

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ข้อมูลต่างๆของดีบุก

สมบัติทางฟิสิกส์ของดีบุก (Physical properties of Tin) (23)

ดีบุกเป็นธาตุที่อยู่บนคาบที่เริ่มจาก ^{36}Kr ถึง ^{54}Xe และเป็นธาตุที่อยู่บนหมู่ IVA ของตารางธาตุที่มีอิเล็กตรอนเติมเต็มในชั้น (shell) 4d การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (electronic configuration) เป็น $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^6 4d^{10}, 5s^2 5p^2$ หรือ $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2 5p^2$ จำนวนเวเลนซ์อิเล็กตรอนของดีบุกเป็น 2 (stannous , ตัวอย่างคือ tin(II)) หรือ 4 (stannic , ตัวอย่างคือ tin(IV)) ดีบุกที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน 2 จะมีสมบัติเป็นบวก (positive) เสมอ ในขณะที่ดีบุกที่มีเวเลนซ์ 4 จะมีสมบัติเป็นพวกแอมโฟเทอริก แสดงเลขออกซิเดชัน + 4 หรือ - 4 ตามชนิดของสารคู่ที่เกิดปฏิกิริยา

ดีบุกเกิดโครงสร้างเป็น Ag shell ในออกซิเดชัน + 4 เมื่อเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนใน $5s^2$ และ $5p_x p_y$ และในระหว่างเวลาที่เกิดไอออนในเซชันจะผ่านออกซิเดชัน 2 ที่ไม่เสถียรเล็กน้อย อีกทางหนึ่ง ดีบุกที่มีโครงสร้าง $5s^2 5p^6$ ของ Xe type ในออกซิเดชัน + 4 เมื่อได้รับ 4 อิเล็กตรอน ถ้าอิเล็กตรอนหนึ่งตัวใน 5s ถูกเลื่อนระดับไปที่ออร์บิทัล $5p_z$ ที่ว่าง ออร์บิทัลเชิงอะตอม (atomic orbital) ทั้ง 4 อาจเป็น sp^3 -hybridized ที่เกิดเป็นสารประกอบโคเวเลนต์แบบทรงเหลี่ยมสี่หน้า (tetrahedral)

ตัวอย่างเช่น SnCl_4 สารประกอบ tin(IV) ที่มีจำนวนโคออร์ดิเนชันสูงกว่า เช่น 5 (trigonal bipyramidal หรือ square pyramidal) , 6 (octahedral) , 7 (pentagonal bipyramidal) , 8 (dodecahedral หรือ square antiprismatic) เกิดขึ้นเมื่อออร์บิทัล 5d เข้าร่วมในไฮบริดเซชัน ตัวอย่างเช่น $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{pyridine}$ ในสารประกอบ tin(II) การจัดตัวของอิเล็กตรอนรอบนอกของอะตอมต้องถูกบรรจุเต็มทีในออร์บิทัล 5s และรอบๆอะตอมของดีบุกในอนุพันธ์ของ tin(II) ส่วนใหญ่มีสมมาตรต่ำมากเพราะว่า อิทธิพลของการบิดเบี้ยวของอิเล็กตรอนคู่ที่ไม่สร้างพันธะ (non-bonding lone pair of electrons)

2.2 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ (24-25)

สารประกอบดีบุกอินทรีย์คือสารประกอบที่มีพันธะ ดีบุก-คาร์บอน อยู่อย่างน้อยหนึ่งพันธะ สารประกอบดีบุกอินทรีย์ส่วนใหญ่ รวมทั้งที่ใช้ในอุตสาหกรรมที่สำคัญทั้งหมด ดีบุกจะอยู่ในสภาพ เตตระเวเลนซ์ ดังนั้นสารประกอบเหล่านี้สามารถจำแนกประเภทตามสภาพของดีบุกดังที่กล่าวมาได้เป็น 4 พวก คือ

1. Mono-organotin (RSnX_3) สารประกอบดีบุกประเภทนี้มีพันธะ Sn-C หนึ่งพันธะ มีการศึกษาเกี่ยวกับสารประกอบเหล่านี้เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับประเภทอื่น ๆ แต่สารเหล่านี้มีความเป็นพิษต่อสัตว์ต่ำ ซึ่งเป็นข้อดีสำหรับที่จะมีการนำไปใช้เพิ่มขึ้นในอนาคต การใช้งานอุตสาหกรรมของสารประกอบเหล่านี้ คือ ใช้เป็น stabilisers ใน พีวีซี อย่างเช่น $\text{RSn}(\text{SCH}_2\text{COO} \cdot i\text{-C}_8\text{H}_{17})_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SnS}_{1.5})_4$ เป็นที่ยอมรับของ World's major regulatory health organisations ว่าปลอดภัยสำหรับการใช้ พีวีซี เหล่านี้ในการบรรจุอาหาร ใช้ในการเคลือบแก้ว เช่น $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ ซึ่งจะทำให้แก้วมีความแข็งแรงและเป็นฟิล์มที่เป็นตัวนำไฟฟ้าหรือความร้อน ที่ใช้สำหรับควบคุมแสงอิเล็กตรอนในหลอดรังสีแคโทดบางอย่าง หรือใช้ทำกระจกกันความร้อน เป็นต้น

2. Diorganotin (R_2SnX_2) เป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีพันธะ Sn-C สองพันธะ มีความสำคัญในอุตสาหกรรมอย่างมาก มีการนำไปใช้ในทางพลาสติก อย่างเช่น ใช้เป็น stabilisers ใน พีวีซี ร่วมกับ monoorganotin ใช้เป็นตัวเร่งสำหรับการผลิต polyurethane และ silicone เช่น dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetate และ dioctyltin dilaurate เป็นต้น ลักษณะโดยทั่วไปของสารประเภทนี้ จะมีความเป็นพิษต่อสัตว์ต่ำ และมีสารประกอบเหล่านี้หลายตัวที่ได้รับการยินยอมให้ใช้เป็น ภาชนะบรรจุอาหารได้ เช่น $R_2Sn(SCH_2COO.i-C_8H_{17})_2$

3. Triorganotin (R_3SnX) เป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีพันธะ Sn-C สามพันธะ ใช้กันอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับฤทธิ์ทางชีวภาพของสารประกอบเหล่านี้ อย่างเช่นใช้เป็น ยารักษาเนื้อไม้ ในอุตสาหกรรมสีกันเปรียง เป็นสารเคมีที่ใช้ทางเกษตรกรรม และใช้เป็นสาร biocidal อื่นๆ เช่น เป็นสารยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย รวมทั้งเป็นยาฆ่าเชื้อโรค และสารต้านจุลินทรีย์สำหรับพื้น สิ่งทอ พรม เป็นต้น สมบัติที่เกี่ยวกับฤทธิ์ทางชีวภาพของสารประกอบเหล่านี้ขึ้นกับอิทธิพลของหมู่ R ส่วนสมบัติการระเหยและการละลายเกี่ยวข้องกับหมู่ X สารประกอบ triorganotin ที่มีความสำคัญมากมี 2 อนุพันธ์ คือ อนุพันธ์ของ tributyl และ triphenyl สารเหล่านี้ แม้ว่าจะมีกัมมันตภาพต่อชีวภาพสูง แต่มีความเป็นพิษต่อสัตว์ต่ำ ตัวอย่างเช่น TBTO, tributyltin benzoate, triphenyltin oxide เป็นต้น

4. Tetraorganotin (R_4Sn) สารประกอบดีบุกอินทรีย์ชนิดนี้มีพันธะ Sn-C ทั้ง 4 พันธะ ใช้เป็นสารมัธยันตร์ในอุตสาหกรรมการเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์อื่นๆเกือบทั้งหมดสังเคราะห์ได้ง่ายโดยวิธีของ Wurtz, Grignard และโดยการใช้ aluminium alkyl นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเตรียม ester คือ tetrabutyltin เป็นต้น

พันธะระหว่างดีบุก-คาร์บอนมีขั้วมากกว่าพันธะของ คาร์บอน กับ คาร์บอน, ซิลิคอน หรือ เจอร์เมเนียม ซึ่งเป็นธาตุในหมู่ IVA เหมือนกัน ดังนั้นจึงว่องไวกว่า อย่างไรก็ตาม พันธะดีบุก-คาร์บอนก็ยังเสถียรต่ออนุมูลอิสระและบรรยากาศของออกซิเจนที่อุณหภูมิปกติ สารประกอบดีบุกอินทรีย์ได้มีการนำไปใช้อย่างกว้างขวาง โดยดูจากปริมาณการใช้สารเหล่านี้ในช่วง 40 ปี

ที่ผ่านมา ในปี ค.ศ. 1950 มีการผลิตประมาณ 50 ตันต่อปี และเพิ่มขึ้นเป็น 2,000 ตันในปี ค.ศ. 1960 และเป็น 16,000 ตันในปี ค.ศ. 1970 และการผลิตในกลางปี ค.ศ. 1980 คาดว่ามีมากกว่า 40,000 ตัน

สารประกอบดีบุกอินทรีย์ได้มีการศึกษาครั้งแรกโดย Sir Edward Frankland ซึ่งได้เตรียม diethyltin diiodide ในปี ค.ศ. 1853 และเตรียม tetraethyltin ขึ้นในปี ค.ศ. 1859 แม้ว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์ได้ถูกค้นพบมาก่อนหน้านี้แล้วก็ตาม แต่ก็ยังเป็นของแปลกเพียงเล็กน้อยเป็นเวลาเกือบศตวรรษ ได้มีการนำสารประกอบเหล่านี้มาใช้เป็นครั้งแรกคือ diorganotins มาใช้เพื่อยับยั้งไม่ให้ ฟิวซี แตกสลายโดยแสงและความร้อน โดยเริ่มนำไปใช้ในสหรัฐอเมริกาเมื่อปี ค.ศ. 1940 ตามมาด้วยการนำไปใช้ใน ยุโรป และ ญี่ปุ่น ในปี ค.ศ. 1950

วิธีการสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์มีหลายวิธี อย่างเช่น ปฏิกิริยาของ Grignard ปฏิกิริยาของ Wurtz ปฏิกิริยากับ organoaluminiums และปฏิกิริยาโดยตรง ใน 3 ปฏิกิริยาแรกเหมาะสำหรับการเตรียมสารประกอบ tetraorganotin ส่วนปฏิกิริยาโดยตรงเหมาะสำหรับการเตรียมสารประกอบ R_2SnX_2 ส่วนอนุพันธ์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์เตรียมโดยปฏิกิริยาการกระจายตัวใหม่ (redistribution reaction หรือ Kocheskov reaction) ขบวนการผลิตหลักๆมีดังนี้

1. วิธีของ Grignard (23-26)



ปฏิกิริยานี้ทำในระบบตัวทำละลายผสมและต้องใช้ในปริมาณมาก เช่นใช้ของผสมของ diethyl ether กับไฮโดรคาร์บอน หรือ toluene หรือของผสมของ tetrahydrofuran กับ

butyl ether หรือ toluene ให้ผลดีมากที่สุดตั้งแต่ 50-95 % ยกเว้นในกรณีที่มีอิทธิพลของความเคอะปะ ปฏิกริยานี้ใช้เตรียมได้ทั้งสารประกอบ phenyltins และ alkyltins ในการเตรียมสารประกอบ R_4Sn ต้องใช้รีเอเจนต์ Grignard ที่มากเกินไปเพื่อป้องกันการเกิด R_nSnX_{4-n} ($n=1-3$)

2. วิธีของ Wurtz (27)



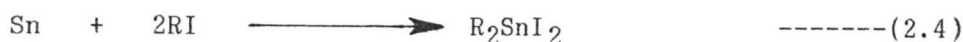
ในวิธีนี้ต้องใช้ตัวทำละลายในปริมาณมากเพื่อกันไม่ให้ alkyl chloride RCl เปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอน $R-R$ วิธีการนี้ถูกนำมาใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมแห่งหนึ่งในเยอรมัน

3. วิธีกับ organoaluminium



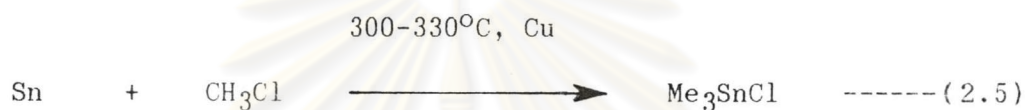
ปฏิกริยานี้ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย สามารถทำต่อเนื่องได้ การที่มี complexing agent อย่างเช่น อีเธอร์ หรือ amine หรือ โซเดียมคลอไรด์ จะทำให้มีประสิทธิภาพสูง

4. วิธีการสังเคราะห์โดยตรง

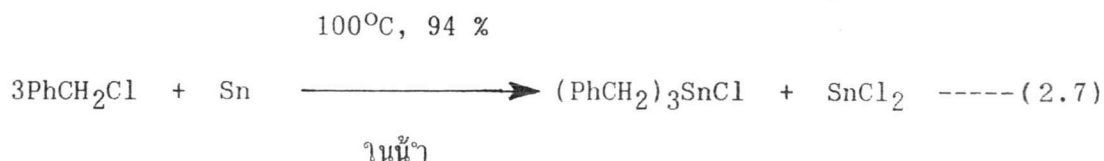
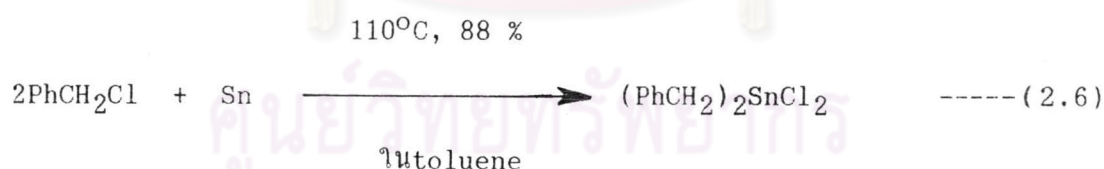


ในปฏิกิริยานี้มีเพียง alkyl iodide ที่ทำอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูง ลำดับอัตราเร็วของปฏิกิริยาของ alkyl halide เป็น $RI > RBr > RCl$ และจะนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นอนุพันธ์ของ dialkyltin เพียงอย่างเดียว วิธีการสังเคราะห์โดยตรงนี้มีหลายวิธีด้วยกันคือ

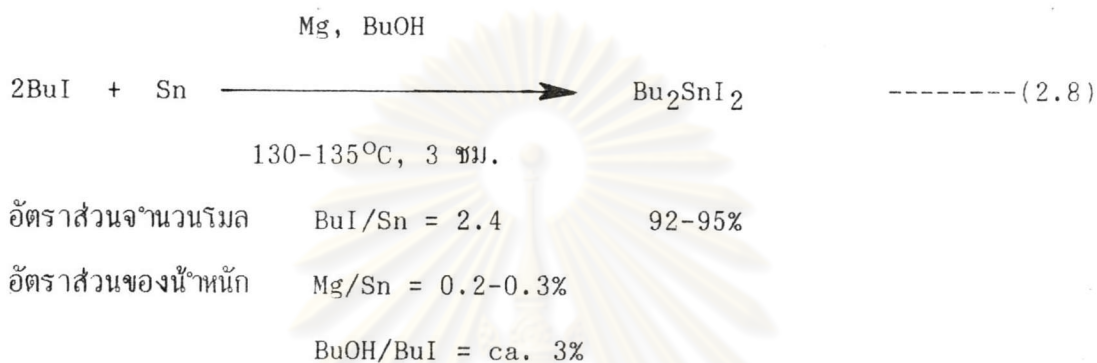
4.1 วิธีของ Rochow (28) วิธีนี้ดัดแปลงมาจากวิธีการสังเคราะห์โดยตรงของสารประกอบ organosilicon เป็นการเตรียมสารประกอบ methyltin และ phenyltin โดยมี ทองแดง หรือ สังกะสี เป็นตัวเร่ง



4.2 วิธีของ Sisido (29) ในปี ค.ศ. 1953 พบว่าปฏิกิริยาของ benzyltin chloride หรือ allyltin bromide กับผงดีบุกใน toluene ที่มีน้ำจำนวนเล็กน้อยหรือน้ำ จะให้สารประกอบ diorganotin (สมการ 2.6) และ triorganotin (สมการ 2.7) ตามลำดับ



4.3 วิธีของ Matsuda-Matsuda โดย Matsuda S. และ Matsuda H. ในปี ค.ศ. 1960 ทำการสังเคราะห์สารประกอบ dialkyltin diiodide ใช้ tin foil ร่วมกับโลหะอื่นเช่น Mg, Zn, Al, Cd หรือ Cu ในตัวทำละลายที่มีออกซิเจน อย่างเช่น alcohol ester ketone หรือ THF ดังสมการ (30)



5. วิธีการกระจายตัวใหม่ (Redistribution Reaction) (31)

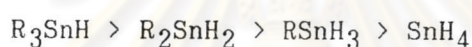
วิธีนี้ชื่อเรียกอื่นๆเช่น disproportionation reaction, methathesis, symmetrization, comproportionation reaction, dissymmetrization และ Kocheskov reaction ปฏิกริยานี้ประกอบด้วย 3 ปฏิกริยาพื้นฐานของ tetraoganotin กับ tin(IV) chloride ดังในสมการ



ในปฏิกริยานี้จะต้องทำที่อุณหภูมิมากกว่า 150 °C ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย แต่อาจต้องใช้ตัวเร่ง อย่างเช่น aluminium chloride และ magnesium butanoate

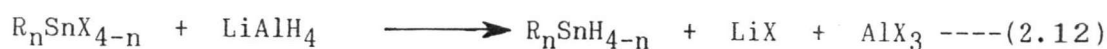
2.2.1 สารประกอบดีบุกอินทรีย์ไฮไดรด์ (hydride) (23-24)

สารประกอบดีบุกอินทรีย์ hydride เป็นสารประกอบที่มีพันธะ Sn-H อาจเป็น mono-, di- หรือ trihydride สารประกอบดีบุกอินทรีย์ hydride โดยทั่วไปจะเสถียรในที่ที่ปราศจากอากาศ สามารถกลั่นแบบลดความดันได้โดยไม่สลายตัว แต่ในอากาศจะถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ออกไซด์ หรือ ไฮดรอกไซด์ พวก aliphatic hydride เสถียรมากกว่าพวก aromatic และในระหว่างสารประกอบที่เป็น aliphatic หรือ aromatic ด้วยกันเองที่อยู่ในอนุกรม R_3SnH , R_2SnH_2 , $RSnH_3$ ลำดับความเสถียรเป็นดังนี้

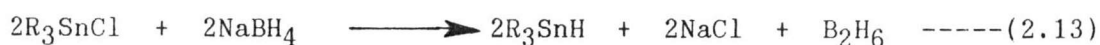


สารประกอบดีบุกอินทรีย์ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ดังนั้นจึงถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ดีบุกอินทรีย์อย่างกว้างขวาง รวมทั้งใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ หลายอย่าง เนื่องจากไฮโดรเจนในพันธะ Sn-H จะแสดงได้ทั้งที่เป็น hydride ไอออน อนุมูลอิสระ หรือเป็นโปรตอน ขึ้นอยู่กับอิทธิพลของสารคู่ที่จะเกิดปฏิกิริยาด้วย หรือขึ้นกับกลไกของปฏิกิริยาสมบัติทางฟิสิกส์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

การเตรียมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ hydride ในห้องปฏิบัติการเตรียมจากปฏิกิริยาของสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์กับ $LiAlH_4$ วิธีนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นในปี 1947 โดย Finholt และเพื่อนร่วมงาน (32-33) ดังสมการ (2.12)



สำหรับสารประกอบดีบุกอินทรีย์ hydride ที่ว่องไวมาก ๆ อย่างเช่น phenyltin trihydride นิยมเตรียมโดยใช้ $NaBH_4$ (34) แทน $LiAlH_4$ ในตัวทำละลาย mono- หรือ diglyme ดังสมการ (2.13) และ สมการ (2.14)

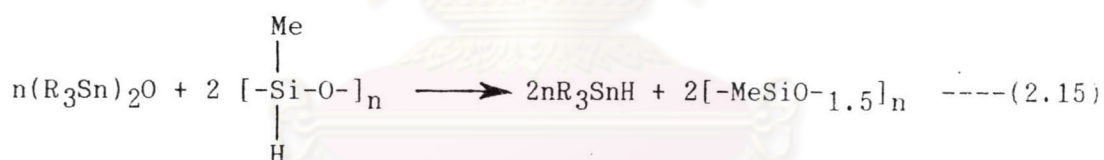


yield : R = Me 92% , n-Bu 96% , Ph 82%

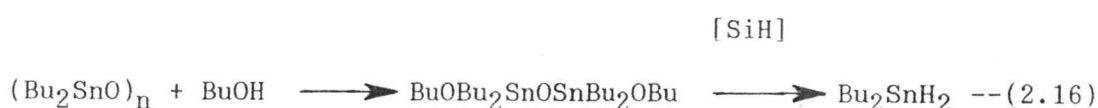


yield : R = Me 96% , n-Bu 56%

เมื่อเร็ว ๆ นี้ได้มีการพัฒนา polymethylhydrosiloxane (35) ว่าเป็นตัวรีดิวส์ในสารประกอบดีบุกอินทรีย์ออกไซด์ สะดวกกว่าการใช้ $LiAlH_4$ คือ เพียงแต่ใช้สารในจำนวนโมลที่สมดุลกัน คนที่อุณหภูมิต่ำภายใต้บรรยากาศในโตรเจน โดยปราศจากตัวทำละลายเป็นเวลา 30 นาที สารประกอบดีบุก hydride ก็ถูกปล่อยออกมาภายใต้ความดันต่ำ ดังสมการ



สำหรับการเตรียมสารประกอบ dialkyltin dihydrides ด้วยตัวรีดิวส์ชนิดนี้ จะต้องทำการรีฟลักซ์ dialkyltin oxide ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย กับ butanol เพื่อเปลี่ยนไปเป็น distannoxane ที่ละลายในตัวทำละลาย แล้วค่อยทำการรีดิวส์ จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ดีกว่า ตัวอย่างเช่น Bu_2SnH_2 , 95 % ดังสมการ

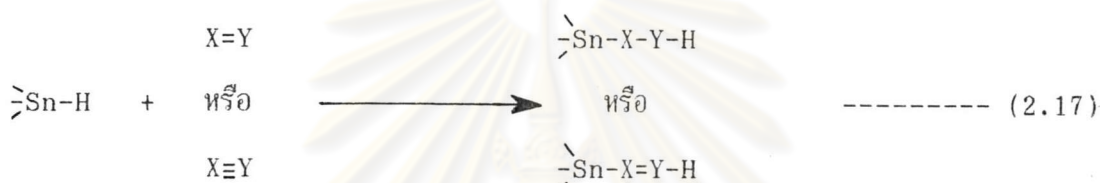


ตารางที่ 2.1 สมบัติทางฟิสิกส์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไฮโดรด์และดีบุกเทอไรด์

สารประกอบ	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C หรือ °C/mmHg)	n_D^{20} หรือ	(Sn-H) (Sn-D) (cm^{-1})
Me_3SnH		59	1.4461	1833
Me_3SnD				1327
Et_3SnH		39/12;149	1.4709	1813
Et_3SnD		37/11	1.4702	1299
Pr_3SnH		76-78/12	1.4715	1809
Pr_3SnD				1301
Bu_3SnH		76-81/0.7	1.4726	1812
Bu_3SnD				1301
Oct_3SnH		164-166/0.001	1.4742	1805
Ph_3SnH	28	168-172/0.5	1.632	1843
Ph_3SnD	28	152-156/0.002	1.6318	1323
Me_2SnH_2		35	1.4480	1485
Et_2SnH_2		96-98	1.4679	1822
Bu_2SnH_2		55-59/5;70/12		
Oct_2SnH_2	-15	110/0.001	1.4736	1836
Ph_2SnH_2	-17	89-93/0.3	1.5950	1857
MeSnH_3		0-1.4		1870
EtSnH_3		35;25	1.4491	1859
BuSnH_3		99-101;98-100		
OctSnH_3	-52	29/0.3	1.4680	1863
PhSnH_3		57-64/105		1880

2.2.2 ปฏิกิริยาไฮดรอสแตนนเนชัน

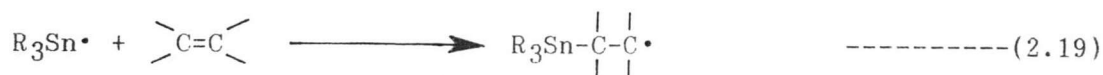
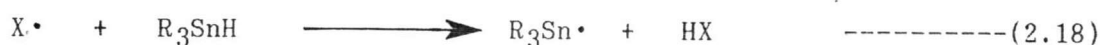
ปฏิกิริยาไฮดรอสแตนนเนชัน (Hydrostannation) (36-41) เป็นปฏิกิริยาของสารประกอบไม่อิ่มตัว อย่างเช่น olefin หรือ acetylene รวมทั้งสารประกอบที่มีหมู่ C=O, C=N, N=N, N=C=S และ N=C=O กับ สารประกอบดีบุก hydride อาจเป็น mono-, di-, หรือ trihydrides โดยพันธะ Sn-H เข้าไปกับพันธะไม่อิ่มตัว ค้นพบโดย Kuivila ในปี 1964 (23)



เมื่อ X=Y หรือ X≡Y เป็น C=C , C≡C , C=O , C=N , N=N , C=S , etc.

กลไกของปฏิกิริยา

ไฮดรอสแตนนเนชันของสารประกอบอัลคีนปกติแล้วเป็น homolytic chain reaction เว้นแต่พันธะคู่มีหมู่แทนที่มีสภาพมีขั้วสูง การเพิ่มเข้าแบบนี้ถูกเร่งโดยตัวเริ่มอนุมูลเสรี ตัวอย่างเช่น azobisisobutyronitrile (AIBN) หรือ แสง UV และจะถูกยับยั้งโดยตัวจับอนุมูล (radical traps) อย่างเช่น galvinoxyl กลไกของปฏิกิริยา (43) ดังรูปข้างล่าง



ตารางที่ 2.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮดรอสแตนเนชัน

สาร	จุดหลอมเหลว (°C)	จุดเดือด (°C/mmHg)
1. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$		173-176/0.0002
2. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	100-102	
3. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	65-66	
4. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	59-61	
5. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$	95-98	
6. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	70-71	
7. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnPh}_3$	182-185	
8. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$	154-155	
9. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	112-113	
10. $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{NC}_{12}\text{H}_8$	207	
11. $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{SnCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		111-112/0.6
12. $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$		117-119/0.7
13. $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$		78-79/0.001
14. $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$		118-121/0.007
15. $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{SnCH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{Ph}$		130-141/0.0003
16. $\text{Pr}_3^{\text{n}}\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$		121-125/0.0009

ขั้นแรกเป็นการเกิดอนุมูลออกแกรินทินเสรี โดยตัวเริ่มอนุมูลเสรี และจะเพิ่มเข้าแบบผันกลับได้ กับสารประกอบไม่อิ่มตัว อนุมูลเสรีตัวใหม่ที่มีศูนย์กลางอยู่ที่คาร์บอน ซึ่งจะจับไฮโดรเจนจาก คีบิก hydride อนุมูลคีบิกเสรีตัวใหม่ ที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับอัลคีนรวมเลกุลใหม่ จะเกิดซ้ำเช่นนี้ไปจนกระทั่งสิ้นสุดปฏิกิริยา

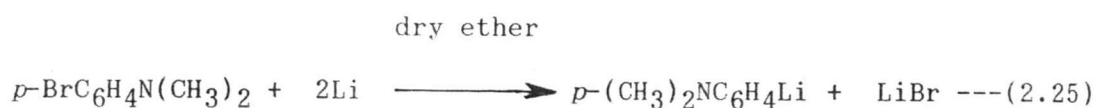
ไฮโดรสแตนเนชันของสารประกอบอัลคีน เป็นวิธีที่เตรียมสารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่มี หมู่ฟังก์ชันเกาะอยู่ สามารถเตรียมได้โดยง่ายและเฉพาะเจาะจง ในขณะที่วิธีอื่นทำได้ยาก

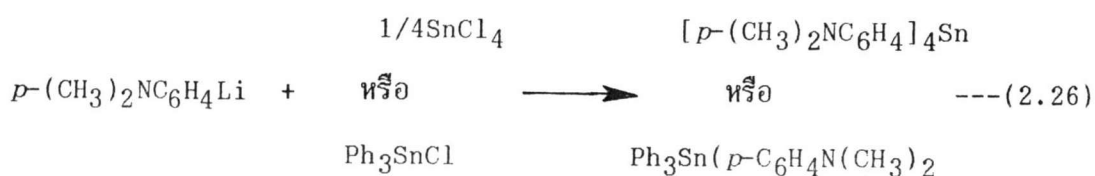


โดยที่ R' และ R'' นอกจากจะเป็น ไฮโดรเจน alkyl หรือ aryl แล้ว R'' ยังเป็นหมู่ฟังก์ชัน ต่างๆอย่างเช่น -CN, -CO₂CH₃, -COOH, -CONH₂, -CH(OEt)₂, -OH, -OPh และ -OCOCH₃ (23,36-41) ตัวอย่างของสารประกอบเหล่านี้แสดงในตารางที่ 2.2

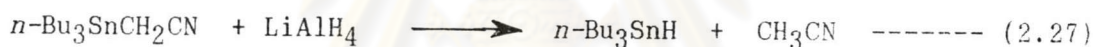
2.2.3 สารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่มีหมู่ amino

ในการเตรียมสารประกอบคีบิกอินทรีย์ที่เป็นอนุพันธ์ของ aromatic amino มีรายงานว่ามีการเตรียม tetra-(*p*-dimethylaminophenyl)tin, triphenyl-*p*-dimethylaminophenyltin (48-51) โดยปฏิกิริยาของ SnCl₄ และ Ph₃SnCl กับ สารประกอบลิเทียมอินทรีย์ที่เตรียมได้โดยตรงจาก dimethylaminophenyl bromide ตาม ลำดับ ดังสมการ (2.25 และ 2.26)

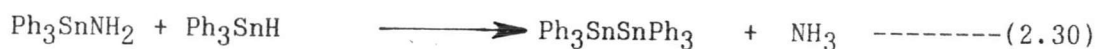




สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่เป็นอนุพันธ์ของ alkylamino เตรียมได้จากการรีดิวส์ สารประกอบ cyanoalkyltin ด้วย LiAlH_4 โดยตำแหน่งของหมู่ CN บนคาร์บอนอะตอม ต้องไม่เข้าคาร์บอนที่ต่อกับดีบุก เพราะสารประกอบ cyanomethyl-triphenyltin หรือ cyanomethyl-tributyltin เมื่อทำปฏิกิริยากับ LiAlH_4 จะเกิดการแตกหักพันธะ tin-carbon ให้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ hydride แต่ 2-cyanoethyl-triisopropyltin ให้ (3-aminopropyl)triisopropyltin (42)

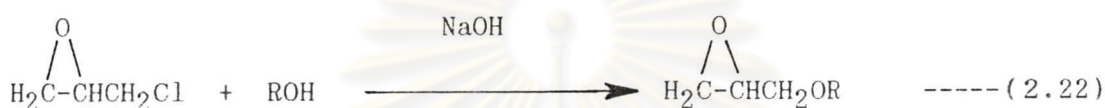


ซึ่งการสังเคราะห์จากปฏิกิริยาของสารประกอบดีบุก hydride กับ allylamine โดยตรงทำไม่ได้ โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น hexaphenyldistannane, propene และ แอมโมเนีย คาดว่าปฏิกิริยาเกิดจากการแลกเปลี่ยนกันระหว่างหมู่ amino และไฮโดรเจนที่อะตอมของดีบุก

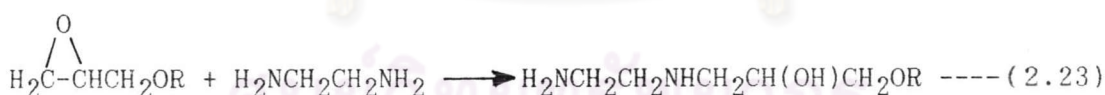


2.3 ปฏิกิริยาของ Epoxy ethers กับ amine

สารประกอบ epoxy ethers ที่มีโครงสร้างเป็น $\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OR}$ เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ 1-alkoxy-2-hydroxy-3-chloropropane กับ alcohol ใน sodium hydroxide ดังสมการ (44)

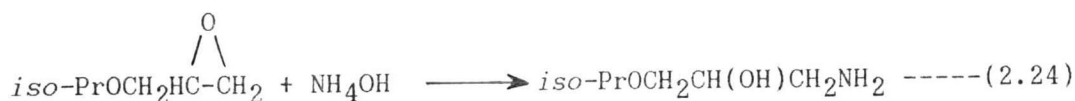


ปฏิกิริยาของสารประกอบ epoxy ethers กับ amine ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้โดย Pollard และ Flores-Gallardo (44) ได้เตรียม ether amino alcohols โดยทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบ epoxy ethers ชนิด ROCHCHCH_2 เมื่อหมู่ R เป็น methyl, ethyl, *n*-propyl, isopropyl, *n*-butyl, isobutyl, *n*-pentyl, 2-methyl-*n*-butyl, 3-methyl-*n*-butyl และ *n*-hexyl กับ ethylene diamine ดังสมการ



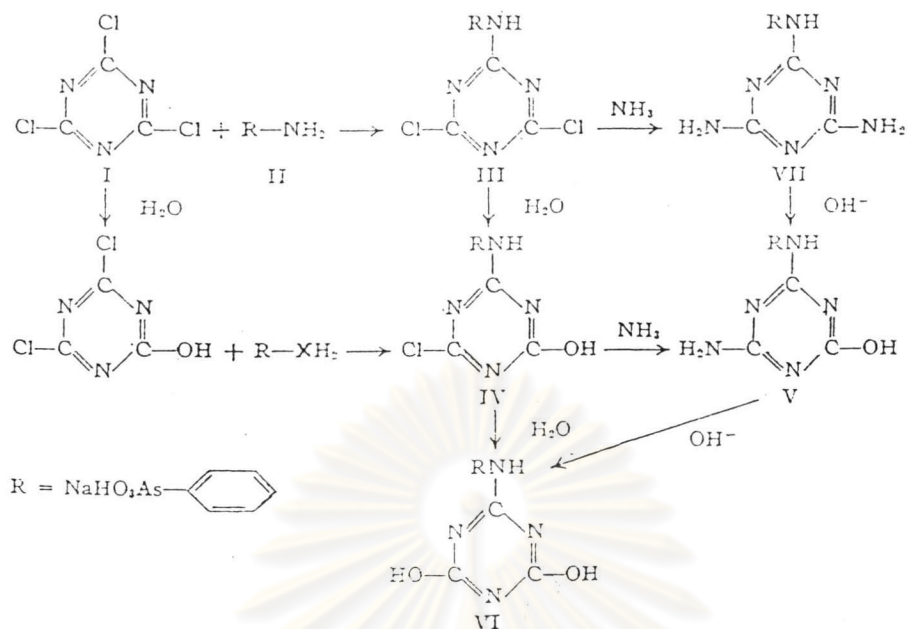
Ponomarev ได้ทำปฏิกิริยาระหว่าง butyl และ isopropyl ethers ของ glycidol กับ diethylamine ในน้ำโดยให้ความร้อนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OBu}$ และ *iso*- $\text{PrOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NEt}_2$ 77, 80% ตามลำดับ ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 72 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ 64, 73 % (46) ตามลำดับ ต่อมาได้ทำปฏิกิริยาระหว่าง *iso*-propyl glycidyl ether กับ 25 % NH_4OH เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ได้ *iso*- $\text{PrOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$ 68 % (47) ในการทดลองต้องใช้ NH_4OH มาก

เกินพอ (100 : 1) จึงจะทำให้ได้ผลผลิตที่ดีที่สุด ดังสมการ



2.4 ปฏิกริยาของ amine กับ Cyanuric Chloride

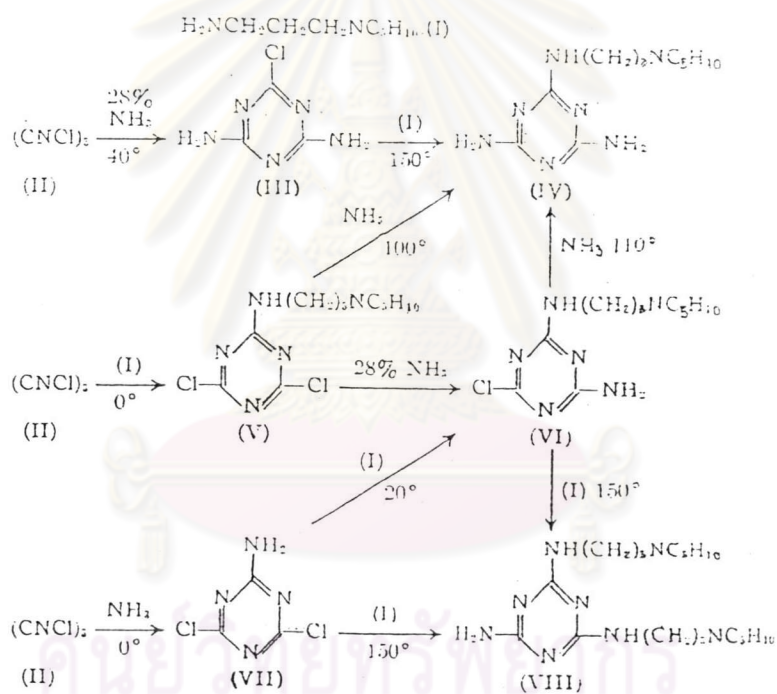
มีรายงานผลการทดลองและการศึกษาทางคลินิกของ 2-(4'-arsonoanilino)-4,6-diamino-s-triazine (VII) ในการรักษาโรค African trypanosomiasis ให้ผลคล้าย tryparsamide แสดงให้เห็นว่าสารประกอบเหล่านี้ต้องมีค่าใน neurosyphilis มีความเป็นไปได้ที่สารประกอบที่เกี่ยวข้องกันนี้อาจมีกัมมันตภาพเท่ากับ หรือมากกว่าสารประกอบต้นแบบ (52-53) ในวิธีการสังเคราะห์ที่ตีพิมพ์ก่อนหน้านี้สำหรับสารประกอบเหล่านี้เกี่ยวข้องกับปฏิกริยาของ aminobenzenearsonic acid กับ cyanuric chloride ในสารละลายต่าง ตามด้วยปฏิกริยากับสารละลายแอมโมเนียภายใต้ความดัน ขณะที่วิธีการนี้ให้ผลผลิตที่ต้องการ 15 กรัม ที่ทำการแยกได้บริสุทธิ์ต่อครั้ง ถ้าหากเพิ่มขนาดการเตรียมมากกว่านี้จะไม่สามารถแยกให้บริสุทธิ์ได้ ปัจจัยที่เป็นสาเหตุที่ทำให้ไม่สามารถแยกให้บริสุทธิ์ได้นี้มีหลายอย่างคือ ถ้าหาก cyanuric chloride ไม่ทำการกลั่นใหม่ๆก่อนใช้ ผลิตรัณฑ์ที่เกิดการสลายตัวจะเข้าทำปฏิกริยาด้วย ทำให้ได้ของผสมที่ไม่สามารถทำการแยกโดยวิธีการต่างๆไป และ 2-(4'-arsonoanilino)-4,6-dichloro-s-triazine(III) แยกสลายด้วยน้ำให้ 2-(4'-arsonoanilino)-4-chloro-6-hydroxy-s-triazine ในขณะที่เดียวกันปฏิกริยาภายใต้ความดันกับสารละลายแอมโมเนียจะให้ผลิตรัณฑ์ที่เกิดจากการแยกสลายด้วยน้ำ คือ (V และ VI) เกิดขึ้นด้วย สมบัติทางฟิสิกส์ของสารประกอบเหล่านี้เกือบจะเหมือนกันมากจึงทำให้ไม่สามารถทำการแยกจากกันได้ ในปฏิกริยา condensation ของ 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine กับ กรด *p*-arsanilic ที่มีต่างเป็น condensing agents ให้ของผสมของ ผลิตรัณฑ์ V และผลิตรัณฑ์ VII เป็น 80 % และ 20 % ตามลำดับ



Banks ได้ทำการปรับปรุงเทคนิคของปฏิกิริยา condensation พบว่าให้ผลดี เมื่อใช้ 0.1 ถึง 2 สมมูลของกรดในการ condensed ได้ผลิตภัณฑ์เกือบเท่าที่คำนวณได้ตามทฤษฎี โดยเตรียม 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine ตามวิธีของ Liebig (54) ทำหับริสุทธ์ โดยการตกผลึกใหม่จากน้ำตามวิธีของ Lemoult (55)

ในปี ค.ศ. 1945 Mosher และ Whitmore (56) เตรียมอนุพันธ์ของ s-triazine ที่เป็นเบสพวก aliphatic amine พบว่าเมื่อแอมรรมเนียทำปฏิกิริยากับ cyanuric chloride จะเกิดการแทนที่คลอรีน หนึ่ง สอง หรือ สาม อะตอม แล้วแต่สภาวะของปฏิกิริยาในการแทนที่คลอรีนแต่ละครั้ง หมู่ amino หมู่ที่ 2 จะเข้าไปแทนที่ได้ยากกว่าหมู่แรก และหมู่ที่ 3 จะเข้าไปแทนที่ได้ยากกว่าหมู่ที่ 2 ดังนั้นปฏิกิริยานี้ในสารละลายอีเธอร์ที่อุณหภูมิ 0 °C คลอรีนหนึ่งอะตอมจะถูกแทนที่ ปฏิกิริยาในสารละลายแอมรรมเนียที่อุณหภูมิ 30-45 °C แทนที่คลอรีนได้ 2 อะตอม ปฏิกิริยากับแอมรรมเนียในเอทานอล ที่อุณหภูมิ 110 °C จะได้ melamine เมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้ amine ที่มีหมู่แทนที่ต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น γ -piperidinopropylamine(I) แทนแอมรรมเนีย จะได้สารผลิตภัณฑ์หลายตัวแล้วแต่ลำดับของการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง

จากแผนภาพ 2,4-dichloro-6- γ -piperidinopropylamino-*s*-triazine (V) ทำปฏิกิริยากับ แอมโมเนีย ใน alcohol ที่อุณหภูมิ 110 °C จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2,4-diamino-6- γ -piperidinopropylamino-*s*-triazine(IV) ซึ่งสารประกอบ IV ยังสามารถเตรียมได้จากการนำ 2,4-diamino-6-chloro-*s*-triazine (III) กับ γ -piperidinopropylamine(I) มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C หรือ ได้จากการนำ 2-amino-4-chloro-6- γ -piperidinopropylamino-*s*-triazine (VI) กับ แอมโมเนีย ใน alcohol มาให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ 110 °C เช่นเดียวกันนี้ เมื่อนำ 2-amino-4,6-dichloro-*s*-triazine(IIV) ทำปฏิกิริยากับ



γ -piperidinopropylamine (I) ที่อุณหภูมิ 120 °C จะให้สารผลิตภัณฑ์เดียวกับเมื่อนำ 2-amino-4-chloro-6- γ -piperidinopropylamino-*s*-triazine(VI) กับ γ -piperidinopropylamine(I) คือ 2-amino-4,6-di(γ -piperidinopropylamino-*s*-triazine(VIII))

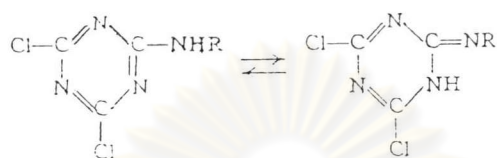
ในปี ค.ศ. 1951 Thurston และเพื่อนร่วมงาน (57) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง cyanuric chloride กับ amine เพื่อจัดหาสารมัธยันตร์สำหรับการเตรียม



melamines, ammelides และ ammelines ที่มีหมู่แทนที่ 2-amino-4,6-dichloro-s-triazines เตรียมโดยปรับปรุงวิธีของ Diels พบว่าปฏิกิริยาของ cyanuric chloride กับ แอมโมเนีย หรือ amine ไม่จำเป็นจะต้องทำภายใต้สภาวะที่ปราศจากน้ำ ปฏิกิริยาน้ำจะเกิดได้ไม่สมบูรณ์เว้นแต่ cyanuric chloride ที่ใช้ต้องตกตะกอนใหม่ ๆ ทำได้โดยการเทสารละลายของ cyanuric chloride ใน acetone หรือ dioxane ลงไปในน้ำแข็ง การทำในระบบสารละลายมีข้อดี คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแยกได้โดยง่าย ให้ผลผลิตสูง และในการปรับปรุงนี้พบว่าสามารถใช้ sodium hydroxide sodium carbonate และ sodium bicarbonate เพื่อทำให้เป็นกลางด้วย กรดไฮดรอกลอร์ริก ที่เกิดจากปฏิกิริยาแทน amine ได้เป็นอย่างดี สำหรับ 2,4-diamino-6-chloro-s-triazines เตรียมในระบบสารละลายเช่นเดียวกัน แตกต่างกันที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าปฏิกิริยาจึงจะเกิดสมบูรณ์

นอกจากนี้ Thurston และเพื่อนร่วมงานยังพบว่า นอกจากความว่องไวของคลอรีนใน cyanuric chloride, ในอนุกรม 2-amino-4,6-dichloro-s-triazines และอนุกรม 2,4-diamino-6-dichloro-s-triazines จะลดลงตามลำดับแล้ว ยังพบว่าความว่องไวของคลอรีนในสองอนุกรมสุดท้าย ยังขึ้นอยู่กับจำนวนหมู่แทนที่บนอะตอมไนโตรเจนของหมู่ amino 2-amino-4,6-dichloro-s-triazine ถูกไฮดรไลส์ได้ง่าย เป็นปัญหาอย่างมากเมื่อต้องการทำให้แห้งซึ่งพบได้จากการเตรียมในน้ำ (58) เช่นเดียวกันนี้ในอนุพันธ์ที่มีหมู่แทนที่เพียงหมู่เดียว อย่างเช่น 2-methylamino-4,6-dichloro-s-triazine เป็นการยากมากที่จะเก็บหรือทำให้แห้งโดยไม่เกิดการแยกสลายด้วยน้ำ ในทางตรงกันข้าม 2-diethylamino-4,6-dichloro-s-triazine สามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำที่มีอุณหภูมิ 50 °C ได้อย่างน้อยที่สุดหนึ่งวัน โดยไม่เกิดการแยกสลายด้วยน้ำ และ ในการทำให้ 2-N-methylanilino-4,6-dichloro-s-triazine ที่มีน้ำที่หนักเท่ากันอยู่ด้วยให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C ทำได้โดยไม่เกิดการแยกสลายด้วยน้ำ อิทธิพลนี้ไม่เกิดกับ triazine ที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ แต่ความว่องไวของปฏิกิริยาของ triazine พวกนี้ต่อ alcohol และ amine ในระบบที่เป็นเนื้อเดียวกันยังคงเกิดได้ดี

การที่อนุพันธ์ของ triazine เหล่านี้แตกต่างกันดังที่กล่าวมาอธิบายได้ว่า ในอนุพันธ์ที่ยังมีไฮโดรเจนเกาะอยู่บนอะตอมไนโตรเจนของหมู่ amino หมู่ amino ชนิดนี้สามารถเป็นตัวให้ไฮโดรเจน ทำให้เกิดโครงสร้าง 2 รูป คือ *s*-triazine และ รูปที่เกิด tautomeric dihydro-*s*-triazine จากการที่ triazine เหล่านี้สามารถเกิด



tautomeric เช่นนี้ทำให้มีมวลของน้ำสามารถเข้าไปสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ ทำให้มีวอลลุ่มที่เพิ่มเข้ากระทำให้พันธะ คาร์บอน-คลอรีน ที่อยู่ใกล้เคียงได้โดยง่าย ในขณะที่หมู่ amino ที่ไม่มีไฮโดรเจนเกาะอยู่แล้วจะไม่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้

ในการเตรียม melamine ที่มีหมู่แทนที่ เพื่อเป็นสารมัธยฐานในการสังเคราะห์ synthetic resin (60) สารประกอบ alkylmelamine ที่เกิดขึ้นเป็นเบสที่อ่อนกว่า amine ที่ใช้ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้ amine ที่มากเกินพอ หรือ ใช้เบส อย่างเช่น NaOH เพื่อสะเทินกรดไฮดรอกลริกที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเช่นในการเตรียม *n*-butylmelamine ถ้าหากใช้ *n*-butylamine ในจำนวนโมลที่เท่ากันกับ 2,4-diamino-6-chloro-*s*-triazine ได้ผลิตภัณฑ์ 49 % แต่ถ้าใช้เบส *n*-butylamine sodium hydroxide หรือ calcium hydroxide ในจำนวนโมลที่สมมูลกันจะได้ผลิตภัณฑ์ 90, 90 และ 82 % ตามลำดับ ในทางตรงกันข้าม monoarylmelamine จะเป็นเบสที่แรงกว่า amine ที่ใช้ ดังนั้นในการเตรียมไม่จำเป็นต้องใช้เบสเพื่อสะเทิน กรดไฮดรอกลริกที่เกิดจากปฏิกิริยา แต่ในพวก arylmelamine ที่มีหมู่แทนที่มากกว่านี้ จะเป็นเบสที่อ่อนกว่า amine ที่ใช้ ในการเตรียมจำเป็นต้องใช้เบสช่วย