



บทที่ 4

สารประกอบดีบุกอินทรีย์

สารประกอบดีบุกอินทรีย์ หมายถึง สารประกอบที่มีพันธะระหว่าง ดีบุกกับคาร์บอน อย่างน้อยที่สุดหนึ่งพันธะซึ่ง โดยทั่วไปดีบุกในสารประกอบนี้มักจะมีค่าเลขออกซิเดชันเป็น +4 เนื่องจาก ดีบุกจัดเป็นโลหะในหมู่ IV A ของตารางธาตุ จึงมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็น 4 และมีการจัดเรียงตัวอิเล็กตรอนแบบ sp^3 hybridization ดังนั้นในสารประกอบที่มีพันธะโควาเลนต์ของ ดีบุกจึงมีรูปร่างแบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral) และเนื่องจาก การจัดเรียงตัวของ อิเล็กตรอนเป็นเช่นนี้ ทำให้อะตอมของดีบุกมี d-orbital ว่างอยู่จึงสามารถเกิดพันธะ 5 และ 6 เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของดีบุกอินทรีย์ที่มีรูปร่างแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral) ได้ถึงแม้ว่าค่าพลังงานการแตกตัว (dissociation energy) ของพันธะระหว่างดีบุก-คาร์บอน จะมีค่าต่ำกว่าพลังงานการแตกตัวของพันธะระหว่าง คาร์บอน-คาร์บอน ($D_{Sn-C} = 188 - 230$ KJ/mol, $D_{C-C} = 355 - 380$ KJ/mol) แต่ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของพันธะระหว่าง ดีบุก-คาร์บอน จะน้อยกว่า มีความเสถียรในน้ำและบรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิปกติสามารถ ทนต่อความร้อนได้ดี และไม่ค่อยสลายตัวเมื่อกลิ่นโดยลดบรรยากาศ และไม่ทำปฏิกิริยากับพวก กรดแก่ , หมู่ฮาโลเจน หรือหมู่ที่ซ้อบอิเล็กตรอนอื่น ๆ ตัวอย่างเช่น สารประกอบดีบุกอินทรีย์จะ ไม่เกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล หรือแอลกอฮอล์ (18)

ในสารประกอบดีบุกอินทรีย์จะมีคุณสมบัติค่อนข้างไปทางอ็อกซิดิกสามารถเป็นทั้งตัวให้ และรับ โปรตอน เช่น triorganotin hydroxides จะประพฤติตัวเหมือนอินทรีย์เบส , bis triorganotin oxides จะประพฤติตัวเป็นเบสแก่สามารถทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์และกรด อินทรีย์แล้วให้เกลือเกิดขึ้น แต่เกลือที่ได้ไม่นำไฟฟ้าและไม่ละลายในน้ำ นอกจากนี้สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์ยัง ไม่มีคุณสมบัติเหมือนอีเทอร์ถึงแม้มันจะทำปฏิกิริยาเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ได้ในบางครั้ง ตามปกติดีบุกในสารประกอบนี้จะไม่เกิดพันธะคู่กับออกซิเจน ตัวอย่างเช่น diorganotin oxides จะเกิดเป็นพวกพอลิเมอร์ซึ่งมีการเชื่อมโยง (cross - linked) ขึ้นภายในโมเลกุลระหว่าง พันธะของดีบุก - ออกซิเจนแทน เนื่องจากสารประกอบดีบุกอินทรีย์มีความเป็นอ็อกซิดิกค่อนข้างมาก มันจึงมีคุณสมบัติแตกต่างไปจาก halocarbons ทั่วไป สารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์นี้จะมี ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาแทนที่เหมือนสารอินทรีย์จำพวก โลหะเฮไลด์ พันธะของดีบุก-ไฮโดรเจน

ไม่เหมือนกับพันธะของคาร์บอน-ไฮโดรเจน ถึงแม้จะเป็นพันธะโควาเลนต์เหมือนกัน สารประกอบดีบุกอินทรีย์ไฮโดรด์จะเป็นตัวรีดิวซ์อย่างรุนแรง เช่นเดียวกับ ลิเทียมและอลูมิเนียมไฮโดรด์ สารประกอบดีบุกอินทรีย์นี้ส่วนใหญ่จะละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์กลิ่นได้ง่าย และนิยมใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์อื่น ๆ

การศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบดีบุกอินทรีย์นี้มีมานานแล้ว แต่การศึกษาค้นคว้าถึงประโยชน์การใช้สอยในเชิงพาณิชย์เพิ่งจะมีราวปี ค.ศ. 1940 นี้เท่าที่ศึกษาค้นคว้าและวิจัยมาแล้วพอจะแบ่งสารประกอบดีบุกอินทรีย์ออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้ดังนี้ คือ tetraorganotins, triorganotins, diorganotins, monoorganotins, hexaorganoditins และ organotin coordination complex

4.1 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สี่หมู่ (Tetraorganotins)

มีสูตรทั่วไปคือ R_4Sn โดย R นี้ อาจจะเป็นหมู่อินทรีย์ เช่น เมทิล, บิวทิล, ออกทิล, ไฮโดลเฮกซิล, ฟีนิล เป็นต้น

4.1.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

ส่วนใหญ่ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด มีคุณสมบัติทางกายภาพ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

4.1.2 คุณสมบัติทางเคมี

ปฏิกิริยาที่สำคัญของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่ R สี่หมู่ (Tetraorganotins) นี้ คือปฏิกิริยา heterolytic เช่น ปฏิกิริยา electrophilic, nucleophilic, cleavage และ kocheshkov redistribution โดยพันธะระหว่างดีบุก-คาร์บอน ใน tetraorganotin นี้่ง่ายต่อการแตกตัวแล้วแทนที่ด้วยหมู่ ฮาโลเจน, ไฮโดรเจน, เฮไลด์ และ กรดแรมี่ ดังสมการต่อไปนี้

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สี่หมู่

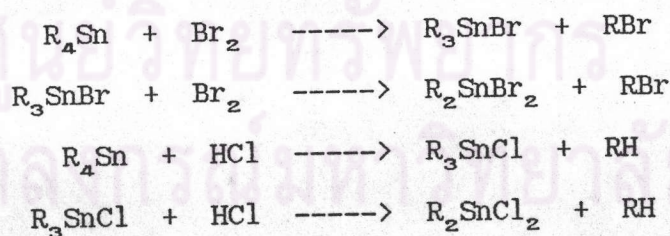
Compound	CAS Registry		Mp, °C	Bp, °C	nd ²⁰	d ²⁰ , g/cm ³
	No.					
(CH ₃) ₄ Sn	[594-27-4]		-54	78	1.4415	1.2905 ^b
(C ₄ H ₉) ₄ Sn	[1461-25-2]		-97	127 _{1.3 kPac, d}	1.4727	1.0541
(C ₈ H ₁₇) ₄ Sn	[3590-84-9]				1.467 ^d	0.9609 ^d
(C ₆ H ₅) ₄ Sn	[595-90-4]		228			1.521
(C ₆ H ₁₁) ₄ Sn	[1449-55-4]		261	160-163		
(CH ₂ =CH) ₄ Sn	[1112-56-7]			70 _{0.59 kPac}	1.4640 ^b	1.257
(CH ₃) ₂ (C ₄ H ₉) ₂ Sn	[1528-00-3]			73-75 _{0.5 kPac}	1.4640 ^b	1.1457
(C ₂ H ₅) ₃ (C ₄ H ₉)Sn	[17582-53-5]				1.4736	

^a Ref. 94, except where noted.

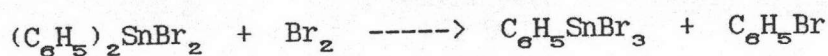
^b At 25 °C.

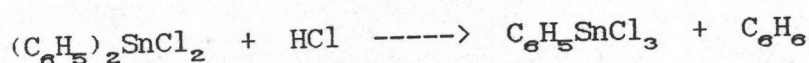
^c To convert kPa to mmHg, multiply by 7.5.

^d Ref. 95.



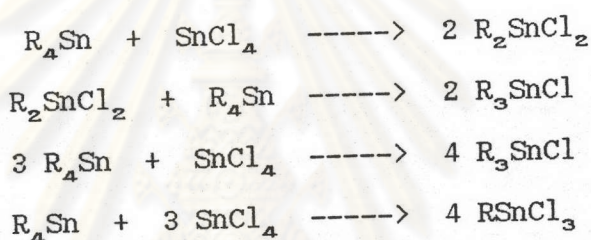
ในกรณีที่ R เป็นหมู่อัลคิลนั้นปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปจนได้สารประกอบของ aryltin trihalides ดังสมการต่อไปนี้





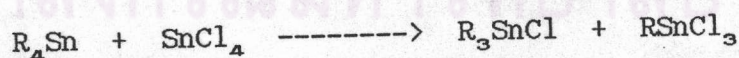
ในทางปฏิบัติจะควบคุมปฏิกิริยา cleavage นี้ได้ยากมาก มักจะผลได้ (yield) เป็นของผสมแต่เราสามารถที่ทำให้ผลได้ที่ต้องการเพิ่มมากขึ้นได้ โดยการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาให้ต่ำลง ใช้สารละลายที่เจือจางมาก ๆ และใช้ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น ไพรอดีน เป็นต้น แต่วิธีการนี้ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้เตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์หมู่เล็ก ๆ นอกจากภายในห้องทดลอง

สำหรับปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุดของ tetraorganotins ได้แก่ปฏิกิริยา Kocheshkov redistribution เพราะเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียม tri-, di-, organotin halides และในบางครั้งสามารถนำมาใช้เตรียม monoorganotin ได้ด้วย ดังสมการต่อไปนี้



ปฏิกิริยาข้างต้นนี้จะให้ผลได้ (yield) ดีมาก ถ้าหมู่ R เป็นพวก primary alkyl และ phenyl และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 200 °C. แต่ในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวก แอนไฮดริสอลูมิเนียมคลอไรด์ อาจใช้อุณหภูมิต่ำกว่านี้ได้

ในกรณีที่ใช้อุณหภูมิต่ำในการทำปฏิกิริยาโดยเลือกใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดต่ำ ๆ นั้น ถ้าเราใช้อัตราส่วนของ tetraorganotins กับ tin tetrachloride เป็น 1:1 จะได้ของผสมของ trialkyltin chloride และ monoalkyltin chloride ดังสมการ



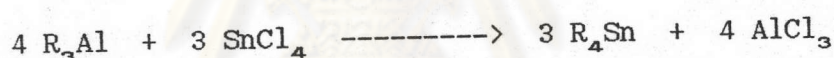
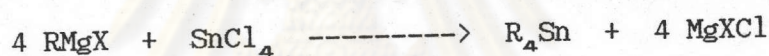
ถ้า R เป็นหมู่อัลคิลขนาดเล็ก เราสามารถสกัดแยกเอาสารประกอบของ monoalkyltin trichloride ออกได้โดยใช้สารละลายกรดเกลือเจือจาง นอกจากนั้นปฏิกิริยานี้ยังใช้ในการเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่ R ในโมเลกุลไม่เหมือนกัน (unsymmetrical tetraorganotin) ได้ดีเช่นกัน

ส่วน tetraaryltins นั้นสามารถใช้ปฏิกิริยา koaheshkov redistribution ในการเตรียมสารประกอบของ monoorganotin ได้โดยการเลือกใช้อัตราส่วนที่เหมาะสมของสารตั้งต้น ดังสมการต่อไปนี้



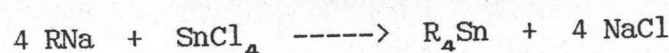
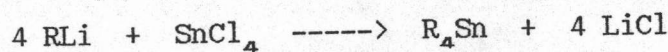
4.1.3 วิธีการเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สี่หมู่ (Tetraorganotins)

สารประกอบ tetraorganotins มีความสำคัญมากในแง่ของการใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบตัวอื่น ๆ ที่ใช้ในอุตสาหกรรม เช่น mono-, di-, และ triorganotin ปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการเตรียมสารประกอบ alkyltin และ aryltin ได้แก่ปฏิกิริยาระหว่าง สแตนนิคคลอไรด์ กับ กรินยาดรีเอเจนต์ หรือสารประกอบอะลูมิเนียมอินทรีย์ในสารละลายของเตตราไฮโดรฟูราน (THF)



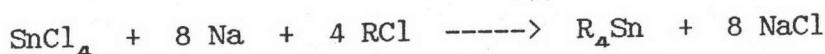
ในกรณีที่ต้องการให้ได้สารประกอบของ tetraorganotins จำนวนมาก จำเป็นต้องเติมหมู่อัลคิลให้มีอัตราส่วนมากเกินพอ ในทางปฏิบัตินิยมใช้อัตราส่วนโมลเป็น 4:1 เนื่องจากผลได้จะถูกแทนที่ที่ละลายขึ้นจากสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อัลคิลน้อยจนไปได้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อัลคิลสูงสุดสี่หมู่ โดยใช้ไอเทอร์เป็นตัวทำละลาย แต่ในกรณีที่ใช้ กรินยาดรีเอเจนต์ จะใช้เตตราไฮโดรฟูราน (THF) แทนไอเทอร์

นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมสารประกอบของ tetraorganotins ได้จากสารประกอบของ organolithium และ organosodium ดังสมการ



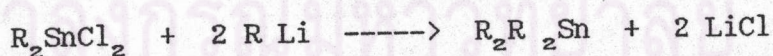
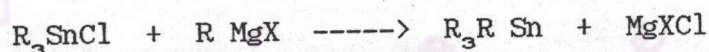
นอกจากปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังมีปฏิกิริยา Wurtz ซึ่งสามารถใช้เตรียมสารประกอบของ tetraorganotins ได้อีกด้วย เช่น การเตรียม tetrabutyltin จาก

activated magnesium , butyl chloride และ stannic chloride ในสารผสมของ hydrocarbon โดยใช้ เตตราไฮโดรฟูราน เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ก็จะได้ผลได้ (yield) สูงมาก หรืออาจจะใช้ active organosodium แทนในการสังเคราะห์สารประกอบ tetraorganotin อื่น ๆ ดังสมการ



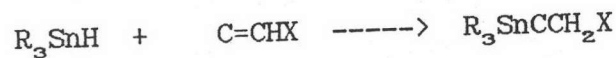
แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์สารประกอบของ tetraorganotins ตามวิธีดังกล่าวข้างต้น โดยมีการใช้สารพวกโลหะอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น กรินยาดรีเอเจนต์ หรือ organolithium reagents จะมีข้อจำกัดอยู่คือ ปฏิกริยานี้จะใช้เตรียมได้เฉพาะสารประกอบ tetraorganotins ซึ่งไม่มีหมู่ที่จะไปรบกวนสารประกอบโลหะอินทรีย์ขณะทำปฏิกริยาอยู่ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล , หมู่อะมิโน , หมู่ไนตริล ฯลฯ การสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่เหล่านี้ด้วยจำเป็นต้องใช้วิธีการพิเศษป้องกันหมู่เหล่านี้ด้วยสารประกอบหมู่อื่นที่เฉื่อยต่อการทำปฏิกริยาหลังจากที่เกิดพันธะของดีบุก-คาร์บอน แล้วจึงดึงเอาหมู่เฉื่อยนี้ออก ตัวอย่างเช่น ปฏิกริยาการเตรียม tetrakis(cyanoethyl)tin โดยการใช้ปฏิกริยาเคมีไฟฟ้าระหว่างโลหะดีบุกกับ acrylonitrile

ส่วนสารประกอบ unsymmetrical tetraorganotins ก็สามารถเตรียมได้จากปฏิกริยา ระหว่างสารประกอบ mono-, di-, หรือ triorganotin halides ทำปฏิกริยากับโลหะอินทรีย์ที่เหมาะสมของ แมกนีเซียม, ลิเทียม, โซเดียม, หรือ อะลูมิเนียม ดังสมการ

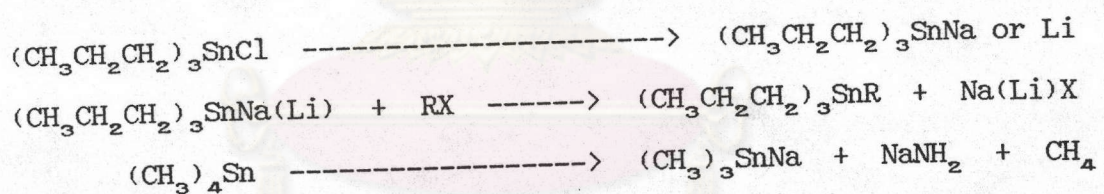


นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมสารประกอบของ unsymmetrical tetraorganotins ได้จากปฏิกริยาการเติมระหว่างสารประกอบดีบุกไฮโดรด์กับสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่มีตัว เนื่องจากสารประกอบดีบุกไฮโดรด์นี้สามารถเกิดปฏิกริยาการเติมเข้าไปในพันธะคู่, พันธะสาม, ของคาร์บอน-คาร์บอน เกิดเป็นพันธะของดีบุก-คาร์บอน แทน วิธีนี้นิยมใช้ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์โดยการใส่โลหะอินทรีย์ เช่น กรินยาดรีเอเจนต์ ได้ (ยกเว้นสารประกอบ

tributyltin และ triphenyltin ที่นิยมใช้ทั้ง 2 วิธี) ได้แก่สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ต่อไปนี้ คือ acrylonitrile, acrylate และ metacrylate esterss , allyl alcohol, vinyl ethers, styrene และ olefins อื่น ๆ เป็นต้น



สำหรับสารประกอบที่มีหมู่ฮาโลเจนวงไวในการทำปฏิกิริยา เช่น allyl chloride สามารถนำมาเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ได้ ทั้ง di-, และ monoorganotins ได้โดยวิธีข้างบนนี้ แต่มีข้อเสียคือสารประกอบไฮโดรด์นี้จะมีเสถียรน้อยลงเมื่อมีหมู่ไฮโดรด์เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ผลได้ต่ำและมีผลผลิตพลอยได้สูง สารประกอบดีบุกอินทรีย์ลิเทียม , โซเดียม หรือ แมกนีเซียม มีความสำคัญในการใช้เตรียมสารประกอบ tetraorganotin ในห้องทดลองมาก แต่มีข้อเสียคือ วงไวต่อปฏิกิริยากับอากาศ และน้ำมาก นิยมเตรียมมาจากสารประกอบของ triorganotin halides เป็นส่วนใหญ่หรืออาจเตรียมมาจากสารประกอบ tetraorganotins บ้างบางครั้ง



4.1.4 ประโยชน์

สารประกอบ tetraorganotins นี้มีความสำคัญอย่างยิ่งในการใช้เป็นสารตั้งต้นที่จะเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ตัวอื่น ๆ ต่อไปเช่น tri-, di-, และ monoorganotins มีอยู่บ้างที่นำไปใช้ในตัวเร่งปฏิกิริยาของ Ziegler-Natta ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ แต่ไม่มีหลักฐานยืนยันแน่นอนว่ามีกานนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์หรือไม่

4.2 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สามหมู่ (Triorganotins)

มีสูตรทั่วไป คือ R_3SnX โดย R อาจจะเป็นหมู่อินทรีย์ เช่น อัลคิลหรืออัลลิล ส่วน X อาจจะเป็นพวก เฮไลด์, ออกไซด์, ไฮดรอกไซด์, คาร์บอกซิเลต, หรือ เมอร์แคปโตไรด์

4.2.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

สารประกอบ triorganotin halide ส่วนใหญ่ไม่ละลายน้ำ (ยกเว้น $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ละลายน้ำได้) แต่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ หลายชนิด ยกเว้น triorganotin fluoride ที่ไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เพราะมีความแข็งแรงของพันธะระหว่างดีบุก-ฟลูออไรด์ สูงมาก คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบ triorganotins บางตัวดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สามหมู่

Compound	CAS		Mp, °C	Bp, °C	n_D^{20}	$d^{20}, \text{g/cm}^3$
	Registry No.					
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	[1066-45-1]		37.5	154-156		
$(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$	[1066-44-0]		26-27	163-165		
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$	[1461-22-9]			152-156 ^a	1.4930 ^b	1.2105
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$	[1983-10-4]		218-219(dec)			1.27 ^c
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$	[639-58-7]		106			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$	[379-52-2]		357(dec)			
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnCl}$	[3091-32-5]		129-130			

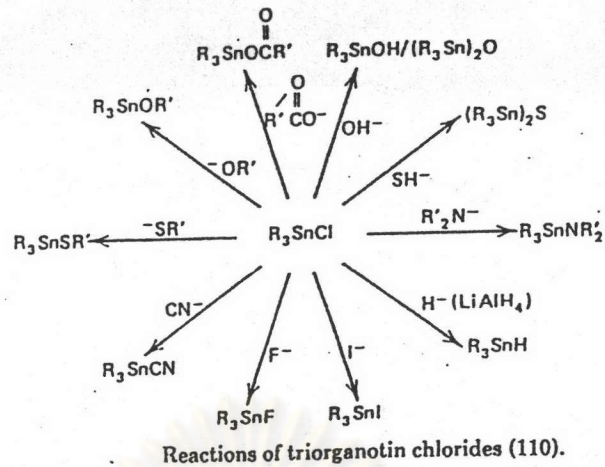
^a Ref. 110

^b To convert kPa to mmHg, multiply by 7.5

^c At 25°C.

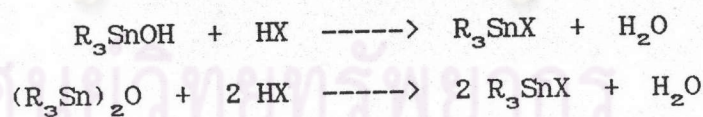
4.2.2 ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญ

สารประกอบ triorganotin ที่สำคัญ และใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบ triorganotins อื่น ๆ ได้แก่ triorganotin chloride เนื่องจากมันเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ nucleophile ได้ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สามหมู่

นอกจากนี้สารประกอบ triorganotin ที่มีความสำคัญในเชิงพาณิชย์ ยังได้แก่ สารประกอบออกไซด์, ไฮดรอกไซด์, ฟลูออไรด์ และ คาร์บอกซิเลต ของ triorganotin อีกด้วย โดยปกติแล้วสารประกอบของ trialkyltin halides และเกลืออื่น ๆ ของมันจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสขั้นพื้นฐานได้เป็นสารประกอบ bis(oxide)s (ยกเว้นสารประกอบของ trimethyltin ซึ่งมีความเสถียรต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส) เพราะสารประกอบไฮดรอกไซด์ของ trialkyltin ที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้องจะถูกดึงน้ำออกเกิดเป็น bis(oxide)s แทน. ส่วนสารประกอบออกไซด์ และไฮดรอกไซด์ของ triorganotin จะมีฤทธิ์เป็นต่างปานกลางสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีฤทธิ์เป็นกรดได้ ดังปฏิกิริยา



ปฏิกิริยาข้างต้นนี้มีประโยชน์มาก ในการเตรียมอนุพันธ์ที่มีประจุลบจากสารประกอบคลอไรด์ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ที่ชอบนิวเคลียส (nucleophile) ได้ นอกจากนี้ปฏิกิริยานี้ยังใช้ได้กับสารประกอบที่ฤทธิ์เป็นกรดอ่อน ๆ เช่น ฟีนอล, เมอร์แคปแทน และสารประกอบไซคลิกไนโตรเจนอีกด้วย โดยการแยกน้ำที่เกิดขึ้นออกทันที

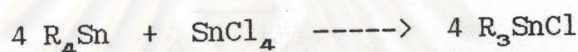
ในสภาวะที่เป็นกลาง สารประกอบของ triorganotin ที่มีฤทธิ์เป็นต่างแก่จะมีความเสถียรมาก แต่ในสภาวะที่เป็นต่างแก่จะเกิดเป็นสารประกอบของไฮดรอกไซด์และบิสออกไซด์แทน พันธะของดีบุก-คาร์บอน สามารถทำให้แตกออกเกิดเป็นสารประกอบของ diorganotin ได้ด้วย

สารประกอบที่มีฤทธิ์เป็นกรดแก่, ฮาโลเจน และหมู่ที่ซอบอิลเลกตรอนอื่น ๆ ส่วนสารประกอบออกไซด์ของ alkyl triorganotin ขนาดเล็ก ($C_1 - C_4$) จะมีฤทธิ์เป็นด่างแรงพอที่จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ในอากาศแล้วเกิดเป็นตะกอนของสารประกอบคาร์บอเนตของ triorganotin นั้น ๆ ได้

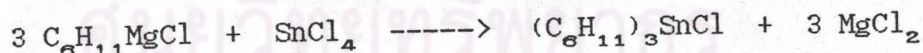
4.2.3 วิธีการเตรียมสารประกอบ triorganotin

มี 2 วิธีคือ

4.2.3.1 Kocheshkov redistribution โดยใช้สารประกอบของ tetraorganotin เป็นสารตั้งต้นจะได้สารประกอบเฮไลด์ของ triorganotin มีสูตรทั่วไปเป็น R_3SnX ซึ่งนำไปเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบ triorganotin ตัวอื่น ๆ ต่อไป

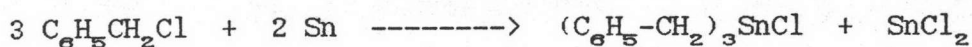


ปฏิกิริยาข้างบนนี้จะเกิดขึ้นตอนผ่านการเป็น grignard reagent ก่อนแล้วจึงให้ผลได้เป็นสารประกอบของ triorganotin halide และยังให้ผลได้ตัวอื่น ๆ เป็นของผสมอีกด้วยเช่น diorganotin เป็นต้น ถึงแม้จะควบคุมอัตราส่วนจำนวนโมลของสารตั้งต้นแล้วก็ตาม มีบางกรณีเท่านั้นที่ได้สารประกอบของ triorganotin halide เพียงตัวเดียว อันเนื่องมาจากผลของ steric hindrance เช่น



โดยปกติแล้วเราจะไม่นิยมเตรียม triorganotin จากการทำปฏิกิริยาของ tetraorganotin กับกรด, ไฮโดรเจนเฮไลด์, หรือหมู่ฮาโลเจน โดยตรงเพราะจะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมาก ไม่คุ้มทุน

4.2.3.2 Direct synthesis โดยใช้สารประกอบอินทรีย์เฮไลด์ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับโลหะดีบุกวิธีนี้ใช้ได้เฉพาะการเตรียม tribenzyltin chloride เท่านั้น



ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้ดีต้องมีน้ำเป็นตัวทำละลายอยู่ด้วย ถ้าใช้ทอลูอีนเป็นตัวทำละลาย จะได้สารประกอบของ dibenzyltin dichloride แทน

จากสารประกอบของ tetraphenyltin และ tin tetrachloride โดยปฏิกิริยา Kocheshkov redistribution จะได้สารประกอบของ triphenyltin chloride ซึ่งนำไปใช้เตรียมสารประกอบ ไฮดรอกไซด์ของ triphenyltin ได้ โดยทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับ สารละลายน้ำของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และสามารถนำไปใช้เตรียมสารประกอบ อะซิเตรต ของ triphenyltin ได้โดยทำปฏิกิริยาโดยตรงกับโซเดียมอะซิเตรตหรือใช้สารประกอบไฮดรอกไซด์ ของ triphenyltin ทำปฏิกิริยากับกรดอะซิติกก็ได้

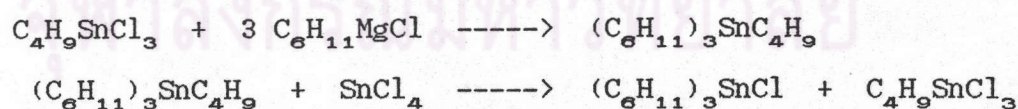
ส่วนการเตรียม tricyclohexyltin chloride โดยปฏิกิริยาของ Kocheshkov redistribution นั้นไม่เหมาะสม เพราะ tetracyclohexyltin สามารถสลายตัวได้ใน stannic chlorides ที่อุณหภูมิปกติ จึงต้องเลี่ยงไปเตรียมโดยวิธีอื่น คือ

- โดยปฏิกิริยาของ cyclohexylmagnesium chloride กับ stannic chloride ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 3:1

- โดยปฏิกิริยาการเตรียม tricyclohexyltin chloride 2 ขั้นตอนคือ

1. ใช้ butyltin trichloride ทำปฏิกิริยากับ cyclohexylmagnesium chloride ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1:3

2. นำไปทำปฏิกิริยาต่อกับ stannic chloride ด้วยสภาวะที่ไม่รุนแรงมีตัวทำละลายที่เจือยชาเพื่อดึงหมู่ butyl ออกจะได้ของผสมของ tricyclohexyltin chloride กับ butyltin trichloride



สารประกอบของ tricyclohexyltin chloride นี้ถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ได้โดยการทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

4.2.4 ประโยชน์

ตั้งแต่ในปี ค.ศ. 1950 ได้มีการค้นพบประโยชน์ของการนำเอาสารประกอบ triorganotin มาใช้เป็นยาปราบชีวภาพ (biocide) แต่ยังไม่เป็นที่นิยมแพร่หลาย จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1960 ที่มีการศึกษา ค้นคว้า และวิจัย เพื่อนำสารประกอบของ triorganotin มาใช้ประโยชน์กันอย่างแพร่หลายมากขึ้น นอกจากนำไปใช้เป็นยาปราบชีวภาพแล้วยังนำไปใช้เป็น ยารักษาเนื้อไม้, กำจัดสิ่งสกปรกและปฏิจุลินในทะเล ใช้เป็นยาฆ่าจุลินทรีย์ต่าง ๆ ใช้กำจัดเมือก ในระบบน้ำเสีย เป็นต้น ตัวอย่างสารประกอบ triorganotin ที่นำมาใช้ประโยชน์ต่าง ๆ มีดังนี้

- trimethyltin ใช้เป็นยาฆ่าแมลง
- tripropyltin, tributyltin, triphenyltin ใช้เป็นยาปราบวัชพืชและ แบคทีเรีย
- tricyclohexyltin hydroxide ใช้ปราบแมลง, ไร ที่ต่อมผลไม้
- bis(tributyltin)oxide ใช้รักษาเนื้อไม้ ป้องกันเชื้อรา, แมลง, มอดกัดกินเนื้อไม้

4.3 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สองหมู่ (Diorganotin)

มีสูตรทั่วไปคือ R_2SnX_2 โดย R อาจจะเป็นหมู่อินทรีย์เช่น อัลคิลหรืออัลลิล ส่วน X จะเป็นพวกเฮไลด์, ออกไซด์, ไฮดรอกไซด์, คาร์บอกซิเลต หรือ เมอร์แคปโตไทรด์

4.3.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

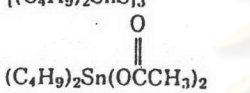
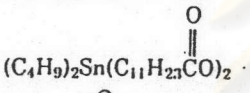
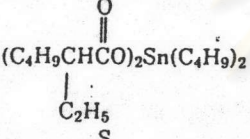
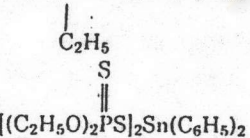
สารประกอบของ diorganotin ส่วนใหญ่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ ยกเว้น dimethyltin dichloride ไม่ละลายในน้ำตัวอย่าง คุณสมบัติทางกายภาพ ของ สารประกอบหมู่นี้ ดังแสดงในตารางที่ 4.3

4.3.2 ปฏิริยาเคมีที่สำคัญ

ถึงแม้สารประกอบของ diorganotin dichloride จะไม่ได้นำไปใช้ ประโยชน์โดยตรงเหมือนกับสารประกอบของ triorganotin chloride แต่มันก็มีความสำคัญ มากเพราะใช้เป็นอินเตอรัมีเดียตในการสังเคราะห์อนุพันธ์อื่น ๆ ของสารประกอบ diorganotin โดยอาศัยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ที่ขอบนิวเคลียสเหมือนการเตรียมอนุพันธ์ของสารประกอบ triorganotin นอกจากนี้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบนี้จะให้ผลได้เป็นสารประกอบ

ออกไซด์ของ diorganotin ด้วยเปอร์เซ็นต์ที่สูง (ยกเว้นการเตรียมอนุพันธ์ของ dihydroxide)
 สารประกอบของ diorganotin สามารถทำปฏิกิริยาให้เป็นกลางกับสารประกอบที่มี
 ฤทธิ์เป็น กรด, ต่างแก่, หรือ ต่างอ่อนได้ ดังนี้

Physical Properties of Diorganotin Compounds^a

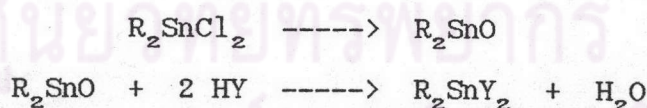
Compound	CAS Registry No.	Mp, °C	Bp, °C	n_D^{20}	d_4^{20} , g/cm ³
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	[753-73-1]	107-108	185-190		
(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	[683-18-1]	41-42	140-143 _{1.3} kPa ^b		
(C ₄ H ₉) ₂ SnBr ₂	[996-08-7]	21-22	90-92 _{0.04} kPa ^b	1.5400	1.3913 ^c
(C ₄ H ₉) ₂ SnI ₂	[2865-19-2]		145 _{0.8} kPa ^b	1.6042	1.996 ^c
(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂	[1135-99-5]	42-44	180-185 _{0.7} kPa ^b		
(CH ₃ OC(O)CH ₂ CH ₂) ₂ SnCl ₂	[10175-01-6]	132			
(CH ₃) ₂ Sn(OC ₄ H ₉) ₂	[1000-40-4]		81 _{0.013} kPa ^b	1.5400	1.280
(C ₄ H ₉) ₂ Sn(OC ₂ H ₅) ₂	[1067-55-6]		126-128 ₇ Pa ^b	1.4880	
[(C ₄ H ₉) ₂ SnS] ₃	[15220-82-3]	63-69			
	[1067-33-0]	8.5-10	142-145 _{1.3} kPa ^b	1.4706	
	[77-58-7]	22-24		1.4683	1.05
	[2781-10-4]	54-60	215-220 _{0.3} kPa ^b	1.4653	1.070 ^c
	[74097-03-3]	149.5			

^a Refs. 110 and 120.

^b To convert kPa to mm Hg, multiply by 7.5.

^c At 25°C.

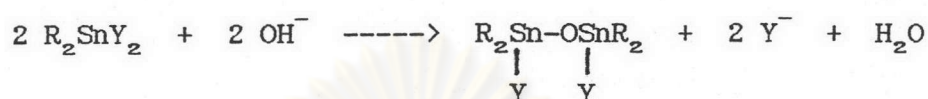
ตารางที่ 4.3 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สองหมู่



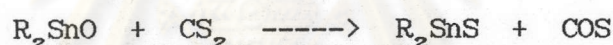
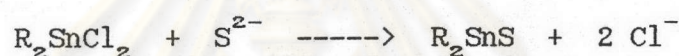
สารประกอบของ diorganotin dichloride มีคุณสมบัติเป็น Lewis acid อย่าง
 แรง สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบแอมโมเนีย และเอมีน ให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีความ
 เสถียรมาก สารประกอบที่สำคัญของ diorganotin ออกไซด์, คาร์บอกซิเลต, เมอร์แคปโต
 คาร์บอกซิลิก แอซิด เอสเทอร์ โดยส่วนใหญ่สารประกอบออกไซด์ของ diorganotin จะมีผลึก
 หลากรูปแบบหรือเป็นอสัณฐานสามารถเกิดเป็นพอลิเมอร์ได้ง่าย และพอลิเมอร์นี้จะไม่หลอมละลาย
 และไม่ย่อยละลายในตัวทำละลายหลายชนิด

สำหรับสารประกอบเอสเทอร์ของ diorganotin ที่มีฤทธิ์เป็นกรดแก่จะไม่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสภาวะที่เป็นกลาง แต่ที่มีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนจะเกิดปฏิกิริยาได้

ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบเฮไลด์และคาร์บอกซิเลตของ diorganotin จะทำให้เกิดเกลือที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ดังนี้



สารประกอบซัลไฟด์ของ diorganotin ก็สามารถเตรียมได้จากการแทนที่สารประกอบคลอไรด์และออกไซด์ของ diorganotin ด้วยซัลเฟอร์

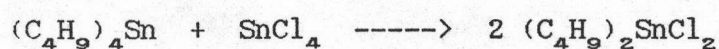


สารประกอบซัลไฟด์ของ diorganotin นี้จะมีรูปผลึก, จุดหลอมเหลวคงที่, ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด และเสถียรต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

4.3.3 วิธีการเตรียมสารประกอบของ diorganotin

โดยเตรียมสารประกอบคลอไรด์ของ diorganotin ก่อนเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบของ diorganotin ตัวอื่น ๆ ต่อไป มีวิธีการเตรียม 3 วิธีคือ

4.3.3.1 Kocheshkov redistribution จากปฏิกิริยาระหว่าง tetraorganotin กับ stannic chloride โดยมี aluminium trichloride ประมาณ 10 - 20 % เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



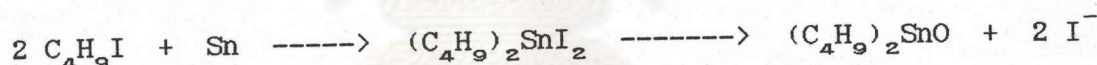
จะได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูง โดยมีสารประกอบของ tri, mono organotin ปนเล็กน้อย

4.3.3.2 Direct synthesis จากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบอินทรีย์เฮไลด์กับโลหะดีบุก ตัวอย่างเช่น การเตรียมสารประกอบคลอไรด์ของ dimethyltin



ถ้าใช้ทองแดงหรือสังกะสีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้สูง แต่ในกรณีที่ เป็นสารประกอบคลอไรด์ของ dialkyltin ที่หมู่อัลคิลมีจำนวนคาร์บอนสูง ๆ การใช้อุณหภูมิสูงถึง 235 องศาเซลเซียส จะให้ผลได้ไม่ดีเพราะมันจะสลายตัวได้ด้วยความร้อนก่อนที่จะแยกออก เราจึงต้องลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลงให้เหลือประมาณ 150-160 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวก quaternary ammonium และ phosphonium iodides เป็นต้น วิธีนี้นิยมใช้ในการสังเคราะห์ dichloride เป็นส่วนมาก

4.3.3.3 จากปฏิกิริยาระหว่าง alkyl iodides กับ โลหะดีบุก เช่น butyl iodide กับโลหะดีบุก



ปฏิกิริยานี้จะให้สารประกอบ dibutyltin diiodide ซึ่งทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเมื่อมีด่างอยู่ด้วย จะได้สารประกอบของ butyl iodide วิธีนี้จะให้ผลคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ถ้าสามารถนำไฮโอคืนกลับมาใช้ใหม่ได้อีก

4.3.4 ประโยชน์

สารประกอบของ diorganotin มีประโยชน์มากมายหลายด้าน เช่น

- ใช้เป็นตัวช่วยให้เกิดความเสถียร (stabilizer) ในพลาสติกชนิด PVC ทำให้ PVC นี้ไม่ถูกทำลายด้วยความร้อนทั้งในขบวนการผลิต (180 - 200 องศาเซลเซียส) และในขณะที่ใช้งานกลางแจ้ง สารประกอบของ diorganotin ที่นิยม ดังแสดงในตารางที่ 4.4
- ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตโพลียูรีเทน ซึ่งขบวนการนี้มี 2 ขั้นตอนคือ ขั้นแรก polyglycoether ทำปฏิกิริยากับ toluene diisocyanate เกิดเป็นพอลิเมอร์ของยูรีเทน ซึ่งมีปลายเป็นหมู่ isocyanate ซึ่งพร้อมจะทำปฏิกิริยาต่อ ขั้นที่สองเมื่อเติมน้ำลงไปจะทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.4 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สองหมู่ซึ่งนิยมใช้ในเชิงพาณิชย์

Typical Commercially Significant Organotin PVC Stabilizers		
Compound	CAS	
	Registry No.	Structure
dibutyltin bis(isooctyl mercaptoacetate)	[25168-24-5]	$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17-i})_2$
dioctyltin bis(isooctyl mercaptoacetate)	[26401-97-8]	$(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17-i})_2$
dimethyltin bis(isooctyl mercaptoacetate)	[26636-01-1]	$(CH_3)_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17-i})_2$
bis(2-carbobutoxyethyltin) bis(isooctyl mercaptoacetate)	[63397-60-4]	$(C_4H_9OCOCH_2CH_2)_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17-i})_2$
dibutyltin sulfide	[4253-22-9]	$(C_4H_9)_2SnS$
dibutyltin bis(lauryl mercaptide)	[1185-81-5]	$(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$
dibutyltin β -mercapto propionate	[27380-35-4]	$\dagger(C_4H_9)_2SnSCH_2CH_2COO\}n$ ($n = 1$ to 3)
dibutyltin bis(mercaptoethyldecanoate) (also other esters)	[28570-24-3]	$(C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2OC(O)C_{11}H_{25})_2$
butylthiostannoic acid anhydride	[15666-29-2]	$(C_4H_9Sn)_2S$
butyltin tris(isooctylmercaptoacetate)	[25852-70-4]	$C_4H_9Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17-i})_3$
dibutyltin dilaurate	[77-58-7]	$(C_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$
dibutyltin maleate (dioctyltin derivative)	[32076-99-6]	$\dagger(C_4H_9)_2SnOOCCH=CHCOO\}n$ ($n = 1$ to 3)
dibutyltin bis(monoisooctylmaleate) (also other alkyl maleate esters)	[16091-18-2]	to 3)
	[25168-21-2]	$(C_4H_9)_2Sn(OOCCH=CHCOOC_8H_{17-i})_2$

กับหมู่ isocyanate กลายเป็นหมู่ยูรีเทนเชื่อมต่อกันซึ่งในขบวนการนี้จะเกิด คาร์บอนไดออกไซด์ ขึ้นมันจะมีผลต่อการยึดตัวของยูรีเทน สารประกอบของ diorganotin เช่น dibutyltin diacetate, dilaurate และ di(2-ethylhexanoate) จะไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง glycol-isocyanate ให้เกิดเร็วขึ้น

- ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์โฟมเบาะรถยนต์ เพื่อทำให้โฟมนี้มีคุณสมบัติทางกายภาพบางอย่างดีขึ้น เช่น diorganotin mercaptocarboxylates
- ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา esterification ของเอสเทอร์บางตัวที่ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก, น้ำมันหล่อลื่น ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์โดยมีสารประกอบของ diorganotin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องใช้อุณหภูมิสูง (200-230 องศาเซลเซียส) กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ที่มีฤทธิ์เป็นกรดแก่ เช่น p-toluenesulfonic acid แต่มันจะช่วยป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ดีกว่า และสามารถแยกผลได้ออกได้ง่าย ผลพลอยได้น้อยป้องกันการกัดกร่อนของเครื่องมือ

4.4 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์หนึ่งหมู่ (Monoorganotin)

มีสูตรทั่ว ๆ ไป คือ $R\text{SnX}_3$ โดย R เป็นหมู่อินทรีย์เช่นอัลคิลหรืออัลลิล ส่วน X อาจจะเป็นพวกเฮไลด์, ออกไซด์, ไฮดรอกไซด์, คาร์บอกซิเลต, หรือ เมอร์แคปโตไรด์

4.4.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

เป็นสารประกอบของแข็งที่มีจุดเดือดต่ำ หรืออาจจะเป็นของเหลว ขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในน้ำหรืออากาศขึ้นและการปลดปล่อยหมู่ไฮโดรเจนหรือ เฮไลด์ออกจากโมเลกุล ส่วนใหญ่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หรือน้ำที่มีความเป็นกรดสูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตัวอย่างดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์หนึ่งหมู่

Compound	CAS Registry No.	Mp, ° C	Bp, ° C	n_D^{20}
CH_3SnCl_3	[993-16-8]	45-46		
CH_3SnBr_3	[993-15-7]	53	221	
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$	[1118-46-3]		102-103 _{1.6kPa} ^a	1.5233
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	[1124-19-2]		142-143 _{3.3kPa} ^a	1.5871

^a To convert kPa to mmHg, multiply by 7.5

4.4.2 คุณสมบัติทางเคมี

มีคุณสมบัติเป็นกรดแก่ (strong Lewis acids) สามารถทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย เอมีน และสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น อีเทอร์ ได้ สารประกอบเชิงซ้อน ในบางครั้งอาจจะมีคุณสมบัติคล้ายกรดเกลือสามารถเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ที่ชอบนิวเคลียส เช่นเดียวกับสารประกอบเฮไลด์ของ diorganotin ดังนั้นสารประกอบเฮไลด์ของ monoorganotin จึงมีความสำคัญในการเป็นอินเตอรัมีเดียตสำหรับเตรียมสารประกอบของ

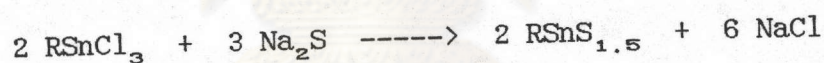
monoorganotin ตัวอื่น ๆ กลุ่มสารประกอบที่เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้ง่ายกว่าสารประกอบของ monoorganotin ชนิดอื่น ๆ คือ tris(alkoxides), tris(carboxylates), tris(mercaptides) และ tris(mercaptocarboxylates esters)

สารประกอบออกไซด์ของ monoorganotin เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบ butyltin trichloride ในต่าง เป็นผงอสังฐานสีขาวไม่หลอม, ไม่ละลาย ส่วน butylstannic acid จะมีฤทธิ์เป็นกรดเล็กน้อยสามารถทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไลน์ ได้เกลือเกิดขึ้น



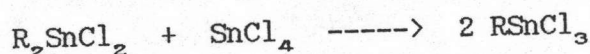
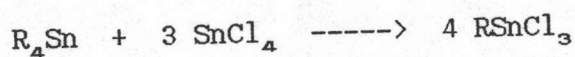
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือ $\text{RSn(OH)}_2\text{Cl}$ ซึ่งมักจะเกิดเป็นของผสมกับสารประกอบอื่น ๆ ด้วย

เมื่อ triorganotin trihalides ทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไลน์ซัลไฟด์ จะเกิด sesquisulfides ขึ้น

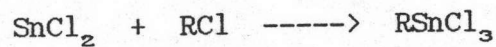


4.4.3 วิธีการเตรียม

4.4.3.1 Kocheshkov redistribution โดยใช้สารประกอบของ tetraorganotin ทำปฏิกิริยากับ stannic chloride จะได้สารประกอบของ monoorganotin chloride ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบ monoorganotin ตัวอื่น ๆ ต่อไป



4.4.3.2 Oxidative addition โดยใช้สารประกอบคลอไรด์ของ aliphatic ทำปฏิกิริยากับ stannous chloride



ปฏิกิริยานี้จะให้เปอร์เซนต์ผลผลิตสูง ถ้าใช้ quaternary ammonium หรือ phosphonium เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และถ้าใช้สารประกอบ aliphatic bromide ทำปฏิกิริยากับ stannous bromide จะให้เปอร์เซนต์ผลได้สูงกว่าคลอไรด์ นอกจากนี้ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 100 - 160 องศาเซลเซียส ถ้าใช้ trialkylantimony เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.4 ประโยชน์

ใช้เป็นตัวทำให้เกิดความเสถียรในพลาสติกพวก พี.วี.ซี. โดยให้ผลดีกว่าการใช้สารประกอบของ dialkyltin เพราะใช้ในปริมาณที่น้อยกว่าประมาณ 5 - 20 % โดยน้ำหนัก และยังสามารถป้องกันการเสื่อมสภาพของ พี.วี.ซี. ในขบวนการผลิตได้อีกด้วย เนื่องจากมันสามารถทำหน้าที่ได้ดีและรวดเร็วที่อุณหภูมิต่ำ ตัวอย่าง ที่นิยมใช้กันเช่น butylthiostannic acid anhydrate

ใช้เคลือบผิวแก้วเพื่อป้องกันการกัดกร่อน เสริมความแข็งแรงของเนื้อแก้วทำให้ไม่แตก ละเอียดได้ง่าย

4.5 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีดีบุกสองอะตอม (Hexaorganotins)

มีสูตรทั่วไป คือ R_6Sn_2 เป็นสารประกอบที่มีความสำคัญมาก

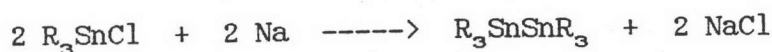
4.5.1 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี

สารประกอบของ hexaaliphaticditin ซึ่งหมู่ aliphatic เป็นสายสั้น ๆ มักจะเป็นของเหลวไม่มีสี, ระเหยได้ภายใต้สูญญากาศ, ละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ (ยกเว้น แอลกอฮอล์) ไม่ละลายในน้ำ และไม่เสถียรในอากาศสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน กับ สารประกอบอินทรีย์ได้ ส่วน hexaarylditins มักจะเป็นผลึกของแข็ง และเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

4.5.2 วิธีการเตรียม

โดยใช้สารประกอบเฮไลด์ของ triorganotin ทำปฏิกิริยา reductive

coupling กับ โซเดียมในแอมโมเนียเหลว



ขั้นตอนของปฏิกิริยาจะเกิดเป็นสารประกอบของ organostannyl sodium ก่อน



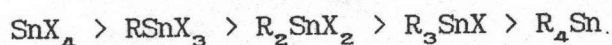
ในกรณีที่เตรียมสารประกอบของ hexaorganotin ที่มีหมู่อินทรีย์ไม่เหมือนกันสามารถใช้สารละลายของโลหะลิเทียมในเตตราไฮโดรฟูราน เป็นสาร coupling ได้

4.5.3 ประโยชน์

โดยปกติแล้วสารประกอบหมู่อินทรีย์นี้ไม่ค่อยมีความสำคัญ ในเชิงพาณิชย์มากนักยกเว้นสารประกอบของ hexamethylditin ซึ่งใช้เป็นยาฆ่าแมลง

4.6 สารประกอบเชิงซ้อนดีบุกอินทรีย์ (Organotin coordination complex)

เป็นที่ยอมรับกันว่าความแข็งแรงของพันธะในสารประกอบเชิงซ้อนโลหะอินทรีย์ขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของอะตอมของโลหะและลิแกนด์ สำหรับสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่แฮไลด์ สี่ หมู่นั้น พบว่าความแข็งแรงของสารประกอบเชิงซ้อนจะเปลี่ยนแปลงตามหมู่ของแฮไลด์ที่เปลี่ยนไปดังนี้ ฟลูออไรด์ > คลอไรด์ > โบรไมด์ > ไอโอดีน นอกจากนี้ยังขึ้นกับค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีของหมู่อินทรีย์ซึ่งมาเกิดพันธะกับดีบุกแทนหมู่แฮไลด์ โดยมีแนวโน้มความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนดีบุกตามลำดับดังนี้



R = หมู่อัลคิล , หมู่อัลลิล

X = หมู่อัลโคเจน

จากการศึกษาด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี เช่น X-ray , IR , Raman , NMR , และ Mass spectrophotometry เพื่อดูรูปร่างของสารประกอบเชิงซ้อน พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนส่วนใหญ่ของ $R\text{SnX}_3$ จะมีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้า (octahedral) มีค่าโคออดิเนชันเป็น 6 สารประกอบเชิงซ้อนของ $R_2\text{SnX}_2$ ในบางครั้งมีรูปร่างเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้าหรือ อาจจะเป็นรูปปริมาตร 2 รูปประกบกัน (trigonal bipyramidal) สารประกอบเชิงซ้อนของ $R_3\text{SnX}$ จะมีรูปร่างเป็นปริมาตร 2 รูปประกบกัน (trigonal bipyramidal) เท่านั้น ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของ $R_4\text{Sn}$ มักไม่ค่อยเกิด

สารประกอบคีบิกอินทรีย์สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ ชนิด monodentate หรือ bidentate ได้ขึ้นอยู่กับว่าโลหะคีบิกในสารประกอบนั้น ๆ มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็นเท่าไรและลิแกนด์ที่มีหมู่ออกซิเจน , ไนโตรเจน จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารประกอบคีบิกอินทรีย์ได้ดีกว่าลิแกนด์ที่มีหมู่ซัลเฟอร์ และฟอสฟอรัส

4.7 ความเป็นพิษของสารประกอบคีบิกอินทรีย์

โดยส่วนมากสารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่มีหมู่อัลคิลขนาดเล็ก เช่น trimethyltin , triethyltin จะมีความเป็นพิษสูงและความเป็นพิษนี้จะค่อย ๆ ลดลงเมื่อหมู่อัลคิลมีขนาดสายโซ่ของโมเลกุลยาวขึ้น และมีหมู่ที่มีประจุลบมาต่อ สารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่มีรูปร่างเป็นแบบ five-coordinate จะมีพิษน้อยกว่า รูปร่าง four-coordinate ตัวอย่างสารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่มีพิษ ดังแสดงในตารางที่ 4.6

สารประกอบของ triorganotin นี้ความเป็นพิษของมันขึ้นกับหมู่อินทรีย์ที่มาต่อกับคีบิกหมู่ที่มีพิษมากที่สุด คือ trimethyl และ triethyl ซึ่งเราไม่นิยมนำมาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์นัก รองลงมาได้แก่ พวก trineophyl , trioctyl ซึ่งจะมีผลระคายเคืองต่อตา และผิวหนัง จากการศึกษาในสัตว์พบว่าสารประกอบของ tributyltin และ triphenyltin จะทำลายระบบคอร์แนลของตา และทำให้เนื้อเยื่อตาเป็นแผลไหม้พอง จึงไม่ควรให้สารประกอบเหล่านี้สัมผัสตา หรือผิวหนังเป็นเวลานาน ๆ เพราะในบางครั้งผลการระคายเคือง อาจจะไม่ปรากฏให้เห็นเด่นชัดในเวลาอันสั้น

สารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่มีการศึกษาถึงความเป็นพิษกันมากก็คือ สารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่ใช้ในการเกษตรกรรมเช่น triphenyltin hydroxide , triphenyltin acetate และ tricyclohexyltin hydroxide จากการทดลองในกระต่ายพบว่า triphenyltin

ตารางที่ 4.6 ความเป็นพิษของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สามหมู่

Acute Oral Toxicities of Triorganotin Compounds			
Compound	CAS Registry No.	LD ₅₀ , mg/kg	Test animal
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOCCH}_3$	[1118-14-5]	9	rat
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCCH}_3$	[1907-13-7]	4	rat
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SnOCCH}_3$	[3267-78-5]	118	rat
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCCH}_3$		133	rat
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}]_2\text{O}$	[56-35-9]	380	rat
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$		ca 200	rat
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SnOCCH}_3$	[2897-46-3]	200	rat
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{SnOCCH}_3$	[919-28-8]	1,000	rat
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCCH}_3$		>1,000	rat
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$		136	rat
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnOH}$		491	rat
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$		108	rat
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnOH}$		209	mouse
$(\text{Neoph}_3\text{Sn})_2\text{O}^a$		540	rat
		780	guinea pig
		1,450	mouse
		>1,500	dog
		2,630	rat

^a Neoph = neophyl = β,β -dimethylphenethyl.

hydroxide จะมีผลระคายเคืองอย่างรุนแรงกับกระต่ายแต่จะไม่ระคายเคืองผิวหนังที่แห้งส่วนการทดลองในหนูพบว่า triphenyltin hydroxide นี้ไม่ใช่สารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง

ส่วนสารประกอบ diorganotin จะมีความเป็นพิษน้อยกว่าสารประกอบของ triorganotin ตัวอย่างของสารประกอบ diorganotin ที่มีพิษจากการรับประทานเข้าไป โดยตรงดังแสดงใน ตารางที่ 4.7

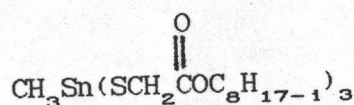
พบว่าความเป็นพิษของสารประกอบคลอไรด์และออกไซด์ของ diorganotin จะลดลงเมื่อหมู่อินทรีย์ ที่ต่อกับดีบุกมีความยาวสายโซ่ของโมเลกุลยาวขึ้นเชื่อกันว่า การที่สารประกอบ diorganotin ที่มีหมู่อินทรีย์ขนาดเล็กมีความเป็นพิษมาก เนื่องจากมันสามารถรวมตัวกับเอ็นไซม์

ตารางที่ 4.7 ความเป็นพิษของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อินทรีย์สองหมู่

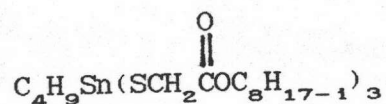
	CAS Registry No.	LD ₅₀ (rat), mg/kg
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$		74
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COC}_8\text{H}_{17-i})_2$	[26636-01-1]	1380
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	[818-08-6]	126
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$		600-800
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCC}_{11}\text{H}_{23})_2$		175
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COC}_8\text{H}_{17-i})_2$	[25168-24-5]	500
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnCl}_2$	[3542-36-7]	5500
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$	[870-08-6]	2500
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCC}_{11}\text{H}_{23})_2$	[3648-18-8]	6450
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COC}_8\text{H}_{17-i})_2$	[26401-97-8]	2000
$(\text{ROCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2^a$		2350
$(\text{ROCCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COC}_8\text{H}_{17-i})_2^a$		1430

ได้ และยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารที่ก่อให้เกิดพลังงานในเซลล์ได้ แต่ส่วนใหญ่แล้ว สารประกอบ diorganotin จะมีความเป็นพิษน้อยกว่าสารประกอบของ triorganotin ที่มีขนาดของหมู่อินทรีย์ เท่ากัน

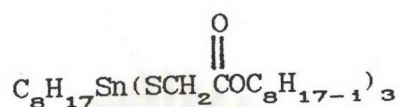
สารประกอบ monoorganotin เท่าที่พบในปัจจุบันไม่ค่อยมีความเป็นพิษมากนักและแนวโน้มของความเป็นพิษจะลดลงเมื่อความยาวสายโซ่โมเลกุลของหมู่อัลคิลยาวมากขึ้นแต่ความเป็นพิษของมันจะน้อยกว่าสารประกอบ diorganotin ที่มีขนาดโมเลกุลของหมู่อินทรีย์เท่ากัน เช่น สารประกอบของ monobutyltin sulfide สามารถนำไปใช้เป็นตัวทำให้เกิดความเสถียรในพลาสติก พี.วี.ซี. ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมอาหารได้ ค่าที่แสดงความเป็นพิษ (LD₅₀) ของสารประกอบ monoorganotin มีดังนี้



920 มิลลิกรัม/กิโลกรัม (หนู)



1063 มิลลิกรัม/กิโลกรัม (หนู)



3400 มิลลิกรัม/กิโลกรัม (หนู)

ส่วนสารประกอบ tetraorganotin ยังมีการศึกษาถึงความเป็นพิษไม่มากนักเท่าที่พบ สารประกอบของ tetrabutyltin และสารประกอบ tetraorganotin ที่มีหมู่อัลคิลโมเลกุลใหญ่จะมีความเป็นพิษน้อยต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมน้อยมากเมื่อเทียบกับสารประกอบ triorganotin

สำหรับการระเบิดได้ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์มีมาตรฐานกำหนดไว้ดังนี้

- มาตรฐานของ OSHA TLV กำหนดไว้ที่ 0.1 มิลลิกรัมของดีบุก/อากาศ 1 ตารางเมตร/เวลา 8 ชั่วโมงทำงาน.
- มาตรฐาน NIOSH กำหนดไว้ที่ 0.1 มิลลิกรัม/อากาศ 1 ตารางเมตร/เวลา 10 ชั่วโมงการทำงานใน 1 วัน หรือ 40 ชั่วโมง ใน 1 สัปดาห์.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย