

Gruppe 14 – C, Si, Ge, Sn, Pb

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

Leibniz

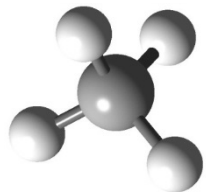
- 5. Metall/Elementorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente
 - » Organyle der Elemente der 14. Gruppe (4. HG)
 - Siliciumorganyle
 - Germaniumorganyle
 - Zinnorganyle
 - Bleiorganyle

Leibniz

Kohlenwasserstoffe

gesättigte

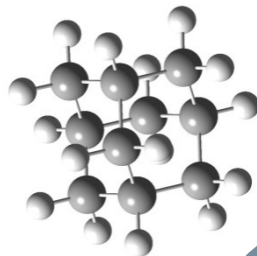
ungesättigte



Methan

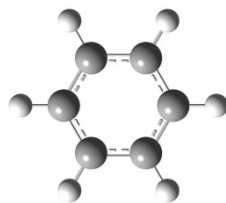
Alkane

*sp³-Hybride
verknüpfte Tetraeder*

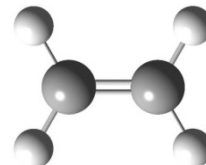


Adamantan

Ketten
Ringe
Käfige



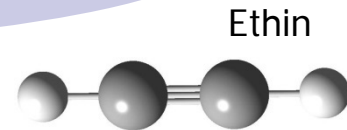
Benzen



Ethen

**Alkene
Alkine
Aromaten**

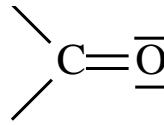
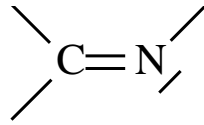
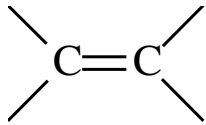
*sp²-, sp-Hybride
planar oder linear
120° bzw. 180°*



Ethin

KW mit anderen Atomen:
RCOOH, R-NH₂, R-O-R, R-CHO, R-X
X = Halogen, etc.

Hybridisierung und Hybridisierungsdefekte



Tendenz zur Ausbildung von Hybridorbitalen und Vierbindigkeit nimmt

$\text{C} > \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$

ab!

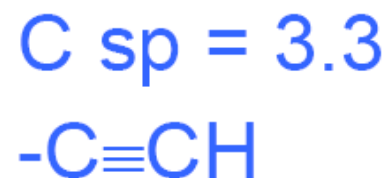
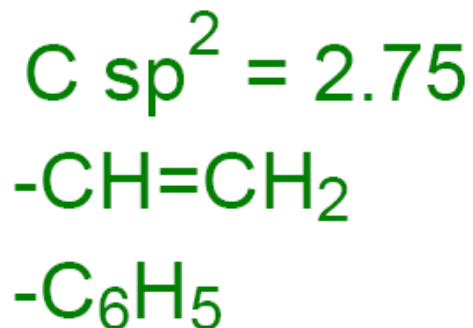
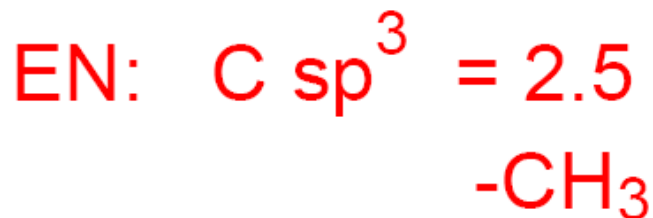
Alles nur ein mathematischer Trick?

Die Gruppenelektronegativität $EN(-C_nH_m)$

Einer Kohlenstoff-Baugruppe hängt stark ab

- vom **Hybridisierungsgrad:**

Da s-Elektronen einer stärkeren Kernanziehung unterliegen als p-Elektronen, wächst $EN(C)$ mit steigendem s-Anteil (gleichzeitig Zunahme des ionischen Bindungsanteils und der CH-Acidität)



- von den **Substituenten**

am C-Atom, die eine Partialladung am C-Haftatom induzieren können:

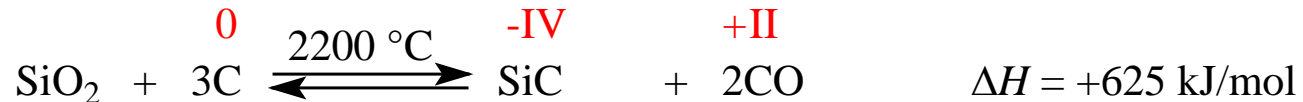
$ENG(CH_3) = 2.31$ M- CH_3 reaktiv

$ENG(CF_3) = 3.47$ M- CF_3 unreaktiv, vgl. M-Cl)

ähnlicher Trend: $-C_6H_5$ vs $-C_6F_5$

Carbide

- Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und Halbmetallen (z.B. B₄C und SiC)
Kohlenstoff ist in den Carbiden der elektronegravere Reaktionspartner
- **kovalente, salzartige** und **metallische** Carbide
- **Kovalente Carbide: Siliciumcarbid, SiC**

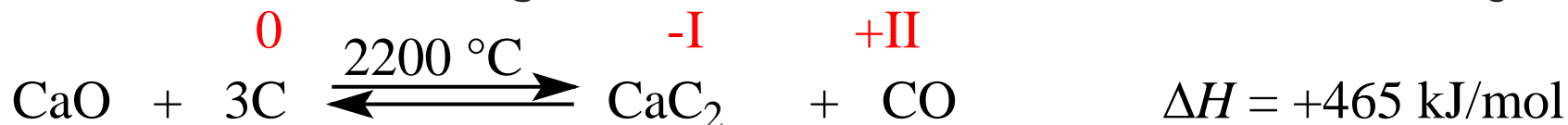


- Eine Keramik aus SiC gehört zu den Nichtoxidkeramiken: fester und härter die (z. B. Al₂O₃), jedoch nicht so sauerstoffbeständig.
- SiC ist fast so hart wie Diamant, ritzt z.B. Stahl. Wird verwendet als Schleif- und Poliermittel, Legierungsbestandteil in der Metallurgie und für Keramik-Anwendungen.

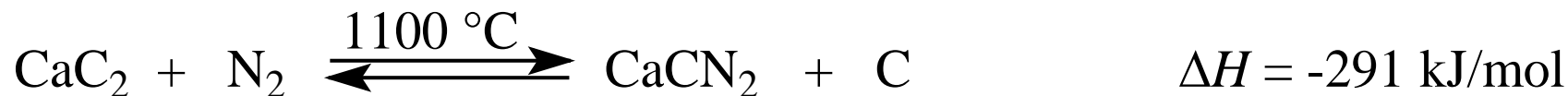
- **Salzartige Carbide** werden mit den elektropositivsten Metallen gebildet. Es sind farblose, hydrolyse- empfindliche Feststoffe. Am Häufigsten sind ionische Carbide, die aus Metallkationen und dem Acetylenid Anion [CC]²⁻ aufgebaut sind.

Salzartige Carbide

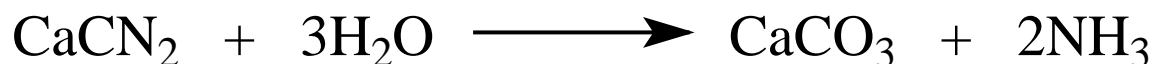
Technische Herstellung: Branntkalk CaO + Koks im elektrischen Lichtbogen



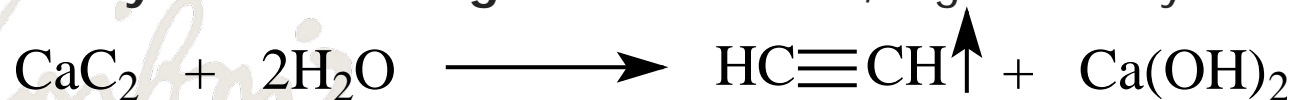
Kalkstickstoffherstellung



Kalkstickstoff dient als **Stickstoffdüngemittel**

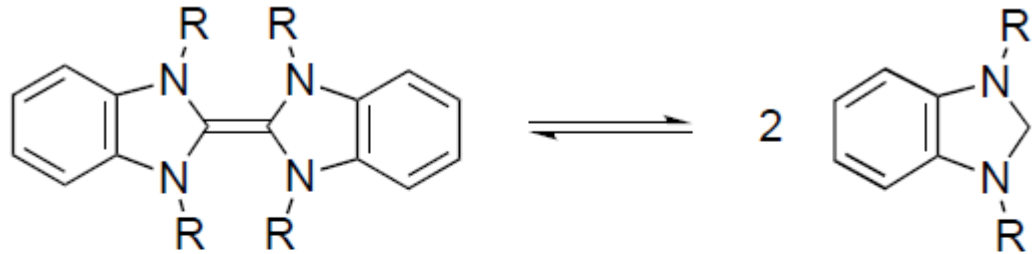


Acetylenherstellung: zum Schweißen, organische Synthese



N-Heterozyklische Carbene

Wanzlick-Gleichgewicht



a: R = CH₃

b: R = CH₂CH₃

c: R = CH₂CH(CH₃)₂

d: R = CH₂C(CH₃)₃

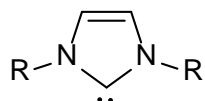
Auch

Arduengo-Carbene
genannt!

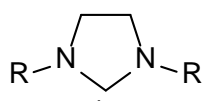
a) H.-W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141; b) K. Öfele *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43; c) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 400–401; d) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363; e) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541–544.

Moderne Carben-Chemie

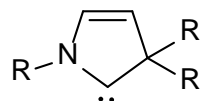
- 1988 erstes isolierbares Carben (P, Si Substitution)
- 1991 Arduengo-Carbene → keine Laborkuriosität mehr



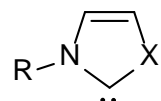
Imdazolylidene



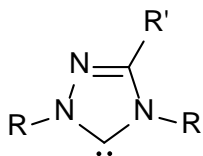
Imdazolinylidene



Pyrrolidinylidene



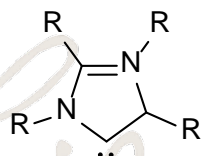
Thiazolylidene (X=S)
Oxazolylidene (X=O)



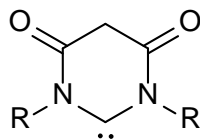
Triazolylidene



Benzimidazolylidene

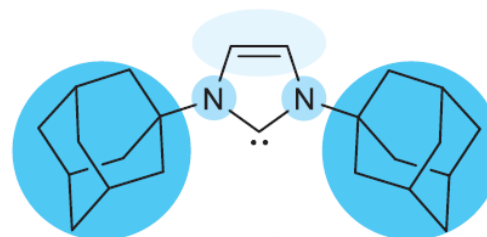


'Abnormal'
Imidazolylidene



N,N'-Diamidocarbene

a



IAd (1a)

Backbone

- electronic stabilization from aromaticity
- substituents affect carbene electronics

N-substituent(s)

- kinetic stabilization from steric bulk
- electronic influence
- potential for asymmetric induction

Nitrogen heteroatom(s)

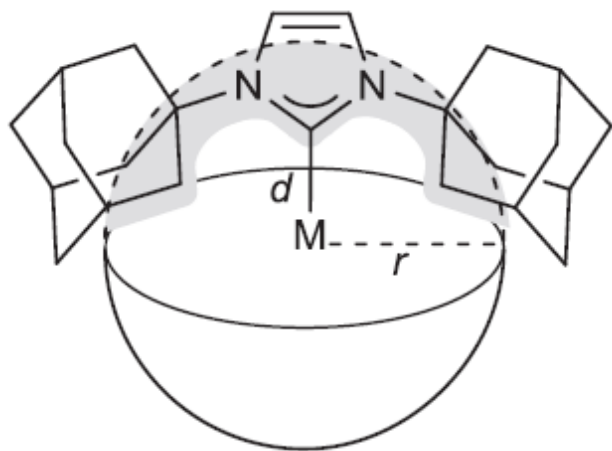
- σ -electron-withdrawing
- π -electron-donating
- inductive and mesomeric stabilization
- number and identity of heteroatoms affects carbene electronics

Ring size

- cyclic structure favours bent singlet ground state
- ring geometry affects sterics and electronics

Moderne Carben-Chemie

- Wie lassen sich sterische Einflüsse und elektronische Eigenschaften quantifizieren?
- „buried volume“ ($\%V_{\text{bur}}$): bezieht sich auf den Volumenanteil einer Kugel, der durch den Liganden eingenommen („begraben“) wird

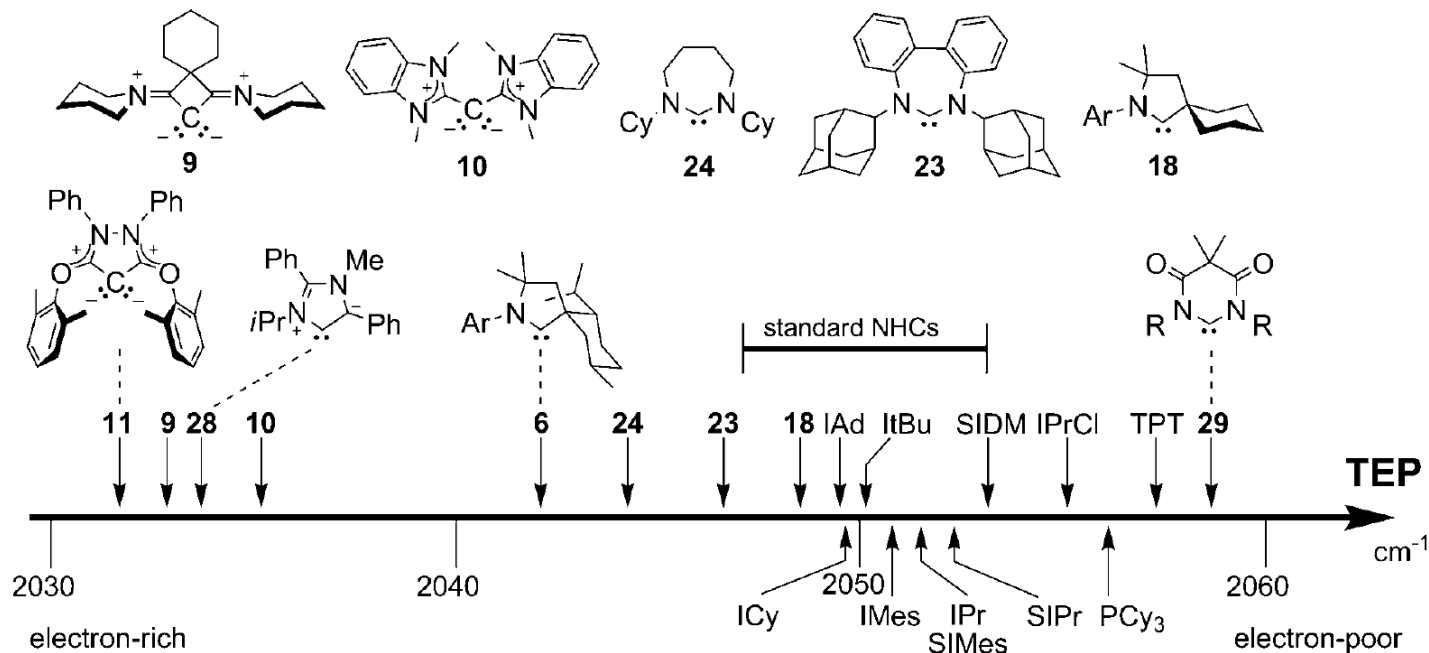


Entry	[AuCl(NHC)]	Abbreviation	Reference/ CCDC	$\%V_{\text{bur}}$ for M-NHC length at	
				2.00 Å	2.28 Å
1		IMes	14b 263603	36.5	31.2
2		IPent (R = Et)	11b 926491	49.0	43.4
3		IHept (R = Pr)	11d 977384	51.2	47.0
4		INon (R = Bu)	11d 977385	51.3	47.1
5		IPr*	19 836612	50.4	45.7
6		IPr ^{OMe} (R = OMe)	11c 987701	45.6	40.0
7		IPr ^{NH2} (R = NH ₂)	20 1061936	46.5	40.9
8		ICy	14b 250396	27.5	23.6

A. Gjmez-Suarez, D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2650

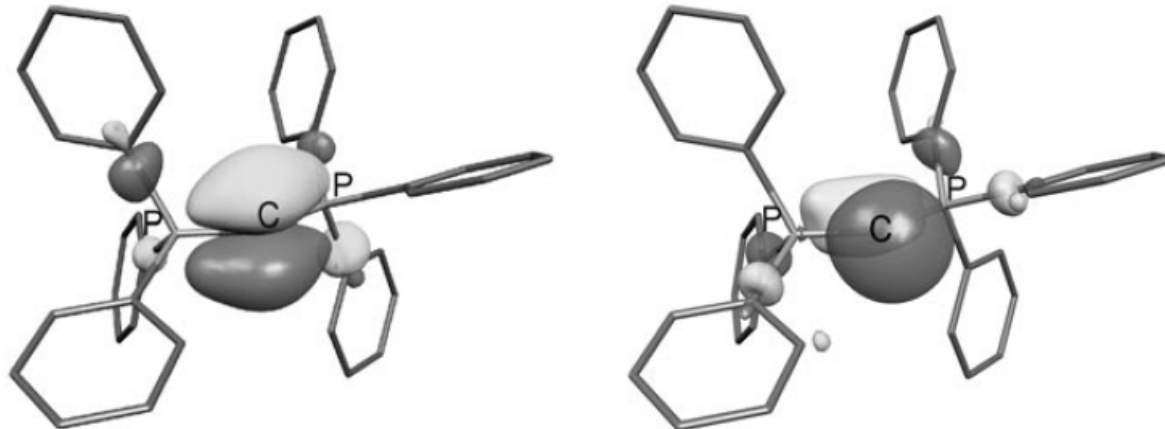
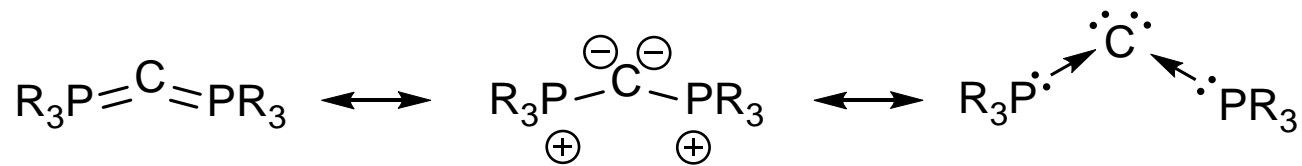
Moderne Carben Chemie

- Elektronische Effekte werden durch den *Tolman Electronic Parameter* (TEP) beschrieben
- Donor-Eigenschaften werden über die CO-Streckschwingung in NHC-M(CO)X Komplexen bestimmt
- Klassisch: LNi(CO)₃ Komplexe (L = Phosphin)
- Modern: LRh(CO)₂Cl oder LIr(CO)₂Cl → Umrechnung in Ni-basierte Werte möglich



Carbodiphosphorane

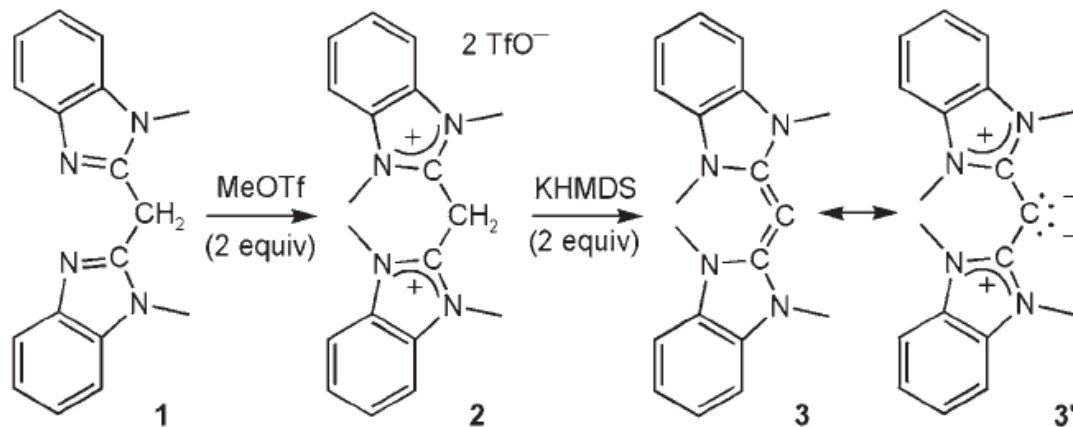
- Carbodiphosphorane seit 1961 bekannt, können als Donor-Akzeptor-Komplex zwischen C(0) und PR₃ aufgefasst werden



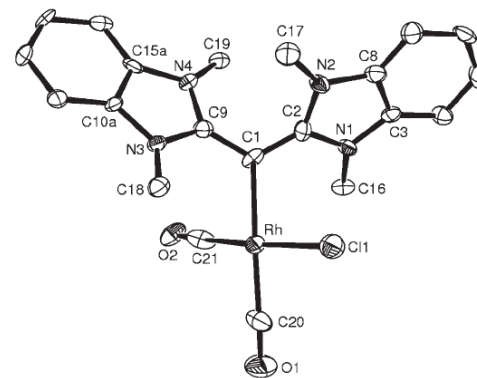
R. Tonner, F. Öxler, B. Neumöller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206

Elementarer Kohlenstoff – „Carbone“?

- „gebogene“-Allene können als $4e^-$ Donor-Systeme aufgefasst werden



- TEP-Wert dieser Systeme mit 2014 cm^{-1} niedrig \rightarrow sehr guter σ -Donor





C. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3206.

Allgemeines

- Die Homologen des Kohlenstoffs sind die Elemente mit der höchsten technischen Anwendungsrate
 - **Silicone** im Werkstoffbereich (Bautenschutz, Implantate, Schmiermittel, Heizflüssigkeit, Modifizierung von Oberflächen, ...)
 - Polysilane, Carbosilane als Precursor für **Keramiken**, UV-Stabilisatoren, Materialien für elektronische Bauelemente, etc.
 - Organogermane: zunehmend als Ausgangsstoffe für **Halbleitermaterialien**
 - Organozinnverbindungen als Kunststoffstabilisatoren, **Fungizide** (letztere mit stark rückläufiger Tendenz)
 - FRÜHER: Organobleiverbindungen im Kraftstoff

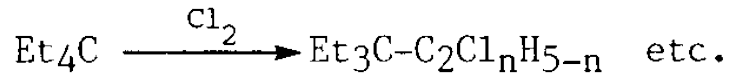
Gruppentrends

- Hohe Stabilität aufgrund der „Mittelstellung“ im PSE
- „gedämpfte Reaktivität“

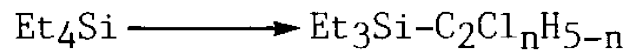
<i>E</i>	Thermische Stabilität	Bindungsenergie $E(E-C)$ kJ/mol	Bindungslänge $d(E-C)$ pm	Bindungspolarität $E^{\delta+} \leftarrow C^{\delta-}$	Elektro-negativität EN
C		358	154		2.5
Si		311	188		1.9
Ge		249	195		2.0
Sn		217	217		1.8
Pb		152	224		1.9

Gruppentrends

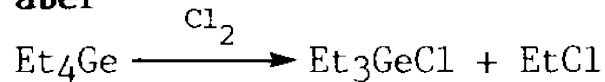
- unterschiedliche Reaktivität in homolytischen als auch heterolytischen Reaktionen



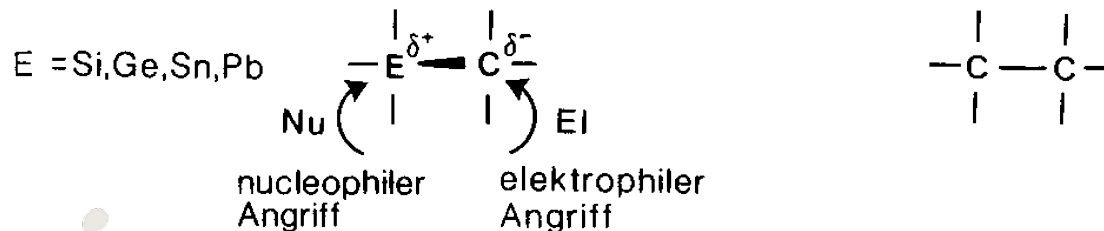
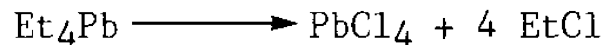
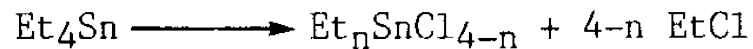
Chlorierung im organischen Rest, C-C bzw. C-Si Bindungen bleiben erhalten



aber

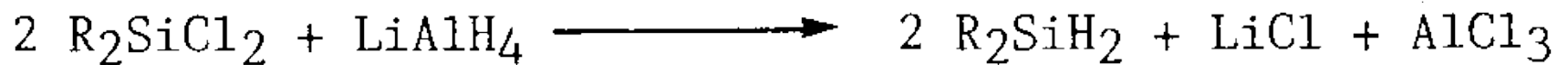
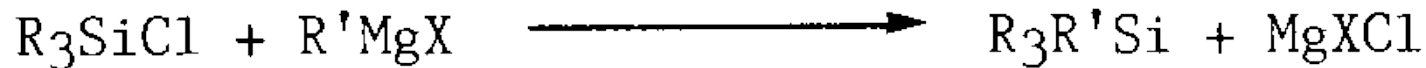
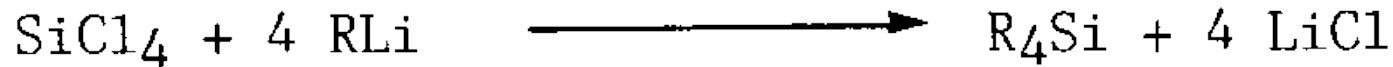


Chlorierende Spaltung der Ge-C, Sn-C, Pb-C-Bindungen

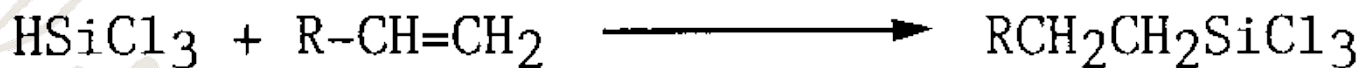


- Verfügbarkeit von **d-Orbitalen** für Reaktionen ?

Darstellung



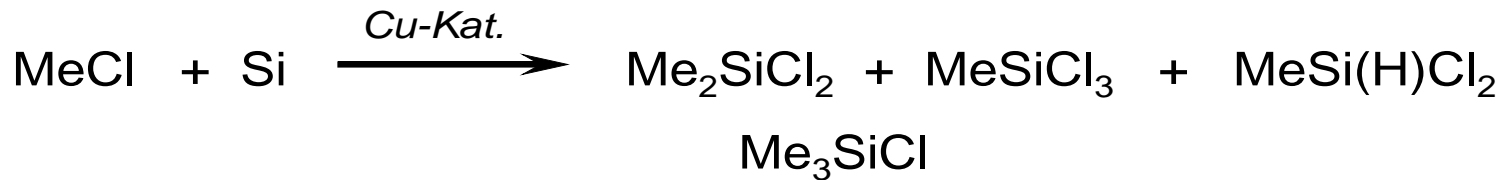
Hydrosilierung (SPEIER-Verfahren):



Müller-Rochow-Synthese

Kupfer-Katalysator, der Mechanismus der Reaktion ist bis heute Gegenstand von Untersuchungen

Heute kann durch Reaktortypen und Reaktionsbedingungen die Selektivität der Reaktion gesteuert werden. Andere Silicium-Verbindungen sind heute auf diesem Wege ebenfalls darstellbar.



Katalysatorzusammensetzung: 5-10% Cu als Cu_2O , 0,1-1% Ca, Mg, Zn od. Al
(Produktverteilung), 0,001-0,005% As, Sb,
od.
Bi (Reaktionsgeschwindigkeit)

Reaktivität

- Stabilität einer Si-C-Bindung liegt mit **318 kJ/mol** in der Größenordnung einer C-C-Bindung (~334 kJ/mol)
- Die hohe Stabilität führt zu nur geringer Neigung einer homolytischen Si-C-Bindungsspaltung (**kaum Radikalreaktionen**)
- Aber auch heterolytisch sind **drastische Bedingungen** notwendig
- hierbei sind sowohl nucleophile als auch elektrophile Angriffe am Si möglich, z.B.:

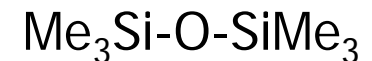


- Abgangstendenz:

Si-Allyl, Si-Aryl, Si-Vinyl, Si-Alkyl

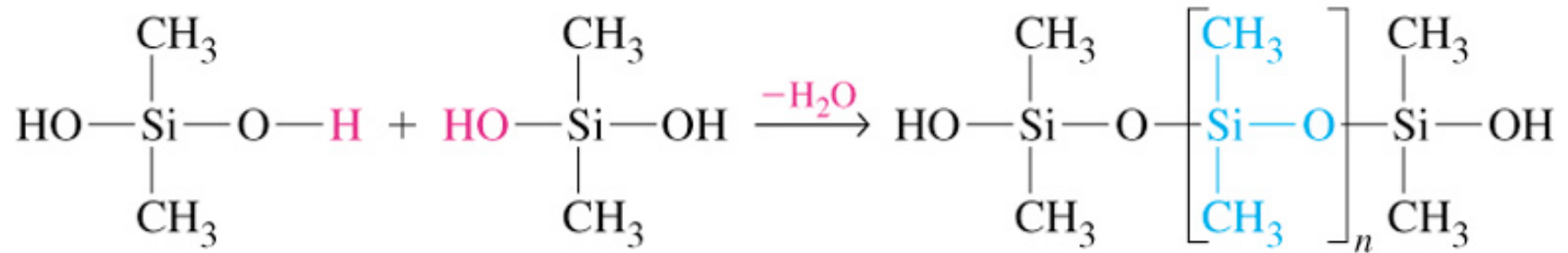
Siloxane

- Organochlorsilane ($R_n\text{SiCl}_{4-n}$) unterliegen **bereitwilligst Hydrolyse** (**stark exotherme Reaktionen!**)
- Resultierende Si-OH-Verbindungen (Silanole) sind meist nicht stabil und formen unter **Kondensation** Si-O-Si-Derivate (Silikone)

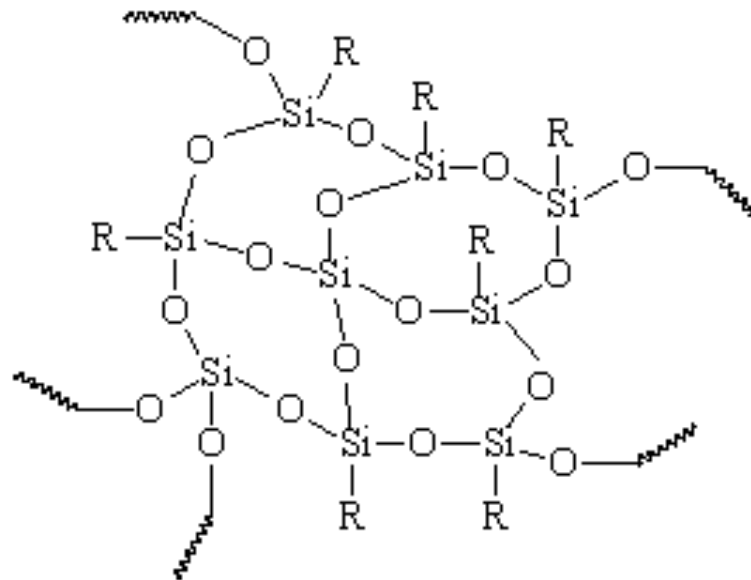


- Reaktionen von $R_2\text{SiCl}_2$ führen zu $(R_2\text{Si-O})_n$ **Polysiloxanen**, wobei letztere als polymere Ketten oder oligomere Ringe vorliegen
- Oligomere: je nach Lehrbuch bis zu 10fache Wiederholung der Grundeinheit

Silikone - Polykondensation



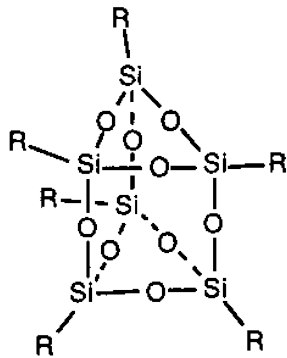
Silikon



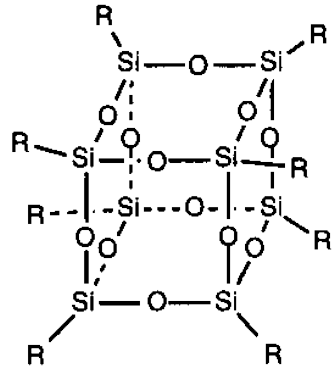
R = Me, OH, H.

Leibniz

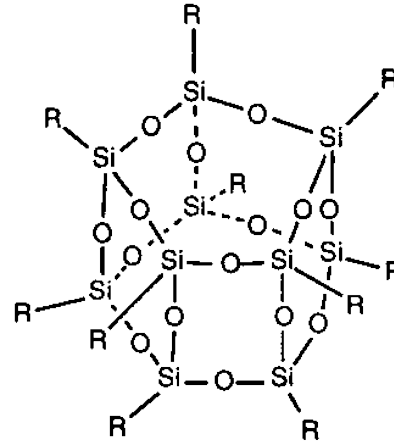
Si-O-Spezies



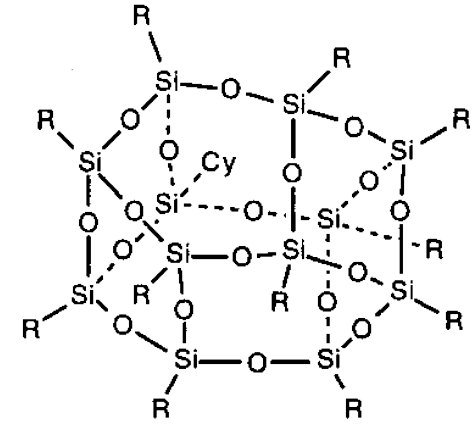
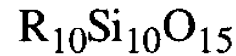
(n = 6)



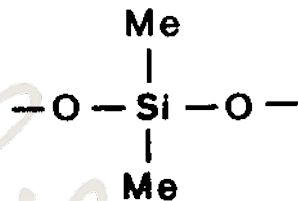
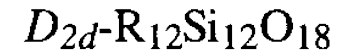
(n = 8)



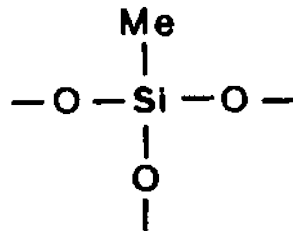
(n = 10)



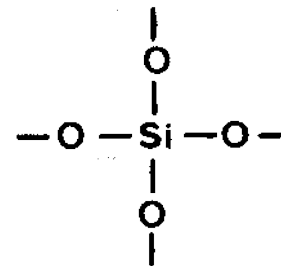
(n = 12)



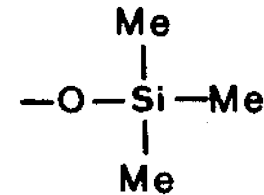
Ketten



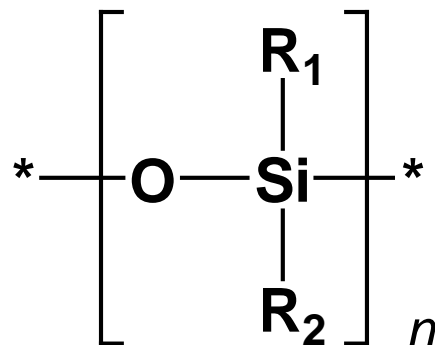
Verzweigung



Vernetzung



Kettenabbruch

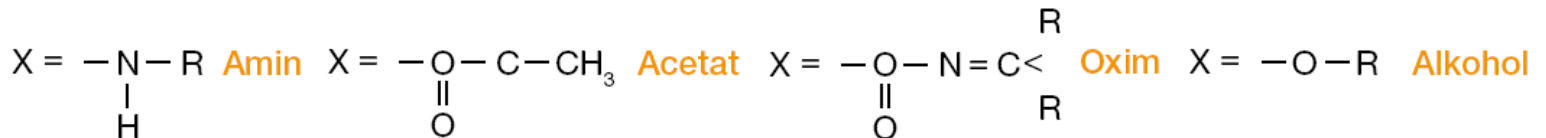
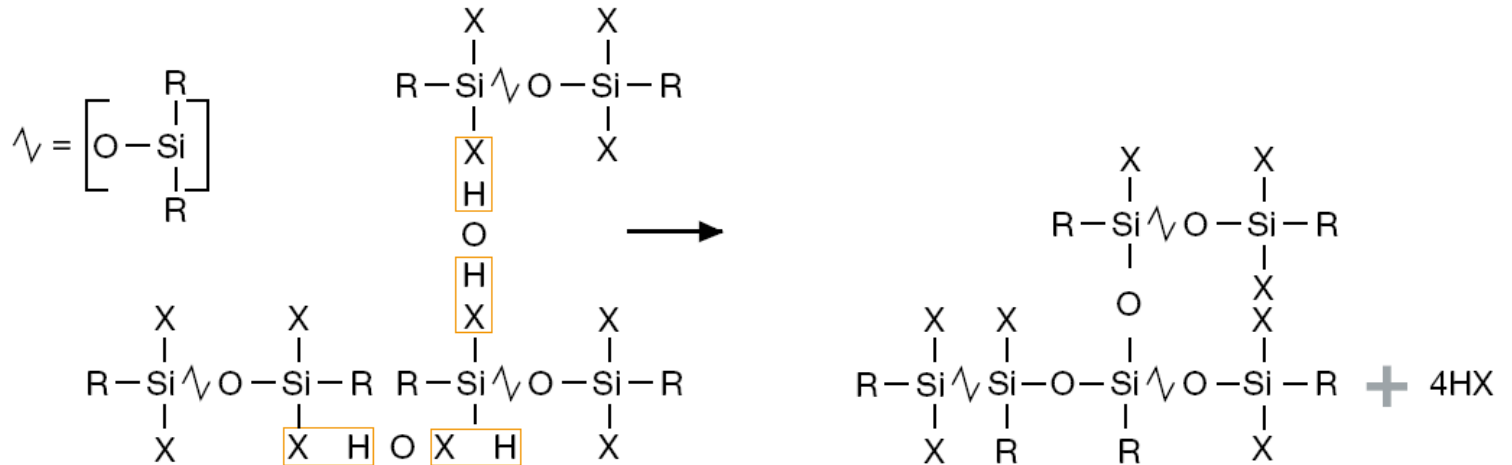
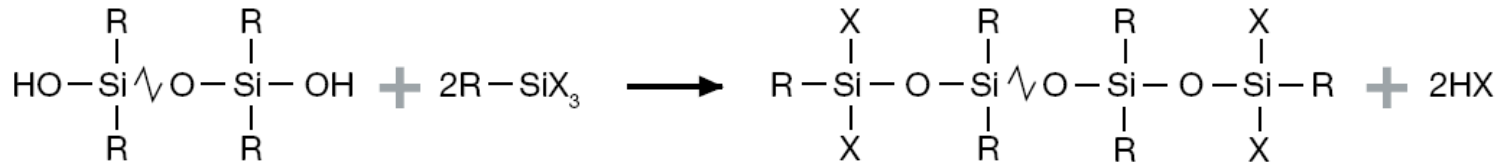


Anwendungsbeispiele:

- Hochleistungselastomere und -fluide (Durchlässigkeit gegen O₂)
- Oberflächenmodifizierer (Bautenschutz)
- Klebstoffe
- biomedizinische Materialien (Kontaktlinsen, künstliche Haut, etc.)
- Laboreinsatz (als Heißbäder etc.)
- Flüssigkristalle (Mesophasen)
- Blockcopolymere mit organischen Monomeren

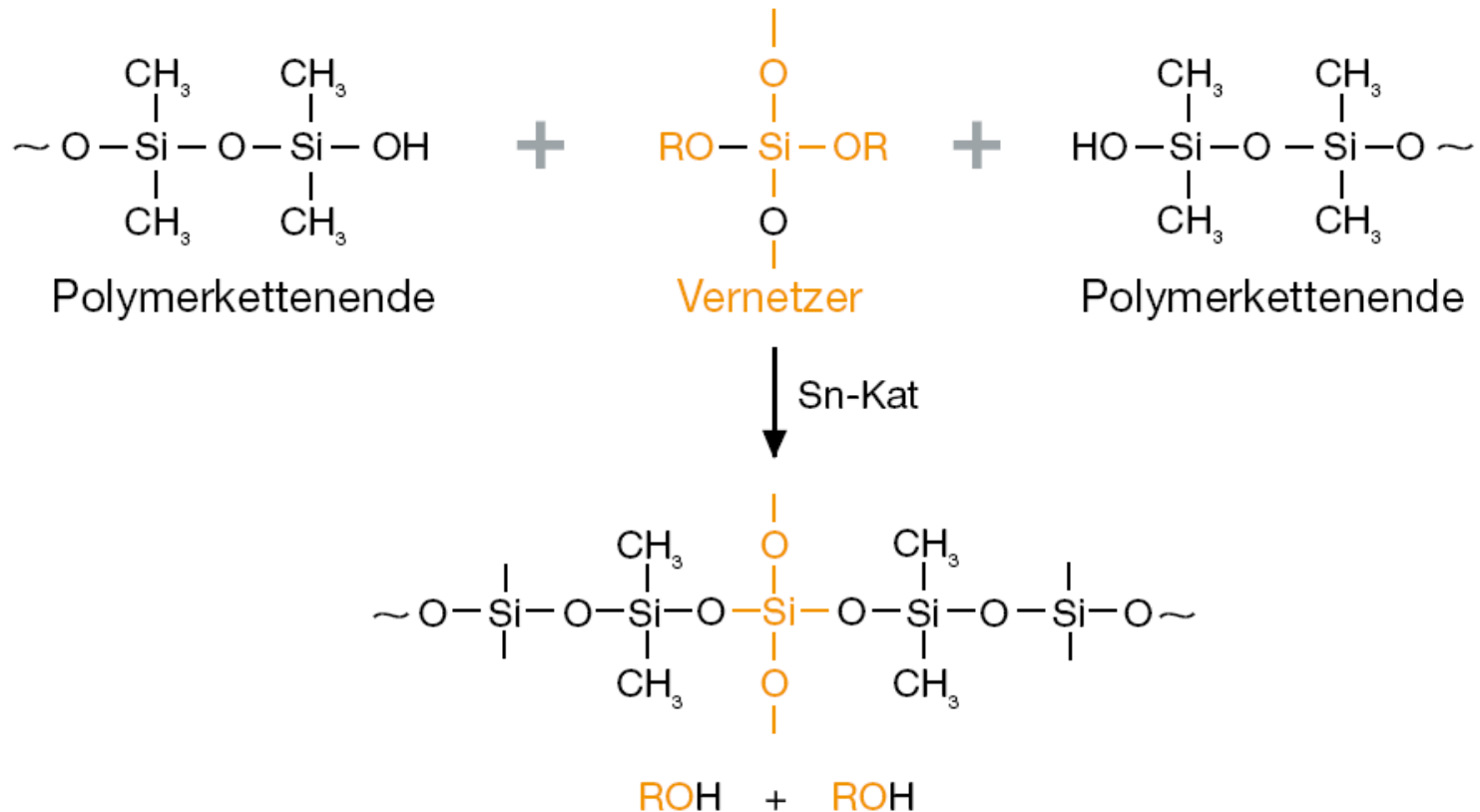
RTV-1 Silikonkautschuken

ELASTOSIL® RTV-1 Siliconkautschuk



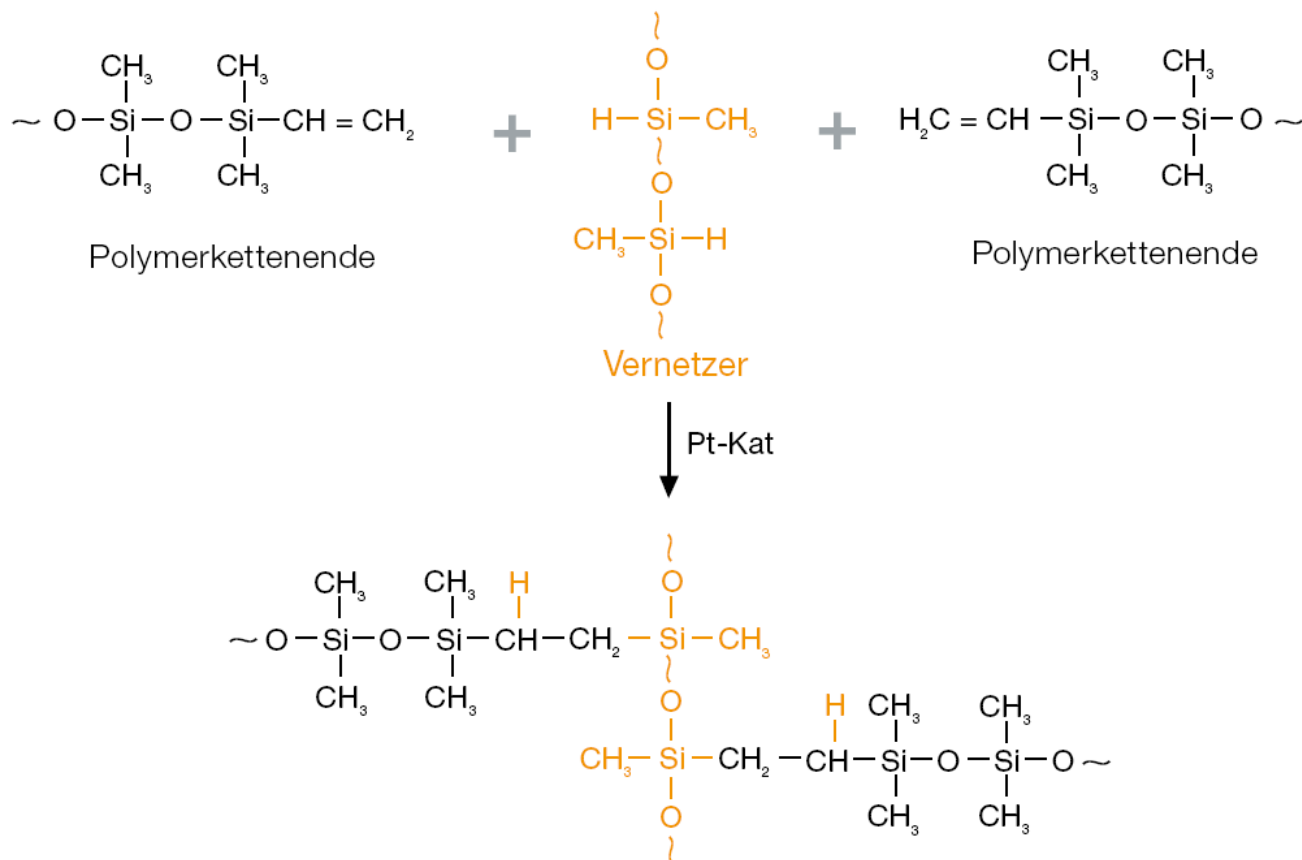
RTV-2 Silikonkautschuken

Strukturformel für die Kondensationsvernetzung



Additionsvernetzende Silikonkautschuke

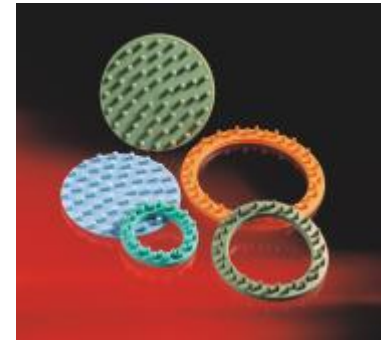
Strukturformel für die Additionsvernetzung



Silikone

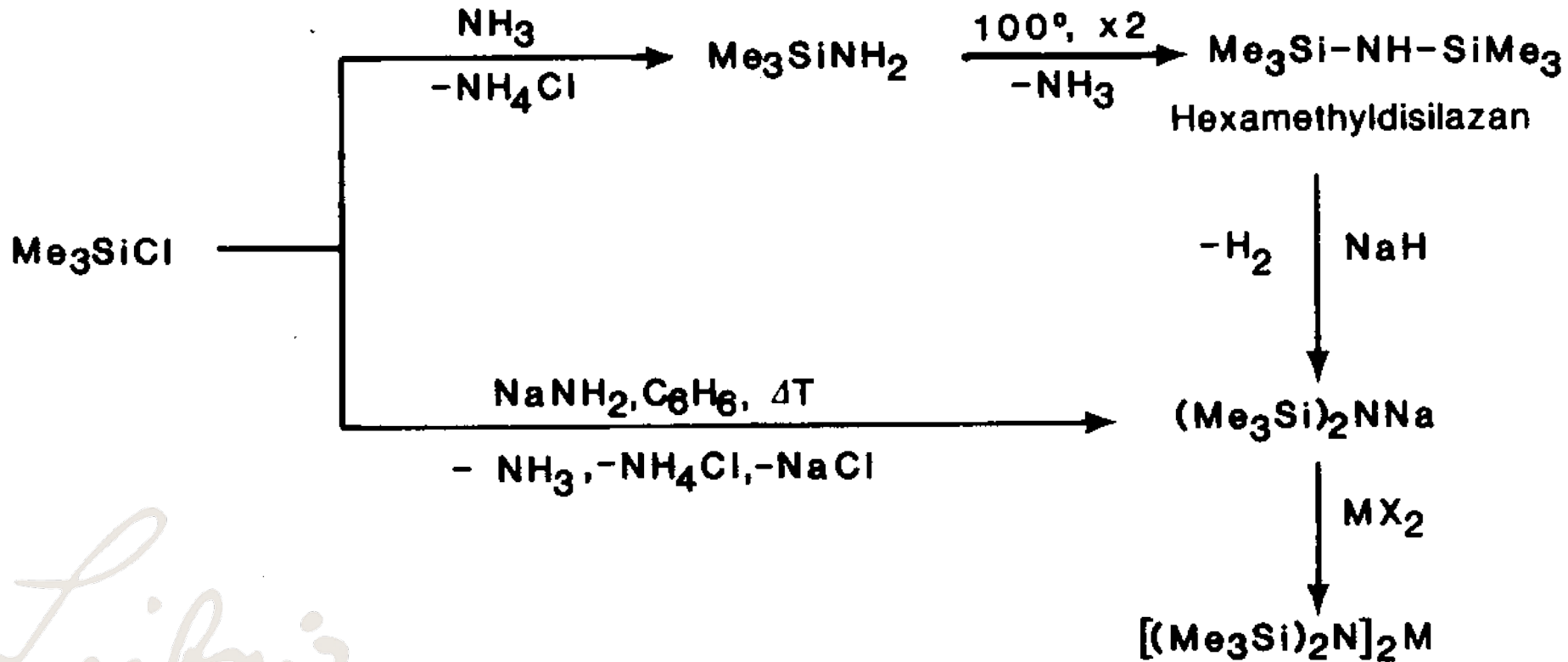
Warum haben Silicone solche herausragenden Materialeigenschaften?

- **hohe Flexibilität** der Si-O-Si-Bindung
 - * geringe Rotationsbarrieren
 - * geringe Si-O-Si-Biegeschwingung
 - * **sterische Abschirmung** der Si-Atome führen linearen Si-O-Si-Gruppen (z.B. $\text{Ph}_3\text{Si-O-SiPh}_3$)
- kleinen Temperaturkoeffizienten der Viskosität
 - * Neigung zur Bildung von Helices mit WW der Si-O-Einheiten untereinander
- Grenzflächeneffekte
 - * **Polarität der Si-O-Si-Einheit**
 - * **hydrophober Charakter** der Reste R am Si-Atom (**Imprägnierung**)

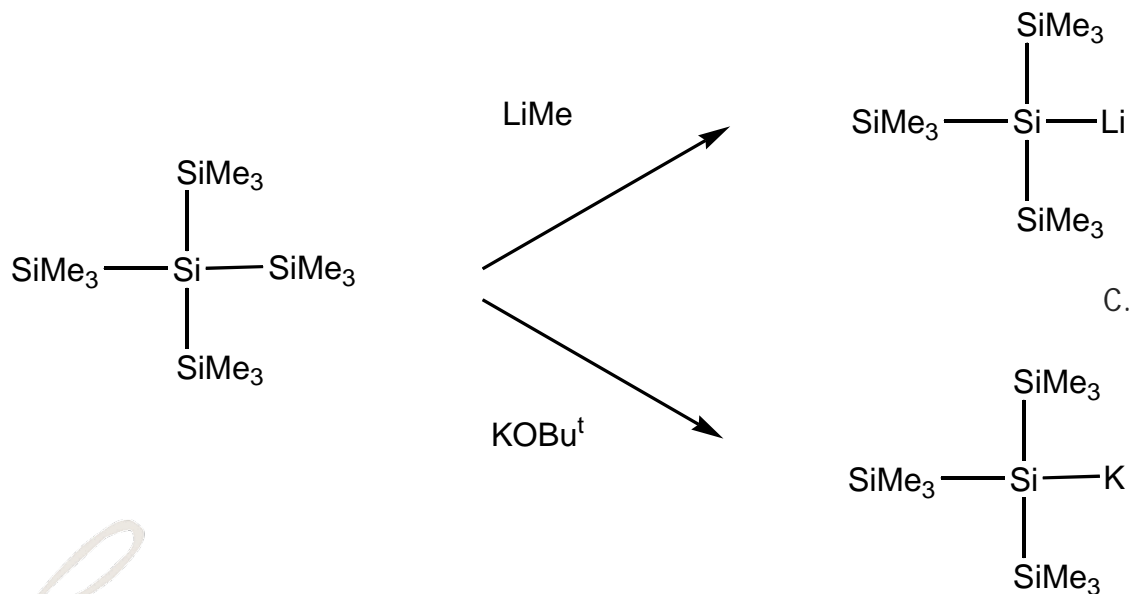
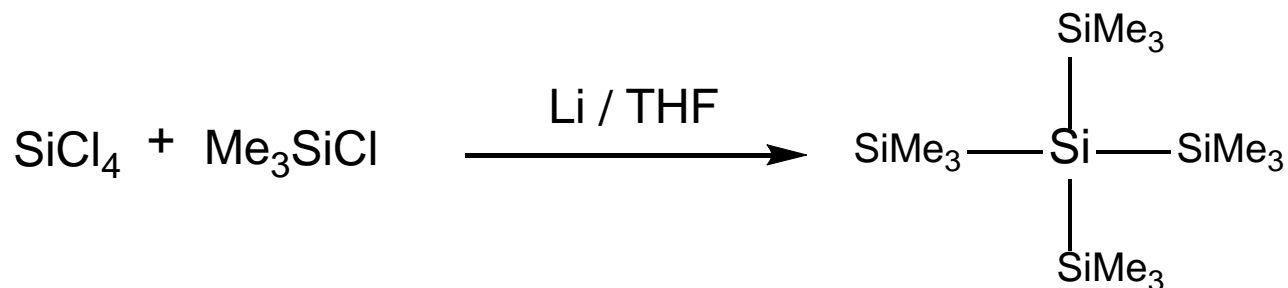


Si-N Spezies - Silazane

- **Cyclische Verbindungen** werden bevorzugt ausgebildet
- eingesetzt meist in organischen Synthesen



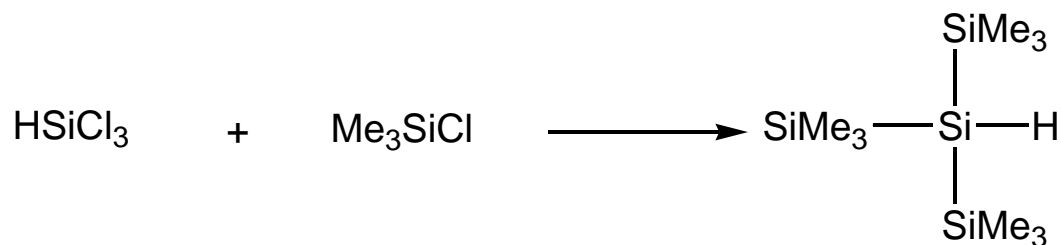
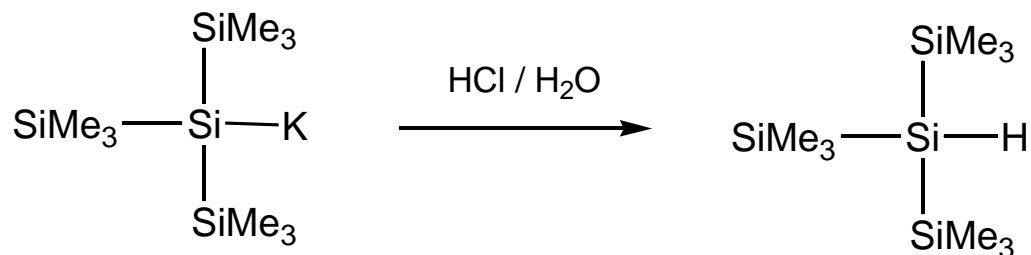
Synthese von Tetrakis(trimethylsilyl)silan



C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 221

Modifiziert nach H. Gilman und C. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1454;
G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1

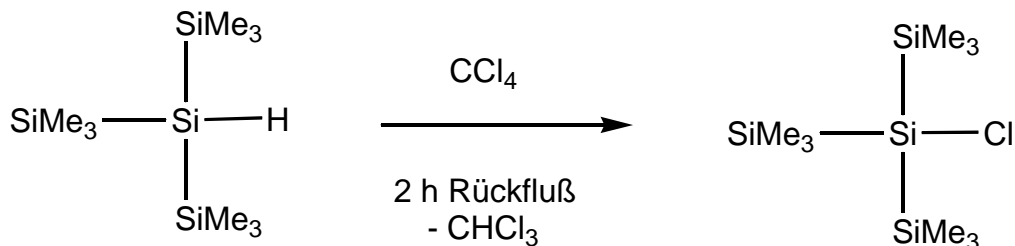
Synthese von Tris(trimethylsilyl)silan



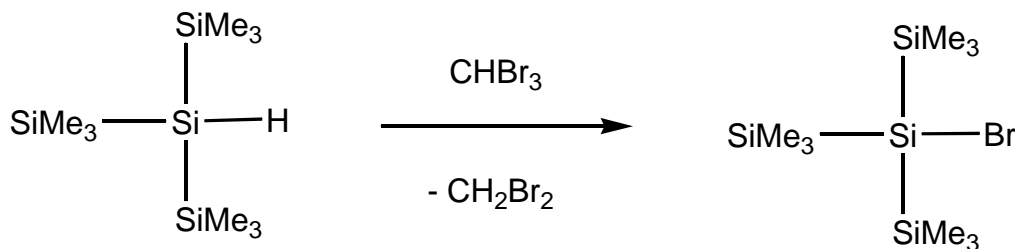
H. Bürger und W. Kilian, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 299

aber: Ausbeute < 30%, Hauptprodukt ist $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$

Synthese von Halogen-tris(trimethylsilyl)silan

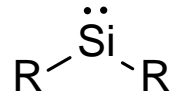


H. Bock et al., J. Organomet. Chem. **1993**, 445, 19-28

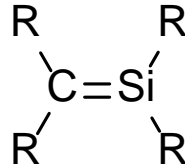


Ch. Marschner et al., Eur. J. Inorg. Chem **2004**, 3254

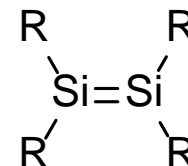
Si-Verbindungen mit KZ \neq 4



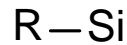
Silylen (Silen)



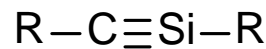
Silen



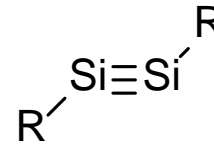
Disilylen (Disilen)



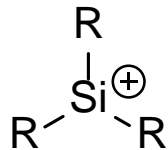
Silylidin



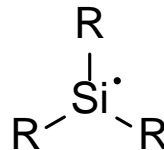
Silin



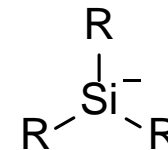
Disilin



Silicenium-Kation

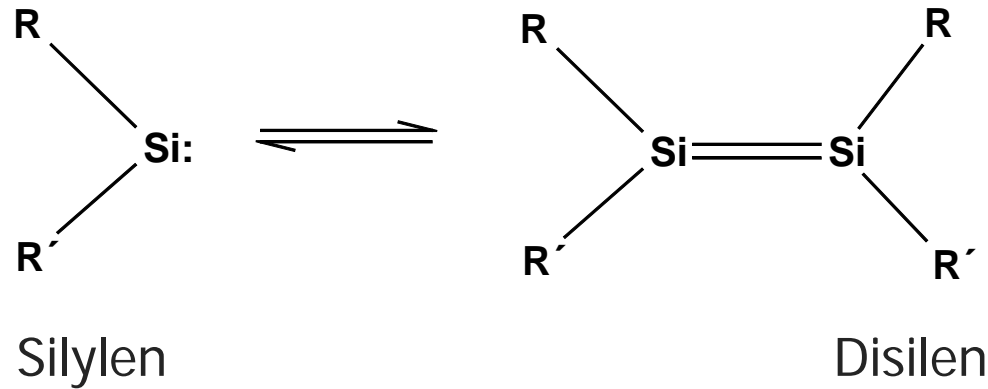


Silyl-Radikal

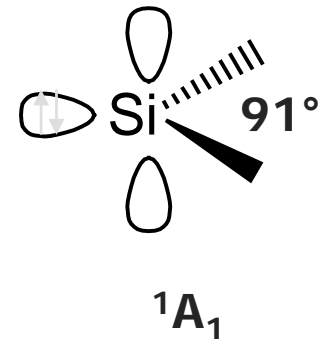
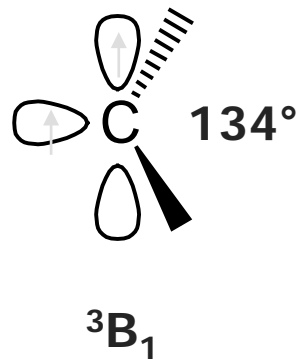


Sila-Anion

Silylene



- p_{π} - p_{π} -Bindung (Abweichung von der klassischen Doppelbindungsregel)



Methylen vs. Silylen

4. (0.99970) LP (1) C 1

s(34.20%)p 1.92(65.79%)d 0.00(0.00%)
 0.0001 0.5841 -0.0292 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.8108 -0.0222
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0043 -0.0021

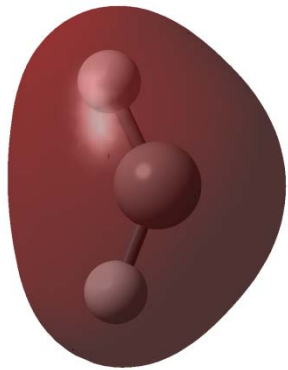
Methylen

5. (0.99959) LP (2) C 1

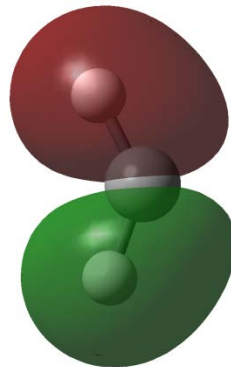
s(0.00%)p 1.00(100.00%)d 0.00(0.00%)
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.9991
 -0.0432 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 -0.0046 0.0000 0.0000 0.0000

SOMO

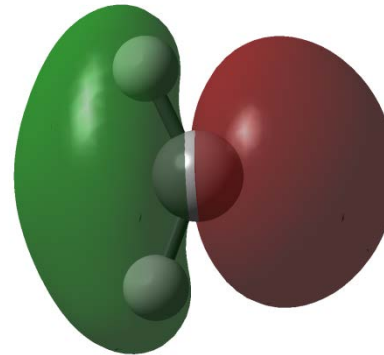
SOMO



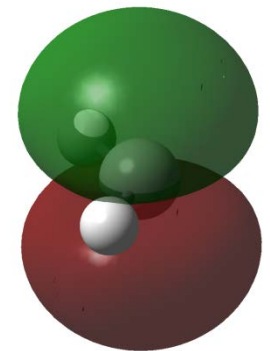
(A1)



(B2)



(A1)



(B1)

Methylen vs. Silylen

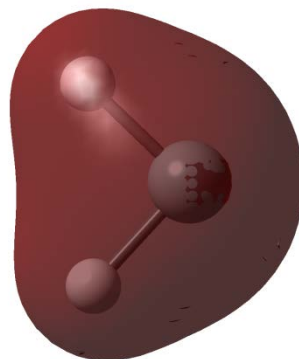
8. (0.99983) LP (1)Si 1

s(77.23%)p 0.29(22.71%)d 0.00(0.06%)
0.0000 0.0001 0.8785 -0.0212 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.4742 0.0474 0.0000
0.0000 0.0000 0.0144 -0.0202

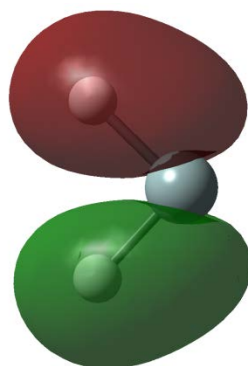
Silylen

HOMO

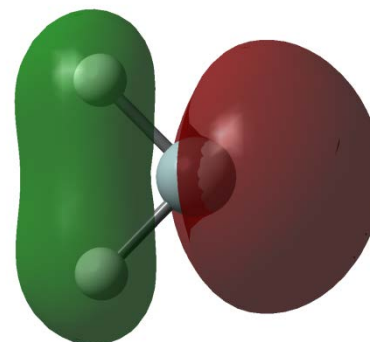
LUMO



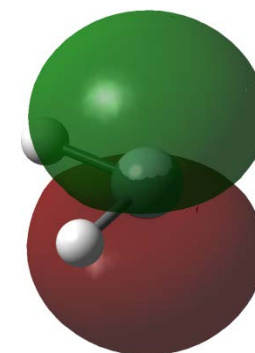
(A1)



(B2)

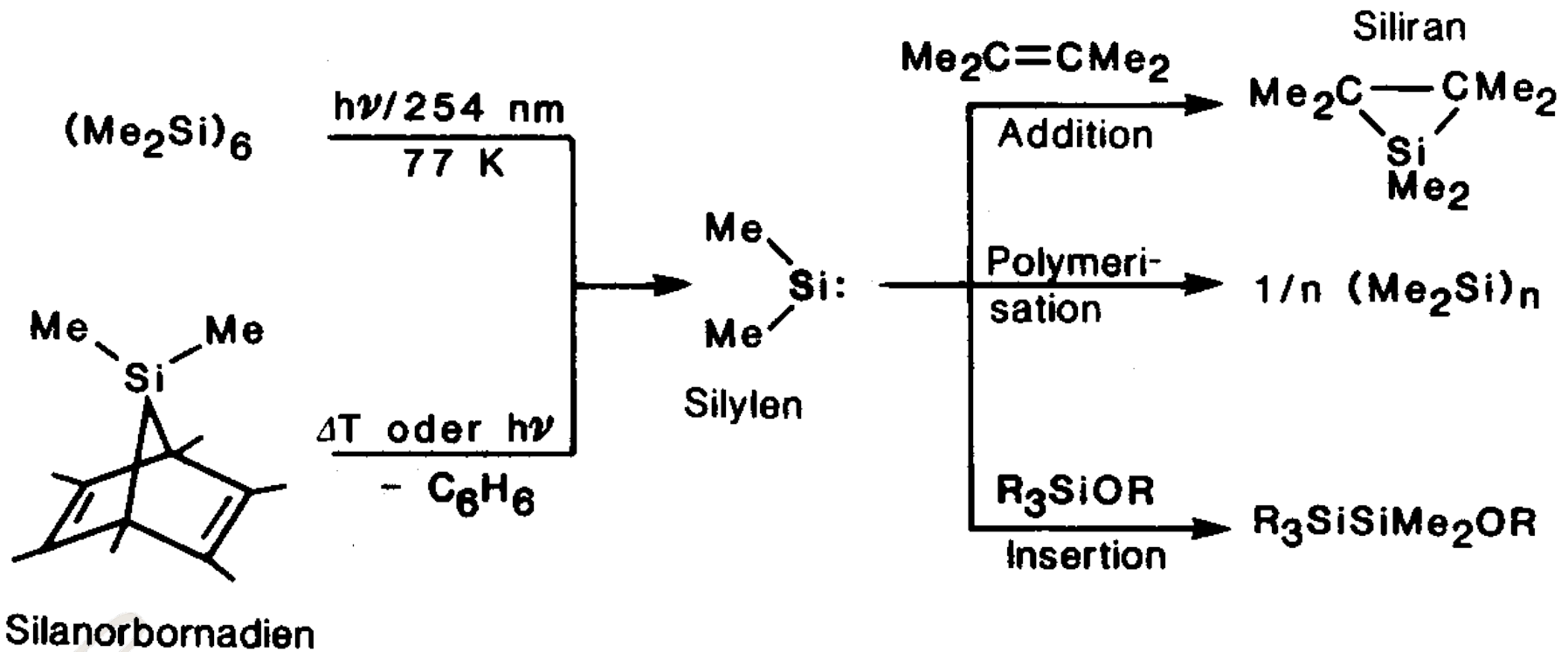


(A1)



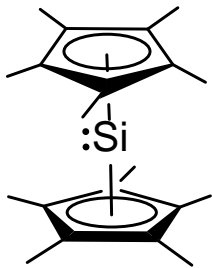
(B1)

Silylene

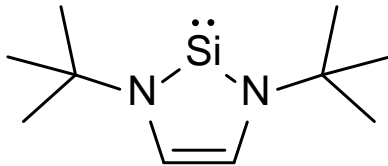


Silylene

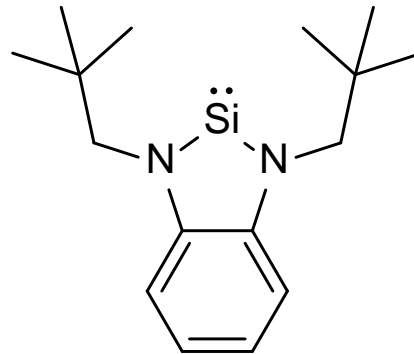
- mittlerweile sind neben kurzlebigen Silylenspecies auch immer mehr (unter Normalbedingungen) stabile Silylene bekannt
- Stabilisierung durch Inkorporation in Ringsysteme (vgl. NHCs)



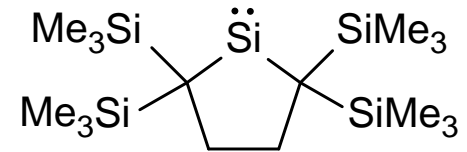
Jutzi 1986



West 1994



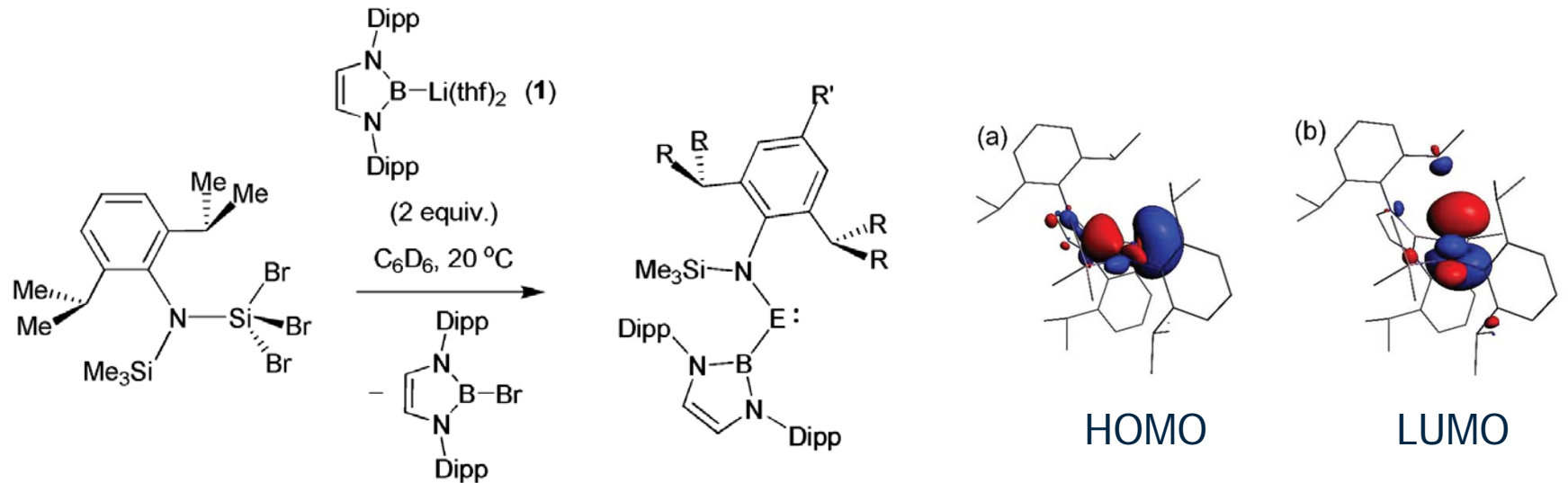
Lappert 1995



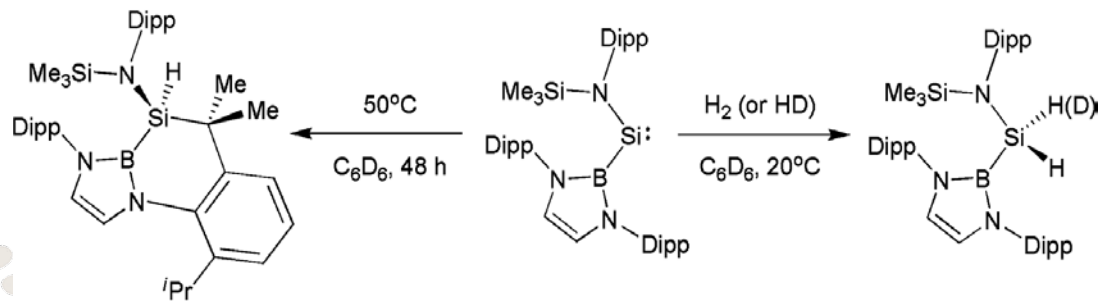
Kira 1999

a) Jutzi, P.; Kanne, D.; Krüger, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1986, 25, 164; b) Denk, M.; Lennon, R. B.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2691; c) Gehrhus, B.; Lappert, M. F.; Heinicke, J.; Boese, R.; Bläser, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 1931; d) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9722

Silylene

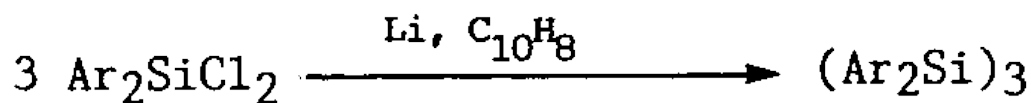
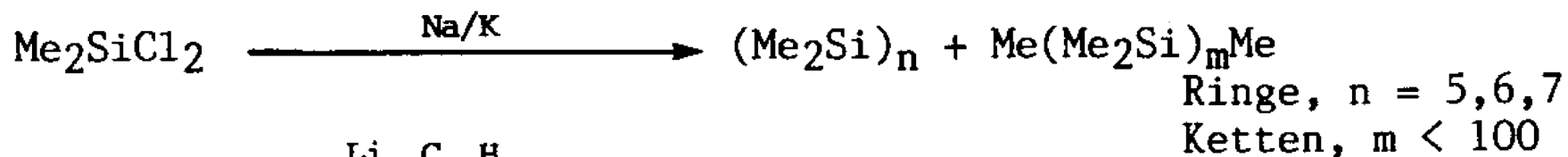


- Erstes Beispiel eines azyklischen Silylens 2012, Stabilisierung durch Boryl-Anion



a) A. V. Protchenko, K. Hassomal Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge
J. Am. Chem. Soc. **2012**, *134*, 6500

Organopolysilane - Polysilylene

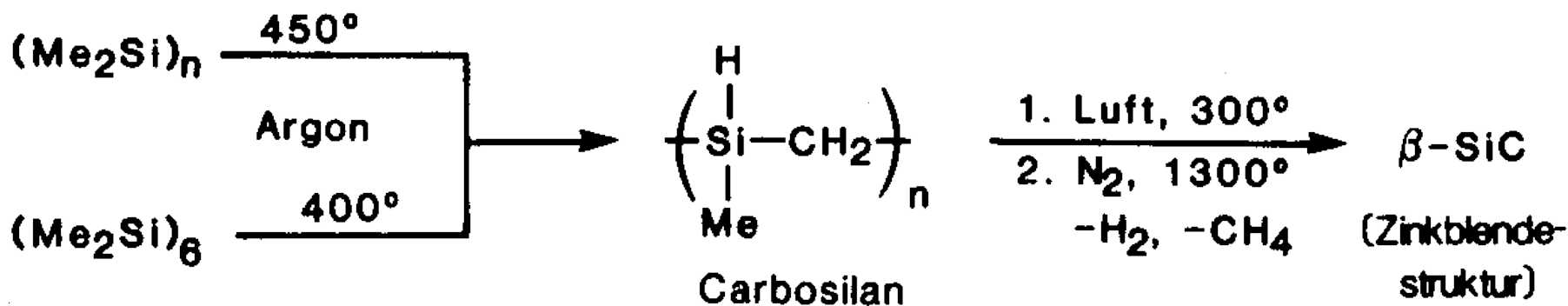


Organopolysilane - Polysilylene

- Die Frage ob, bei Reaktionen des gezeigten Typs cyclische Oligomere oder offenkettige Polymere entstehen lässt sich über die Reaktionsbeding. steuern
- Unerwartete elektronische Eigenschaften:
 - * starke Absorptionsbanden bis hin in den bathochromen Bereich (~350 nm)
 - * **Cyclosilane** können im Gegensatz zu den Cycloalkanen zu **Radikalanionen** reduziert werden.
 - * nach Dotierung mit bspw. AsF_5 weisen Polysilane Halbleitereigenschaften auf
- Technische Anwendungen:
 - * **Carbosilane** als Precursor für Keramiken, UV-Stabilisatoren, Materialien für elektronische Bauelemente, etc.

Organopolysilane – Polysilylene

Precursor für Keramiken



Leibniz

Germaniumorganyle - Allgemeines

- typisches Halbmetall (C. Winkler 1886 Freiberg/Sa.)
- bis vor kurzem meist nur von akademischen Interesse, seit einiger Zeit Precursor für Halbleitermaterialien
- EN ist ähnlich zu C und H
- Darstellung:
 - * Direktsynthese
 - * Umverteilungsreaktionen (Komproportionierung)
 - * Spaltung von C-Ge-Bindungen in Verbindungen des Typs R_4Ge
- Auftreten stabiler Ge(II)-Species auch als R_2Ge
- zwei Argumente sprechen bis heute gegen eine intensivere Ge-Chemie
 - * hohe Preis der Ausgangsstoffe
 - * einziges Element der 14. Gruppe welches nur einen bedingt NMR-aktiven Kern besitzt ^{73}Ge

Zinnorganyle (Stannane) – Allgemeines

- Besitzen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, Bedeutung geht aufgrund der **biologischen Problematik** zurück
- Besitzt eine „**reichere**“ **Strukturchemie** (höhere KZ als 4 werden einfacher gebildet als bei Silicium und Germanium)
- Fähigkeit zur **Selbstassoziation und Komplexbildung** mit (Donor)Solventien
- Einfache Detektion (viele Isomere ^{114}Sn – ^{122}Sn)
 - * **^{119}Sn -NMR** und **Mößbauerspektroskopie**
 - * seltener ^{117}Sn
- Technische Anwendungen:
 - * 60% als **PVC-Stabilisatoren** Bu_2SnX_2 (unterdrücken die HCl-Abspaltung aus PVC während der thermischen Verarbeitung, UV-stabilisatoren zur Unterbrechung radikalischer Kettenreaktionen)
 - * 30% als „**Biozide**“ (TBT/Z, $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$) Fungizide (Gram-positive Bakterien)
 - * Me_2SnCl_2 , Erzeugung von **Gläsern** mit SnO_2 -Oberflächen

Zinnorganyle - Giftigkeit

- Wächst mit dem Alkylierungsgrad und sinkt mit zunehmender Kettenlänge
- max. Toxizität besitzen Me_3Sn^+ -freisetzende Substanzen
- weniger toxisch sind Verbindungen des Typs: $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-i-C}_8\text{H}_{17})_2$

Ort

Molekül

Wirkung

Hemmung der Energiebildung (oxidative Phosphorylierung)

Hemmung von Ionenkanälen (**ATPasen**)

Hemmung von **Cytochrom P450** (Entgiftungsenzyme, Aromatase)

Zelle

Zerstörung der Zellmembran

Schädigung empfindlicher Immunzellen (Lymphozyten)

Organismus Schädigung von Organen

- **Immuntoxizität** (Fische und Säuger)

- Nervensystem und Augen (Fische)

- Niere (Fische)

Verhaltensänderungen (Nahrungssuche, Feindvermeidung)

Wachstum, Entwicklung (Verzögerung der Metamorphose bei Fröschen)

Fortpflanzung

- Schädigung von Fischlarven

- **Vermännlichung von Wasserschnecken**

Population

Gemeinschaft

Wasserschnecken: Rückgang der Weibchen, Populationseinbruch

Hemmung der Primärproduktion (Algen)

Zinnorganyle - Giftigkeit

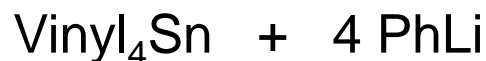
Für die Bewertung der Giftigkeit für den Menschen liegt für TBT in Nahrungsmitteln ein international verbindlicher TDI-Wert (= *tolerable daily intake* = tolerierbare tägliche Aufnahme) vor.

Die Weltgesundheitsorganisation (= WHO) leitete einen TDI-Wert von 0,25 µg TBT / kg Körpergewicht ab. Für eine Person mit 70 kg Körpergewicht liegt die tolerable tägliche Aufnahmemenge somit bei **17,5 µg** TBT.

MAK-Werte: **LD 50**, oral, Ratte

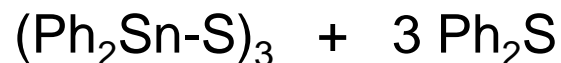
Trimethylzinnchlorid	8,5 mg/kg
Tributylzinnchlorid	122 mg/kg
Trioctylzinnchlorid	> 29 000 mg/kg

Darstellung

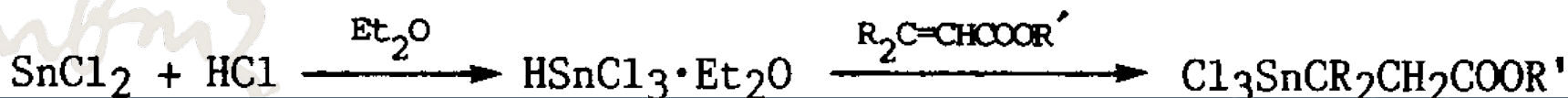
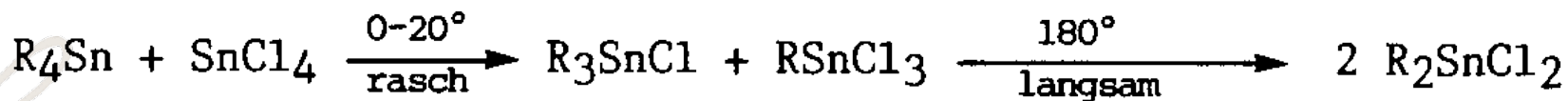
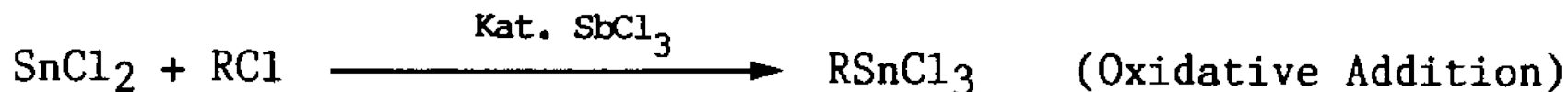
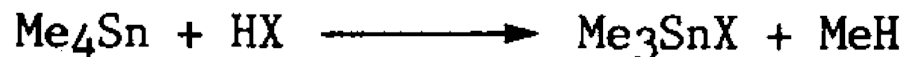
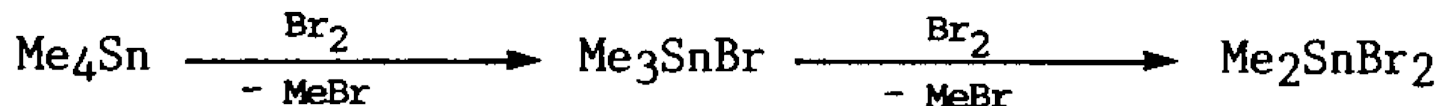


R_4Sn -Verbindungen sind meist gegenüber O_2 und H_2O inert

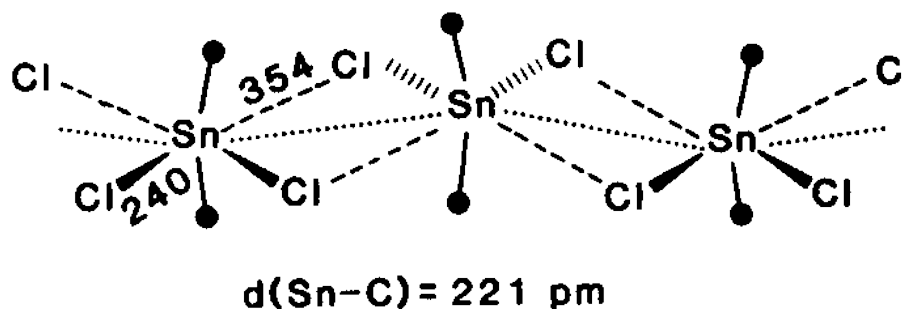
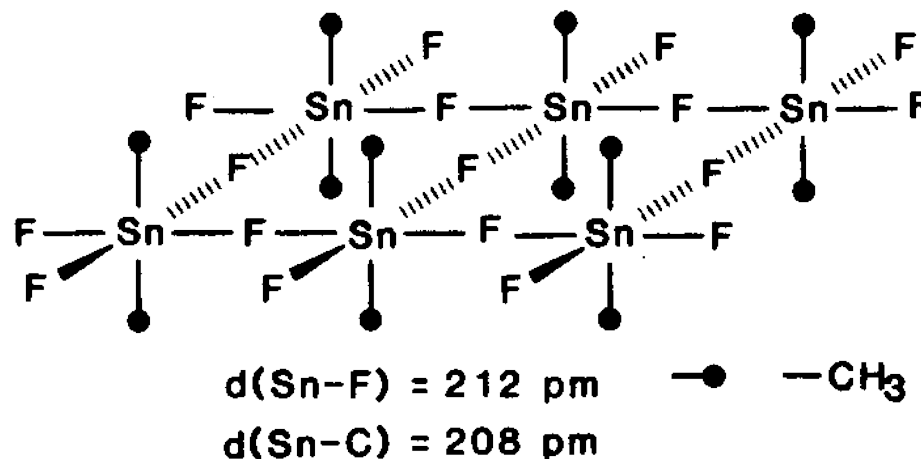
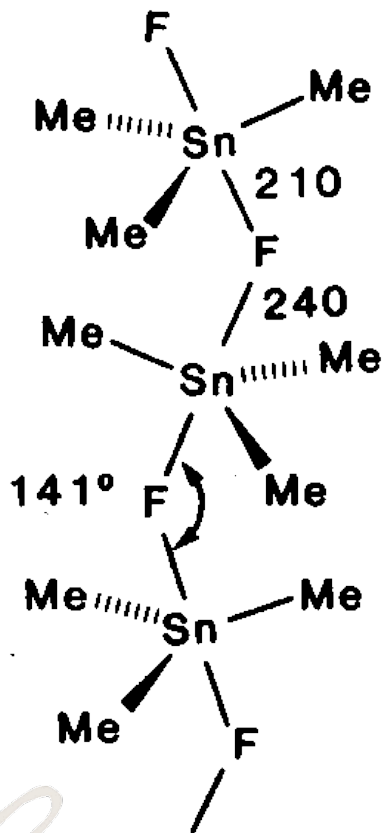
Organozinnverbindungen besitzen eine **hohe Thiophilie**



Darstellung

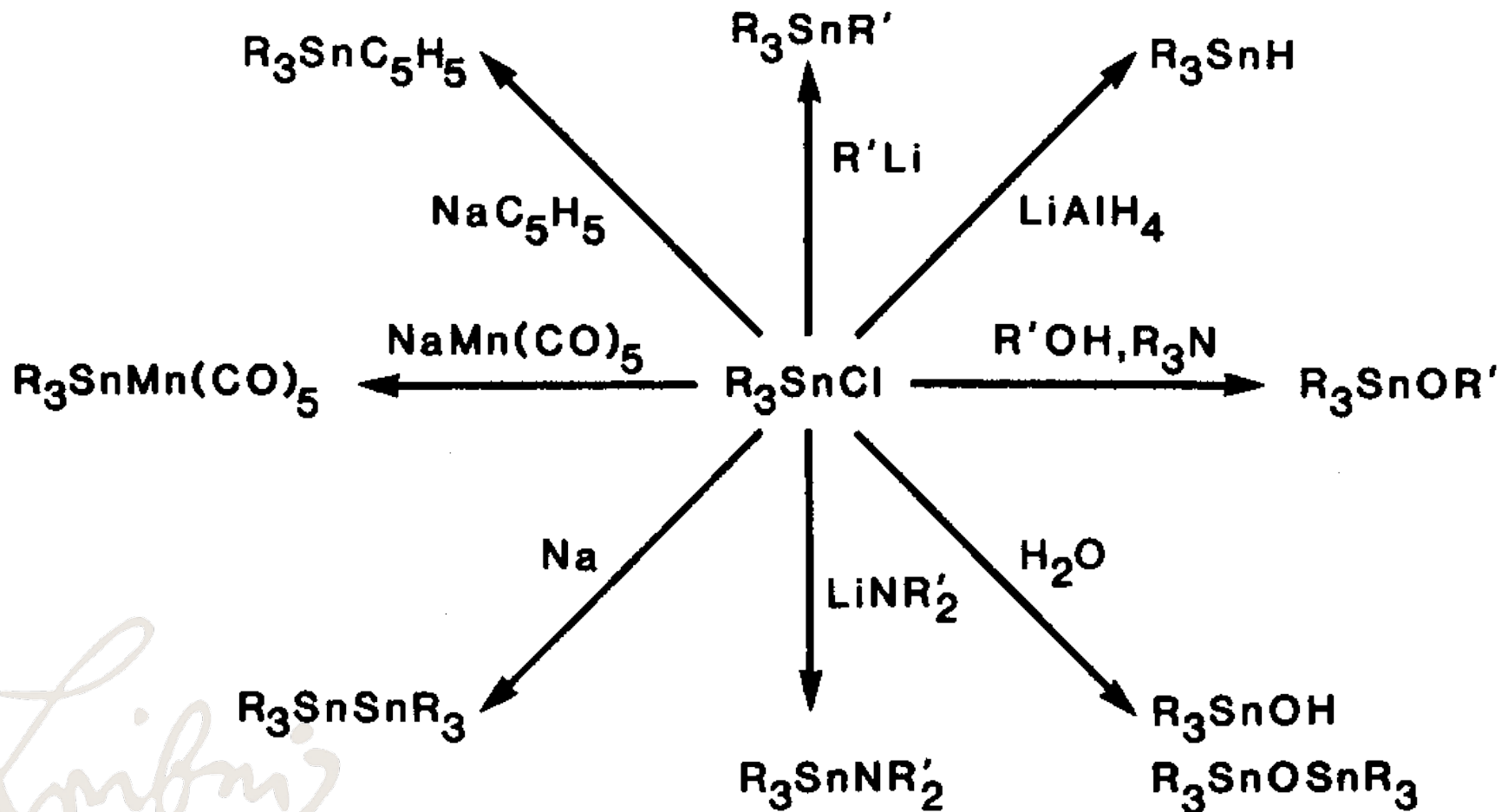


Assoziation unter Bildung von σ -Halogenbrücken

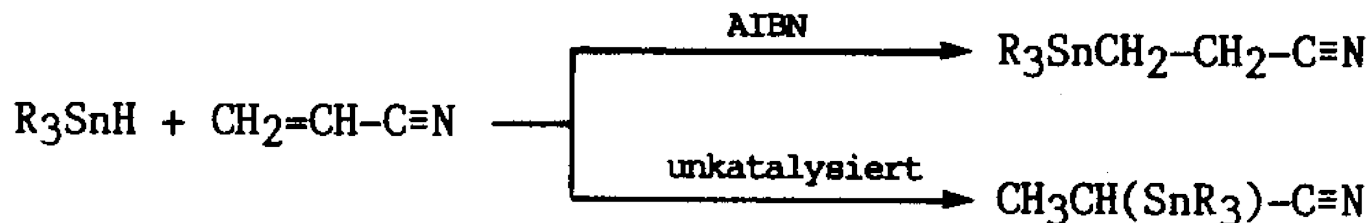
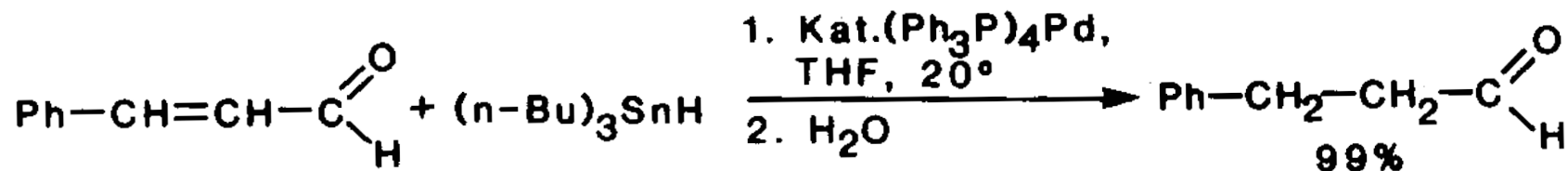


- Chloride, Bromide und Iodide bilden **schwache Brücken**, die sich mit LM einfach wieder aufbrechen lassen, **Schwerlöslichkeit der Fluoride**

Reaktivität



Reaktivität - Hydrostannylierung



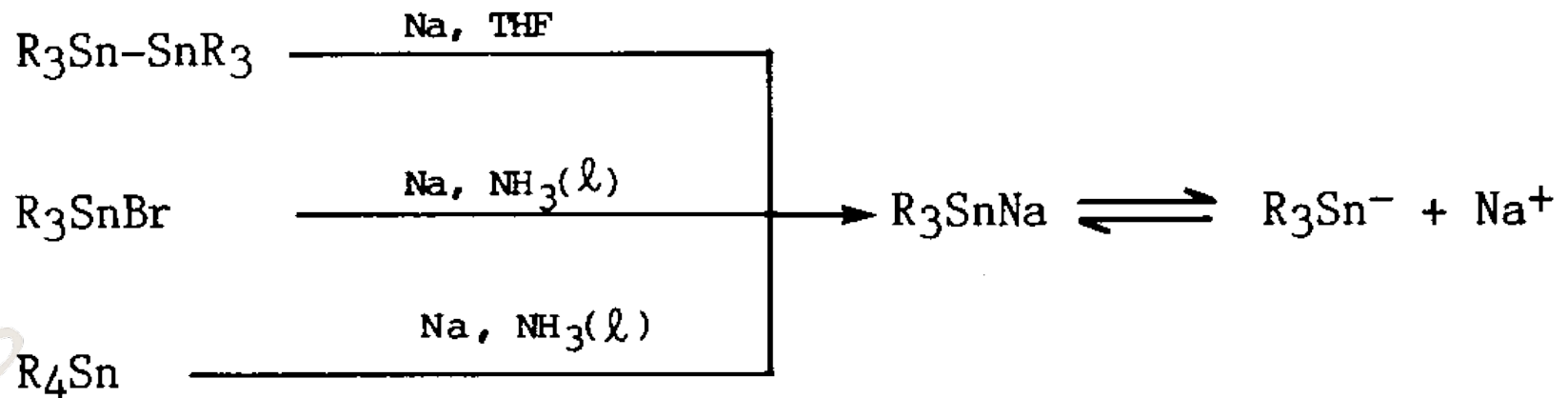
- Größere mechanistische Vielfalt

* radikalische Reaktionswege (Initiator UV-Licht oder AIBN)

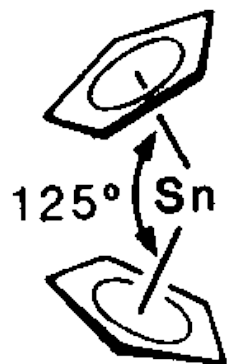
* Hydridübertragungsprozesse

Reaktivität – Oligo- und Polystannane

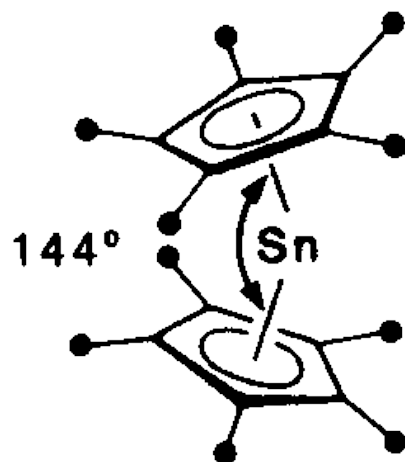
- Besitzen im Vergleich zu entsprechenden Si-Derivaten (noch) keine technische Bedeutung (Ursache ist die hohe UV-Empfindlichkeit)
- Distannane wichtige Ausgangsbausteine im Labor



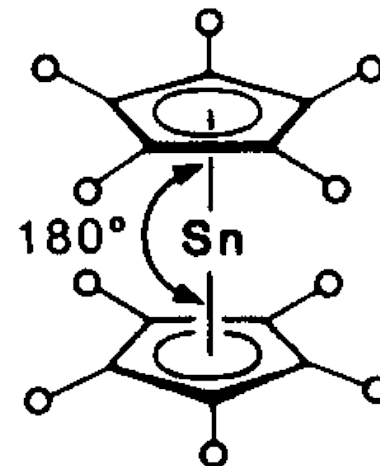
Stannocen



$d(\text{Sn}-\text{C}) = 271 \text{ pm}$

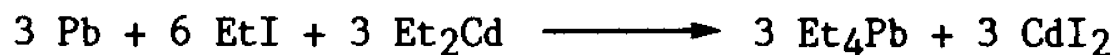


—● = CH_3



—○ = C_6H_5

- In der Vergangenheit Bedeutung als Bleiadditiv
- hochtoxisch, leicht zu Pb abbaubar (nur schwache Pb-C-Bindung)
- Industrielle Darstellung: * „Direktsynthese“ mit Et_2Cd



Summe:



* NALCO-Verfahren (elektrochemisch)

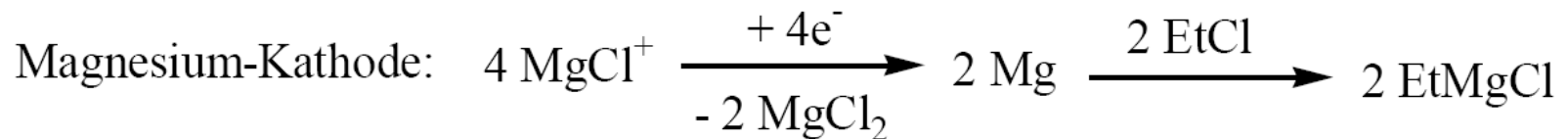
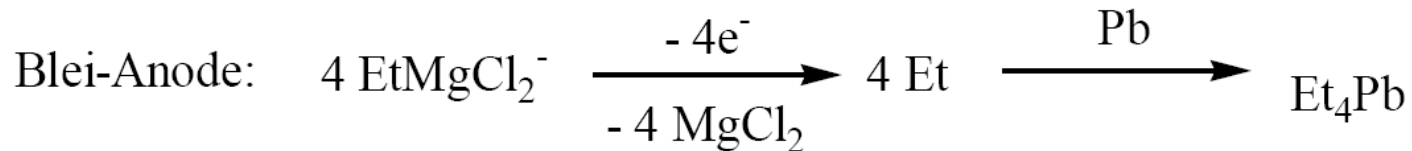


Tetraethylblei

Seit 1922 Antiklopffmittel (o.1% im Benzin), heute z.B. MTB-Ether als Ersatz

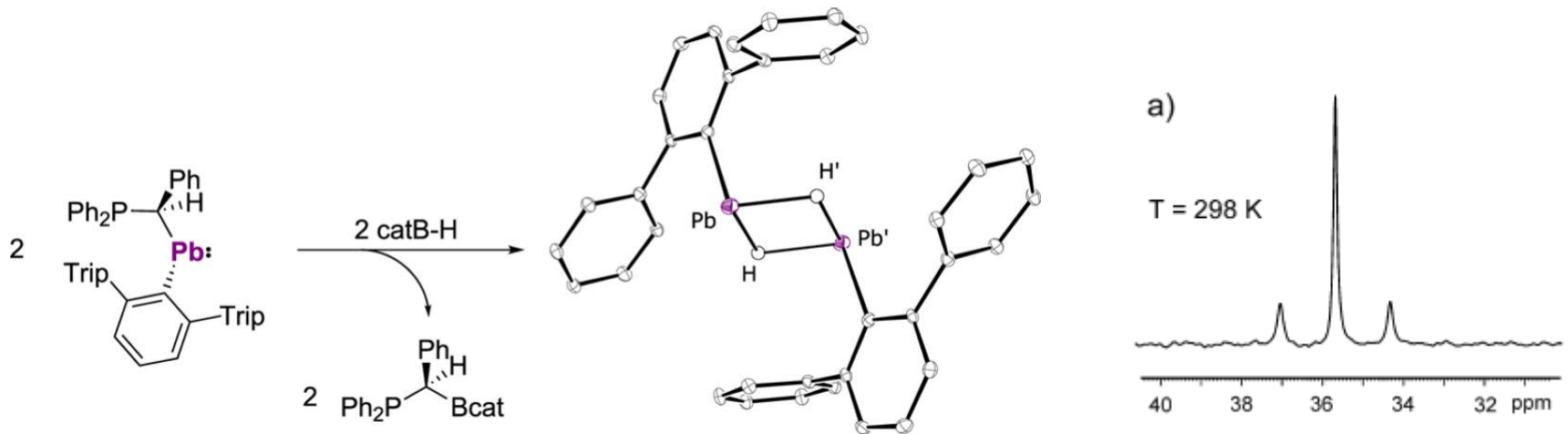
a) klassisch: $4 \text{ PbNa} + 4 \text{ EtCl} \xrightarrow{(110^\circ\text{C}, \text{Autoklav})} \text{Et}_4\text{Pb} + 3 \text{ Pb} + 4 \text{ NaCl}$

b) NALCO-Prozess (Elektrolyse):



Bleihydride

- Binäres PbH_4 endotherme Verbindung, rapider Zerfall
- Organobleihydride weisen laut Rechnungen ungewöhnliche ^1H NMR Verschiebungen auf, $\delta \approx +40$ ppm, klassisch: (20 – -60 ppm)



- ^1H NMR Signal bei 35.71 ppm, ^{207}Pb Satelliten ($^1J_{\text{PbH}} = 734\text{ Hz}$)
- Pb-Pb Abstand 3.2646(4) Å