

1.

BEVEZETÉS A SZILÍCIUMORGANIKUS VEGYÜLETEK KÉMIAJÁBA

A C- és a Si-kémia szembeállítása

CH₄ (metán)

fp: -161°C

stabil

stabil,
nem oldódik

levegőn

vízben

SiH₄ (szilán)

fp: -112°C

spontán
meggyullad

gyorsan
hidrolizál
(nyomnyi lúg)



Különbségek:

• EN (szám.) C Si (H)
 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/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

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. SiMe_4 csak $>700^\circ\text{C}$ kezd homolitikusan hasadni; SiPh_4 428°C -on atmoszférán desztillálható!

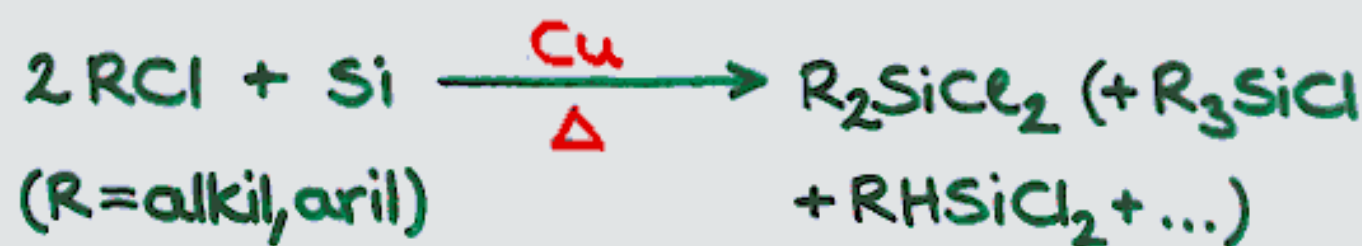
- Nagyobb a Si-atom radiusza, mint a C-atomé (kovalens sugár: 117 pm , ill. 77 pm) \Rightarrow nukleofilek könnyebben támadják a Si-ot
- Alacsony energiájú üres d-pályák a Si-on \Rightarrow penta-, ill. hexakoordináció is lehetséges

A szilíciumorganikus vegyületek előállítása

Kiemelkedő jelentőségűek a klórszilánok, $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n=1-3$), melyek maguk is fontos alapanyagok.

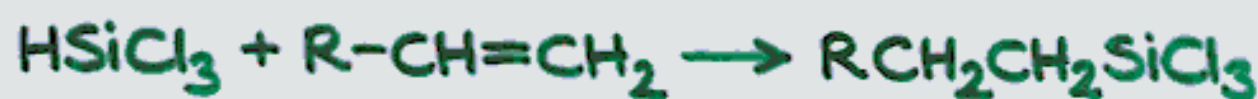
3.

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

Nemcsak 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') heterolízisre való hajlama jól korrelál a

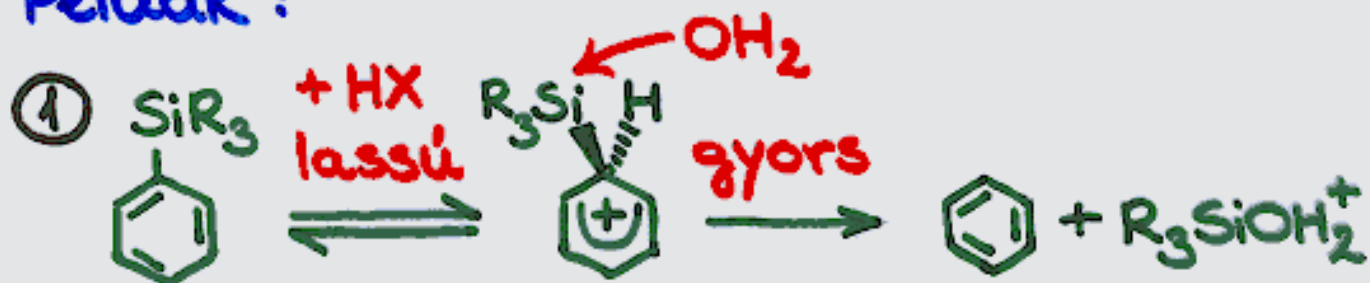
4.

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

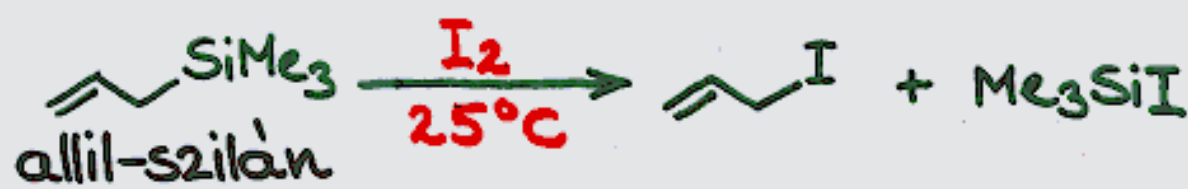
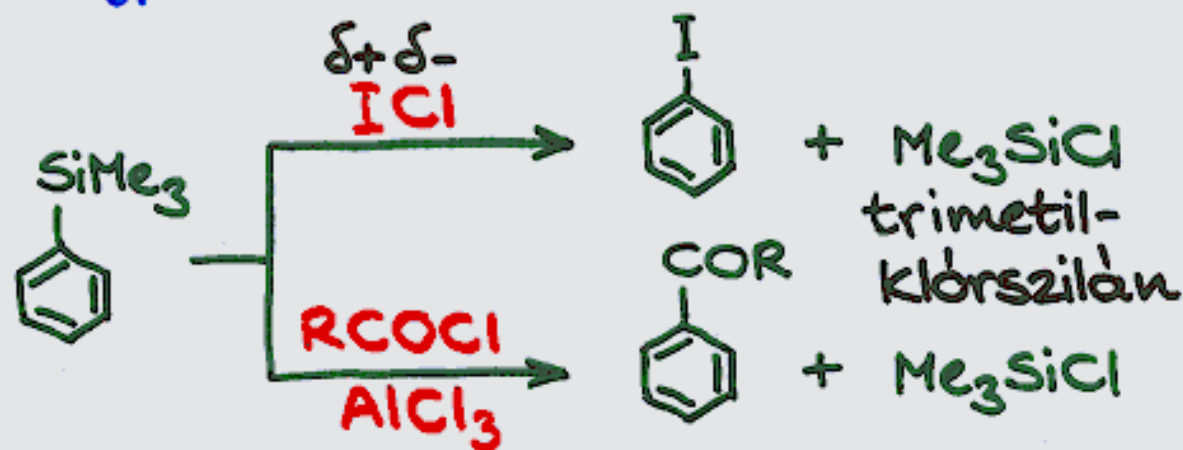
A kötéshasadási készség általában:



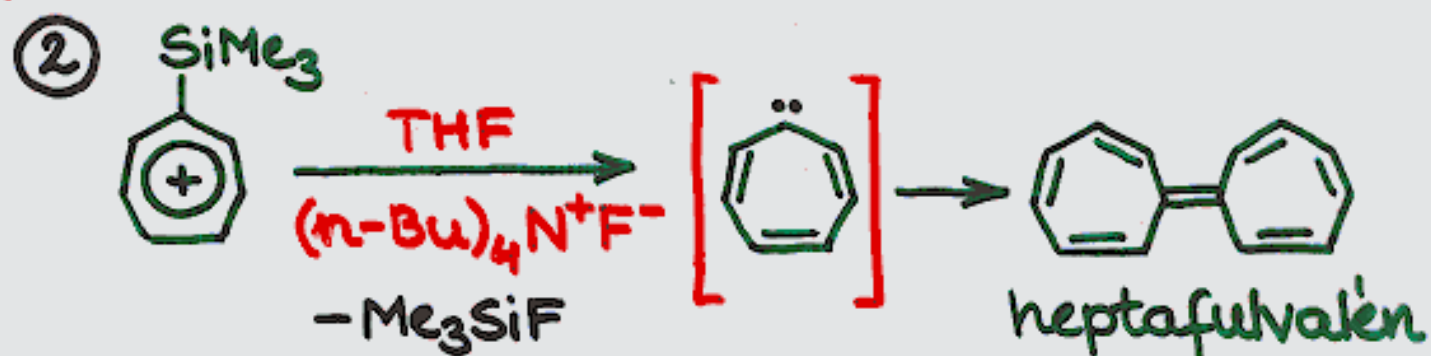
Példák:



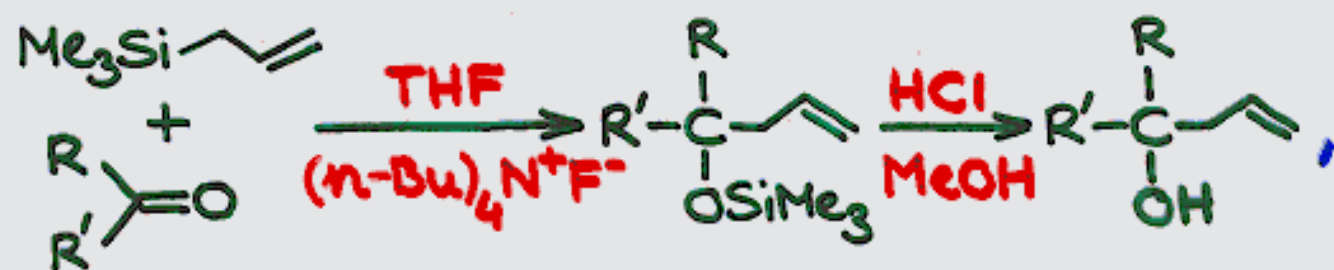
Az $R_3Si \rightarrow H$ csere sebessége 10^4 -szer nagyobb a benzol $H \rightarrow H$ cs. seb.-énél!



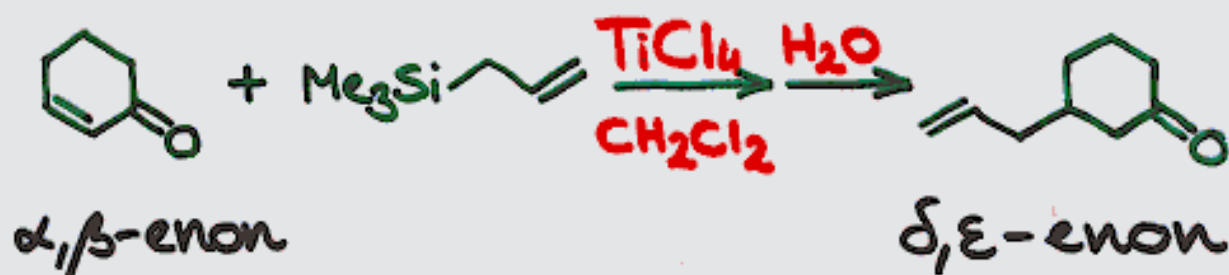
5.



Sakurai-reakció:



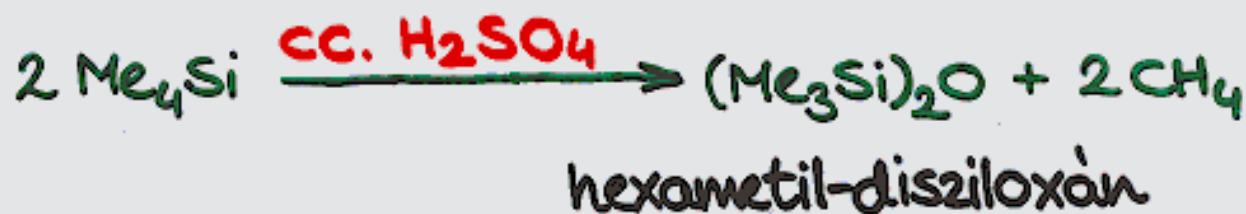
ill. gyakrabban alkalmazott változata:



③ Erős Lewis-sav katalízis mellett:



Lassú hasadás cc. sav jelenlétében:



6.

④

Csak nagyon erős nukleofilekkel poláris, aprotikus közegben:



„közegeből”?

De sokkal készségesebben is lejátszódhat,

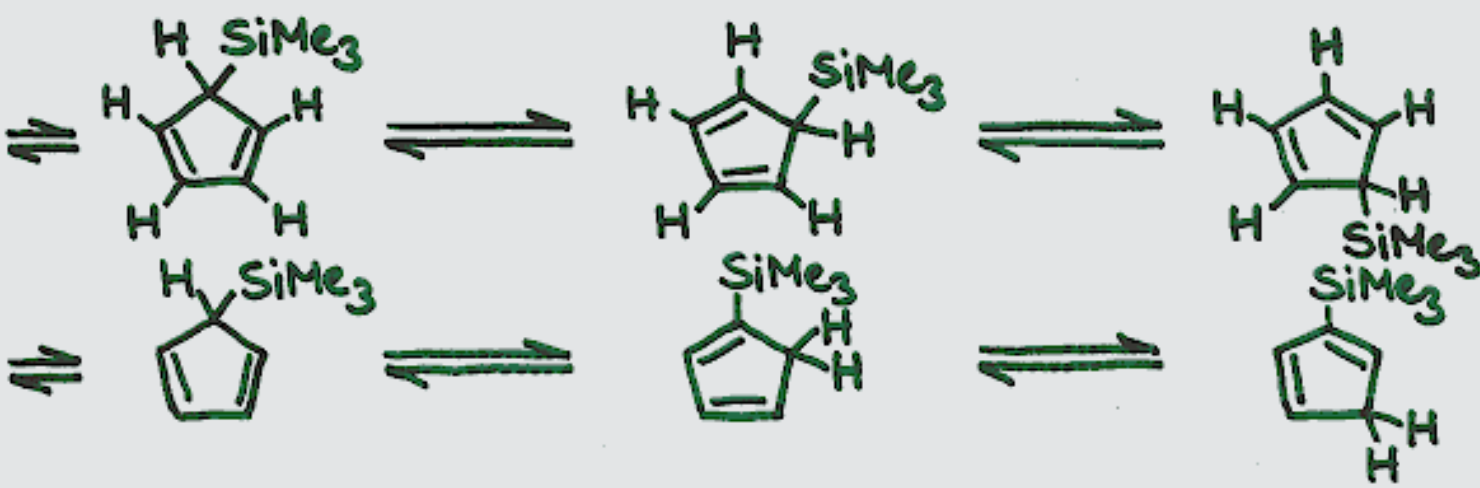
• ha pl. gyűrűfeszülés megszűnik:



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



Trimetilszilil-ciklopentadiénben Me_3Si -vándorlás 10^6 -szor gyorsabb a H-énél:



7.

A Si-Heteroatom kötés hasadásával járó reakciók

A Si-C kötés viszonylag inert volta miatt a szilíciumorganikus vegyületekben a Si-Heteroatom kötés általában jóval készségesebben hasad. (Ilyen reakciók tárgyalása, szűkebb értelemben véve, a szervetlen Si-kémiaáa tartozna.)

Organoszilánok és szilikonok

Az organo-klórszilánok, $R_n\text{SiCl}_{4-n}$ gyorsan hidrolizálnak $R_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ -okká, melyek aztán összekondenzálnak, pl.:



hajtóerő: $E_{\text{Si-O}} > E_{\text{Si-Cl}}$ és $\Delta_{\text{aqH}}(\text{H}^+, \text{Cl}^-)$

Bifunkciós klórszilán esetén:



$(\text{R}_2\text{SiO})_n =$ „poli-(sziliko-
keton)” = szilikon

láncok,
gyűrűk

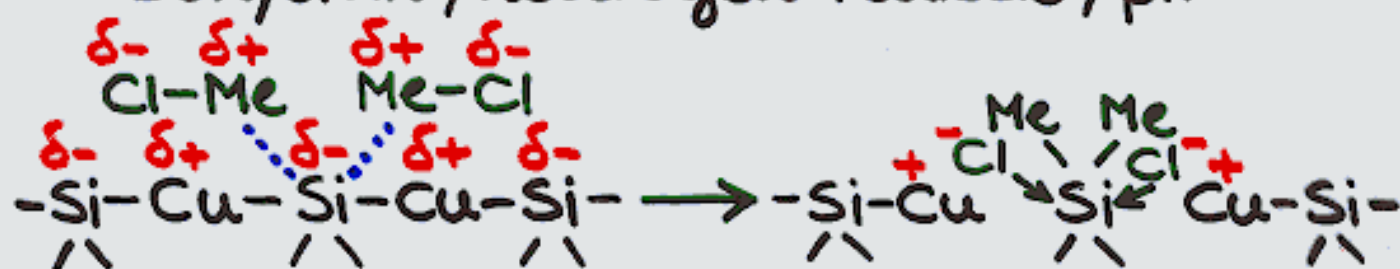
8.

Szilikongyártás:

- a monomer előállítása (Rochow-Müller „direkt” eljárás, vö. 3. old.)

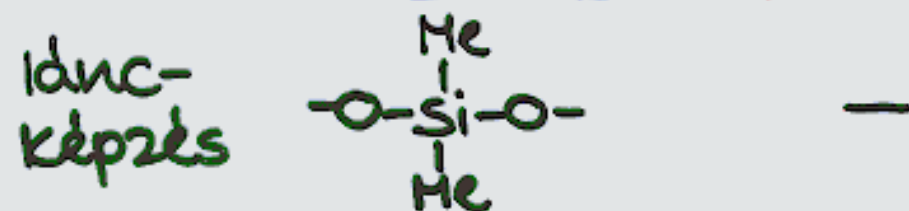


bonyolult, heterogén reakció; pl.

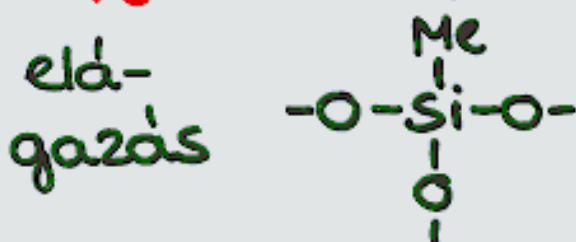


A nyers termék összetétele és alkalmazása a polimerizációban:

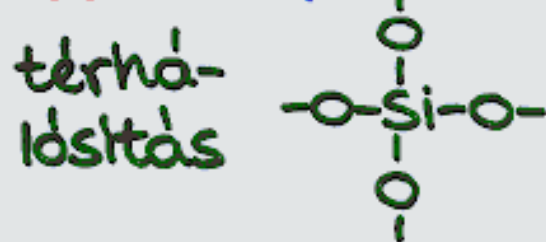
Kb. 80% Me_2SiCl_2 **3%** MeHSiCl_2



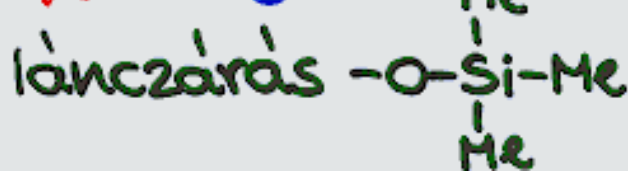
8% MeSiCl_3



1% SiCl_4



3% Me_3SiCl



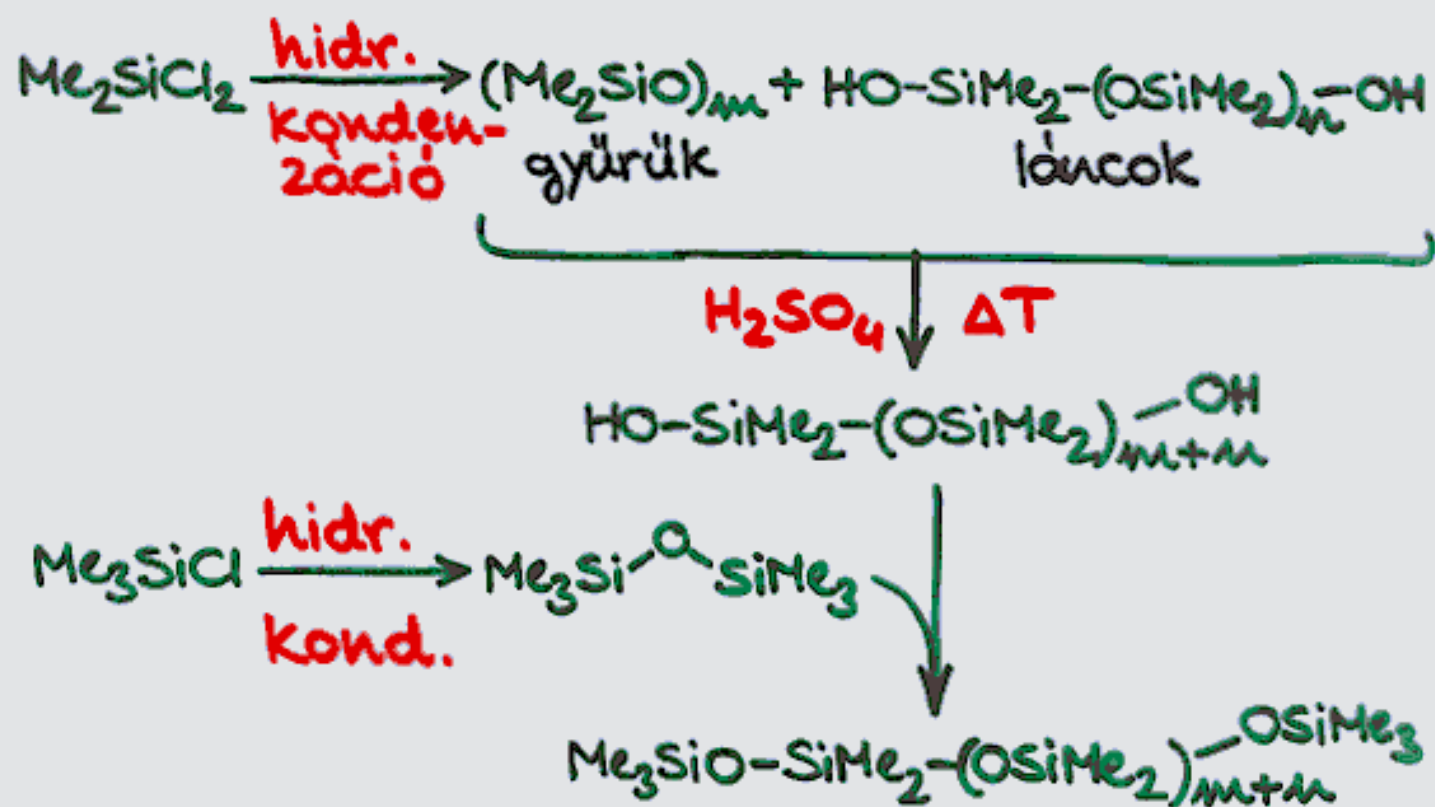
5% diszilán



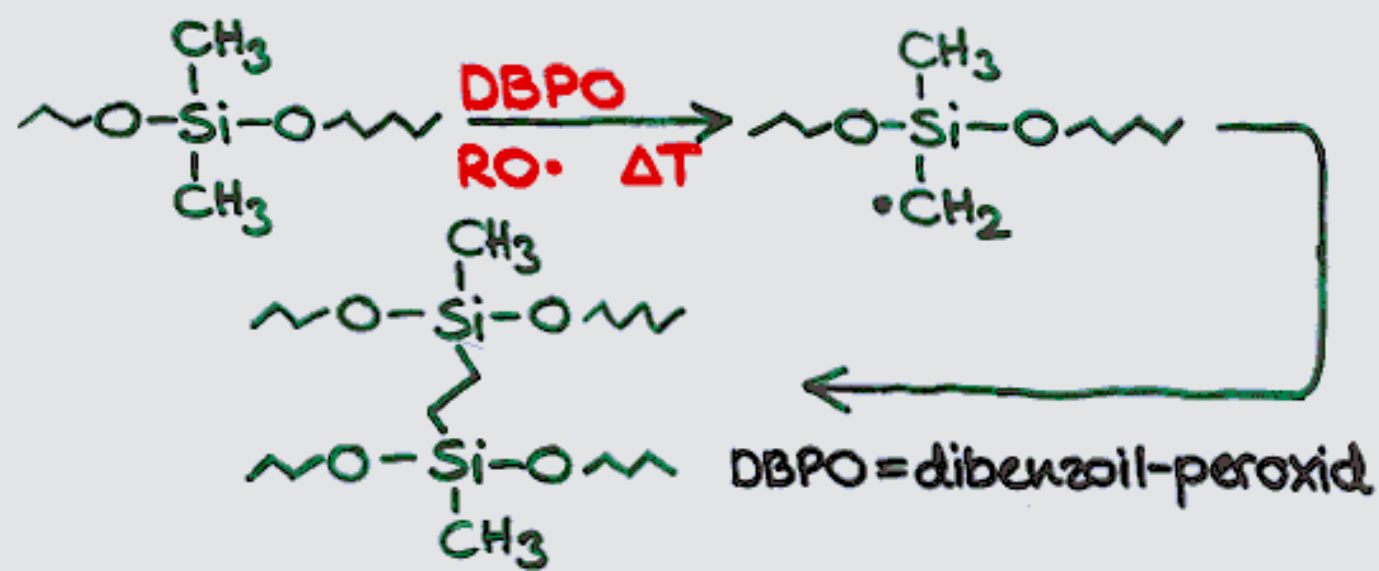
9.

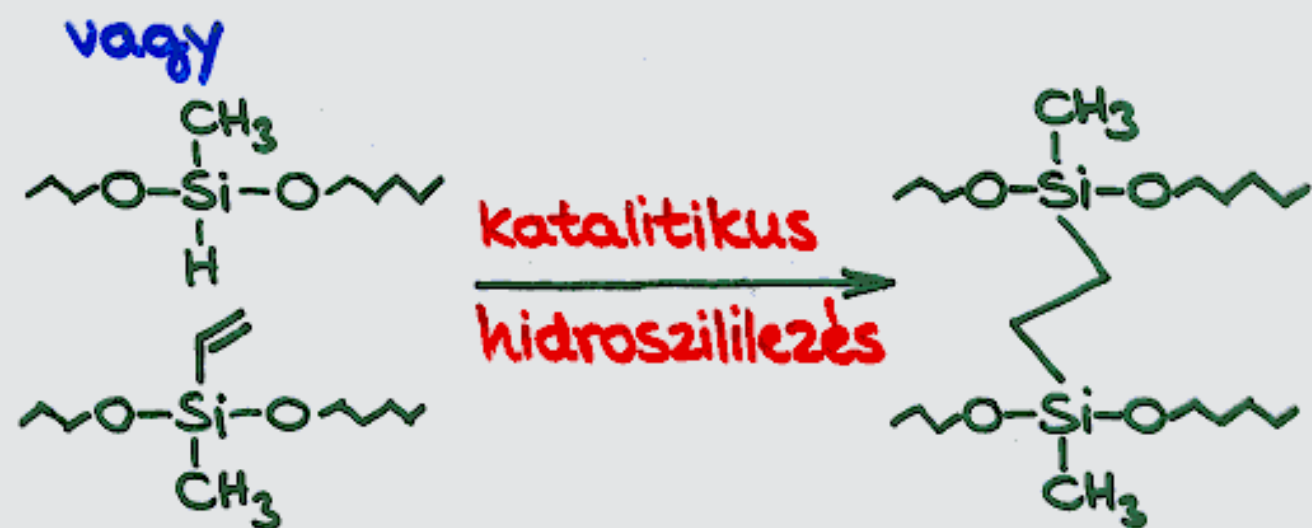
A szilikoniparnak főleg Me_2SiCl_2 kell; szétdestillálni nehéz az elegyet, mert több komponens fp.-ja közel esik egymáshoz! — Megoldás: Me_2SiCl_2 hozamát növelni kell.

• hidrolízis és hőkezelés savkatalízissal



• térhálósítás



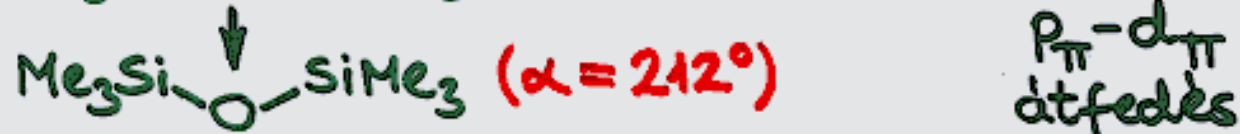


A sziloxánváz szerkezetének megfelelően gyártanak szilikonolajat, -gumit és -gyantát.

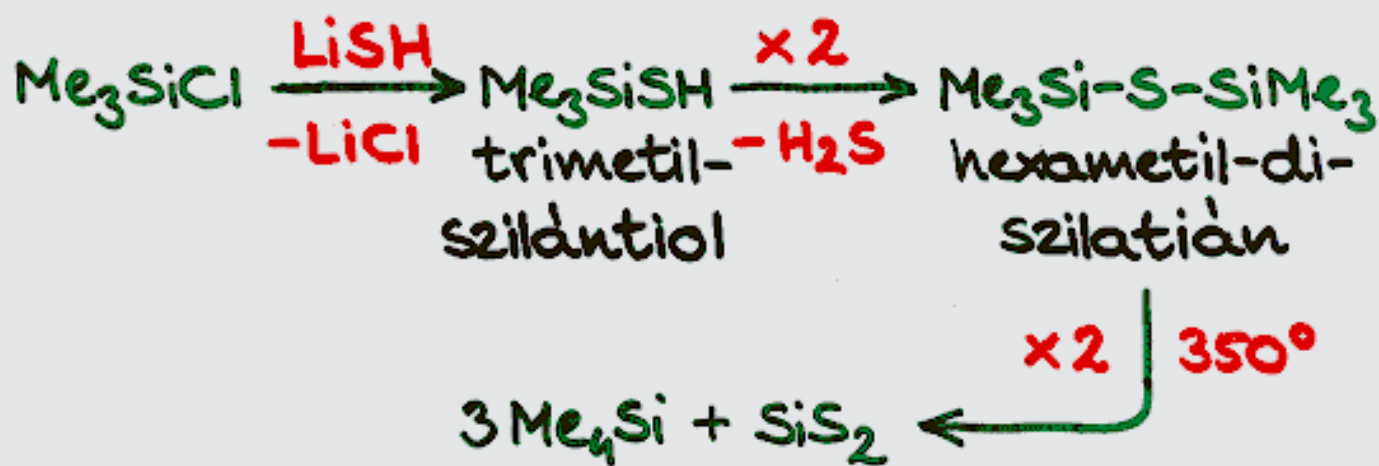
A szilikonok kedvező tulajdonságai:

- nagyfokú hőállóság
- nagyfokú korrózióállóság
- kicsi a viszkozitás hőmérs.-i koeff.-e
- kedvező dielektromos tul.
- habletörőképesség
- víztaszító tul.
- szövetbarát

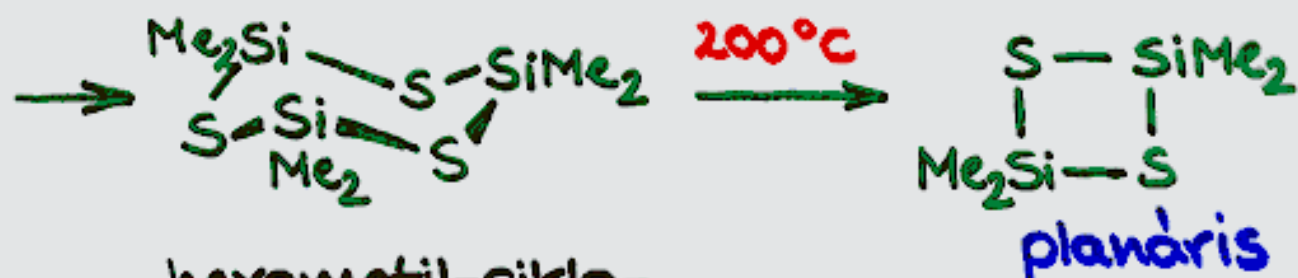
Magyarázat: Si-O-Si kötés egyedi sajáttsága (pl. $140^\circ < \alpha < 220^\circ$ esetén $\Delta E_{\text{pot}} \approx \approx 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)



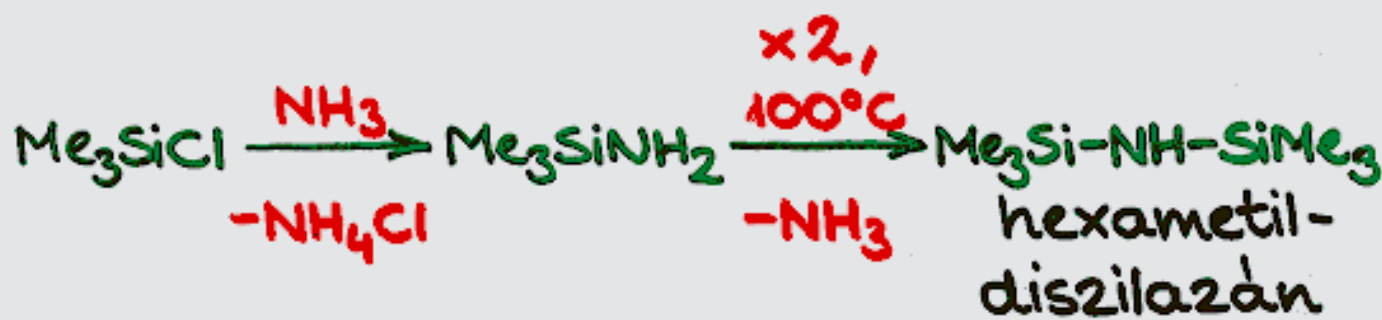
Egyéb, R_3Si-E- , ill. $-R_2Si-E-$ ($E = S, N$) egységet tartalmazó vegyület kémiaja



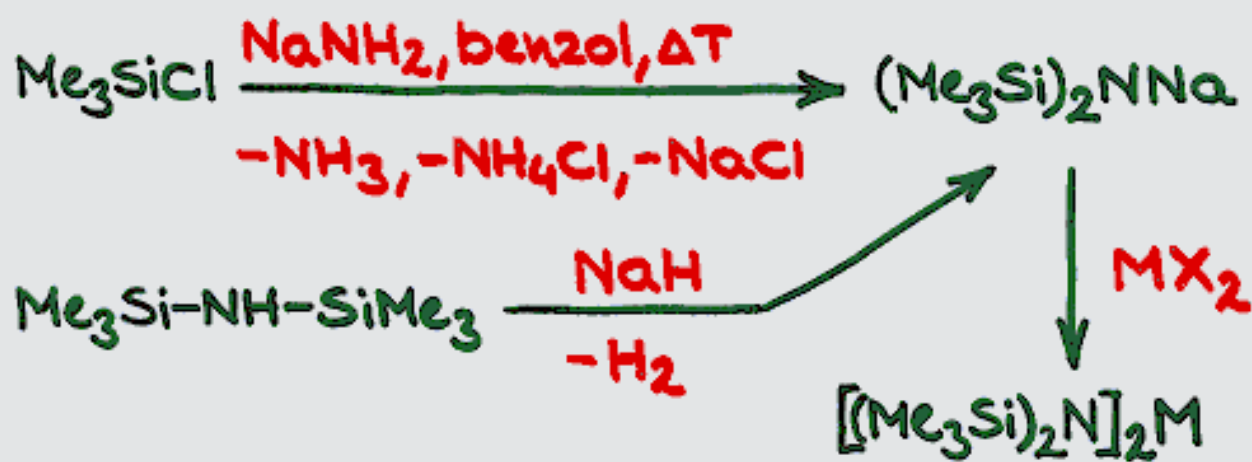
A Si-S kötés termikusan igen stabil, de – szemben a Si-O kötéssel – hidrolízisre érzékeny.



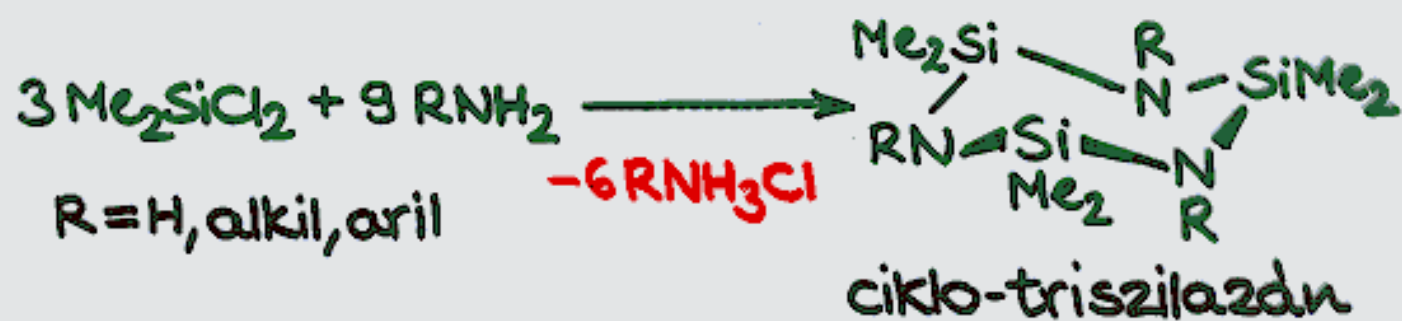
hexametil-ciklo-triszilán



12.



M = pl. Co; így stabilizálhatók kis koordinációs számú fémkomplexek!



Nehéz lineáris organopoliszilazánt, $(-\text{R}_2\text{Si-NR}-)_n$ készíteni, mert inkább 6- (esetleg 8-) tagú gyűrűk képződnek.

A szililezőszerek

Szililezés: $\text{H} \rightarrow \text{SiR}_3$ (ált. SiMe_3) csere.
 Leginkább a mobilis H-atomot tartalmazó szerves vegyületek (karbonsavak, fenolok, alkoholok, tiolok, aminok, amidok, szénhidrátok, stb.) szililezésének van jelentősége.

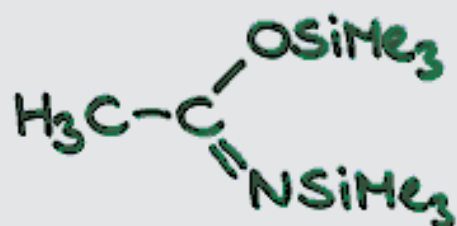
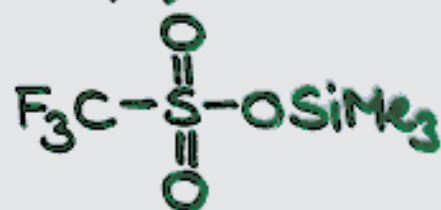
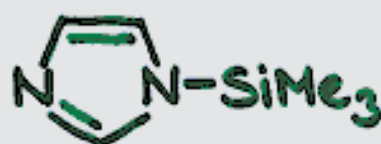
A szililezési reakció:



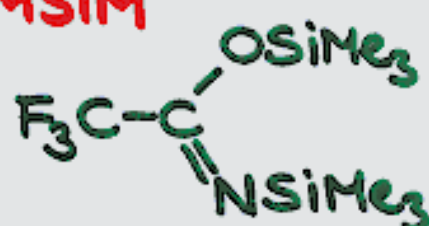
A szililezés alkalmazásai:

- illékonyság növelése (GC, MS),
- védő-, ill. aktiválócsoporthoz bevitel szerves vegyületbe (szintézisek),
- hidrofóbizálás („szilanizálás”), stb.

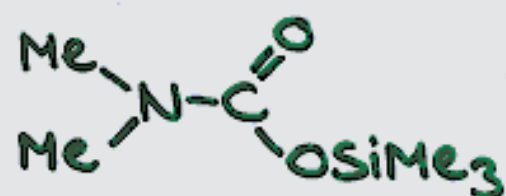
Gyakrabban alkalmazott szililezőszerek:



BSA



BSTFA



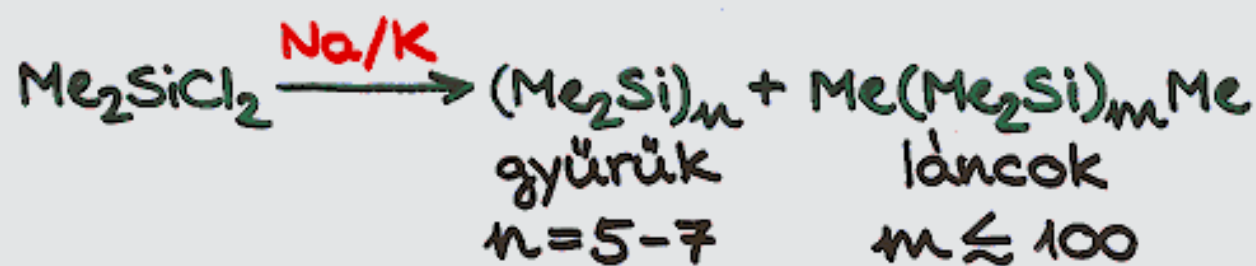
DMCTMS

A Me_3Si csoporton kívül gyakrabban használják a $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$, Et_3Si , $i\text{-Pr}_3\text{Si}$, >SiMe_2 csoportokat is.

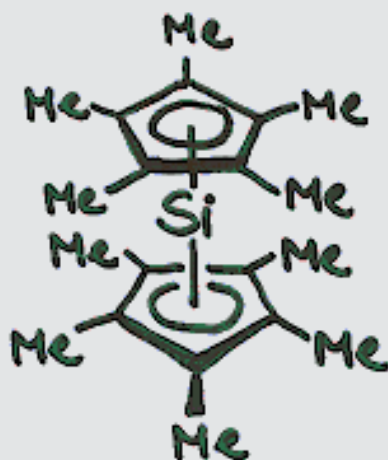
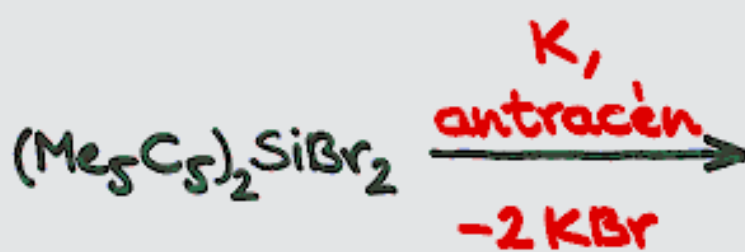
14.

Szilíciumorgánikus vegyületek 2-es, ill. 3-as koordinációs számmal

Szilicének és polyszilicének (organo-polyszilánok)



szilanolborbornadién



dekametil-szilikocén

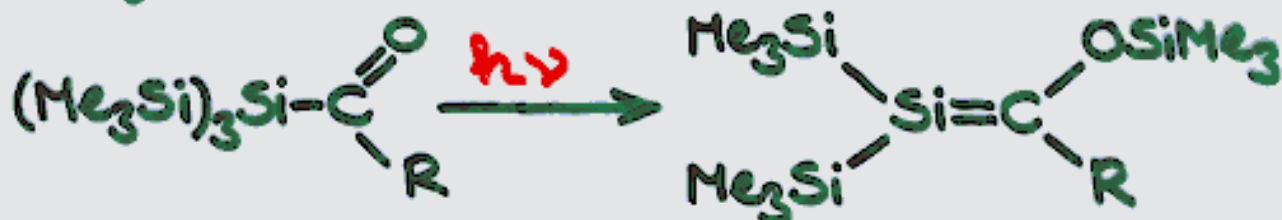
15.

Si=C, ill. Si=Si kettős kötést tartalmazó molekulák

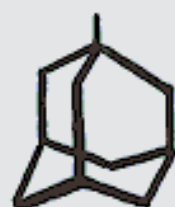
1981-ig nem sikerült ilyeneket előállítani

Ok: energetikailag kedvezőten a Si=C, ill. a Si=Si p_π-p_π jellegű kapcsolat kialakulása.

Mégis sikerült!



R = adamantil

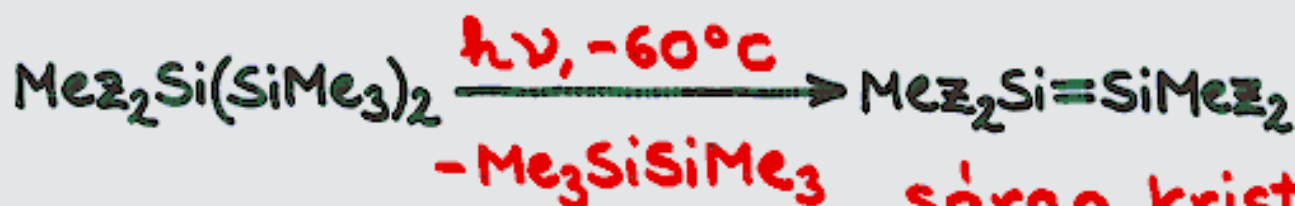


op.: 93°

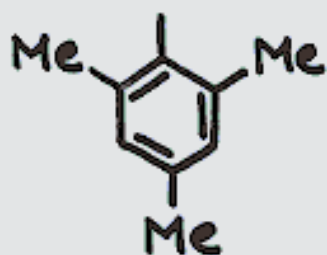
szobahőfokon stabil!

d(Si=C): 176 pm

d(Si-C): 189 pm



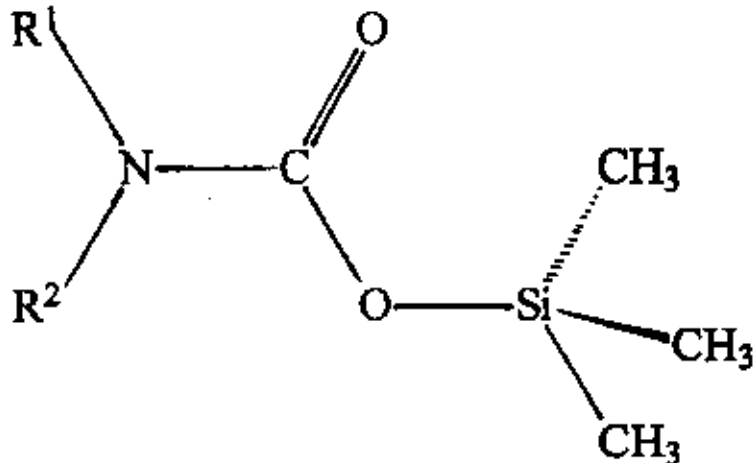
Me₂ =



sárga krist.
90%, op. 178°C

d(Si=Si): 215 pm

d(Si-Si): 235 pm



R¹: alkil
 aril
 alkoxi

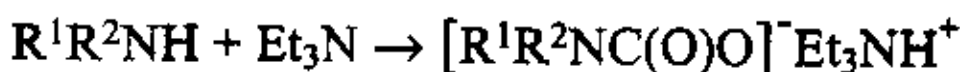
R²: H
 alkil
 aril
 trimetilszilil

R¹
 R²
 N : N heterociklus alifás
 aromás

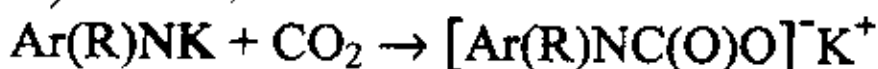
Szililezett karbamidsav-származékok szintézise

1.) Az amin karboxilezése:

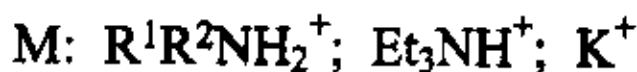
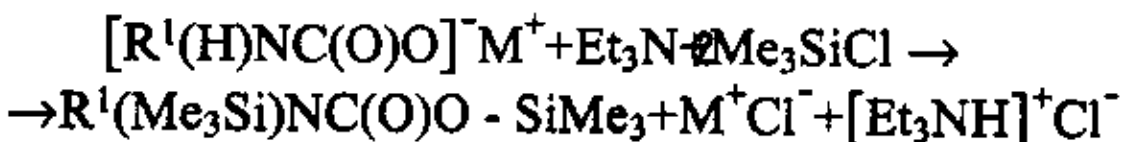
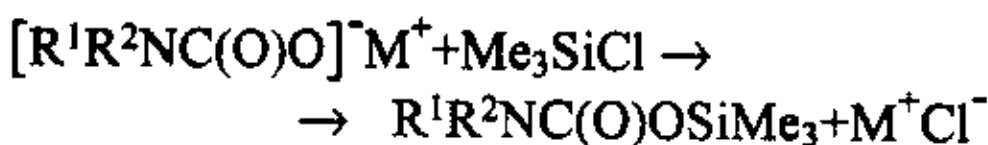
a.) alifás aminok:



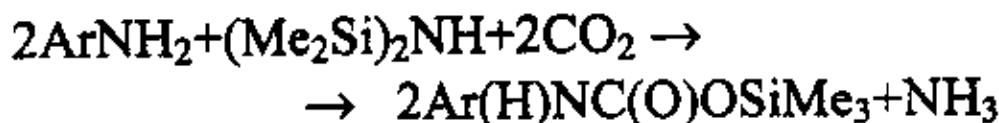
b.) aromás, heteroaromás aminok:



2.) Szililezés:

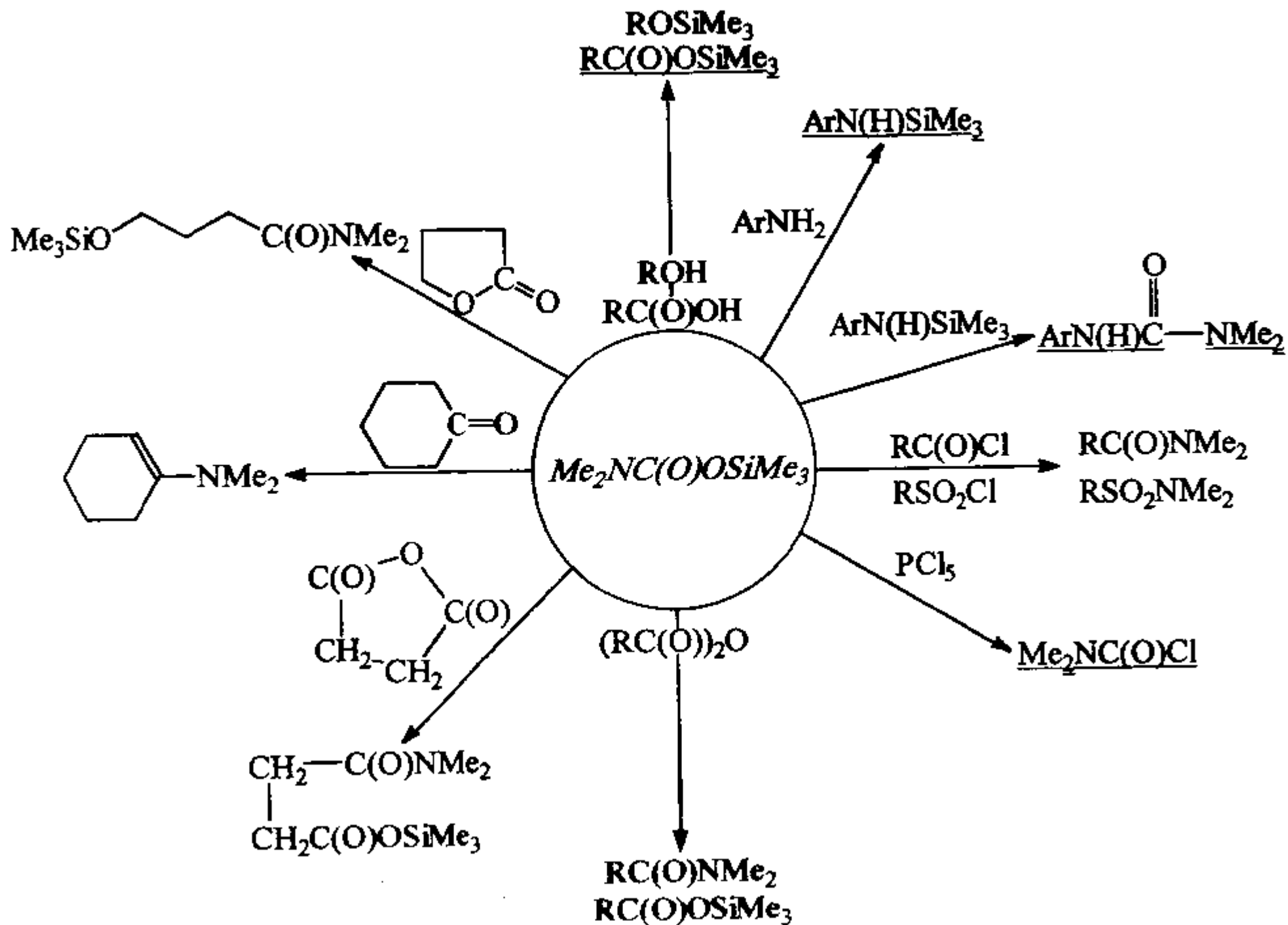


3.) Karboxiszililezés:

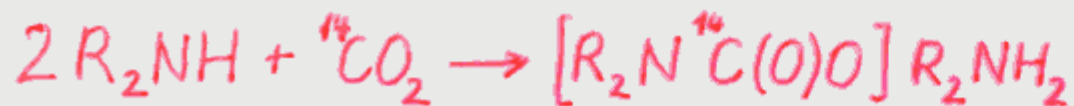


4.) Átszililezés:

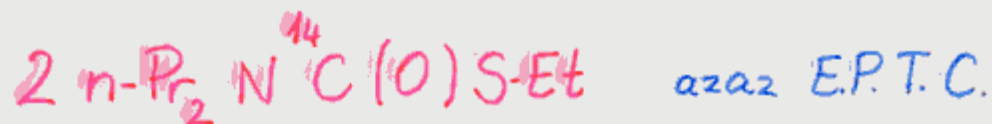
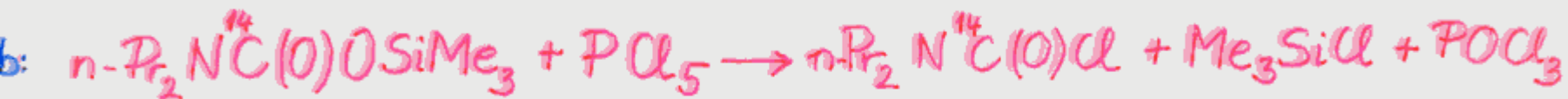
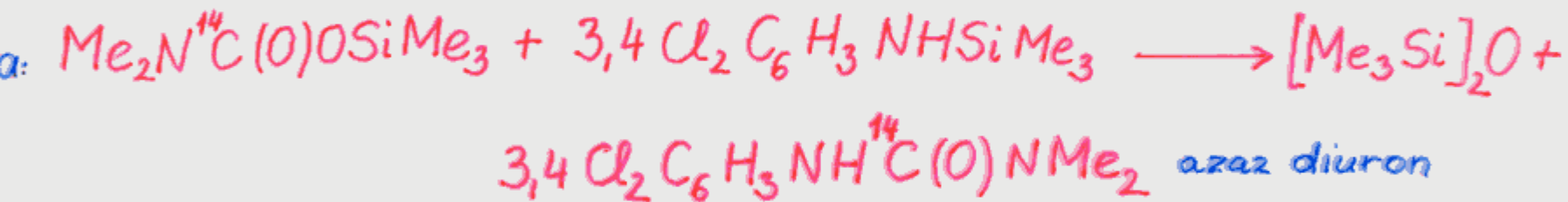




Karbonil ^{14}C jelzett herbicidek szintézise:

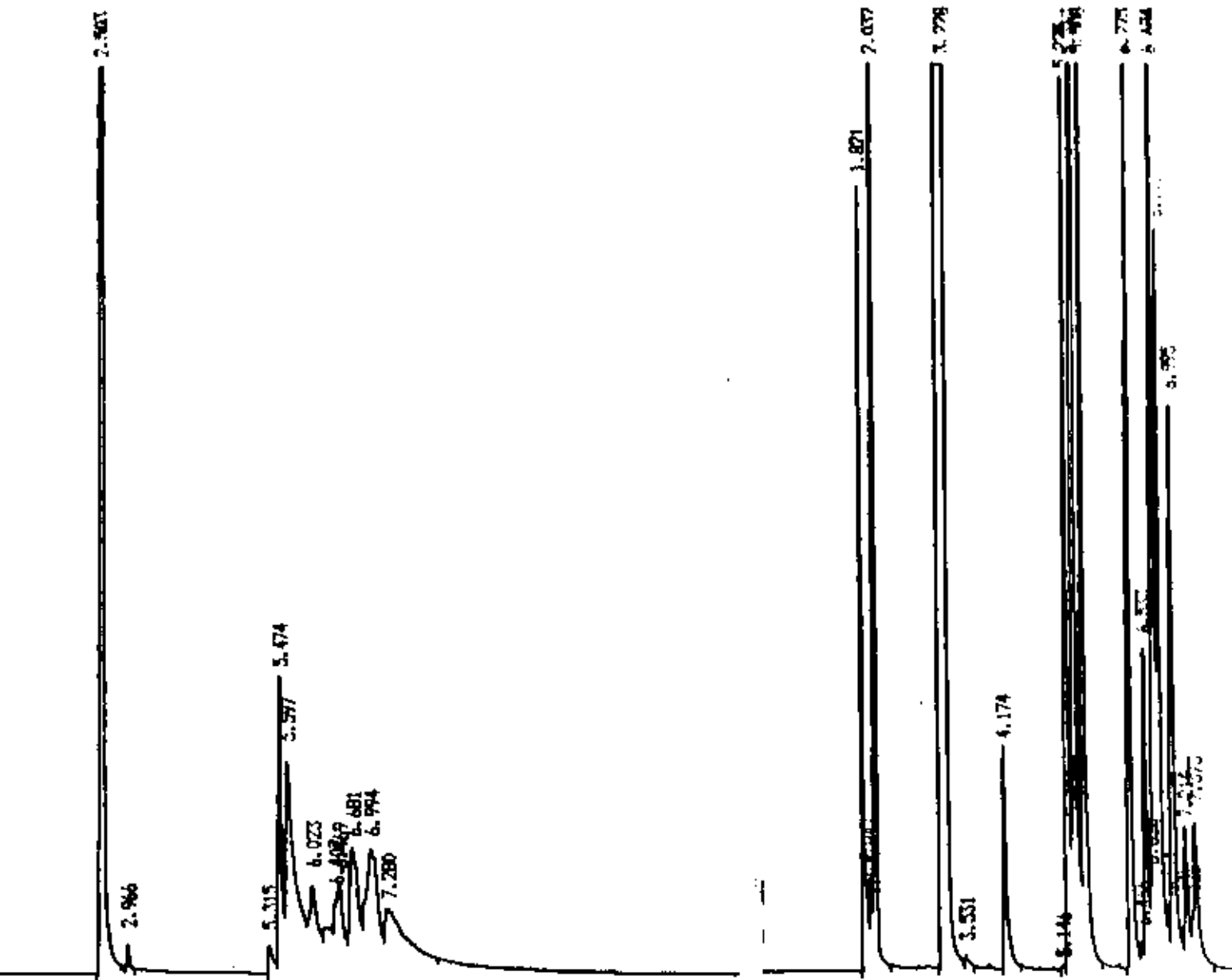


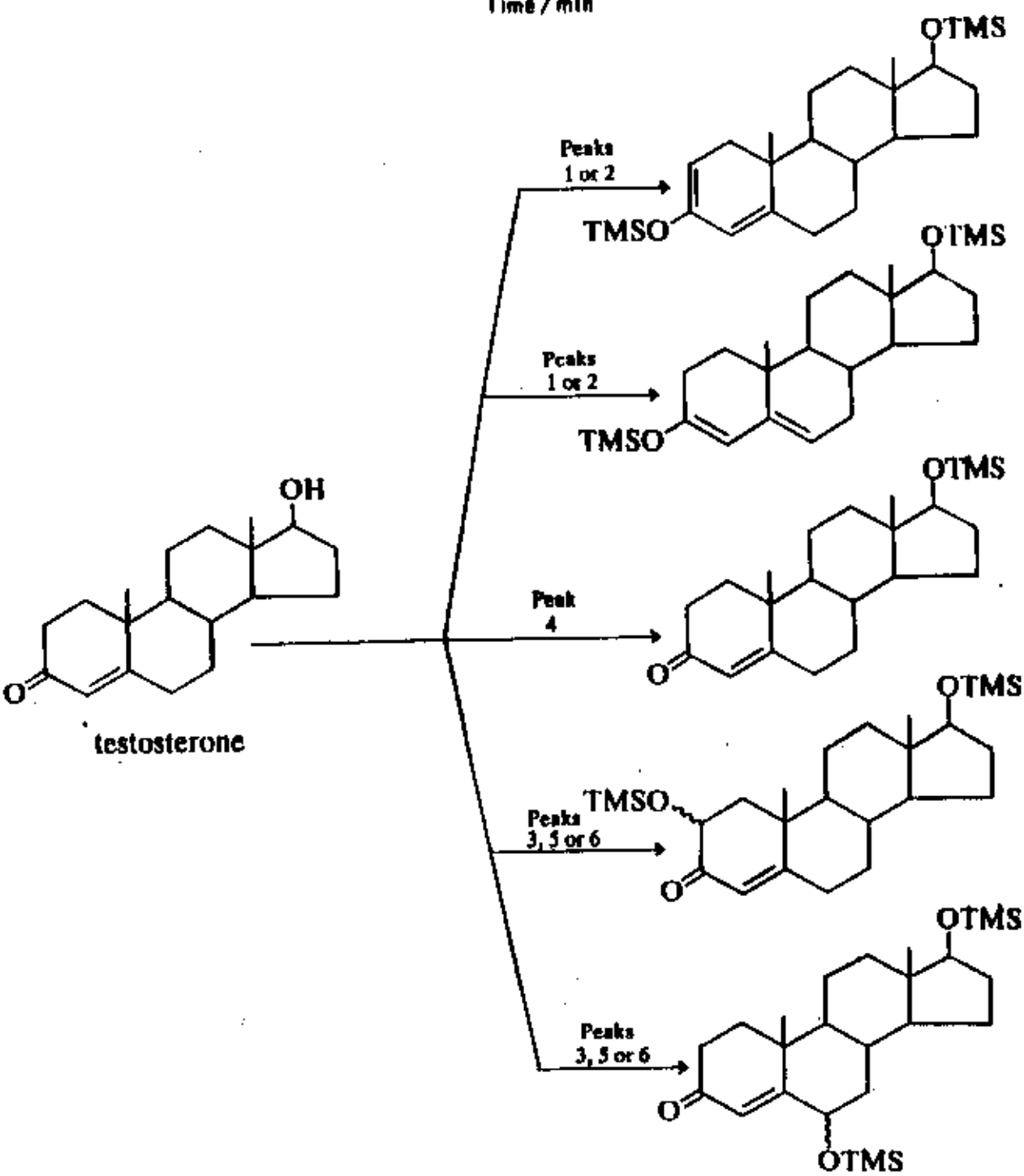
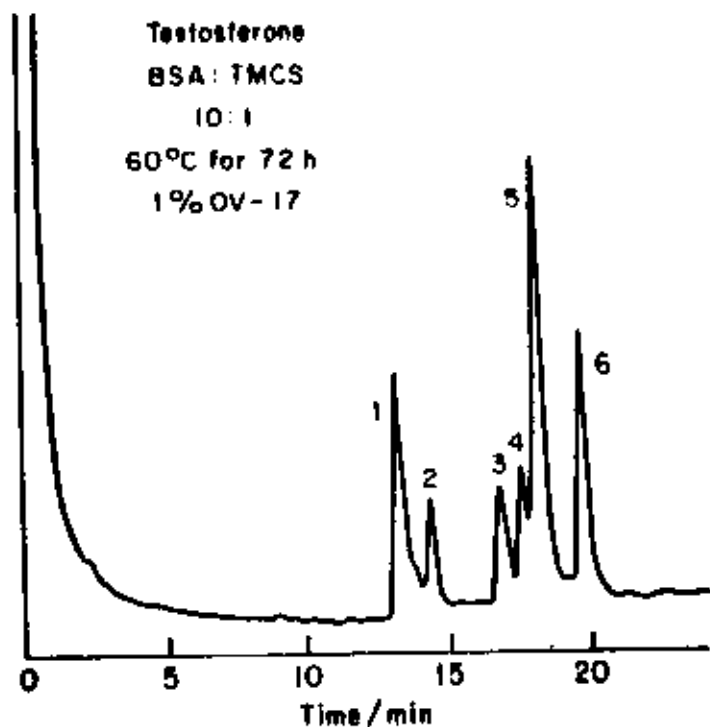
R: a = Me b = n-Pr

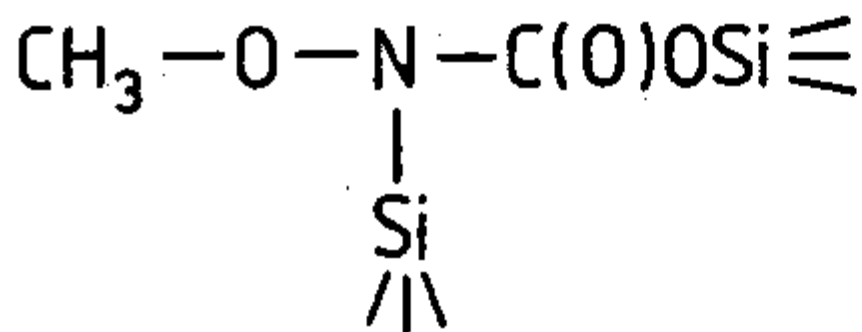


Fenol-elegy

TMS-fenol-elegy



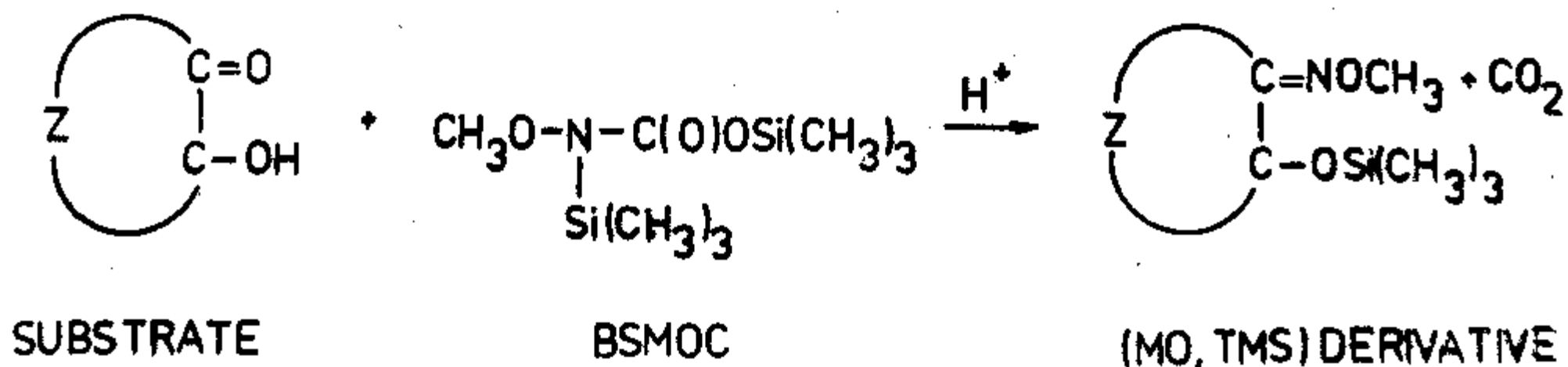




BSMOC

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.

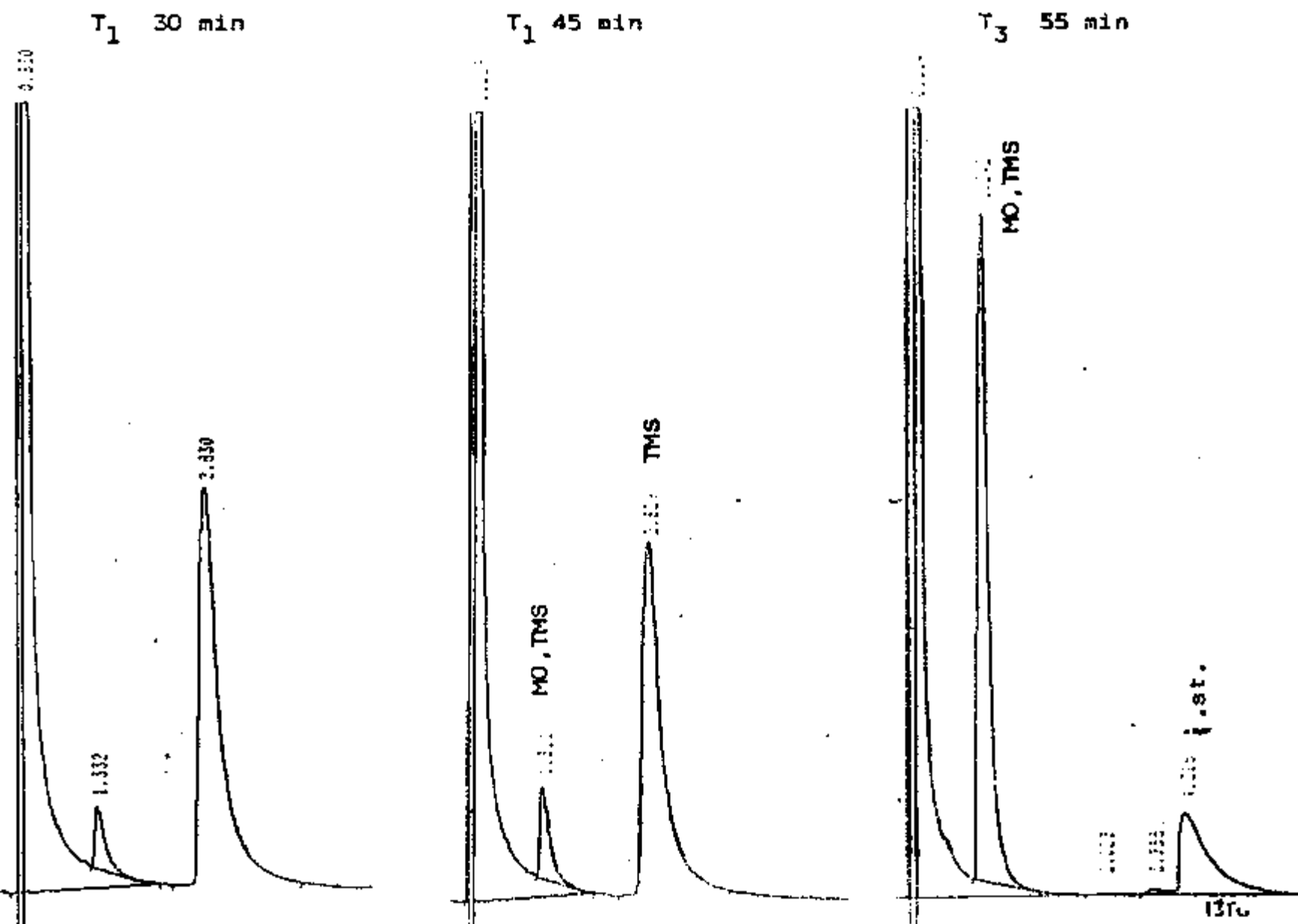


Fig 4 Chromatograms recorded at different reaction times in the first (30 min , 45 min) and in the third (55 min) reaction of Fig 3.

(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.