

Le silicium

alloïde, présent en oxyde (SiO_2) - 3 isotopes stables.


Généralité

Nomenclature

Hydrures de silicium : au \ominus une liaison Si-H.

Silanol : au \ominus une liaison Si-OH.

Siloxanes : Si-O-Si

Silicates : SiO_4 tétraédrique : 

$X_{\text{Si}} < X_{\text{H}}$ et $X_{\text{Si}} < X_{\text{C}}$: $\text{R}_3\text{Si}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ et $\text{R}_3\text{Si}^{\delta+}-\text{R}'^{\delta-}$

Liaisons Si-O et Si-F très énergétiques. (= force motrice) RO peut diriger Si-C

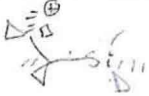
Phénomènes spécifiques aux silanes

Stabilisation des anions en α car : - électropositivité du silicium



- stabilisation grâce aux orbitales d du silicium.

Stabilisation des cations en β car : - électropositivité du silicium



- \oplus grande polarisabilité du silicium
- stabilisation grâce à l'interaction avec l'orbitale $\sigma_{\text{C-Si}}$
(liaison Si-C dans la π direct* que la p vacante du carbocation)

Stabilisation des composés hypervalents

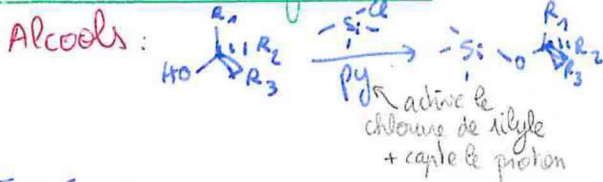
quand on passe de Si(IV) à Si(VI) on \nearrow l'électropositivité de Si \Rightarrow \nearrow l'électronegativité de L et R \Rightarrow \nearrow la nucléophilie de R.

L'hypervalence s'explique par l'aptitude du silicium à former des liaisons à 3 centres et 4 électrons.



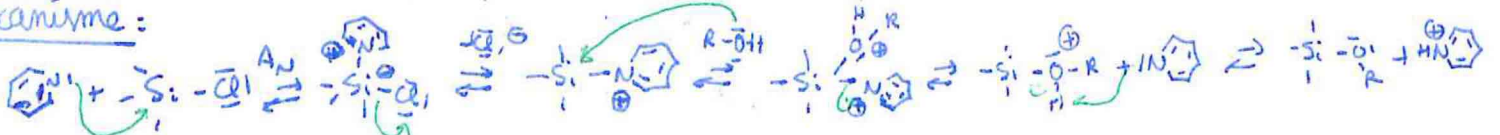
Utilisation des liaisons Si-X comme force motrice

Protection de fonction



py active le chlorure de silyle + capte le proton

Mécanisme :



La stabilité des éthers silylés augmente avec l'encombrement autour du silicium

alcyon mais



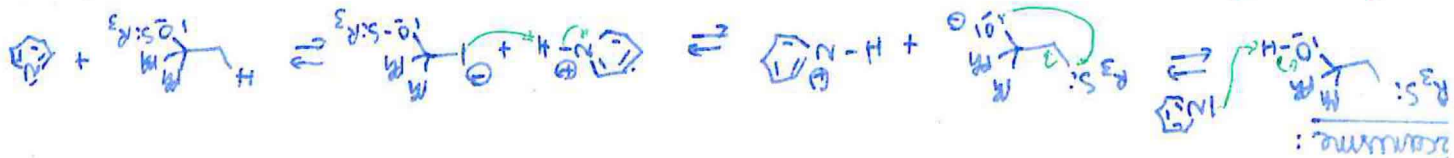
pour réagir avec un électrophile
c'est l'addition E / Si:Me3

Hydratation d'un groupement Si:R3

Rearrangement de Brook



exemple :

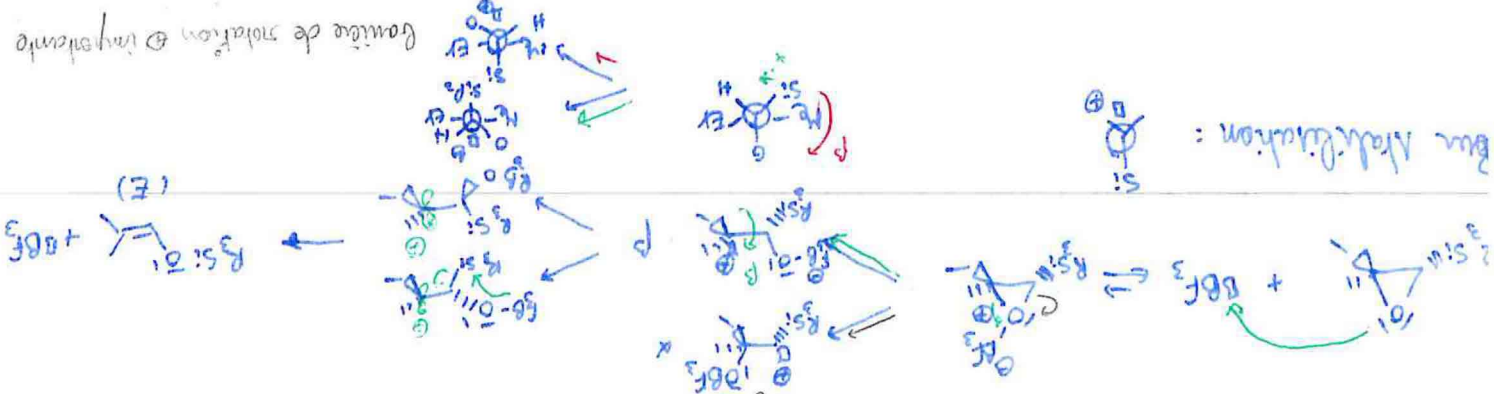


ouverture des époxydanes par un acide de Lewis

Réaction régiosélective, Alcool tertiaire
Hydruure de proton d'ensu rigide donne un
aldéhyde.

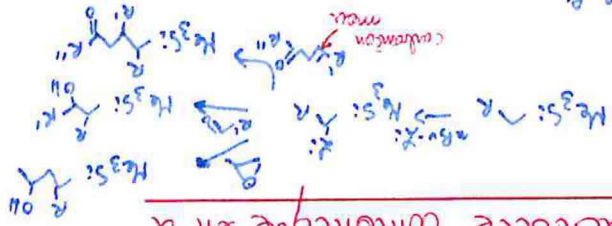
exemple :

radical pas stable



Nucléophilie en α

génération carbanion :



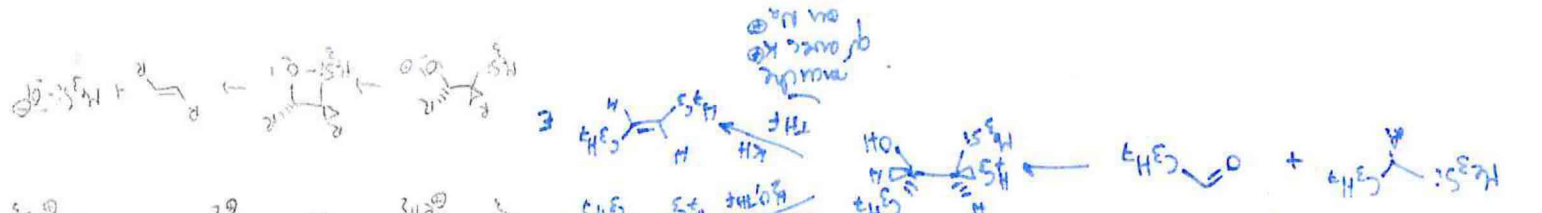
échange isotopique, radical
nbx: -méthyl

ou
ou
échange isotopique, radical
nbx: -méthyl

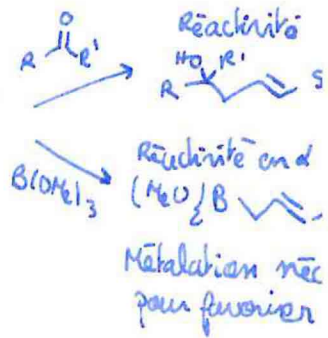
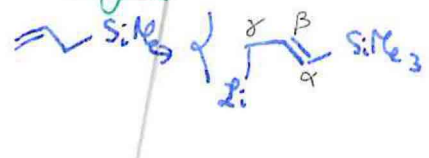
addition nucléophile au la vinylsilane
régiosélective.

définition de Peterson :

Réaction Alkyloxygène, dépend des conditions.

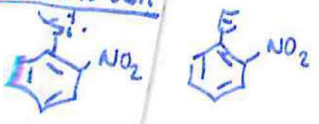


en allyliu

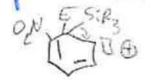


Utilisation de l'activité cationique en β

Ipsosubstitution

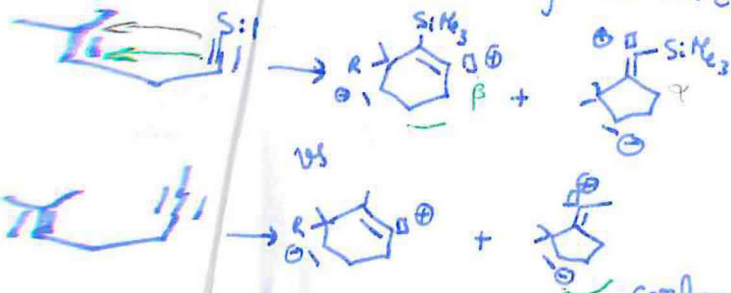


Régiosélectivité expliquée par la stabilisation du σ en β du silicium.



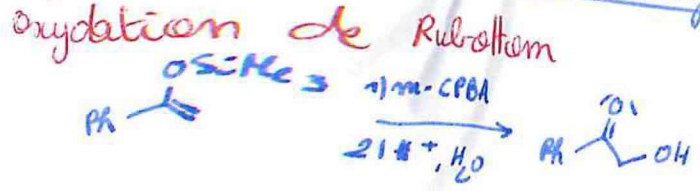
Cyclisation implique les silylacétylènes.

Avec CF_3CO 2) H_2O régiosélectivité \neq entre alcynes et silylacétylènes



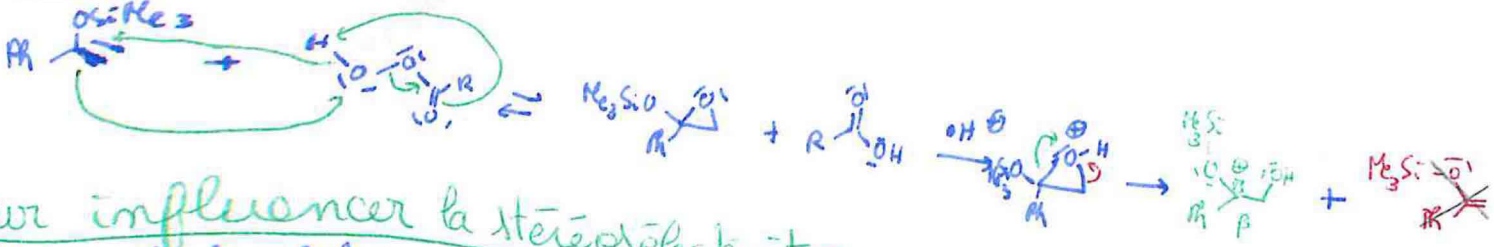
carbocation à l'ext. du cycle \oplus de conformat

Oxydation des éthers d'énols silylés



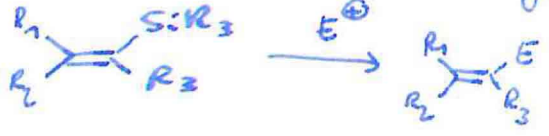
oxydation asymétrique possible avec un oxydant chiral

Mécanisme =



Pour influencer la stéréosélectivité

Substitution électrophile sur les vinylsilanes



réaction régiosélective stéréospécifique



