

Gruppe 12 – Zn, Cd, Hg

<https://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/lehre/vorlesungen-bachelor/anorganische-chemie-iv-ch17/>

Leibniz

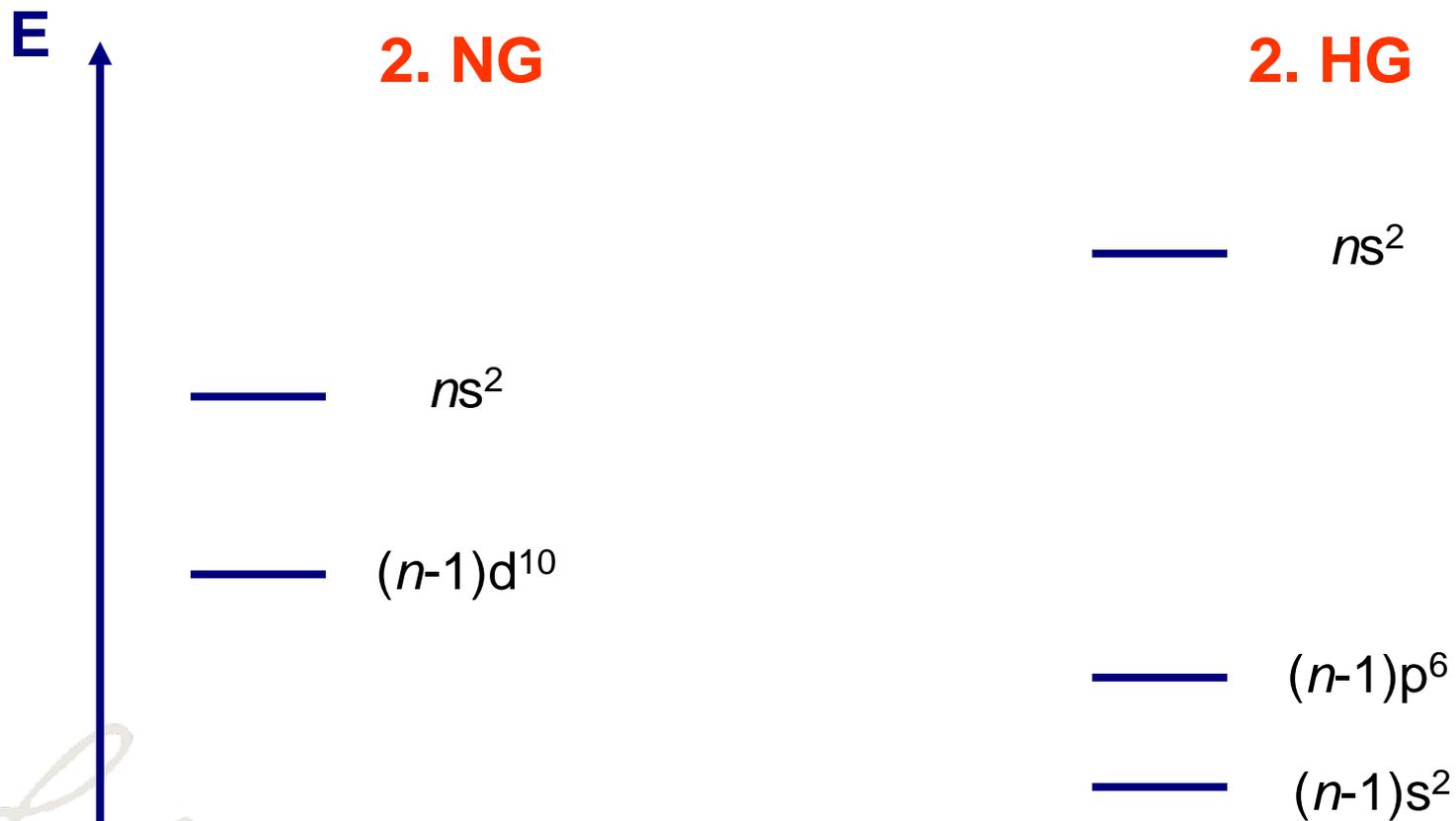
- 5. Metall/Elementorganische Verbindungen der 12. Gruppe

- » **Gruppe 12-Elemente**

- Zinkorganyle (Synthese, Struktur, Eigenschaften, Verwendung)
- Cadmiumorganyle
- Quecksilberorganyle



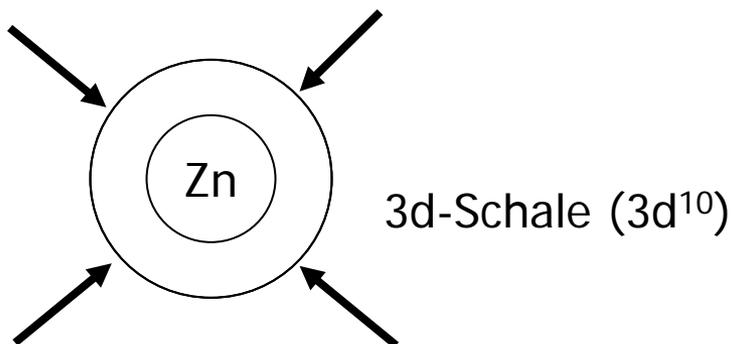
Vorbemerkungen



Organyle des Zn, Cd und Hg

Hauptgruppen – warum hier?

Aber: (n-1) d-Orbitale sind vollständig gefüllt.



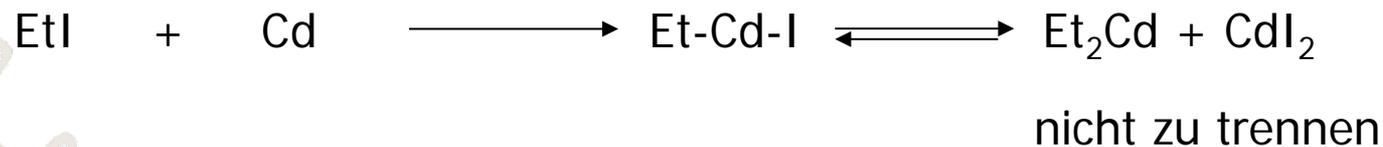
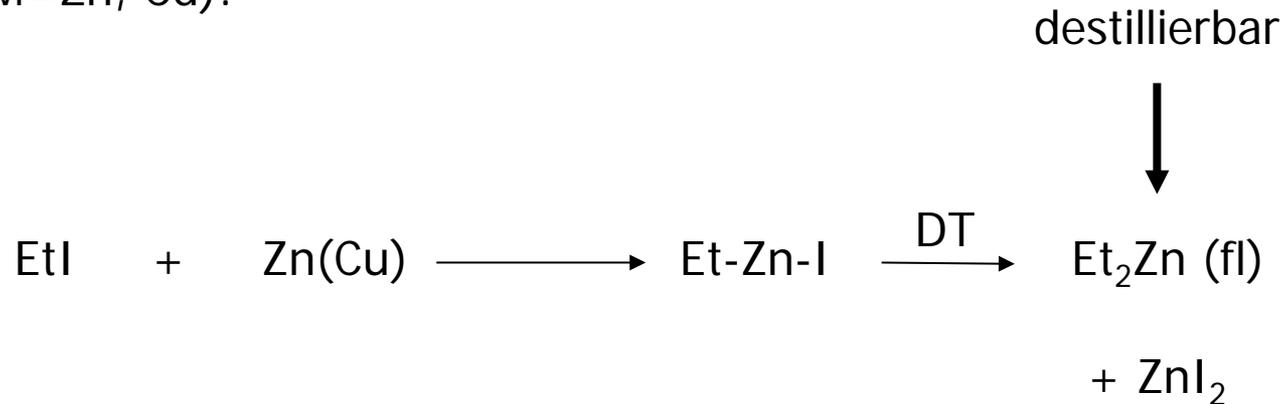
d-Elektronen liegen energetisch zu tief, um für Bindungen in Betracht zu kommen – kaum Donor-Acceptor-Eigenschaften

	Zn	Cd	Hg	C	
EN	1.64	1.69	2.0	2.55	
E(M-C)	177	139	121	400	kJ/mol

Darstellung von Zn-Organylen

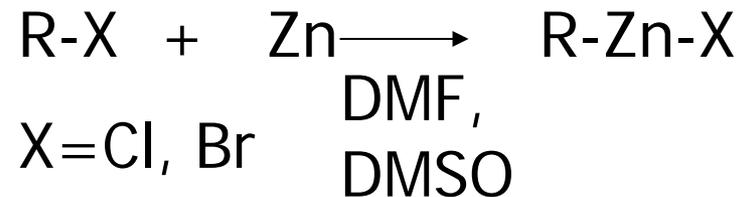
Direktsynthese

MR_2 (M=Zn, Cd):

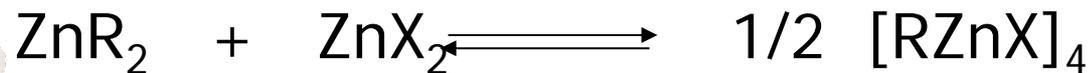


R-M-X

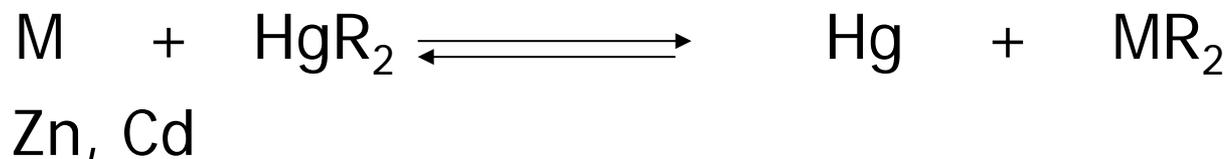
Direkt



Kommutierung



Transmetallierung



Für M = Cd Gleichgewicht

Warum ?

DEN zu klein ? ((Zn, Hg) = 0.36, (Cd, Hg) = 0.31)

DE(M-C) gleich ? (Zn,Hg) = **56**, (Cd, Hg) = **18** kJ/mol

Berylliumorganyle: Struktur

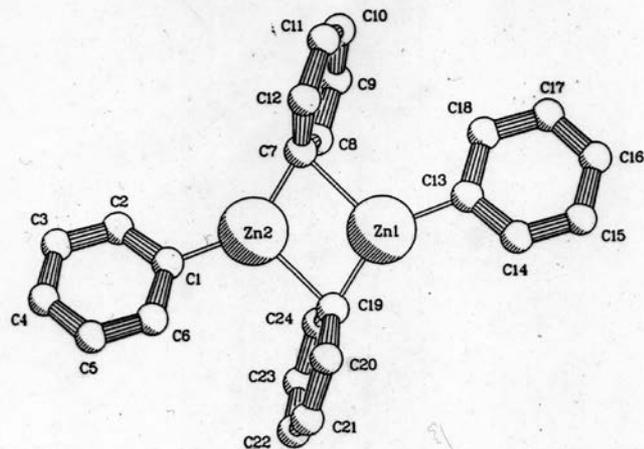
Metathese



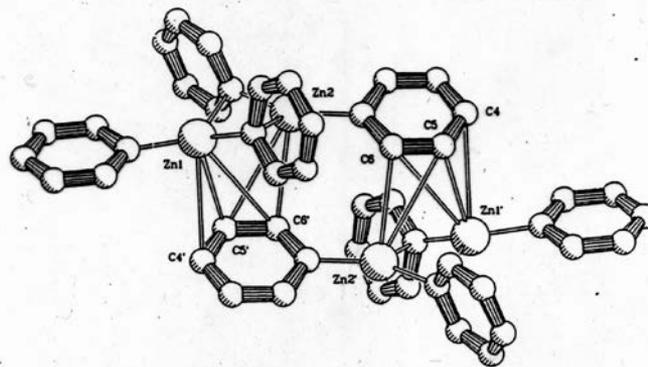
beste Methode



Organyle des Zinks: Struktur



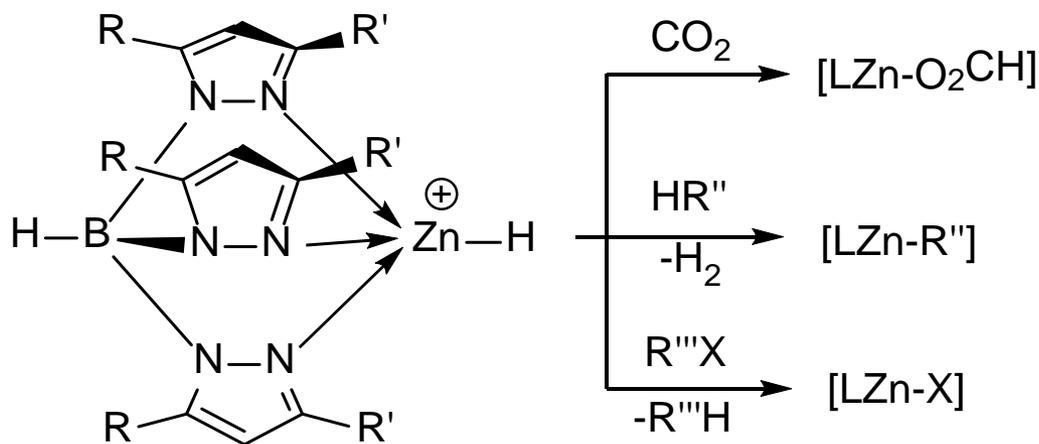
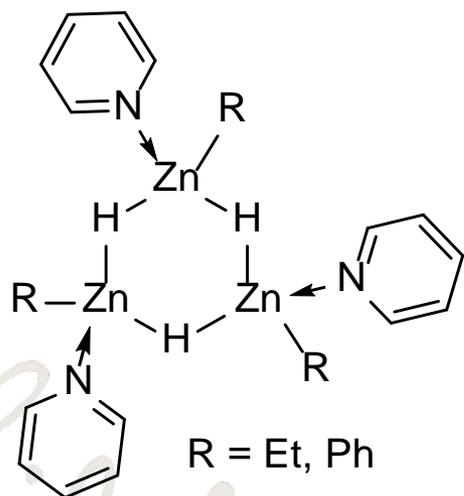
ZnPh₂



Leibniz

Organyle des Zinks: Hydride

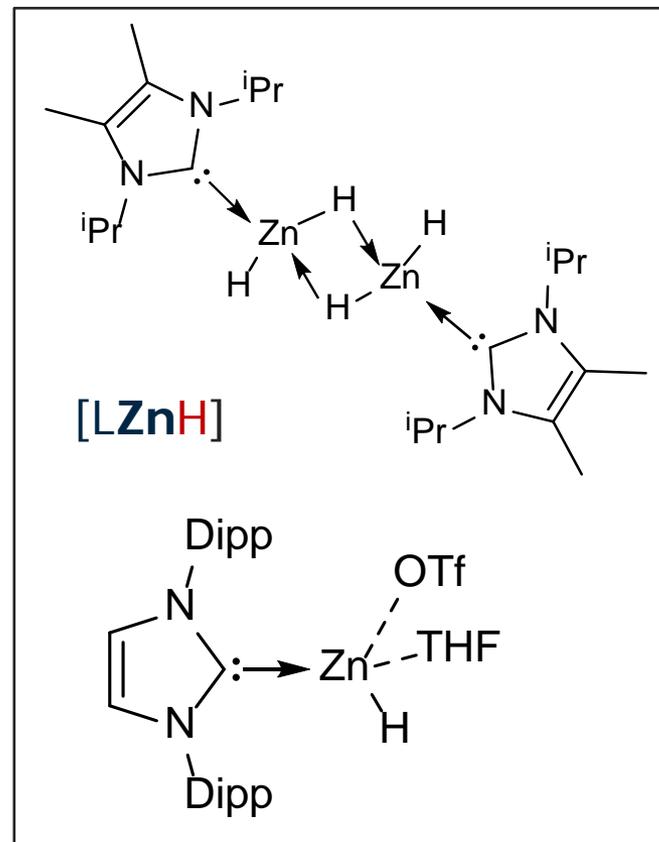
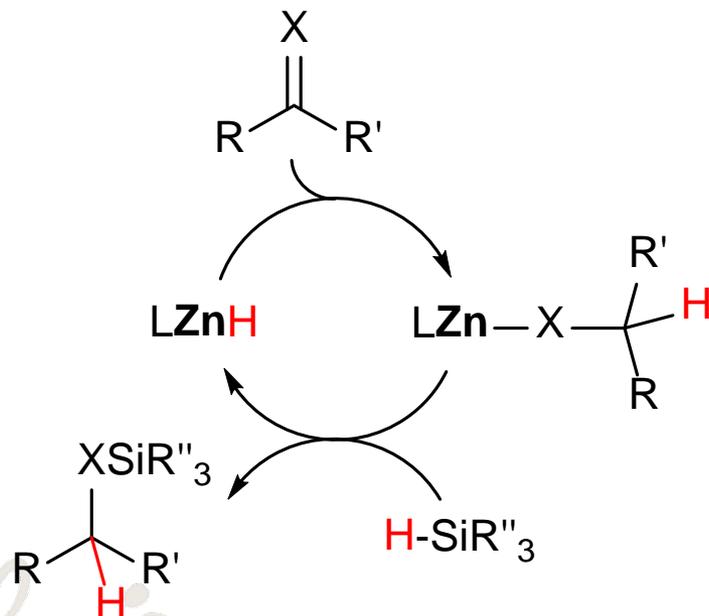
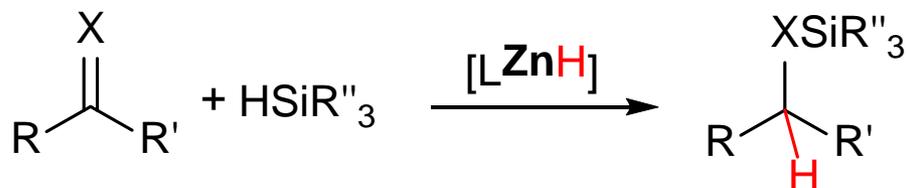
- ZnH_2 1947 erstmals von Schlesinger erwähnt, Me_2Zn und LiAlH_4 in Et_2O
- Stark verbrücktes Zn-H polymer mit niedriger thermischer Stabilität
- 1977 PhZnH erstes Organozinkhydrid
- Warum sind Zinkhydride interessant? → *Base-metal-catalysis*



A.-K. Wiegand, J. Okuda, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 314, 71.

Zinkhydride: Katalyse

- Hydrosilylierung von Alkenen, Aldehyden, Ketonen

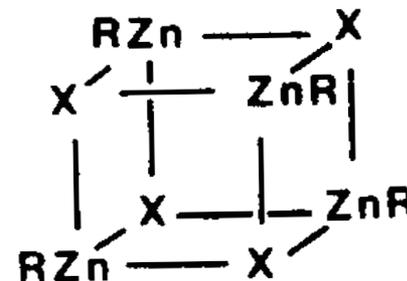
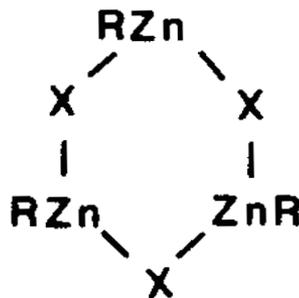
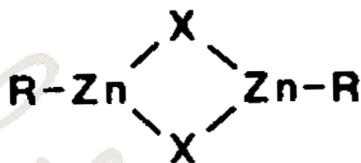
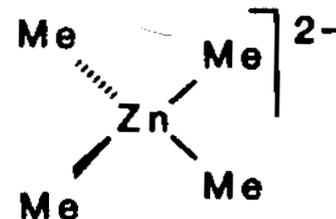
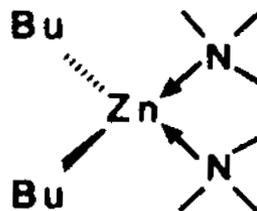
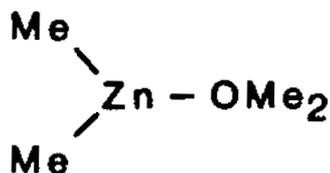


P.A. Lummis, M.R. Momeni, M.W. Lui, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Miskolzie, A. Brown, E. Rivard, *Angew. Chem. Int.* **2014**, *53*, 9347.

Organyle des Zink: Struktur

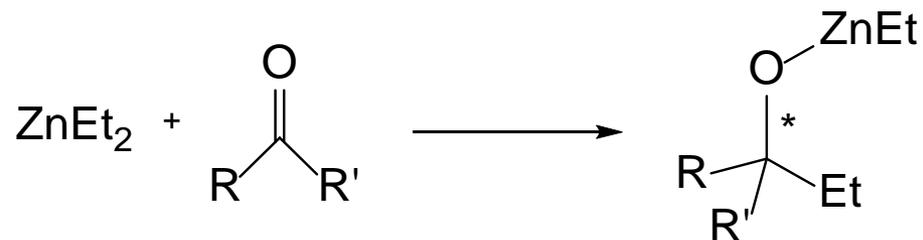
- Struktur und Eigenschaften:

Komplexe mit σ -Donorliganden

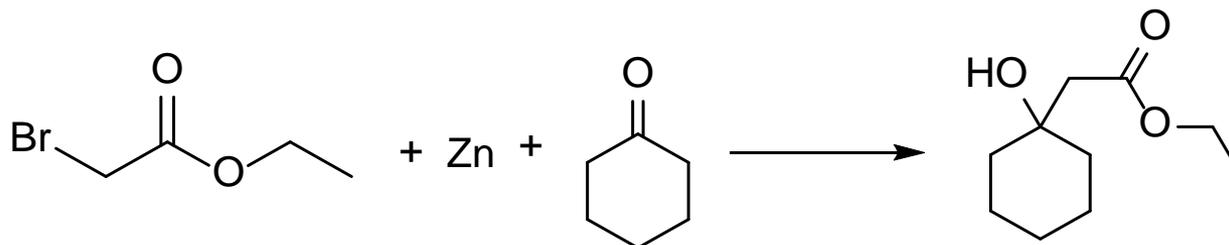


Anwendung von Zinkorganylen in der organischen Chemie

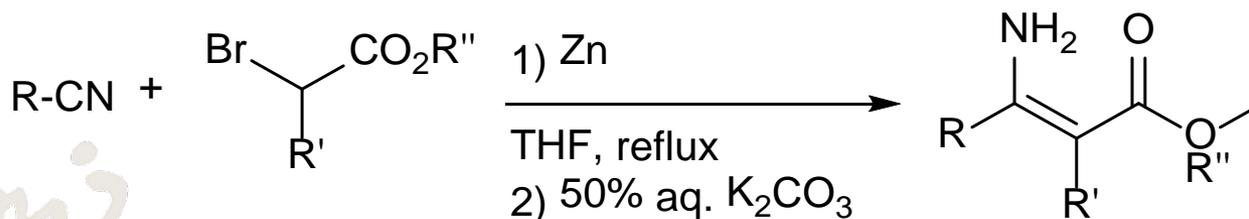
- Nucleophile Addition an Ketone



- Reformatsky Reaktion

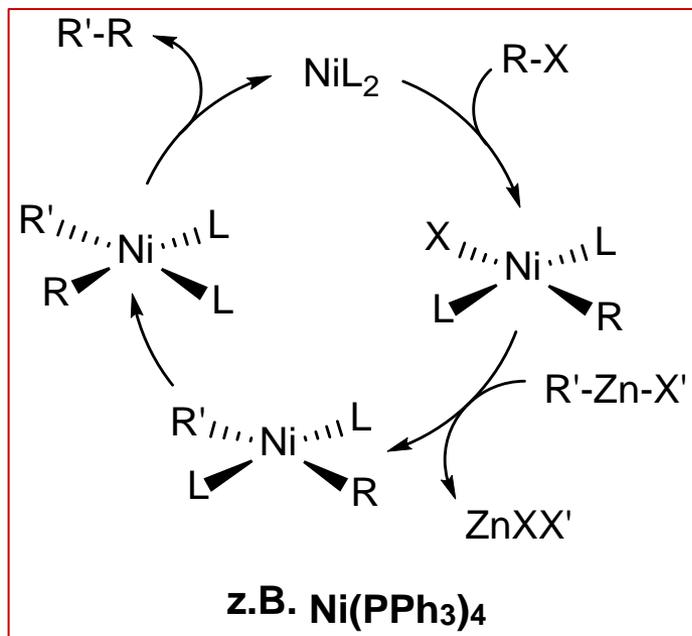
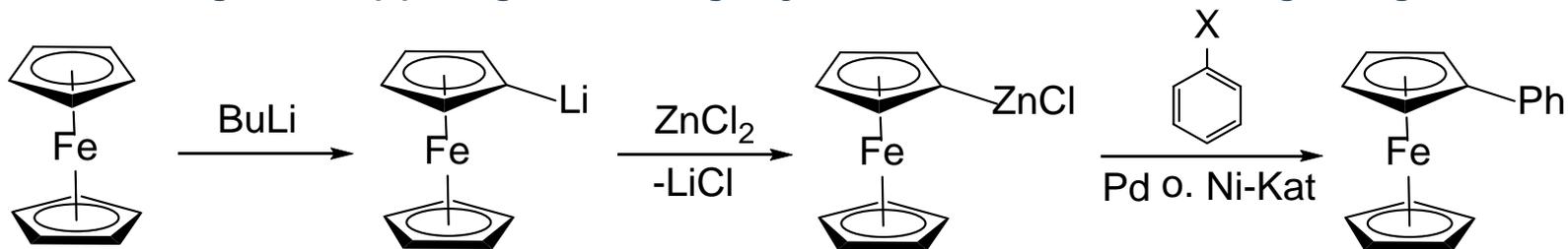


- Blaise Reaktion



Anwendung: Kreuzkupplung, Transmetallierung

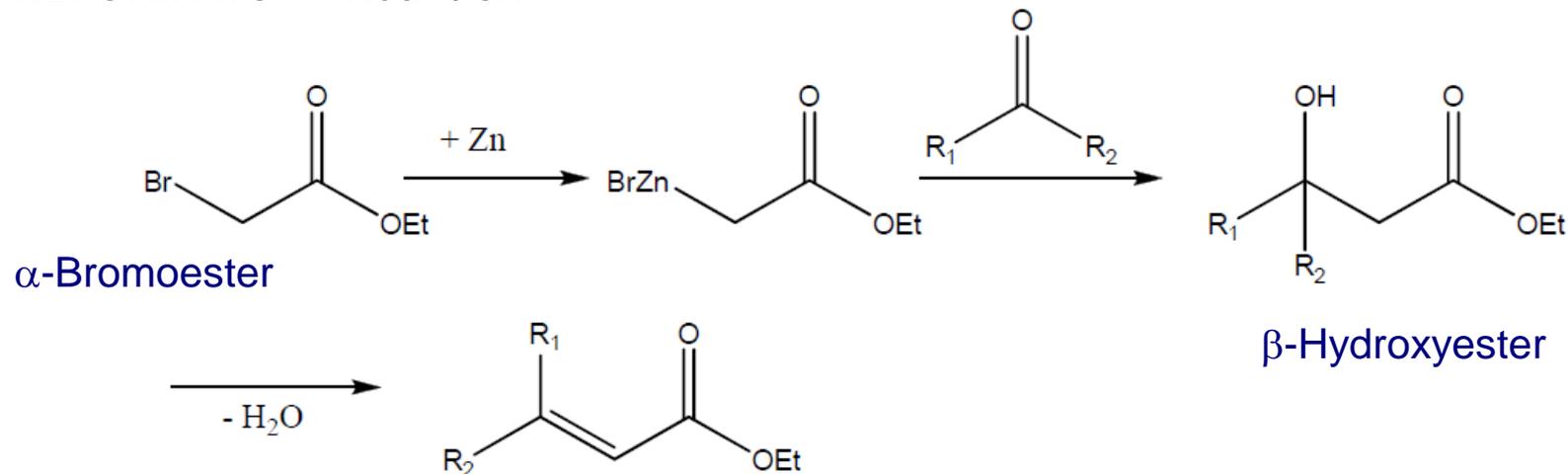
- Die Negishi-Kupplung – Zinkorganyle als Transmetallierungsreagenzien



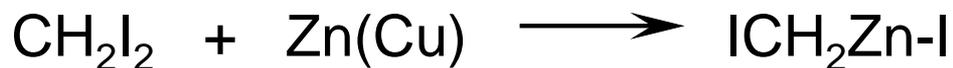
A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *Chem. Commun.* **1977**, 683.

Organyle des Zinks: Anwendung

-REFORMATSKY-Reaktion



-SIMMONS-SMITH-Reaktion

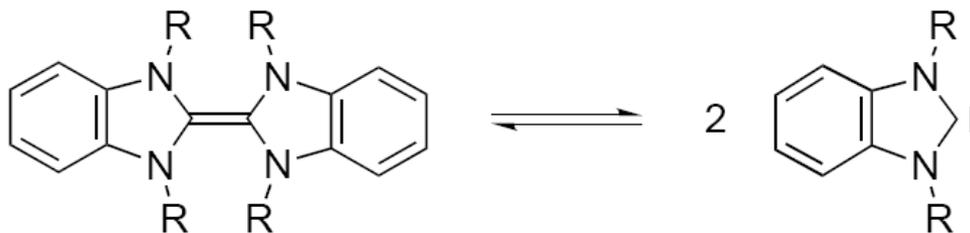


- **keine freien Carbene**, Carbenoiden Zwischenstufen, kaum Nebenreaktionen
Verwendung für Cyclopropanierung

Einschub Carbene

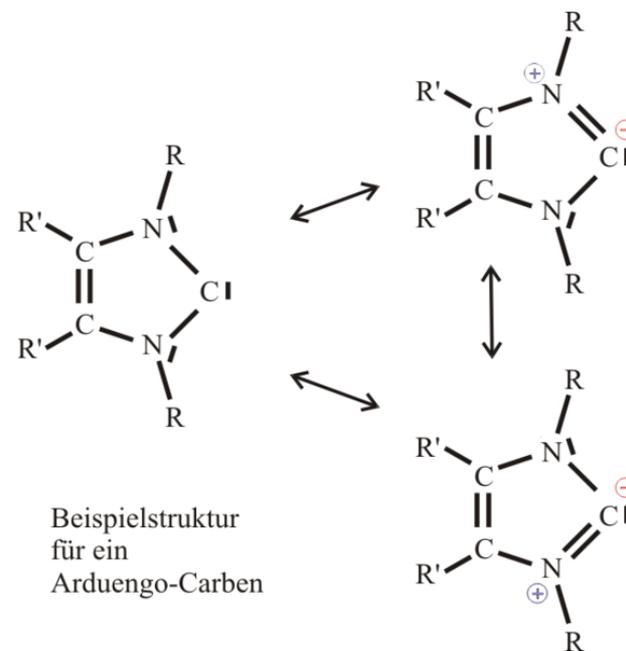


Wanzlick-Gleichgewicht



Angew. Chem. **1960**, 72, 494.

J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 361.



NHC = N-heterozyklisches Carben

Cadium- vs. Zinkorganyle: Eigenschaften

Reaktivität: Unterschied Zn-Cd

$EN(\text{Cd}) > EN(\text{Zn})$

→ Cd-C ist weniger polar als Zn-C

→ Cd-R ist weniger nucleophil

Bindungslänge Cd-R > Zn-R und

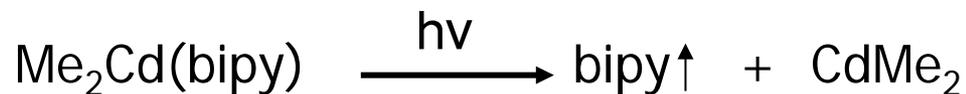
Bindungsstärke Cd-R < Zn-R

→ *Cd-R Bindungen sind leichter homolytisch zu spalten!*

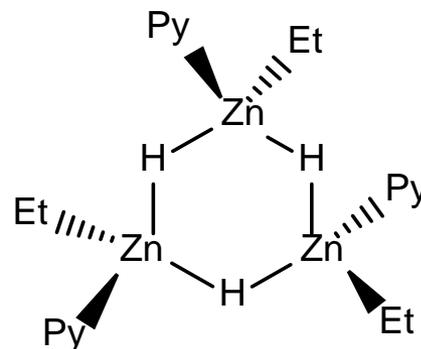
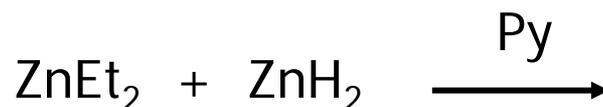
Zn^{2+} stärker Lewis-sauer als Cd^{2+}

Bildung von Lösungsmittel Addukten

Cadium- vs. Zinkorganyle: Eigenschaften



Bildung von "At"-Komplexen



Eigenschaften Cadmiumorganyle

Zersetzung sehr schnell bei 150°C

ab 180°C explosiv!

Lichtempfindlich !

An Luft (O₂) beginnt CdR₂ zu dampfen, nicht zu brennen !!

Organyle des Quecksilbers

- Quecksilberorganyle

- historisch bedingt intensiv betrachtet und untersucht
- pharmakologisch wirksam als Fungizide, Antiseptika, Bakterizide
- meist **luft- und hydrolysestabil** (erleichtert Arbeiten, Ursache kaum Donor- oder Akzeptoreigenschaften)
- heute meist nur noch zur Erzeugung anderer metallorganischer Verbindungen eingesetzt

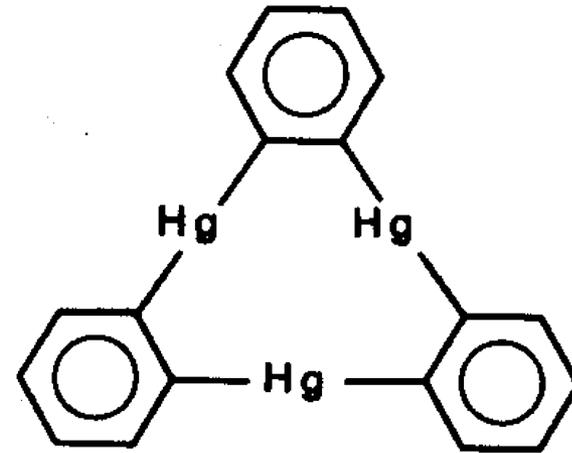
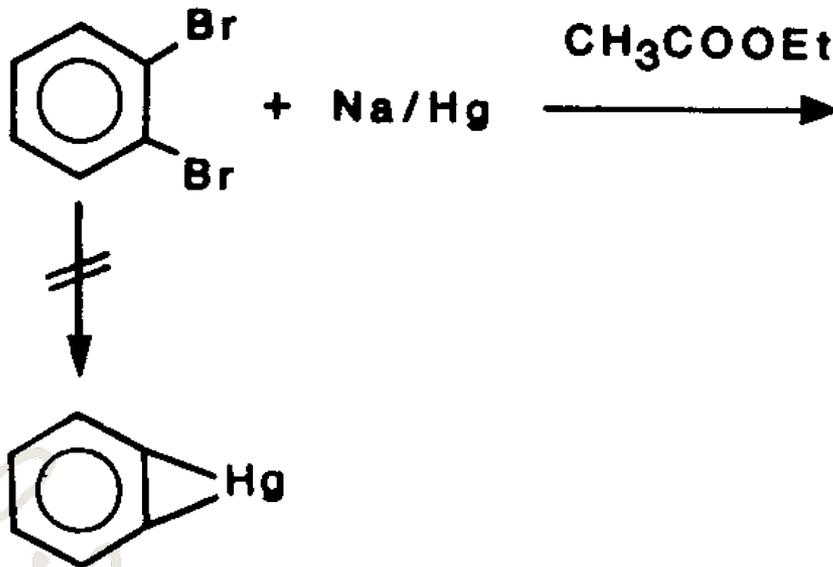
- Darstellungsmethoden NACHLESEN!

- ähnliche Elektronegativitäten von C und Hg führen zu kovalenten Bindungen
- Organometallchemie ist fast ausschließlich auf Verbindungen der **OZ + II** beschränkt (Ausnahmen R-Hg-Hg-R)

- leichte **homolytische R-Hg-Spaltung**, daher oft Quelle für Radikale

Organyle des Quecksilbers: Struktur

Verbindungen der Typen R-Hg-X oder R₂Hg sind immer LINEAR gebaut



o-Phenylenequecksilber

$d(\text{Hg}\cdots\text{Hg}) = 358 \text{ pm}$

$d(\text{Hg}-\text{C}) = 210 \text{ pm}$

vergl.: $d(\text{Hg}-\text{Hg})_{\text{Metall}} = 302 \text{ pm}$

Organyle des Quecksilbers: Reaktionen

- Mercurierung (H-Metallaustausch)



- Solvomercurierung-Demercurierung

- Oxymercuration

- Carben-Übertragung mittels $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ (SEYFERTH-Reagenz)

Giftigkeit von Quecksilber

Quecksilber ist ein starkes Gift. Schon der Naturforscher und Arzt GEORGIUS AGRICOLA berichtete um 1500 von der "**Quecksilberkrankheit**" bei Minenarbeitern im Harz. Auch die berühmten Quecksilbergruben von Almaden in Spanien, aus denen schon im Altertum Zinnober, HgS , gefördert wurde, standen im Ruf, die Gesundheit der Arbeiter zu schädigen.

Drei Hg-Giftklassen:

- **metallisches** Quecksilber,
- Quecksilbersalze mit dem Ion
- organische Quecksilberverbindungen, vor allem CH_3HgX .