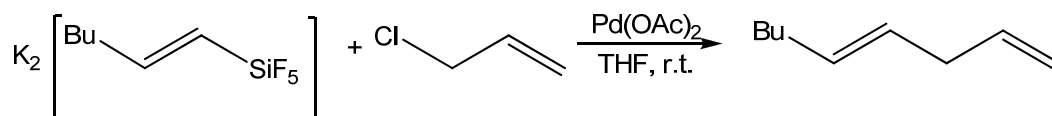


A kétarcú Hiyama-kapcsolás

Csapó Ágnes, Dr. Rábai József

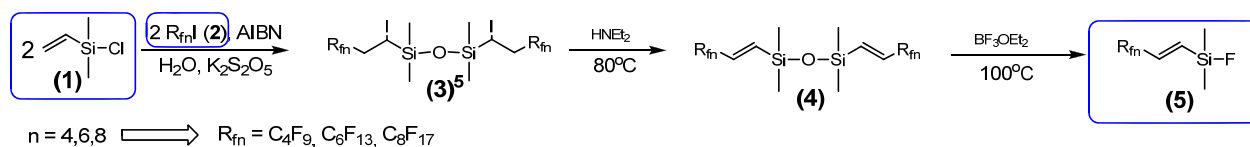
Az átmenetifém katalizált keresztkapcsolási reakciókat a múlt század második felében fedezték fel és hamar ipari alkalmazást is nyert néhány reakció-típus. Az organoszilánok eleinte jóval kisebb figyelmet kaptak, mint néhány más elemorganikus vegyület, mivel úgy gondolták, hogy a Si-C kötés túl stabil ilyen típusú reakciókhoz. Pedig ezen vegyületek számos előnnyel rendelkeznek – nem toxikusak, stabilak, olcsóak. Először Kumada hajtott végre kapcsolási reakciót szilíciumorganikus vegyületből – pentafluorszilikát anionból – kiindulva.



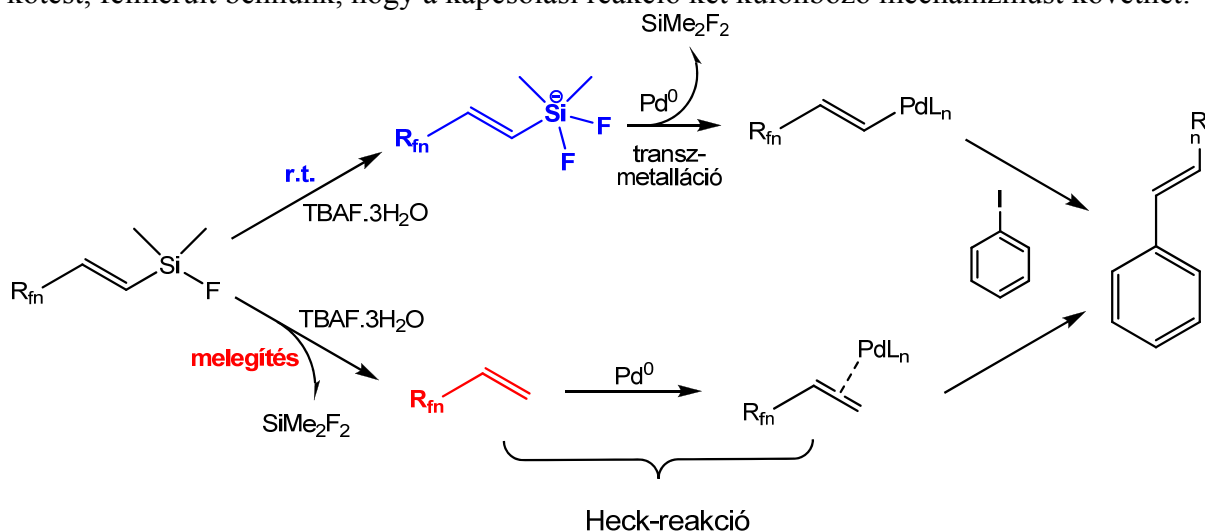
Ez a reakció – bár tudománytörténeti szempontból kiemelkedő fontosságú volt – szintetikus szempontból kevésbé hasznos.¹

Hiyama és munkatársai végeztek először sikeres kapcsolási reakciót semleges organoszilánokból kiindulva, akik elsőként ismerték fel, hogy az önmagában stabilis Si-C kötés aktiválása könnyen kiváltható a belőlük *in situ* azaz a reakcióelegyben előállított szilikát só révén.^{2,3,4} Az ehhez szükséges aktivátor általában valamilyen fluoridforrás. Mára a Hiyama-kapcsolásnak már ipari alkalmazásai is vannak.

Munkánk során Hiyama kapcsolási reakciókat végeztünk perfluoralkil-lánccal szubsztituált organoszilánokkal, mivel ilyen típusú reakció még nem ismert az irodalomban. Az ehhez szükséges kiindulási perfluoralkil-alkenil-fluorszilánokat (**5**) három lépésben állítottuk elő perfluoralkil-jodidokból (**2**) és dimetilvinil-klórszilánból (**1**) kiindulva.

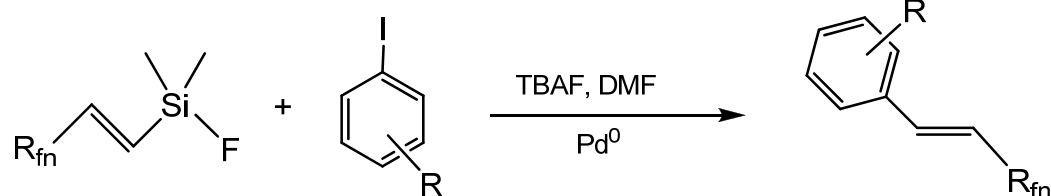


Mivel az irodalom szerint a tetrabutylammónium-fluorid (TBAF) – amely a leggyakrabban alkalmazott aktivátor Hiyama-reakciónál – magasabb hőmérsékleten hasítani képes a Si-C kötet, felmerült bennünk, hogy a kapcsolási reakció két különböző mechanizmust követhet:



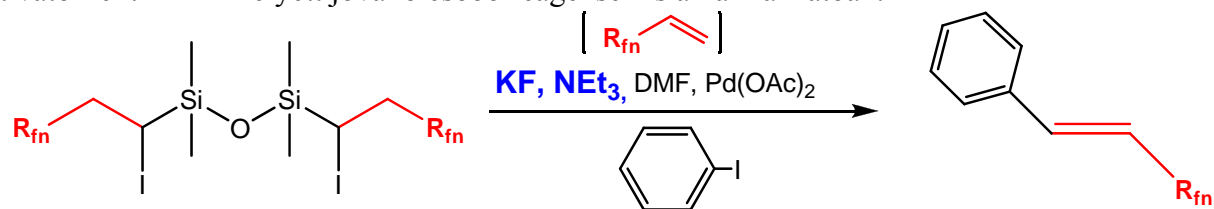
A felső reakcióút a Hiyama által javasolt mechanizmust mutatja, azaz a pentakoordinált szilikát-anionról történik a transzmetalláció. Erről a mechanizmusról feltételeztük, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken jellemző. A másik – általunk javasolt – mechanizmus során magasabb hőmérsékleten először a Si-C kötés hasad, majd egy Heck-típusú reakcióval keletkezik a várt termék.

A két mechanizmus fellépésének lehetőségére kísérleti bizonyítékokat gyűjtöttünk (pontos molekulatömeg [HPLC-TOF]; vakpróba: kontroll kísérletek perfluoralkil-étekekkel; protodeszililezési kísérletek), melyek alátámasztották a fenti két mechanizmus-utat. Ezután szobahőmérsékletű Hiyama-reakciókat vizsgáltunk jódbenzol-származékokkal.



A jódbenzol szubsztitúciójának hatását vizsgálva arra az eredményre jutottunk, hogy a reakció főként szterikus faktorok által kontrollált, ugyanis a kitermelés nőtt az *orto*, *meta*, *para* irányban, függetlenül a szubsztituens elektronikus effektusától.

A magasabb hőmérsékletű reakciók vizsgálatánál észrevettük, hogy nemcsak a Si-F kötést tartalmazó vegyületek alkalmasak a reakcióra, hanem akár jó-d-sziloxán (3) típusú vegyületekkel is elvégezhető a reakció. Ennek oka az, hogy előbb dehidrohalogéneződés játszódik le, mint ahogyan azt a trimetil-(2-jódetil)zilánoknál korábban megfigyeltük.⁶ Aktivátorként TBAF helyett jóval olcsóbb reagensek is alkalmazhatóak.



Ez utóbbi reakciónál is megvizsgáltuk a szubsztituensek hatását, és azt tapasztaltuk, hogy a szubsztituens elektronikus effektusától, méretétől és helyzetétől függetlenül a reakció minden esetben sikeresen végbement.

Munkánkkal rávilágítottunk arra, hogy az alkenil-csoport átvitele Hiyama kapcsolási reakció során többféle módon is végbemehet, és a javasolt két mechanizmus valószínűleg a hőmérséklettől függő arányban vesz részt a reakcióban. További kísérletekkel igazoltuk, hogy ez a kettősség nem csak a perfluoralkil-lánccal szubsztituált organoszilánok esetén jellemző, hanem a klasszikus, szénhidrogén-láncú alkenilszilánoknál is.

¹ Y. Nakao, T. Hiyama *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 4893-4901.

² Y. Hatanaka, T. Hiyama *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 918,

³ K. Hosoi, K. Nozaki, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **2002**, 138.

⁴ K. Gouda, E. Hagiwara, Y. Hatakana, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7232.

⁵ E. Beyou, P. Babin, B. Bennetau, J. Dunogues, D. Teyssié, S. Boileau, *Tetrahedron Lett.*, 36, **1995**, 1843-184.

⁶ Szlávik Z., Tárkányi G., Gömöri Á., Rábai J., *Org. Lett.* **2000**, 15, 2347;