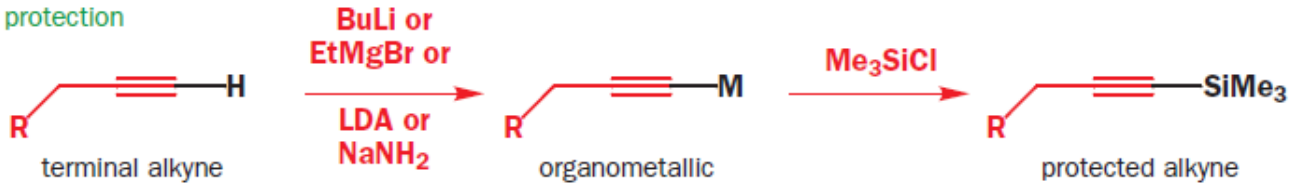
a védőcsoport könnyen eltávolítható



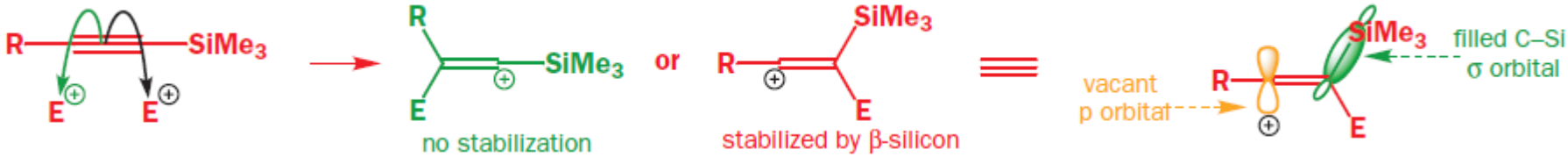
a protected alcohol → pentacovalent Si → alcohol

a szilícium stabilizálja a pozitív töltést a β szénatomon

(1)



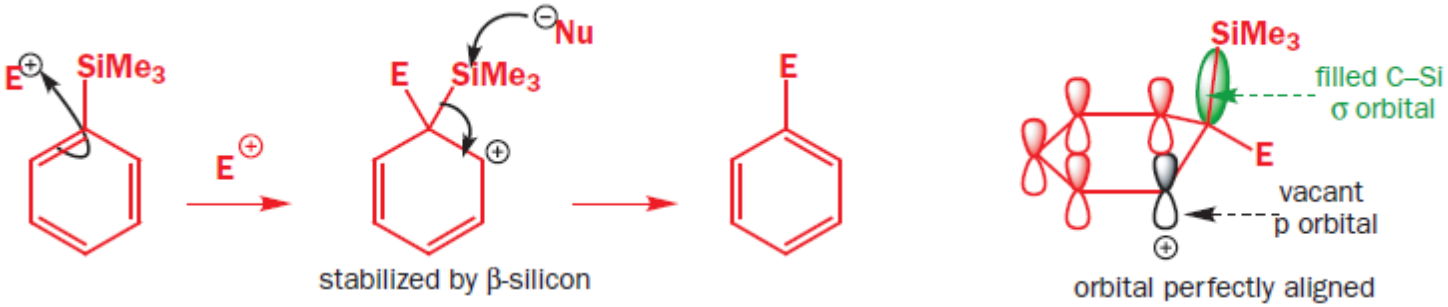
hogyan?



The nucleophile does not need to be very powerful as the C–Si bond is weakened. Many neutral molecules with a lone pair and almost any anion will do, even triflate ($CF_3SO_2O^-$).

(2)

az arilszilánokat elektrofil szubsztitúciós reakciókban *ipso* támadás éri

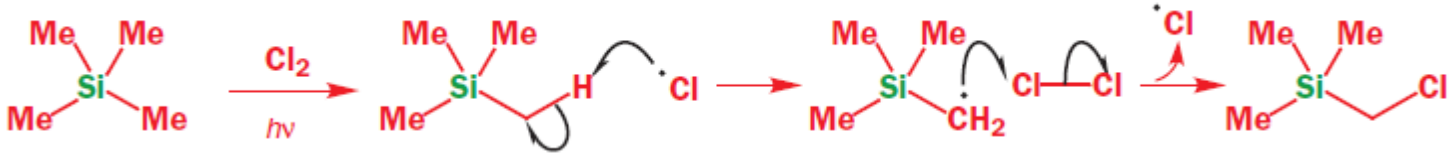


így is a szilíciumhoz képest β helyzetű szénen lenne a pozitív töltés

- Trimethylsilyl and other silyl groups stabilize a positive charge on a **β** carbon and are lost very easily. They can be thought of as very reactive protons or 'super protons'.

eddig láttuk, hogy a szilícium képes stabilizálni (i) az S_N2 átmeneti állapotot (nagyon jól ment az alkoholát fluorid csere), (ii) a hozzá képest β helyzetű szénen lévő pozitív töltést,

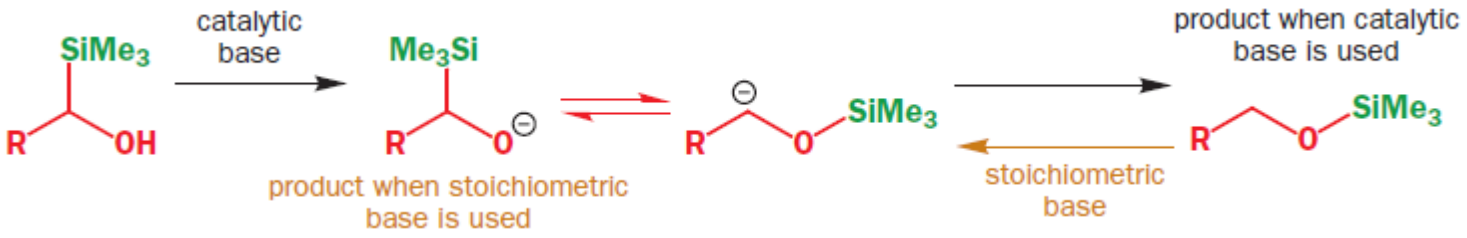
de még tud gyököt stabilizálni



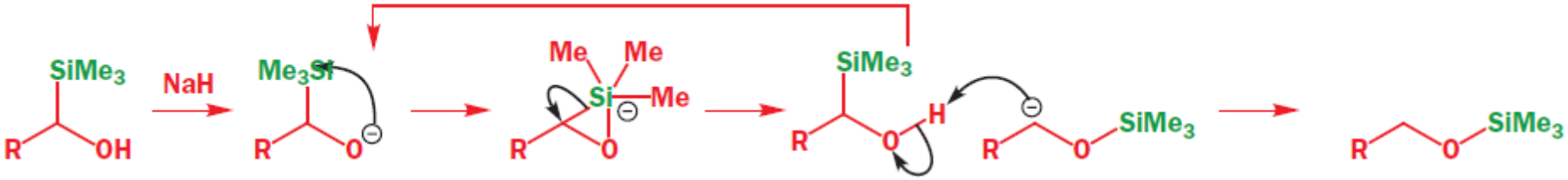
primer gyök

"desőt" még aniont is

a szilícium át tud vándorolni a szénatomról oxigénatomra (Brook-átrendeződés)



a mechanizmus katalitikus mennyiségű bázis esetén



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

SZÉCHENYI 2020

MAGYARORSZÁG KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális Alap

BEFEKTETÉS A JÖVŐBE