

A szililezett savamid-származékok kémiájának újabb eredményeiről az ELTE-n folyó kutatások tükrében

SZALAY Roland,^{a,*} MÖRTL Mária,^{a,b} PONGOR Gábor,^a KOLOS Zsuzsanna,^a ROHONCZY János^a és KNAUSZ Dezső^a

^aSzilíciumorganikus Kémiai Laboratórium, ELTE Kémiai Intézet, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest

^bKözponti Környezet- és Élelmiszer-tudományi Kutatóintézet, Herman Ottó út 15., 1022 Budapest

1. Bevezetés

Napjainkban a szilíciumorganikus vegyületek szinte a kémia összes alkalmazási területén jelen vannak.¹ Példának okáért megemlíthetők a szilikon műanyagok, melyeknek számos változatát gyártják a legkülönbözőbb felhasználási célokra; vagy az illékony, és egyben hőre viszonylag érzékeny szilánok, melyek gyakran alkalmazott előanyagok kerámiák előállításánál, vékonyrétegek kémiai leválasztásánál (pl. elektronikai célokra); vagy az ún. szilán-kapcsoló (*silane coupling*) ágensek, melyek mind a hétköznapiakban (pl. textilölblítés, kompozit anyagok), mind pedig a korszerű kutatásban (pl. DNS-csip technológia) fontos szerephez jutnak; vagy akár a szililező szerek, melyek különféle vegyületek (alkoholok, fenolok, karbonsavak, tiolok, amidok, aminok, stb.) mozgékony hidrogénatomját képesek szilil-csoportra (jellemzően Me₃Si-re) cserélni. A szililezés eredményeként a célmolekula illékonyasága és hőstabilitása jelentősen megnövekedhet, amit előszeretettel alkalmaznak a gázkromatográfiás, illetve a tömegspektrometriás vizsgálatok során (származékképzés). Szililezéssel ugyanakkor nemcsak az említett vegyületek jellemző csoportjait „blokkoló”, hanem a molekula más részleteinek reakciókészségét fokozó (aktiváló), illetve irányító hatást is el lehet érni, amit gyakran ki is aknáznak soklépéses szerveskémiai szintézisekben.² Számos kondenzációs típusú (hidrogén-klorid-, víz-, stb., kilépéssel járó) átalakításban pedig sokszor előnyös, ha a kismolekulás melléktermék szililezett formában (pl. klórszilánként, hexametil-disziloxánként) válik szabaddá.

Az utóbbi alkalmazásokhoz kapcsolódóan indultak el az ELTE-n Knausz Dezső irányításával a három évtizedes múltira visszatekintő, a karbamidsav szililezszerek és származékainak körében folyó kutatások.³ A vegyületsalád egyik legkorábban előállított és egyben legalaposabban tanulmányozott képviselőjének, az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetil-karbamátnak a kiemelkedő jelentőségét jól fémjelzi az a tény, hogy a kutatócsoport tevékenységének köszönhetően több neves, finomvegyszert gyártó világcég is kereskedelmileg forgalmazza (a *Fluka* 1983-tól, az *Aldrich* 1993-tól).⁴ A vegyület szililezőszerként igen előnyös tulajdonságokkal rendelkezik: (a) alkoholok, fenolok, karbonsavak esetében egyértelmű terméket szolgáltat; (b) enyhe kísérleti körülmények között reagál (szobahőfok,

rövid reakcióidő); (c) a szililezés során felszabaduló, de az elegyben kismértékben oldva maradt amin autokatalitikus hatású; (d) mind a vegyület, mind pedig a belőle képződött melléktermékek illékonyak; (e) folyékony halmazállapota miatt oldószer nélkül is alkalmazható; (f) a szililezett minta a szililezőszer feleslegében bomlás nélkül hosszú ideig eltartható (1. ábra).

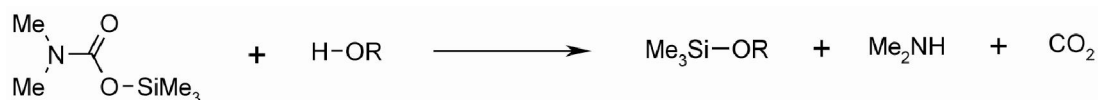
A kutatócsoportban az elmúlt pár évtized során számos szililezett karbamidsavat és rokon vegyületeket állítottak elő,⁵ molekulaszervezetüket mind kísérleti, mind elméleti módszerekkel behatóan tanulmányozták,⁶ változatos körülmények között vizsgálták reakciókészségüket,⁷ továbbá a vegyületek alkalmazásával eljárásokat dolgoztak ki kémiai problémák gyakorlati megoldására.⁸ Jelen közleményben az ezredforduló óta eltelt időszak (részben csak előadásokon, konferenciákon bemutatott) fontosabb eredményeit foglaljuk össze.

2. A szilil-karbamátok reakcióinak vizsgálata oxo-vegyületekkel

A szilil-karbamátok nem csupán szilil-csoport átadásával járó reakciókban (szililezés) vehetnek részt, de általuk bizonyos szerves funkciós csoportok is átalakíthatók egymásba.

2.1. Enaminok képződése

Enaminok előállítására több módszer ismeretes, a legrégebbi és leggyakrabban használatos szerint az aminok és az oxo-vegyületek között lejátszódó, vízkilépéssel járó reakció során nyerik a terméket. Nehézséget jelent ugyanakkor az illékony aminokból (pl. dimetil-aminból) elkészíteni a megfelelő származékot, ilyen esetekben hosszú reakcióidőkkel, illetve drága reagensek alkalmazásával kell számolni. Mörtl és mtsai új módszert dolgoztak ki, melyben *O*-trimetilszilil-*N,N*-dialkil-karbamátokból ($R = \text{Me}-i\text{Bu}$) mint szekunder amin-helyettesítőkből kiindulva jutottak a megfelelő enaminhoz általában jó hozammal (> 70%), enyhe körülmények között (néhány óra alatt, rendszerint szobahőfokon, kis reagensfelesleg mellett, oldószer nélkül).⁹

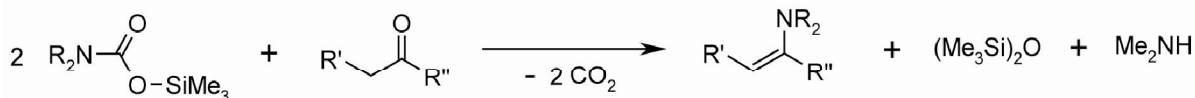


1. Ábra. Az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetil-karbamát szililezési reakciója.

* Tel.: 36 1 372 2500/1607 ; fax: +36 1 372 2592 ; e-mail: szalayr@chem.elte.hu

A szilil-karbamát és az oxo-vegyület optimális molarányára a 2,5:1 értéket találták, ennek értelmében tehát a szilil-karbamát egyben vízelvonószerként is hat a szintézis során (2. ábra). Gyűrűs ketonok (ciklopentanon, ciklohexanon) minden esetben a megfelelő enamint szolgáltatták. Acetil-acetonnál ($R' = \text{MeCO}$, $R'' = \text{Me}$) még nagy reagensfelesleg jelenlétében is csak az egyik karbonil-csoport alakult át, az acetecetészterben ($R' = \text{EtOCO}$, $R'' = \text{Me}$) pedig az észter-részlet maradt változatlan. Megállapították továbbá, hogy az eljárás nem adja a várt enaminkat aldehidekkel ($R'' = \text{H}$), valamint $R = \text{Me}$ esetén metil-ketonokkal ($R'' = \text{Me}$), illetve $R = \text{Et}^n\text{Bu}$ esetén acetonnal, helyettük nemkívánt

aldol-kondenzációs melléktermékek képződnek az oxo-vegyületekből. Utóbbi folyamat megakadályozása céljából a propion-aldehidet, illetve a metil-etil-ketont előzőleg etilén-, illetve propilén-glikollal dioxolánná is átalakították, de ezek a védett származékok nem reagáltak a szilil-karbamáttal.^{9b} A reakció mechanizmusával kapcsolatban vizsgálták azt is, hogy az enaminképződés lejátszódhat-e szilil-enoléter típusú köztiterméken keresztül, de mivel *N*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilaminből az 1-tetralonnal és a ciklohexanonnal elkészített megfelelő szilil-enoléterek *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetil-karbamáttal nem reagáltak, ezért kizárták ezen reakcióút lehetőségét.



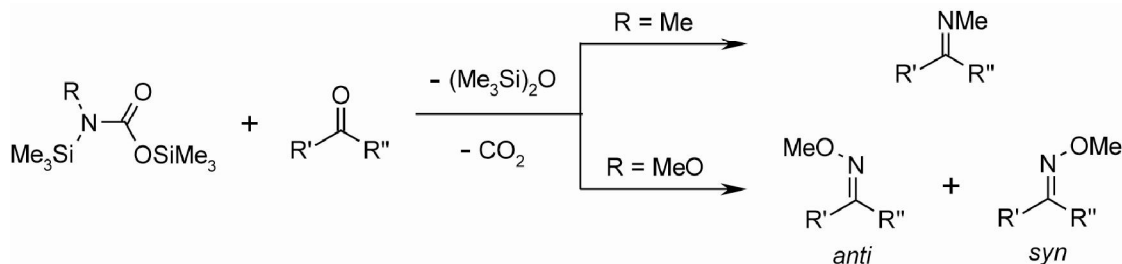
2. Ábra. Az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dialkil-karbamátok reakciója oxo-vegyületekkel.

2.2. Iminek és alkoximok képződése

A primer aminok és oxo-vegyületek között lejátszódó kondenzációs reakció szilícium-analójaként, Mörtl és mtsai tanulmányozták aldehidek és ketonok átalakításának lehetőségét a megfelelő *N*-metil-, illetve -fenil-iminekké *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metil-, illetve -fenil-karbamát reagens segítségével (3. ábra).¹⁰ Az *N*-metil származékok esetében mérsékelt hozamokat értek el, nagy térigényű, illetve aromás ketonok reakcióiban pedig még reagensfelesleg és magasabb hőmérséklet alkalmazásakor is csak kismértékű átalakulást tapasztaltak. 1,3-dioxo-vegyületekből (acetil-aceton, acetecetészter) imin helyett a stabilabb tautomer

alak, az enamin keletkezését figyelték meg. Ferrocenil-aldehid származékok esetén viszont jó hozammal nyerték a megfelelő *N*-metil-imint, habár háromszoros reagensfelesleg használatára volt szükség.

Szintetikus kémiai szempontból sokkal eredményesebbnek mutatkoztak azok a vizsgálatok, melyek során primer amin-helyettesítőként az *O*-metil-hidroxil-aminból levezethető *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxi-karbamátot reagáltatták különféle oxo-vegyületekkel, így hexametil-disziloxán és szén-dioxid eliminációjával nyerték a megfelelő *O*-metil-oxim származékot rendszerint a *syn* és az *anti* izomerek keverékéeként (3. ábra).¹⁰



3. Ábra. Az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metil/metoxi-karbamátok reakciója oxo-vegyületekkel.

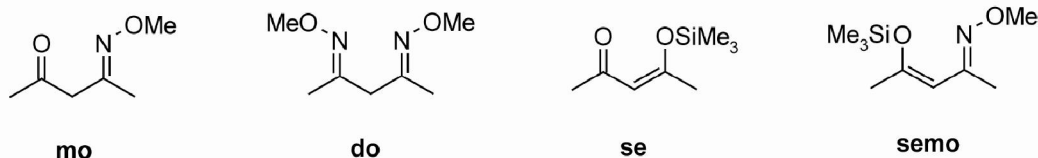
Érdemes megjegyezni, hogy az irodalom szerint az alkil-oximokat általában a hidroximok *O*-alkilezésével készítik, de nemkívánt melléktermékként gyakran a megfelelő izomer nitront (*N*-alkilimin-*N*-oxidot) kapják. Utóbbi reakció egyébként más, szilíciumorganikus típusú reagens használatával sem volt kivédhető. További problémát jelent a haloketonok átalakítása is, mivel az alkalmazott hidroxil-amin feleslege a halogénatom szubsztitúciójával hidroxilamino-oxim típusú terméket eredményez, ráadásul mind α -haloketonok, mind pedig aromás aldehidek esetében a metanol szokásos oldószerként való használata a megfelelő acetál képződésével jár.

A felsorolt hátrányok jól kiküszöbölhetők a fent említett szilil-karbamát reagens alkalmazásával. A reakciókat minden esetben savkatalízis (általában 2 mól% trifluorecetsav) jelenlétében hajtották végre, gyakran szobahőmérsékleten, néhány óra alatt. Az 1,3-dioxo-vegyületek közül az acetecetészternek csak a keto-csoportja alakult át oximáá,

az acetil-acetonnál viszont bonyolultabb volt a helyzet: a kiindulási anyagok 1:1 molarányánál a monoxim (**mo**) és a dioxim (**do**), míg a szilil-karbamát / diketon 2,5:1 aránya esetén a dioximon kívül az acetilacetonnak mind a monoszilil-enolétere (**se**), mind pedig a vegyes szililenoléter-monoxim (**semo**) származéka is képződött (4. ábra). Az utóbbi elegy etanolos kezelése után csak a sztöchiometrikus reakciónál tapasztalt termékek (**mo** és **do**) maradtak vissza, melyeket desztillációval lehetett elválasztani egymástól. A fenti reakcióktól függetlenül, más úton is elkészítették a monoszilil-enolétert (acetilacetonnál hexametil-diszilazánnal), és az így kapott terméket reagáltatták aztán az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxi-karbamáttal, de mivel átalakulás nem játszódott le, ezért megállapították, hogy a vegyes szililenoléter-monoxim esetében a metoxim-képződés meg kell, hogy előzze a szililenol-éter részlet kialakulását. Fontos megemlíteni, hogy a szteroidok gázkromatográfiás vizsgálatához kapcsolódóan a Knausz és mtsai által korábban közölt eredményekkel

összhangban,^{8a} a fenolos hidroxil-csoportot is tartalmazó ketonok, aldehidek esetében a szilil-karbamáttal kettős származékképzés megy végbe, mivel az OH funkció szililezésével párhuzamosan játszódik le az oxo-csoport metoximmá alakulása, habár az előző folyamat sokkal gyorsabb. Haloketonokból ugyanakkor az előzőekben említett szubsztitúciós mellékreakció nélkül nyerhetők jó hozammal a megfelelő metoximok. Megjegyzendő,

hogy míg 1-tetralonnal átalakulás nem volt tapasztalható, addig alifás aldehidekkel (pl. propionaldehiddel) összetett termékegy keletkezett, feltehetően az enaminoknál fent már tárgyalt aldolkondenzációs mellékreakciók miatt. Végezetül megemlíthető, hogy az eljárást sikeresen lehetett kiterjeszteni *N*-sziloxi-imin előállítására is *N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-trimetilsziloxi-karbamát reagens alkalmazásával.



4. Ábra. Az acetilacetone és az *N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-metoxi-karbamát reakciója során képződött termékek: 1:1 mólarányánál **mo** és **do**, illetve 1:2,5 arányánál **se**, **semo** és **do** származékok.

3. Vegyes (tio)karbamidsav-(tio)anhidridek előállítása szilil-(ditio)karbamátokból

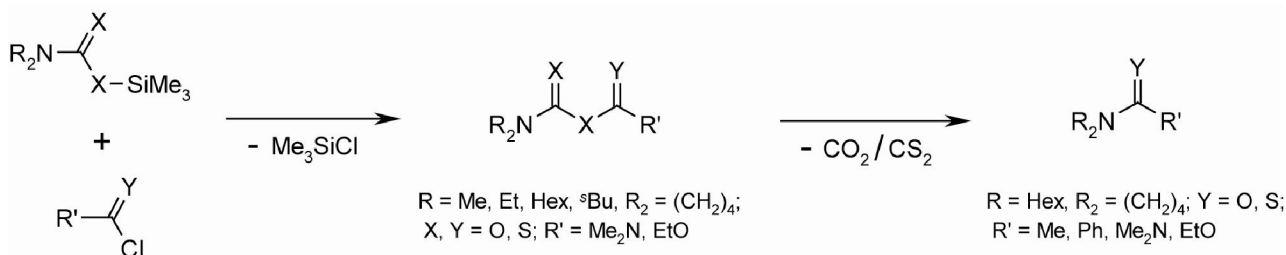
A szilil-karbamátoknak az oxo-vegyületekkel fent tárgyalt, illetve a karbonsav-származékokkal (savkloridokkal, savanhidridekkel) korábban Knausz és mtsai által vizsgált reakcióit^{3a} Mörtl és mtsai később kiterjesztették a szilil-ditiokarbamátok analóg reakcióinak tanulmányozására is.¹¹

Megállapították, hogy a szilil-ditiokarbamátok különféle oxo-vegyületekkel (4-metil-2-pentanon, ciklohexanon, propionaldehid, acetilacetone, acetecetészter, γ -butirolakton) lejátszódó reakciói komplex termékegyhez vezetnek, így preparatív szempontból nem hasznosíthatók, ezzel szemben karbamoil-, illetve tiokarbamoil-kloridokkal egységes termékhez, a megfelelő tiokarbamidsav-tioanhidridekhez jutottak közel kvantitatív hozammal (5. ábra). Miközben a szilil-ditiokarbamátok karbamoil-kloriddal trimetilkloroszilán kilépése mellett készségesen alakíthatók át a vegyes tioanhidridé, addig a szilil-karbamátok tiokarbamoil-kloriddal sokkal lassabban reagálnak. A reakciók sebességét a sztérikus hatások jelentősen befolyásolják, nagytérigényű csoportokat hordozó reaktánsokkal jóval vontatottabban megy végbe az átalakulás, ezzel összefüggésben viszont az így kapott termékek számottevő termikus bomlását is meg lehetett figyelni. A vegyes anhidridek stabilitása ugyanakkor nő a termék kén-tartalmának növekedésével; míg pl. a dimetil-karbamidsav-anhidrid rövid idő alatt elbomlik

a megfelelő tetrametil-karbamidot hátrahagyva, addig a három kénatomot tartalmazó *N,N*-dimetil-*N',N'*-diethyl-tiurám-monoszulfid szobahőfokon 3-4 hónap alatt alakul csak át *N,N*-dimetil-*N',N'*-diethyl-tiokarbamiddá. Szemben a hőre érzékeny karbamidsav-anhidridekkel, a tio-analógok (különösen a nagyobb S-tartalmúak) vákuumdesztillációval már kényelmesen tisztíthatók. A hőbomlást egyébként mindig szén-dioxid vagy szén-diszulfid kihasadása kíséri, olyan vegyes anhidrideknél, melyeknél karbonil-szulfid kilépése is van elvi lehetőség, sohasem sikerült ezt megfigyelni.

A továbbiakban az *S*-trimetilszilil-*N,N*-diciklohexil-ditiokarbamát, mint modellvegyület, reakcióját vizsgálták különböző savkloridokkal (5. ábra). Míg acetyl-, illetve benzoyl-kloriddal a megfelelő *N,N*-diciklohexil-amidok képződtek, ami értelmezhető a kezdetben keletkező anhidrid CS_2 -vesztésével, addig a klórhangyasav-etilészterrel lejátszódó reakció a megfelelő vegyes tiokarbamidsav-szánsav-tioanhidridet eredményezte, mely csak fokozatosan (1-2 hónap alatt) alakult át CS_2 kilépése közben *O*-etil-*N,N*-diciklohexil-karbamáttá.

Ezt követően a fent említett eljárással nyert vegyes (tio)karbamidsav-(tio)anhidrideket további reakcióba vitték sztöchiometrikus mennyiségű trimetilszilil-*N,N*-dimetil-karbamáttal, de számottevő átalakulást, szemben a tioanhidridekkel, csak az anhidridek esetében tapasztaltak.



5. Ábra. A szilil-(ditio)karbamátok reakciója (tio)savkloridokkal.

4. Reaktív közttermékek előállítása szilil-karbamátokból

Mörtl és mtsai korábban már tanulmányozták az *N*-trimetilszilil-*N*-trimetilsziloxi-karbamátok termikus bomlását, melynek során hexametil-disziloxán α -eliminációjával

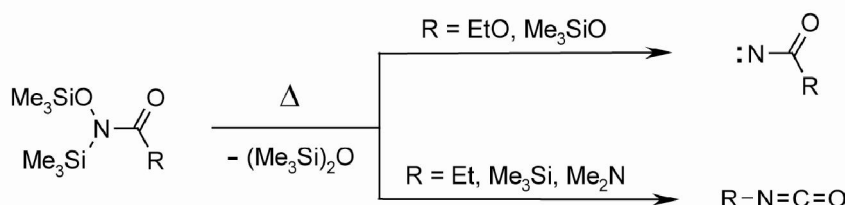
alkoxi-/sziloxi-karbonil-nitrén intermediert generáltak.¹² A tömegspektrometriával is kimutatott nitrént különféle reagensekkel csapdázták, így pl. beékelődött C-H kötésbe, irányított cikloaddícióban vett részt, stb. A továbbiakban vizsgálataik körébe bevonták az *N*-szilil-*N*-sziloxi-amidokat, melyek hőbomlásakor viszont a keletkező nitrén

izocianáttá rendeződött át.¹³ Ezen tapasztalat kapcsán elkezdtek módszeresen tanulmányozni a karbonil-csoport szubsztituensének befolyását az átalakulás termékére. Megállapították, hogy alkoxi és sziloxi szubsztituens esetén a megfelelő nitrén (MS, csapdázás), míg alkil, szilil és dimetil-amino szubsztituensnél pedig a megfelelő izocianát (MS, IR, GC) mutatható ki (6. ábra).

Preparatív szempontból érdemes kitérni arra, hogy az *N*-szilil-*N*-sziloxi-karbamidok előállításakor a kiindulási *N*-hidroxikarbamidot a szokásosnak számító 70-80 °C-on hexametildiszilazánnal szililezve a várt *O*-szililezett karbamid helyett izocianát keletkezett. Ebből az a következtetés vonható le, hogy ilyen körülmények között a nitrogén szilileződése szintén lejátszódik, majd az így képződött *N*-szilil-*N*-

sziloxi-karbamid bomlásából származó nitrén átrendeződése is bekövetkezik. Az OH-csoport szelektív szililezését végül *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetil-karbamáttal hajtották végre, az NH-csoportét pedig trietil-amin jelenlétében trimetilklórszilánnal valósították meg.

A nitrén-izocianát izomerek stabilitási viszonyainak értelmezéséhez Pongor és mtsai kvantumkémiai (szemiempirikus PM3, ab initio Hartree-Fock és B3LYP funkcionális DFT) számításokat végeztek, melynek eredményei alátámasztották a kísérleti tapasztalatokat.¹⁴ A triplett alapállapotú nitréneket megszorításos nyílt-héjú Hartree-Fock (ROHF), a zárt-héjú szingulett alapállapotú izocianátokat a szokásos RHF típusú hullámfüggvénnel (illetve ezek Kohn-Sham-pályákkal képzett változataival) írták le.



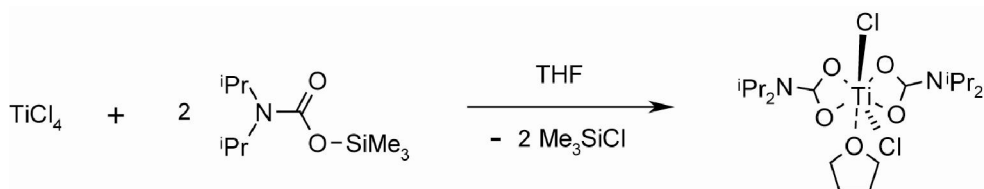
6. Ábra. Az *N*-trimetilszilil-*N*-trimetilsziloxi-savamid származékok termikus bomlása.

5. Szilil-karbamátok mint karbamáto-csoportot átvivő reagens

Az átmenetifém-komplexek szintézisére hagyományosan a megfelelő, leginkább hozzáférhető fém-klorid és a ligandum alkálifém-sója között lejátszódó sóeliminációs reakciót használják, de ilyenkor problémát jelenthet a ligandumforrás csekély oldhatósága az elegyben, túl nagy bázicitása/nukleofilítása, a melléktermék alkálifém-klorid csapadék rossz szűrhetősége, stb. A felsorolt hátrányok kényelmesen kiküszöbölhetők, ha a ligandum bevitelére annak szililezett származékából indulunk ki, mivel az általában folyékony halmazállapotú és a szokásos aprotikus

oldószerekben (tetrahydrofuran, 1,2-dimetoxi-etán, toluol, stb.) jól oldódik, bázicitása elhanyagolható, valamint a klórszilán melléktermék is illékony.

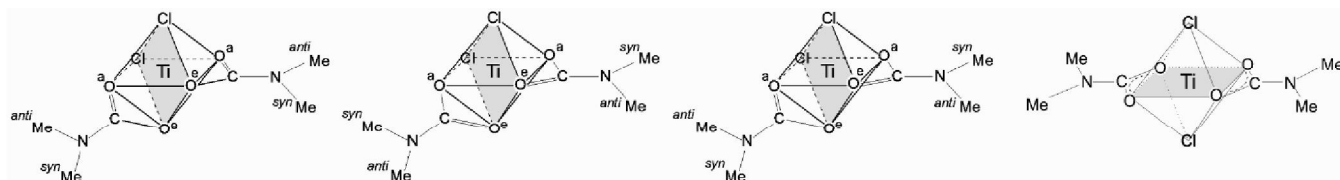
Az átmenetifémek karbamáto-komplexei iránt tapasztalható érdeklődés hátterében főleg az áll, hogy a szén-dioxid kémiai megkötésének, illetve tárolásának egyik lehetséges módját éppen a fém-amidok karboxilezésével nyerhető származékok jelentik.¹⁵ Mörtl és mtsai korábban már beszámoltak vegyes karbamáto-kloro-, illetve ciklopentadienil-karbamáto-kloro-titán(IV) komplexekről, melyeket a titán-tetraklorid, illetve a ciklopentadienil-titán-triklorid és a megfelelő *O*-trimetilszilil-*N,N*-dialkil-karbamát között lejátszódó reakcióval nyertek (7. ábra).¹⁶



7. Ábra. A titán(IV)-klorid reakciója *O*-trimetilszilil-*N,N*-diizopropil-karbamáttal tetrahydrofuranos oldatban.

Az $(iPr_2NCOO)_2TiCl_2 \cdot THF$ származék egykristály-röntgendiffrakciós szerkezete azt mutatta, hogy a titán körül pentagonális bipiramisos elrendeződéssel helyezkednek el a fémhez közvetlenül kapcsolódó ligandum-atomok: az ekvatoriális síkban a kétfogú karbamáto-csoportok és a THF összesen öt O-atomja, az axiális pozíciókban

pedig a két Cl-atom található. Mivel hetes koordináció esetében számos izomer megjelenésére nyílik lehetőség, Rohonczy és mtsai az analóg összetételű (de egyben egyszerűbb szinképet adó) dimetil-karbamáto-komplex oldatbeli szerkezetét kezdték el tanulmányozni 1D 1H - és ^{13}C -, illetve 2D ($^1H/^{13}C$ HMQC) NMR-spektroszkópiával.¹⁷



8. Ábra. A $(Me_2NCOO)_2TiCl_2$ oktaédres komplex három *fac* és egy *mer* izomerje.

Beható vizsgálataik alapján megállapították, hogy a heves koordinációjú $(\text{Me}_2\text{NCOO})_2\text{TiCl}_2\cdot\text{THF}$ komplex deuterokloroformos oldatban irreverzibilisen elveszti THF-tartalmát és a hatos koordinációjú, három különböző *fac*-, illetve egy *mer*- $\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{NCOO})_2\text{Ti}$ oktaéderes izomerek képződnek statisztikus súlyuknak megfelelő arányban, továbbá amíg a *mer*-alakban a szimmetrikusan kétfogú karbamáto ligandum O-atomjai egyenértékűen kötődnek a titánhoz, addig a *fac*-izomerekben azok nem ekvivalensek (8. ábra).

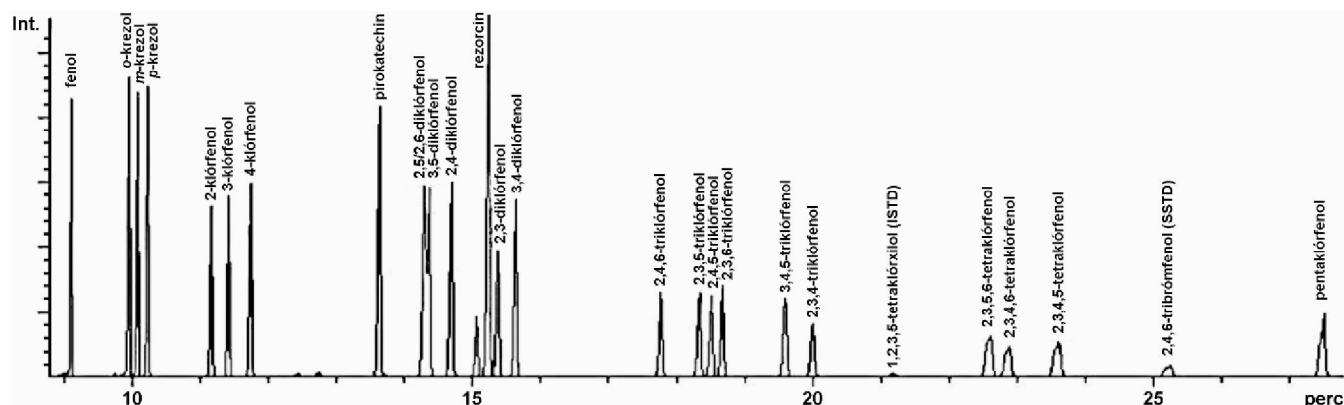
6. Szilil-karbamátok alkalmazása a gázkromatográfiás-tömegspektrometriás analitikában

A bevezetésből már kiderült, hogy a szilil-karbamátok (különösen az *N,N*-dimetil származék) mint szililezőszerek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, ezért származékképző reagensként előszeretettel alkalmazzák a gázkromatográfiás (GC) elválasztástechnikában, illetve annak tömegspektrometriás detektorral kapcsolt (GC-MS) változatában.

A vizes környezetekben való széles körű elterjedtségüknek, mérgező, illetve kellemetlen érzékszervi tulajdonságaiknak köszönhetően a fenolok és klórfenolok kiemelten fontos szennyezőknek számítanak, melyeknek igen alacsony koncentrációkban történő kimutatását nemzetközi szabványok írják elő; pl. az EU-s irányelvek szerint ivóvízben a megengedett összes fenol-tartalom maximálisan 0,5 µg/L lehet, de az egyedi fenol-koncentráció megengedett szintje nem haladhatja meg a 0,1 µg/L-es határt. Fenolokra a leggyakrabban alkalmazott nyomanalitikai módszereket a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) és a különféle detektorokkal felszerelt gázkromatográfia képviseli. Utóbbi technika esetén a fenolok általában származékképzés nélkül is analizálhatók, de a polárisabb molekulájúak hajlamosak irreverzibilis megkötődésre, illetve bomlásra a kromatográfiás elválasztó rendszer aktív helyein, melynek eredményeképpen nem kielégítő jelalak, illetve anyagvesztés tapasztalható, különösen a környezeti minták kis koncentráció-értékeinél. Mindezek kiküszöbölésére, és egyben az alsó kimutatási határ csökkentésére, eddig már számos származékképzési eljárást dolgoztak ki, de az összes fenolra egyaránt hatékonyan alkalmazhatót

még nem igazán sikerült. Alkilezéssel vagy acilezéssel a környezetanalitikai szempontból fontos fenolokat nem lehet mind átalakítani; így pl. az acilezési reakció során a vizsgálandó komponenseknek fenolát-anionként kell jelen lenniük, ez viszont a minta lúgos kémhatását igényli, melynek káros következményeként a dihidroxi-benzolok (pirokatechin, rezorcin, hidrokinon) oxidatív bomlást vagy polimerizációt szenvednek. A diazometán hatékony reagens, de igen robbanékony és egyben rákkeltő hatású, ezért a származékképzést megelőzően helyben (*in situ*) kell azt elkészíteni. A trimetilszilil-diazometánt, mint az előbbi reagens alternatíváját, egyre növekvő mértékben alkalmazzák a fenoxi-sav típusú peszticidek analízisében, de csak a savasabb jellemű fenolokkal (pl. pentaklór-fenol, dinitro-fenolok) képes reakcióba lépni. A metil-jodiddal végrehajtott extraktív metilezés pedig szintén lúgos kémhatást, magasabb hőmérsékletet (65 °C) és a minta háromnegyed órán át tartó erőteljes rázatását igényli. Az irodalomban eddig közölt, alkil-, nitro-, illetve klórfenolok szililezéssel történő származékképzésében viszont a nagyobb térigényű terc-butil-dimetilszilil-csoport bevitelével a minta hosszan tartó melegítését (80 °C 1 órán át) kívánja meg, habár beszámoltak már arról is, hogy a 4-nonil-fenolok *N*-(terc-butil-dimetilszilil)-*N*-metil-trifluoracetamiddal (MTBSTFA) végrehajtott szililezése 10 perc alatt játszódott le 60 °C-on.

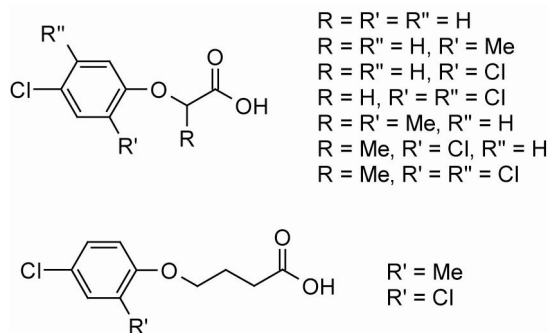
Mörtl és mtsai a kutatócsoport korábbi eredményeire^{3a, 18} támaszkodva gyors és egyszerű eljárást fejlesztettek ki 24 fenol (köztük az összes klórfenol-izomer) trimetilszililezett származékának szimultán meghatározására GC-MS technika segítségével (9. ábra).¹⁹ A szililezési reakció szobahőfokon játszódik le, továbbá mivel a reagens és az illékony melléktermékek korán eluálódnak a kromatogramon, így nem zavarják a vizsgálandó komponensek jeleit. Habár a szililezett származékok nedvességre érzékenyek, legalább egy napig számottevő hidrolízis nélkül eltarthatók az extraktum és a szililezőszer 1:1 térfogatarányú elegyében. A származékképzési módszert egy szilárdfázisú extrakciós (SPE) lépés előzte meg, melynek körülményeit szintén optimalták a minél hatékonyabb analízis érdekében. A teljes analitikai eljárás során az összes fenolra (kivéve a rezorcint) 0,05-100 ng/L-es kimutatási határt értek el.



9. Ábra. A trimetilszililezett fenolok és klórfenolok totál-ion kromatogramja (TIC).

Mörtl és mtsai egy másik közleményükben a környezeti mintákban megjelenő klórfenoxi-karbonsav típusú herbicidek GC-MS vizsgálatáról számoltak be.²⁰ Hazánkban ezen vegyületeket széles körűen használják a mezőgazdaság

és erdőgazdálkodás területén, de mivel viszonylag jól oldódnak vízben, ezért könnyen képesek kimosódni a talajból. A vegyületcsalád némely tagja (pl. a 2,4-D: $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Cl}$ vagy a 2,4,5-T: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Cl}$),

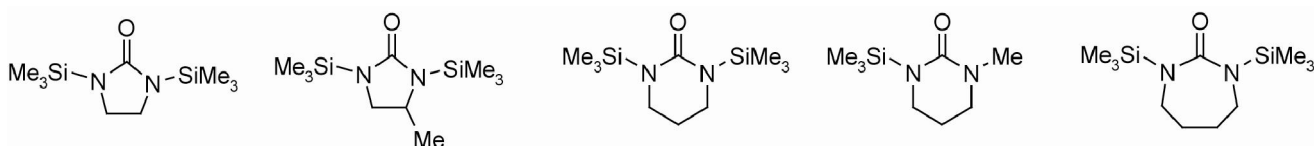


illetve metabolitjaik mérgező hatásúak, ezért környezeti mátrixokban kulcsfontosságú a rendszeres monitorozásuk. Bár számos analitikai technikát alkalmaztak már a kimutatásukra, a GC-MS technika változatlanul a fő vizsgálati módszernek számít a kiváló elválasztási és kimutatási képességeinek köszönhetően. Szabad karboxil-csoportjuk miatt ugyanakkor a GC analízist megelőzően elkerülhetetlen a származékká alakításuk. Bár a szililezéssel történő származékképzéseket tekintve véve a trimetilszilil-csoportot (TMS) átvivő reagenseket használják a leggyakrabban, sok esetben jobb eredmények érhetők el a *tert*-butil-dimetilszilil-csoport (TBDMS) alkalmazásával, mivel a szililezőszer kevésbé érzékeny nedvességre, továbbá a minta TBDMS-származékká alakított komponensei tömegspektrometriás detektálhatóságuk szempontjából a szerkezetvizsgálat számára kedvezőbb diagnosztikájú fragmentációs mintázattal, illetve kiválasztott-ion követési üzemmódban (SIM) pedig jellemző ionokkal rendelkeznek. A fentiek értelmében tehát a GC-MS analízisekhez a különböző klór-fenoxi-sav típusú herbicidek

aktív összetevőjét alakították át TMS-, illetve TBDMS-származékokká az *N,N*-dimetil-karbamid-sav megfelelő szililezősterének segítségével. A továbbiakban vizsgálták a kétféle szilil-csoportnak a retenciós indexekre, illetve az MS-detektálhatóságukra gyakorolt hatását is. A TBDMS-származékok tömegspektrumát döntő mértékben határozta meg a nagyon jellemző $[M-57]^+$ ion jelenléte. Végeredményben 5-100 pg-os kimutatási határt tudtak elérni a vizsgált komponensek esetében.

7. *N*-trimetilszililezett gyűrűs savamid-származékok deszililezésének vizsgálata

Szalay és mtsai egy korábbi cikkükben szililezett dikarbamid-sav származékok pirolíziséről számoltak be, melynek során jó hozammal tudták a megfelelő *N*-szililezett gyűrűs karbamidokat izolálni.^{5d} A így kapott termékek azonos körülmények között készített metanolos oldatainak gázkromatográfiás elemzése során azt tapasztalták, hogy miközben az 5-tagú ciklusok a várt retenciós időknél jól eluálódó komponensre jellemző jelölakat szolgáltatnak, addig a 6-, illetve 7-tagú gyűrűk esetében semmiféle, a termékre utaló GC-csúcsot nem lehet detektálni. Bebizonyosodott, hogy protikus oldószerben (vízben, metanolban) az utóbbi származékok deszilileződése pillanatszerűen játszódik le, ezért nem mutatható ki a kromatogramon a szililezett karbamid. Ennek kapcsán érdemes megjegyezni, hogy – főleg a szintetikus kémiában – az *N,N'*-bis(trimetilszilil)-karbamidot (BSU) gyakran használják szililezőszerként.²¹ Ilyen előzmények után szisztematikus kinetikai vizsgálatokat indítottak el a molekulaszervezet és a reaktivitás közötti összefüggések feltárása céljából.²²

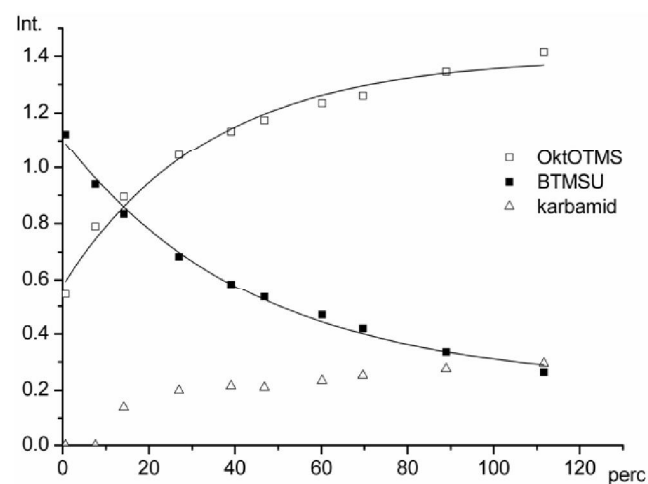


A vegyületek hidrolízisével kapcsolatos előkísérletek során megállapították, hogy míg az 5-tagú gyűrűs diszilil-imidazolidinon felezési ideje 19 nap (illetve a *C*-metil-szubsztituált gyűrűnél 10 nap), addig a 6-tagú pirimidin-származék esetében ez kb. 2 perc. Összehasonlításképpen meghatározták a BSU $t_{1/2}$ értékét is, amely 25 percnél adódott.

Ezt követően merült fel az *n*-oktanol, mint szolválizáló ágens alkalmazása, mely a következő előnyökkel rendelkezik: (a) a reaktív 6-tagú ciklusok lassabban deszilileződnek benne, így kényelmesebben vizsgálhatók; (b) a reakció előrehaladása során a szilil-karbamidon kívül a szilil-oktanol koncentrációnövekedése is nyomon követhető a kromatogramokon; (c) az alkohol és a szililezett származéka jól elválnak egymástól, illetve a többi komponensétől; (d) a kis illékonyságnak köszönhetően több napos-hetes méréssorozat alatt sem számottevő a párolgási veszteség, valamint kevésbé higroszkópos; (e) kevésbé degradálja a poli-sziloxán állófázist.

A diszilil-karbamidok (BTMSU) 1×10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú tetrahydrofurános oldatainak szobahőfokon lejátszódó oktanolízisét gázkromatográfiásan követték,

belső standardnak *n*-alkánokat használtak. A folyamat során mind a szubsztrátum fogyását, mind pedig a trimetilszilil-oktanol (OktOTMS) képződését regisztrálták (10. ábra).



10. Ábra. A diszililezett tetrahydro-pirimidin-2-on oktanolízise.

A monoszililezett karbamid, mint köztermék, koncentrációja minden esetben gyakorlatilag elhanyagolható volt,

amit a BTMSU és az OktOTMS aktuális csúcsterületeinek jó lineáris korrelációja jelzett, ezért megállapítható, hogy a második szilil-csoport sokkal könnyebben hasad le, mint az első. A mérési adatokat a szolvólízis körülményeinek (kb. 100-szoros reagensfelesleg) megfelelően pszeudo-elsőrendű kinetikai modell szerint értékelték ki.

Az ábráról kitűnik, hogy már az első mérési pontban (0,7 percnél) az OktOTMS-konverzió kb. 30%. Ezt azzal magyarázták, hogy a magas hőmérsékletű (250 °C) GC-injektorban a minta az igen rövid tartózkodási idő (< 1 sec) ellenére számottevően elreagál, ugyanakkor a jóval kevésbé reaktív 5-tagú gyűrűnél hasonló konverzióugrást nem tapasztaltak. Feltételezésük igazolására ezért – szemben a szokásos gyakorlattal, amikor is ugyanazt a reakcióelegyet elemezték különböző időpontokban – most több (kb. 10) reakciót indítottak el párhuzamosan, melyeket aztán eltérő időpontokban nagy mennyiségű víz vagy metanol hozzáadásával „kvencseltek” a GC-mintavétel előtt. Ennek értelmében tehát a kinetikai modell az OktOTMS képződésére a kvencselés nélküli mérésekre:

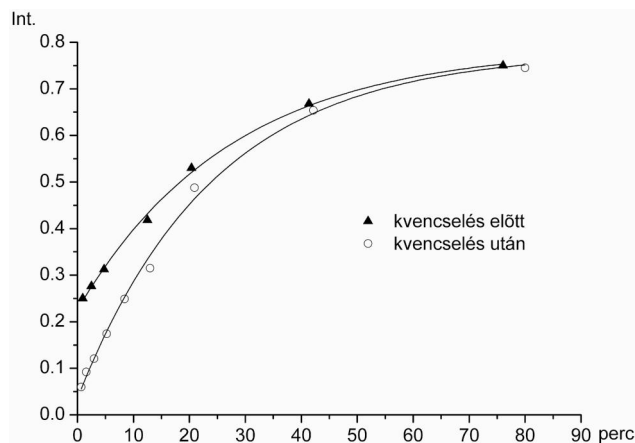
$$[\text{OktOTMS}] = [\text{OktOTMS}]_{\infty} (1 - ae^{-k_{\text{exp}} t}),$$

$$a \equiv e^{-k^* t^*}, \quad 0 < a < 1,$$

ahol $[\text{OktOTMS}]$, ill. $[\text{OktOTMS}]_{\infty}$ a t , ill. ∞ időponthoz tartozó koncentrációk, k_{exp} a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó; k^* , ill. t^* az injektorra vonatkozó hipotetikus értékek; a kvencselés utáni mérésekre pedig:

$$[\text{OktOTMS}] = [\text{OktOTMS}]_{\infty} (1 - e^{-k_{\text{exp}} t}).$$

A mért pontok és a két modell alapján számított kinetikai görbék jó illeszkedését a 11. ábra mutatja.

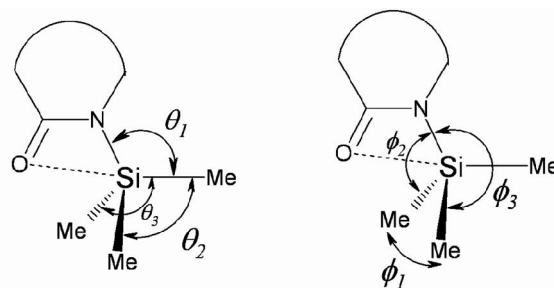


11. Ábra. A trimetilszilil-oktanol kinetikai görbéi.

A felezési idők értékeiből jól látható, hogy a vegyületek reakciókészsége között hasonlóan nagy eltérések vannak, mint a hidrolízis esetében: a 6-, illetve 7-tagú gyűrűs származékok kb. 4 nagyságrenddel gyorsabban szililezik az alkoholt, mint az 5-tagúak. A jelenség molekulaszervezeti magyarázata céljából mind kísérleti (egykristály-röntgendiffrakciós), mind elméleti (kvantumkémiai) téren beható vizsgálatokat folytattak.

A szerkezeti paraméterek közül érdemes kiemelni az N-Si kötőhosszakat, különös tekintettel arra, hogy éppen

az ehhez tartozó kötés hasad fel a szolvólízis során. A kevésbé reaktív 5-tagú ciklusoknál ez mind a mért, mind a számított értékek esetén kismértékben, bár szignifikáns módon (kb. 0,02 Å-mel) rövidebbnek mutatkozott, mint a reaktívabb 6-, illetve 7-tagúaknál. A természetes populációs analízissel (NPA) kapott eredmények alapján ugyanakkor a nitrogénatom s-karaktere nagyobbak adódtak a diszililezett 5-tagú gyűrűnél ($sp^{1.69}$), mint a 6- ($sp^{1.91}$), illetve 7-tagú ($sp^{1.93}$) analógnál, ezzel párhuzamosan viszont a szilíciumatom parciális töltése kisebb pozitív értékű volt az előbbi vegyületre (+1,975), mint a két utóbbira (+1,981, illetve +1,979), ami összhangban van az 5-tagú gyűrű Si-atomjának kevésbé kedvező nukleofil támadásával. Szintén figyelemre méltó, hogy minden molekulában a van der Waals-sugarak összegénél (3,6 Å) egyébként jóval kisebb Si...O(=C) nemkötő távolságok 0,2-0,3 Å-mel hosszabbak az 5-tagú ciklusokban a nagyobb tagszámúakhoz képest, ezért a karbonilos O-atomot ötödik ligandumnak tekintve, az utóbbi vegyületekben inkább várható a szilícium tetraédres konfigurációjának torzulása a (pszeudo) pentakoordináltnak megfelelő trigonális bipiramisos (TBP) irányába. Ennek értelmében a Tamao által bevezetett %TBP értékét²³ (az eredeti, illetve a másodlagos irodalomban egyaránt hibásan szereplő, de általunk kijavított) képletből számíthatjuk:

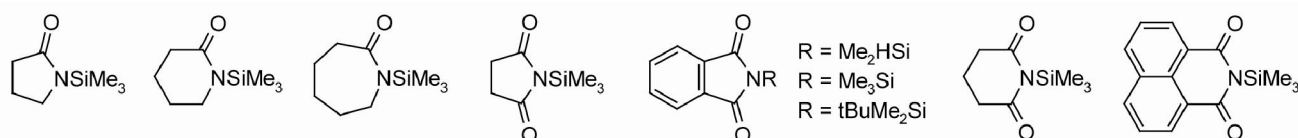


$$\% \text{TBP}_a = \frac{109,5^\circ - \frac{1}{3} \left(\sum_{n=1}^3 \theta_n \right)}{109,5^\circ - 90^\circ} \times 100 \quad \% \text{TBP}_e = \frac{\frac{1}{3} \left(\sum_{n=1}^3 \phi_n \right) - 109,5^\circ}{120^\circ - 109,5^\circ} \times 100$$

ahol θ_n , illetve ϕ_n ($n = 1-3$) az ábra szerinti három-három apikális-ekvatoriális, illetve ekvatoriális-ekvatoriális kötésszöveget jelenti. A %TBP-ok összehasonlításából látható, hogy a Si-atom pszeudo-pentakoordinációja kevésbé kifejezett a kevésbé reaktív 5-tagú gyűrűkben (2,1-3,8 %TBP_a és 3,5-6,6 %TBP_e), szemben a reaktívabb 6- (9,9-11,8 %TBP_a és 17,7-20,9 %TBP_e), illetve 7-tagúakkal (9,3 %TBP_a és 16,6 %TBP_e).

Nukleofil szubsztitúciós reakciókban a pentakoordinált szilíciumot tartalmazó vegyületek megnövekedett reakciókészsége bőségesen dokumentált az irodalomban.²⁴ Ezekben a komplexekben a Si-atomhoz általában egy kétfogú ligandum is kapcsolódik, mellyel az egy öttagú kelát-gyűrűt alkot. Kisebb, 4-tagszámú kelátokra csak kevés példa akad, habár Pongor és mtsai a szilil-karbamátokban és rokon vegyületekben éppen a SiOC(O), illetve SiOC(N) típusú 4-tagú kelátok részeként gyenge Si...O, illetve Si...N kölcsönhatásokra következtettek a Si-atom erősen torzult (pszeudo) TBP környezetében.²⁵ Ehhez hasonlóan pedig a szilil-karbamidokban egy SiNC(O) típusú kelát-gyűrű tagjaként a Si-atom nagyobb mértékű pszeudo-pentakoordinációja hozható összefüggésbe a nagyobb szolvólízis-sebességgel.

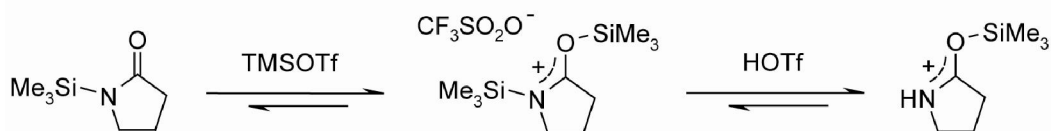
Szalay és mtsai később kiterjesztették kinetikai és molekulaszervezeti vizsgálataikat az *N*-szililezett dikarbonsav-imidek, illetve laktámok körére is.²⁶ Hasonló kísérleti körülmények között határozták meg a szolvólízisek felezési idejét (zárójelben a $t_{1/2}$ /h értékek szerepelnek): az *N*-trimetilszililezett 5-tagú ciklusos szukcinimid (100) és ftálimid (35), illetve a 6-tagú glutárimid (5) és 1,8-naftálimid (0,3) esetében hasonló, bár kevésbé markáns tendenciát tapasztaltak a gyűrű tagszámától függő reaktivásban, amelyet a pszeudo-pentakoordinációban eleve részt venni nem képes karbonil-oxigén és a gyűrű síkjában fekvő Me(Si)-csoport közötti taszító jellegű kölcsönhatás is befolyásol. Ennek kapcsán a szilil-csoport sztérikus hatásának tanulmányozása céljából a ftálimidnek az *N*-dimetilszilil (0,2) és *N*-(*tert*-butil-dimetilszilil) (> 500) származékát is vizsgálták. A laktámok esetében az 5-tagú gyűrűs pirrolidinon



A nukleozid-származékok szintézisének egyik legkíméletesebb és éppen ezért leggyakrabban alkalmazott módszere az ún. szilil-Hilbert-Johnson- (vagy Vorbrüggen-) reakción alapul, melyben a szililezett heterociklusos bázist a védett és a glikozidos hidroxil-csoportján acetilezett cukorral kapcsolják.²⁷ Az átalakulást általában Lewis-savak katalizálják, jóllehet az egyik leghatásosabbnak bizonyuló, és ezért előszeretettel alkalmazott trimetilszilil-triflát (TMSOTf) a szabad, és egyben nukleofil nitrogén-atomot szililezés útján blokkolhatja, illetve nemkívánt átglikozileződést válthat ki, mely folyamatok csökkenthetik a reakció regioszelektivitását. Az utóbbi két folyamathoz kapcsolódóan Szalay oldatfázisban (CDCl_3) 1D ^1H - és ^{13}C -NMR spektroszkópiával módszeresen tanulmányozta a korábban előállított szililezett gyűrűs savamid-származékok, mint nukleozid-bázis analóg modellvegyületek TMSOTf-tal

(> 700) és a 6-, illetve 7-tagú valero-, illetve kaprolaktám (mindkét esetben < 0,15) *N*-trimetilszililezett származéka hasonló mértékű reakciókészséget mutatott, mint az azonos tagszámú ciklussal rendelkező szilil-karbamid. Az eddig tárgyalt funkciós csoportok kombinációjának tekinthető, és biológiai szempontból is igen fontos heterociklusos savamidok (hidantoin, uracil, húgysav, stb.) „perszililezett” származékának szolvólízis vizsgálata, továbbá a kísérletileg meghatározott (röntgendiffrakció) és a számított molekulaszervezetek elemzése jelenleg is folyamatban van. Az eredmények birtokában tervezhetővé válhat ezen multifunkciós heterociklusos vegyületek kemo-, illetve regioszelektív deszililezése, illetve más szilil-csoportot tartalmazó szililezőszerrel történő „visszaszililezése”, ami preparatív szempontból hasznos védett, illetve aktivált közttermékek előállítását tenné lehetővé.

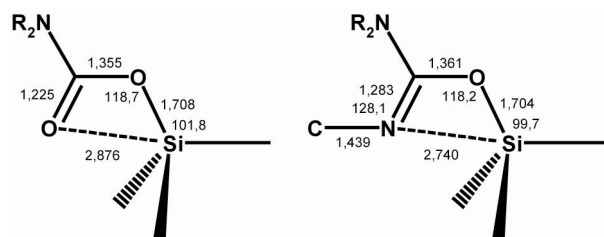
lejátszódó komplexképződését, illetve N-O típusú szilil-vándorlását.²⁸ Az eddigi vizsgálatok eredményeiből az alábbi következtetéseket lehetett levonni: (a) szemben az irodalomban közölt megállapításokkal,²⁹ a ciklusos *N,N'*-bis(trimetilszilil)-karbamidok izomerizációja a megfelelő *N,O*-diszililezett izokarbamidá, a gyűrűtagszámtól függetlenül, már katalitikus mennyiségű TMSOTf hatására lejátszódik, mely az NMR-időskálán (is) lassú folyamatnak tekinthető; (b) az *N*-szilil-laktámok TMSOTf-tal 1:1 összetételű adduktot képeznek, mely a sztöchiometrikus arány eléréseig az NMR-időskálával összemérhető sebességgel csere folyamatban tart egyensúlyt a reaktánsokkal; (c) mind az *N*-szilil-laktámokból, mind pedig az adduktokból (az állás során képződő vagy adalékolt) trifluorometán-szulfonsav hatására, illetve a szabad laktám TMSOTf-tal végrehajtott szililezésének eredményeképpen, a megfelelő *O*-szilil-imidát termék keletkezik protonált formában (12. ábra).



12. Ábra. Az *N*-trimetilszilil-pirrolidin-2-on triflállal indukált szilil-vándorlása.

8. Szilil-karbamátok és rokon vegyületek szililezőképességének elméleti vizsgálata

Az *N*-szubsztituált trimetilszilil-karbamátok erélyes szililezőképességének molekuláris szintű magyarázatával összefüggésben Pongor és mtsai 8 szilil-karbamát származék röntgendiffrakciós molekulaszervezetének áttekintése során szokatlanul rövid Si...O=C távolságokra figyeltek fel, amit a karbamato-ligandum kvázi-kétfogú kötődésének eredményeképpen a szilícium-atom pszeudo-pentakoordinált környezetével hoztak kapcsolatba.²⁵ Ennek nyomán kvantumkémiai módszerekkel néhány szilil-karbamát, illetve szén-analógjuk molekulaszervezetét optimalták MP2/DZ(2)P szinten (13. ábra).

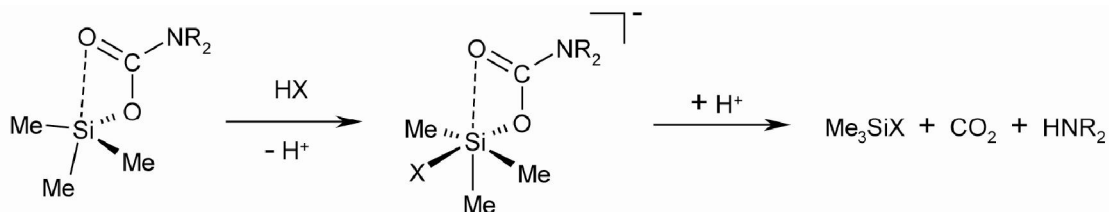


13. Ábra. Az *O*-trimetilszililezett *N,N*-dimetil-karbamid-sav és *N,N,N'*-trimetil-izokarbamid fontosabb számított szerkezeti adatai.

Az elméletileg meghatározott, azaz a gázfázisbelihez hasonló szerkezetek szintén megerősítették a Si...O téren keresztüli kölcsönhatás jelenlétét, illetve a Si-atom pszeudo-

pentakoordinált konfigurációját. A számítási eredmények birtokában pedig kidolgoztak egy, az alapállapotú molekula szerkezeti paramétereit által meghatározott egyszerű prediktív modellt, melynek alapján a szilil-karbamidok erőteljes szililezőképessége a fent említett adatok ismeretében megbecsülhető (14. ábra).³⁰

A modell segítségével azt is valószínűsítették, hogy a szilil-karbamidokhoz képest a rokon vegyületeknek tekinthető, de

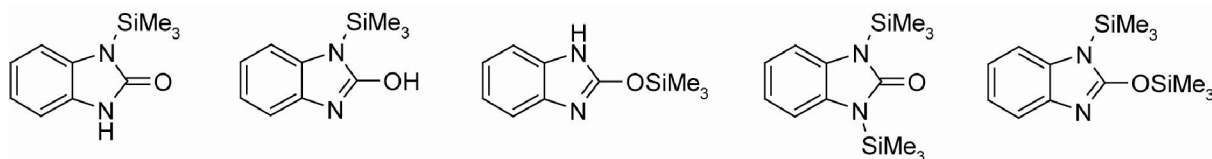


14. Ábra. A trimetilszilil-karbamidok szililezési reakciójának vázlatos mechanizmusa (az egyszerűség kedvéért csak az ionos út van feltüntetve).

9. Az 1,3-dihidro-benzimidazol-2-on szililezése: egy preparatív termékelegy számításos kémiai elemzése

Kolos és mtsai a címben szereplő gyűrűs karbamid *N,O*-bisz(trimetilszilil)-trifluoracetamiddal (BSTFA) szobahőfokon egy órán át tartó szililezése kapcsán vetették fel azt a kérdést, hogy a mind az oxigén-, mind pedig a két nitrogénatomon egyaránt szililezhető molekula esetében az összes mono-, illetve diszililezett származék lehetőség szerinti képződésekor a reakcióelegyről felvett infravörös színeképből mennyi információ nyerhető ki.

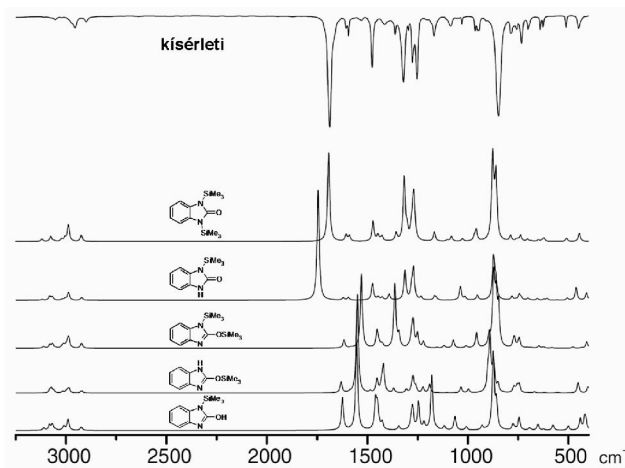
Az eredeti problémából kiindulva, közleményükben demonstrálták a kiterjesztett sűrűségfunkcionál-elméletből (DFT) származó skálázott kvantummechanikai (SQM) erőter alkalmazhatóságát egy kémiai szintézis termékének



Pongor és mtsai a későbbiekben jelentős fejlesztést értek el a kémiai elegyek összetételének mennyiségi (és korlátozott értelemben vett) minőségi analízise területén.³³ Az új módszerük, melyet a "direkt invertálás a spektrális altérben" (Direct Inversion in the Spectral Subspace, röviden: DISS) névre kereszteltek, az elegy és komponensei molekulaszpektrumának (pl. UV/látható, IR, Raman, NMR, EPR, CD, VCD, stb.) ismeretét igényli, tehát az alakfelismerés területének nevezéktana szerint az ún. „felügyelt osztályozás” széles osztályába tartozik. Az elegy spektruma mindig kísérleti spektrum, míg a komponensek spektrumai mind kísérleti, mind számított spektrumok is lehetnek. Három egyszerű feltételt ($\mathcal{L}_2$ -beliség, additivitás, lineáris függetlenség) elfogadva, valamint az egyetlen kényszerfeltételt (a lineáris egyenletek összege egységnyi) Lagrange módszerével figyelembe véve egy elegáns és linearizált egyenletrendszert vezettek le, mely rokonságot mutat Pulay és Császár kiterjedten alkalmazott DIIS és GDIIS eljárásaival³⁴. Bár az említett kényszerfeltétel látszólag redundáns, kimutatták, hogy alkalmazása lehetővé teszi a lineáris kombináció formájában fölírt elegyspektrum ismeretlen normálási együtthatójának, mint paraméternek

mind ez ideig még nem szintetizált *O*-szilil-izokarbamidok az erősebb $\text{Si}\cdots\text{N}=\text{C}$ kölcsönhatással összefüggésben nukleofilekkel szemben hatékonyabb szilil-donoroknak bizonyulnak. Érdemes megjegyezni, hogy a modell alkalmazhatósági köre túlmutat a szililezőszereken, mivel a nukleofil szubsztitúciós reakciókban szintén reaktívnak, azaz hatékony alkil-donornak előrejelzett *O*-alkil-izokarbamidok a szintetikus kémiában valóban általánosan használt alkilezőszerek.

előrejelzésében.³¹ Az említett konkrét példában az elvileg lehetséges termékek számított erőterét B3-LYP/6-31G* szinten határozták meg és az irodalomból³² nyert átvihető skálafaktorokkal skálázták azokat. A számított SQM infravörös (IR) színeképeket aztán összevetették a termékelegyről felvett kísérletivel, majd a két spektrum közötti különféle hasonlósági mértékek (*S* skalárszorzat, reziduális *R*-faktor és standard RMS) kiszámításával az *N,N'*-bis(trimetilszililezett) származék képződésére következtettek (15. ábra). (Az NMR-színkép ezt az eredményt függetlenül is megerősítette.) Az algoritmikus módszerükkel automatikusabb eljárások is megalapozhatók, pl. a kombinatorikus szintézisek területén. Tapasztalataik szerint a számított és a kísérleti spektrumok összevetésénél az *S*-faktor tűnt a leghasznosabb hasonlósági mértéknek.



15. Ábra. A szililezett benzimidazol-2-on származékok számított infravörös spektrumai, illetve a reakcióelegyről felvett színekép.

figyelembe vételét. A különbséget a DIIS eljárásokkal szemben a DISS módszer kisfokú nem-linearitása jelenti. A feladat (a megfelelő funkcionál minimalizálása) a linearizált

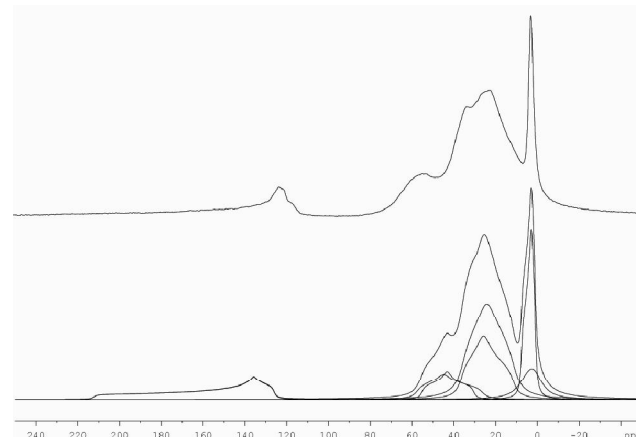
egyenletrendszer ismételt megoldásával (a konvergencia eléréséig) megoldható. A DISS módszer két változatát dolgozták ki: az egyikben a komponensek spektrumai normáltak, a másikban pedig nem normáltak; az elegy kísérleti spektruma mindig normált. A normált változat egy durva becslést ad az elegy összetételéről (IR és NMR vizsgálatok szerint néhány mólszázalék), ugyanakkor alkalmazása igen egyszerű: nem igényli a moláris extinkciós koefficiensek vagy moláris ellipticitások, stb., ismeretét, és még az azonos cellaméretet sem (abszorpciós spektrumok esetén). A nem-normált változat nagyobb pontosságú leírást biztosít (természetesen az additivitás és a zaj függvényében), de kiegészítő információ ismeretét kívánja meg, mely kalibrációval biztosítható. A DISS eljárás segítségével az eredeti, szililezett reakcióelegy analízisének problémája is sokkal elegánsabban oldható meg.

10. Az *O*-trimetilszilil-*N,N*-diizopropil-karbamát por-, illetve hőmérsékletfüggő oldat-NMR spektruma

A szilárdfázisú NMR-spektrumok egyik legfőbb előnye abban rejlik a folyadékfázisúakkal szemben, hogy segítségükkel a kémiai eltolódást (δ) alapvetően meghatározó árnyékolási tenzor (σ) izotróp átlagán (σ_{iso}) túlmenően annak további két független paramétere, az ún. anizotrópia ($\Delta\sigma$) és az aszimmetria (η) paraméterek is megfigyelhetők.³⁵ Kvantumkémiai módszerekkel az árnyékolási tenzor valamennyi komponense számítható. Annak érdekében, hogy ezen értékeket (σ^{calc}) összehasonlíthassák a kísérleti eltolódásokkal (δ^{exp}), általában azt az utat követik, hogy a relatív árnyékolás kísérleti meghatározására használt ún. referencia-vegyület árnyékolási tenzorát (σ_{ref}^{calc}) is kiszámítják. Rohonczy és mtsai más eljárást alkalmaztak, melynek alapötletét az elméleti rezgési spektroszkópiában meghonosodott SQM (Scaled Quantum Mechanical) erőter módszerétől kölcsönözték.³⁶ Ennek értelmében ahelyett, hogy a kívánt spektroszkópiai pontosságot a kvantummechanikai közelítési szint körülményes és költséges emelésével biztosítanák, annak egy elfogadható, de aránylag könnyen kivitelezhető „méréselt” szintjén végzik el a számításokat, majd a kívánt pontosságot néhány empirikus paraméter (az ún. skálafaktorok) alkalmazásával érik el.

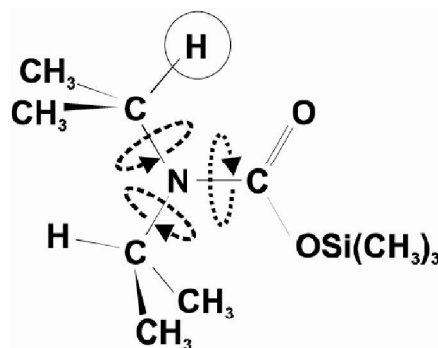
Rohonczy és mtsai modellvegyületként a kristályos diizopropil-karbamidsav szililésztert választották, melyben a szén-magok hat, kísérletileg megkülönböztethető kémiai környezetben fordulnak elő (C_s konformációban), ezért a molekula különféle környezetű magjaira vonatkozóan a számított izotróp árnyékolások (σ_{iso}^{calc}) és a kísérleti eltolódások között legkisebb négyzetes lineáris regresszióval meghatározhatók az *A* és az *m* empirikus paraméterek: $\delta_{iso}^{exp} \approx \delta_{iso}^{ECQM} = A - m \cdot \sigma_{iso}^{calc}$, ahol az ECQM index az eltolódás empirikusan korrigált kvantummechanikai értékére vonatkozik.³⁷ Az árnyékolási tenzorból származtatott másik két mennyiség számított értékei pedig levezethetők az alábbi összefüggésben állnak a korrigáltakkal: $\Delta\sigma^{ECQM} = -m \cdot \Delta\sigma^{calc}$ és $\eta^{ECQM} = \eta^{calc}$. Az ab initio MP2 szintű kvantumkémiai számítások során vizsgálták a kapott eredmények bázisfüggését, a legjobb, azaz a legkisebb szórással rendelkező *A* és *m* paramétereket az általuk DZ(2)P-

nek nevezett bázissal kapott eredmények szolgáltatták. Az így meghatározott három paraméterrel végezték el aztán a vegyület ^{13}C -NMR sztatikus porspektrumának szimulálását, melynek az eredményeképpen kapott számított színekép kiváló egyezést mutatott a kísérletivel (16. ábra).

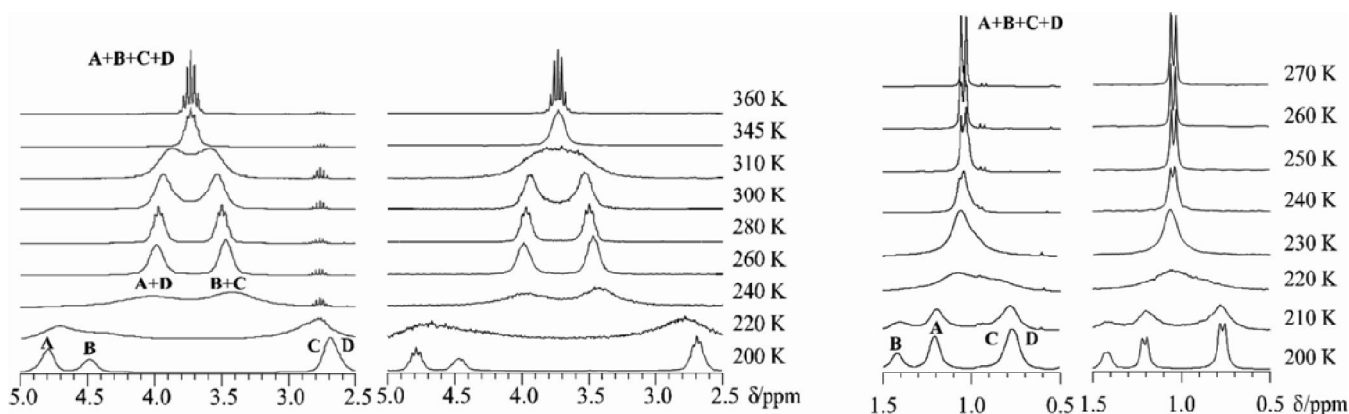


16. Ábra. A kísérleti és a szimulált por ^{13}C -NMR spektrumok.

Rohonczy és mtsai egy új programot (MC-DNMR) is kifejlesztett dinamikus magmágneses rezonancia spektrumok szimulációjára.³⁸ A Monte Carlo típusú algoritmus az egyszerű spinvektor modell csatolt spinrendszerekre történő kiterjesztésén alapul. A program legfőbb előnye a jelentősen kisebb méretű mátrixok kezelésében rejlik, szemben a sűrűségmátrix-elmélet talaján álló programokkal, ily módon olyan rendszerek is szimulálhatók, melyekre korábban ez nem volt megvalósítható. A programot tesztelték a diizopropil-karbamidsav szililészter kísérletileg régebben vizsgált hőmérsékletfüggő spektrumának kiszámításában.^{6a} A molekulában a lehetséges cserefolyamatokat az N-C(=O) amid-kötés körüli forgás és a két N-C(ⁱPr) kötés körüli, szimultán lejátszódó, „fogaskerékszerű” gátolt rotáció képviseli. A bekarikázott H-atom ennek értelmében négy, egymástól különböző kémiai környezetben (A-D) fordulhat elő.



Rohonczy a vegyület konformációs egyensúlyi viszonyait előzőleg már tanulmányozta és bizonyos egyszerűsítések bevezetésével szimulációkat végzett a spektrum metin-részletére vonatkozóan.³⁹ Ezúttal az új program segítségével egyszerűsítések nélkül számították ki a színeképeket az algoritmus teljesítőképességének bonyolultabb (szimmetria nélküli) spin-rendszerekre való bemutatása céljából. A 17. ábra jól szemlélteti a mért és a számított spektrumok illeszkedését.



17. Ábra. Az izopropil-csoport metin-, illetve metil-részletének kísérleti és számított ^1H -NMR spektruma különböző hőmérsékleteken.

Hivatkozások

- (a) Auner, N.; Weiss, J., Eds. *Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, **2005**. (b) Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds: Vol. 3 (Patai's Chemistry of Functional Groups)*, John Wiley & Sons: Chichester, **2001**. (c) Jutzi, P.; Schubert, U., Eds. *Silicon Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- (a) Colvin, E. W. *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths: London, **1981**. (b) Vorbrüggen, H. *Silicon-mediated Transformations of Functional Groups*, Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (c) *Compounds of Group 15 (As, Sb, Bi) and Silicon Compounds*, Fleming, I., Vol. Ed. *In Science of Synthesis*, Georg Thieme: Stuttgart, **2001**; Vol. 4.
- (a) Knausz, D.; Meszticzky, A.; Szakács, L.; Csákvári, B.; Újszászy, K. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 11-21. (b) Knausz, D.; Meszticzky, A.; Csákvári, B.; Karácsonyi, B.; Benczik, J.; Novák, R.; Sebők, D.; Juhász-Nagy, B.; Lukács, J. Magyar Szabadalom 30704 A2, 1984; *Chem. Abstr.* **1984**, 101, 152065. (c) Knausz, D.; Meszticzky, A.; Szakács, L.; Csákvári, B. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, 207-211. (d) Knausz, D.; Csákvári, B.; Gebhardt, I.; Meszticzky, A.; Kolos, Zs.; Rohonczy, J.; Szederkényi, F.; Újszászy, K.; Volford, J. Brit. UK Pat. Appl. 2182331, 1987; *Chem. Abstr.* **1987**, 107, 217839.
- (a) Aldrich Chemistry *Finomvegyszer kézikönyv 2009-2010*, termékszám: 376124. (b) van Look, G.; Simchen, G.; Heberle, J. *Silylating agents*, Fluka Chemie AG: Buchs, **1995**, termékszám: 39860.
- (a) Knausz, D.; Kolos, Zs.; Rohonczy, J.; Újszászy, K. *Acta Chim. Hung.* **1985**, 120, 167-170. (b) Szalay, R.; Knausz, D.; Szakács, L.; Újszászy, K.; Sohár, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 267-271. (c) Mörtl, M.; Knausz, D.; Böcskei, Zs.; Kolos, Zs.; Újszászy, K.; Szakács, L.; Sohár, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 115-119. (d) Szalay, R.; Knausz, D.; Lovász, Cs.; Újszászy, K.; Szakács, L.; Sohár, P. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 510, 93-102.
- (a) Rohonczy, J.; Knausz, D.; Csákvári, B.; Sohár, P.; Pelczar, I.; Párkányi, L. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 293-302. (b) Párkányi, L.; Kolos, Zs.; Knausz, D. *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 863-864. (c) Böcskei, Zs.; Szalay, R.; Rohonczy, J.; Knausz, D. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, 52, 2063-2066. (d) Pongor, G.; Kolos, Zs.; Újszászy, K.; Knausz, D. *Kém. Köz.* **1996**, 82, 113-120. (e) Csonka, I. P.; Mörtl, M.; Knausz, D.; Harmat, V.; Szepes, L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 38-44. (f) Szalay, R.; Knausz, D.; Rohonczy, J.; Sohár, P. *ACH - Models in Chemistry* **1999**, 136, 549-560.
- (a) Böcskei, Zs.; Knausz, D.; Gál, M.; Szakács, L.; Csákvári, B. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 159-165. (b) Mörtl, M.; Knausz, D.; Kolos, Zs.; Szakács, L.; Csákvári, B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 183-185. (c) Szalay, R.; Knausz, D.; Szakács, L.; Újszászy, K.; Sohár, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 267-270.
- (a) Knausz, D.; Meszticzky, A.; Rohonczy, J.; Kolos, Zs.; Csákvári, B.; Szederkényi, F.; Újszászy, K. *J. Chromatogr.* **1986**, 365, 183-190. (b) Bouquet, G.; Knausz, D.; Galács, J. *Építőanyag* **1986**, 38, 71-73. (c) Burger, K.; Nemes-Vetéssy, Zs.; Vértess, A.; Suba, M.; Knausz, D. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 148, 223-226. (d) Szederkényi, F.; Ambrus, G.; Horváth, Gy.; Ilkőy, É.; Knausz, D.; Csákvári, B.; Abermann, M.; Újszászy, K. *J. Chromatogr.* **1988**, 446, 253-257. (e) Morvai, M.; Molnár-Perl, I.; Knausz, D. *J. Chromatogr.* **1991**, 552, 337-344. (f) Morvai-Vitányi, M.; Molnár-Perl, I.; Knausz, D.; Sass, P. *Chromatographia* **1993**, 36, 204-206.
- (a) Kardon, F.; Mörtl, M.; Knausz, D. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8937-8939. (b) Kardon Ferenc *PhD értekezés*, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2010.
- Kardon, F.; Mörtl, M.; Csámpai, A.; Újszászy, K.; Knausz, D. *Synth. Commun.* **2011**, 41, 914-924.
- Kardon, F.; Mörtl, M.; Magyarfalvi, G. *Synth. Commun.* **2008**, 38, 192-199.
- (a) Mörtl, M.; Knausz, D.; Újszászy, K.; Rohonczy, J.; Csákvári, B.; Sohár, P. „New *N*-hydroxy carbamic acid trialkylsilyl derivatives. Preparation and thermal reaction” P 232, *X. Nemzetközi Szilíciumorganikus Kémiai Szimpózium*, Poznan, 1993. (b) Mörtl, M.; Knausz, D.; Csámpai, A.; Tarczay, Gy.; Blazsó, M.; Sohár, P. „Preparation of oxazole and oxazolon derivatives from silylcarbamates” P 176, 9. *IUPAC Fémorganikus Kémiai Szimpózium*, Göttingen, 1997.
- (a) Mörtl Mária, Knausz Dezső, Kardon Ferenc „Sziloxi-savamidok, mint nitrén prekursorok” (előadás) absztrakt: 155. o., *EMT VI. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2000. (b) Mörtl Mária, Pongor Gábor „Nitrén generálása szililezett savamidokból és stabilitásuk kérdései” (előadás) *MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság*, Pécs, 2003.
- Pongor Gábor, Eöri János, Mörtl Mária, Knausz Dezső „Karbon-alkil/alkoxi-, karbon-szilil/sziloxi- és karbonamino-nitrén stabilitásának kvantumkémiai vizsgálata” (előadás) absztrakt: 47. o., *EMT IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2003.
- Belli Dell'Amico, D.; Calderazzo, F.; Labella, L.; Marchetti, F.; Pampaloni, G. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3857-3897.
- Mörtl, M.; Knausz, D.; Dezsőfi-Kapiller, R.; Sohár, P. „Preparation and structure of some new cyclopentadienyl carbamate titanium complexes” P 337, *XVI. Nemzetközi Fémorganikus Kémiai Konferencia*, Brighton, 1994.
- Rohonczy, J.; Mörtl, M.; Knausz, D. „Stable Octahedral Degradation Products of the *bis*-(dimethylcarbamato) dichloro mono-tetrahydrofuranato titan(IV) in CDCl_3 Solution” P 438, *XX. Nemzetközi Fémorganikus Kémiai Konferencia*, Korfu, 2002.

18. Knausz Dezső „Vízszennyezők meghatározása gázkromatográfiával” in *Környezeti-kémiai analitika – környezettechnológia praktikum*; Varga Enikő, Garay Ferenc (szerk.); ELTE Eötvös Kiadó: Budapest, **1999**; pp 121-148.
19. (a) Kovács, Á.; Kende, A.; Mörtl, M.; Volk, G.; Rikker, T.; Torkos, K. *J. Chromatogr. A* **2006**, *1194*, 139-142. (b) Kovács, Á.; Mörtl, M.; Kende, A. *Microchem. J.* **2011**, *99*, 125-131.
20. Maloschik, E.; Mörtl, M.; Székács, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397*, 537-548.
21. (a) El Gihani, M. T.; Heaney, H. *Synthesis – Stuttgart* **1998**, *4*, 357-375. (b) Fluka Chemika *Silylating agents* **1995**, termékszám:.
22. Szalay, R.; Pongor, G.; Harmat, V.; Böcskei, Zs.; Knausz, D. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1498-1506.
23. (a) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y. *Organometallics* **1992**, *11*, 2099-2114. (b) Kost, D.; Kalikhman, I. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z.; Apeloig, Y. (Eds.); John Wiley & Sons: Chichester, **1998**; Vol. 2, pp 1339-1445.
24. Bassindale, A. R.; Glynn, S. J.; Taylor, P. G. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Rappoport, Z.; Apeloig, Y. (Eds.); John Wiley & Sons: Chichester, **1998**; Vol. 2, pp 495-511.
25. Pongor, G.; Kolos, Zs.; Szalay, R.; Knausz, D. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2005**, *714*, 87-97.
26. (a) Szalay, R.; Pongor, G.; Harmat, V.; Kudar, V.; Knausz, D. „Silylated imide derivatives: preparation, structure and reactivity” P 142, *XIV. Nemzetközi Szilíciumorganikus Kémiai Szimpózium*, Würzburg, 2005. (b) Szalay Roland „Intra- és intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálata ön(IV)- és szilíciumorganikus savamid-származékokban” (előadás) *MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság*, Pécs, 2008.
27. Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, John Wiley & Sons: New York, **2010**; pp 2915-2919.
28. Szalay Roland „Szililezett gyűrűs savamid származékok: trimetilszilil-triflúrt katalizált szililvándorlások vizsgálata” (előadás) *MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság*, Demjén, 2011.
29. Marquez, V. E. *Nucleosides Nucleotides* **1983**, *2*, 81-90.
30. (a) Pongor, G.; Szalay, R.; Knausz, D. „Correlation between structure and silylating power. Quantum chemical study of *N*-carboxylic acid trimethylsilyl esters” P 143, *XIV. Nemzetközi Szilíciumorganikus Kémiai Szimpózium*, Würzburg, 2005. (b) Kolos, Zs.; Kovács, E.; Knausz, D.; Rohonczy, J.; Tarczay, Gy.; Pongor, G. “Halogenated silyl-carbamates as silylating agents. Comparative theoretical studies and preparation” P144, *XIV. Nemzetközi Szilíciumorganikus Kémiai Szimpózium*, Würzburg, 2005.
31. Kolos, Zs.; Knausz, D.; Rohonczy, J.; Vass, E.; Tarczay, Gy.; Pongor, G. *Chem. Phys.* **2005**, *318*, 191-198.
32. (a) Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093-3100. (b) Kalincsák, F.; Pongor, G. *Spectrochim. Acta, Part A* **2002**, *58*, 999-1011.
33. (a) Pongor, G.; Eöri, J.; Rohonczy, J.; Kolos, Zs. *J. Math. Chem.* **2010**, *47*, 1085-1105. (b) Pongor Gábor „DISS StatusQuo” (kézirat), 2012.
34. (a) Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 393-398. (b) Pulay, P. *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 556-560. (c) Pulay, P.; Császár, P. *J. Mol. Struct.* **1984**, *114*, 31-34.
35. Lásd pl. Rohonczy János „Szilárd anyagok szerkezetvizsgálata MQMAS NMR módszerrel” in *A kémia újabb eredményei*; Csákvári Béla (szerk.); Akadémiai Kiadó: Budapest, **2006**; Vol. 95, pp 149-202.
36. Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037-7047.
37. Rohonczy János, Kolos Zsuzsanna, Pongor Gábor „Empirikusan korrigált kvantummechanikai (ECQM) árnyékolási tenzorok meghatározása” (poszter) absztrakt: 158-161. o., *EMT XIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2007.
38. (a) Szalay, Zs.; Rohonczy, J. *J. Magn. Reson.* **2008**, *191*, 56-65. (b) Szalay, Zs.; Rohonczy, J. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2010**, *56*, 198-216.
39. „5.3 iPr2SIC – Example for Non-mutually Exchanging System” in *DNMR Lineshape Analysis Software Manual Version 1.1 Revision 071103 (written by János Rohonczy)* © 2007. Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Germany.

On the latest achievements in the chemistry of silylated acid amide derivatives with respect to current researches in the Eötvös Loránd University, Budapest

This short review summarizes our results concerning to the chemistry of silylated carbamic acid derivatives and analogue compounds from the Millennium until now.

Reactions of silyl carbamates with oxo compounds

The reaction of *O*-trimethylsilyl-*N,N*-dialkylcarbamates with different carbonyl compounds gives the corresponding enamines under mild conditions in good yields. The optimum molar ratio of silylcarbamates and oxo compound was found to be 2.5:1. In contrast to other methods this is especially attractive for the preparation of enamines from volatile amines.

The *N,O*-bis(trimethylsilyl)-*N*-methoxycarbamate converts ketones to the corresponding *O*-methyloximes as a mixture of the *syn* and *anti* isomers. In the case of carbonyl reactants bearing hydroxyl group the oxime formation and the *O*-silylation take place simultaneously. The method is favourably used for the conversion of α -haloketones due to the lack of the possibility of halogen substitution. In analogue reactions between *N,O*-bis(trimethylsilyl)-*N*-methylcarbamate and oxo compounds the corresponding imines formed, however, some yields are moderate.

Preparation of mixed (thio)carbamic acid (thio)anhydrides from silylated (dithio)carbamates

The reactions of silyl (dithio)carbamates with different acid chlorides (acetyl and benzoyl chloride, carbamoyl and thiocarbamoyl chlorides, chloroformates) give the corresponding acid derivative (anhydride, amide, urea or carbamate) depending upon the thermal stability of the initially formed mixed acid anhydride. The increasing sulfur content of the anhydride suppress the elimination of CO₂ or CS₂ (COS never observed). The transformation of some prepared mixed anhydrides with equimolar amount of trimethylsilyl *N,N*-dimethylcarbamate was also studied.

Generation of reactive intermediates from silyl carbamates

In contrast to the thermal decomposition of *N*-silyl-*N*-siloxy carbamates, the acyl nitrene intermediate generated from the pyrolysis of *N*-silyl-*N*-siloxy amides promptly rearranged to the corresponding isocyanate. The influence of substituents on the relative stability of the nitrene and isocyanate isomers was revealed in systematic experimental and theoretical studies.

Silyl carbamates as carbamate ligand transfer reagents

The seven-coordinated (Me₂NCOO)₂TiCl₂·THF complex was prepared from titanium(IV) chloride and trimethylsilyl dimethylcarbamate. Upon dissolution in deuterio-chloroform the

complex lost its THF and transformed into a mixture of three different *fac* and one *mer* six-coordinated $(\text{Me}_2\text{NCOO})_2\text{TiCl}_2$ isomers with a statistically weighted ratio as established by NMR spectroscopy.

Application of silyl carbamates in GC and GC-MS analysis

Derivatization of the phenols and chlorophenols with *O*-trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbamate (TMSDMC) was studied with respect to conversion, reagent excess, medium, temperature and the stability of the TMS derivatives. In sufficient excess of TMSDMC, the reaction takes place instantaneously at room temperature, and the derivatives remain stable for 24 h, making the procedure simple, fast and convenient.

Chlorophenoxy acid-type herbicide active ingredients have been also derivatized successfully with TMSDMC and its tert.-butyldimethylsilyl analogue (TBDMSDMC). The TBDMS derivatives have better mass spectral properties and higher hydrolytic stability over the TMS esters.

Desilylation studies of *N*-trimethylsilylated cyclic acid amide derivatives

The molecular structure of the title compounds was investigated by single-crystal X-ray diffraction and quantum chemical calculations. Octanolysis rate constants were determined by GC measurements. An alternative sampling method was also developed for the rapidly desilylating substrates. In contrast to the 6- and 7-membered rings, half-lives of the 5-membered ones were higher by several orders of magnitude. Correlations between the desilylation rate and the extent of the pseudo-pentacoordination around the Si centre in reactants were established. The TMS triflate-induced N-to-O silyl migration and triflic acid-catalysed desilylation of some cyclic ureas and lactams were also studied by NMR spectroscopy.

Theoretical investigation of the silylating power of silyl carbamates and related compounds

The molecular structure of some representatives of silyl carbamates and their carbon analogues have been optimized at the MP2/DZ(2)P level. The theoretical structures confirm the existence of a Si...O through-space interaction and the pseudo-pentacoordination at the silicon atom. A simple static (structure-based) predictive model was developed to interpret the high silylating power of *O*-silyl carbamates and, as an extension, the efficient alkylating capability of the related *O*-alkylisoureas.

Silylation of the 1,3-dihydrobenzimidazol-2-one: computational chemical analysis of a preparative reaction mixture

Extended DFT-derived scaled quantum mechanical (SQM) force fields were determined for all possible mono- and disilylated derivatives of the title compound. The calculated SQM infrared spectra were then numerically compared to the experimental spectrum of the mixture of products by a scalar product-based new similarity measure. Later the problem could be solved in a much more elegant way according to the novel so-called Direct Inversion in the Spectral Subspace (DISS) method.

Powder and temperature-dependent solution NMR spectra of the *O*-trimethylsilyl-*N,N*-diisopropylcarbamate

Isotropic chemical shielding values were calculated at HF/DZ(2)P (GIAO) level and fitted by linear regression to the experimental ^{13}C chemical shifts coming from the solid-phase powder CP NMR spectrum of the title compound. More accurate values of the anisotropy parameters obtained by the regression coefficients gave excellent agreement between the simulated and experimental spectra.

A new Monte Carlo-type program based on the extension of single spin vector model to coupled spin systems was developed for the simulation of dynamic NMR spectra. The capability of the algorithm was demonstrated on the simulation of the temperature-dependent conformational equilibrium of the title compound.