



บทที่ 1

บทนำและทฤษฎี

ดีบุกเป็นธาตุหมู่ 4 ในตารางธาตุ น้ำหนักอะตอม 118.69 กรัม เป็นโลหะที่ ถูกค้นพบและนำมาใช้ประโยชน์เป็นเวลานาน ปัจจุบันก็ยังเป็นโลหะที่มีประโยชน์ และมีความสำคัญมาก โดยเฉพาะประเทศไทย เนื่องจากเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่สำคัญ และเป็นสินค้าออกที่หารายได้เข้าประเทศสูง เป็นอันดับต้นของมูลค่าการส่งออก การใช้ประโยชน์ จากดีบุกส่วนใหญ่ใช้ในการผลิตแผ่นเหล็กวลาส เพื่อใช้ทำกระป๋องบรรจุผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมอาหารกระป๋อง สี ฯลฯ บางส่วนใช้ใน อุตสาหกรรมไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์ อีกส่วนหนึ่งใช้ในรูปสารเคมี คือ สารประกอบดีบุก อินทรีย์และดีบุกอนินทรีย์ ซึ่งสารประกอบดีบุกอินทรีย์มีอัตราการเจริญเติบโตที่รวดเร็วมาก กล่าวคือ จากปริมาณการใช้น้อยกว่า 1 ตัน ในต้นทศวรรษ 1950 เพิ่มเป็น 40,000 ตัน ในปัจจุบัน ในขณะที่สารประกอบดีบุกอนินทรีย์มีปริมาณการใช้ประมาณ 16,000 ตันต่อปี ปริมาณการใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ ซึ่งดูจากตัวเลขพบว่าค่อนข้างน้อยเมื่อ เทียบกับสารประกอบโลหะอินทรีย์ชนิดอื่น แต่สารประกอบดีบุกอินทรีย์มีลักษณะเด่นที่ เหนือกว่า คือ มีประสิทธิภาพการใช้งานที่ความเข้มข้นน้อยมาก ๆ และไม่ทำลายสภาวะ แวดล้อม

สารประกอบดีบุกอินทรีย์หรือออร์แกเนทิน (1,2) เป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยพันธะระหว่างดีบุก-คาร์บอน อย่างน้อย 1 พันธะ ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่ดีบุกมี เลขออกซิเดชันเท่ากับ 4 พันธะระหว่างดีบุก-คาร์บอน โดยทั่วไปอ่อนกว่าและมีขี้มากกว่า พันธะอื่นที่เกิดในสารอินทรีย์ของคาร์บอน หมู่ที่มาต่อดีบุกมีจำนวนตั้งแต่ 2-7 หมู่ (3) ซึ่งมีโครงสร้างแตกต่างกันและหมู่ที่มาต่อดีบุกนั้นถูกย้ายออกไปได้ง่าย ถ้าเปลี่ยนชนิดหรือ จำนวนของหมู่อินทรีย์ดังกล่าวจะทำให้สมบัติของสารประกอบดีบุกอินทรีย์นั้นเปลี่ยนไป

การศึกษาสารประกอบดีบุกอินทรีย์ เกิดขึ้นมากกว่า 100 ปีแล้ว โดยเริ่มต้นจาก Sir Edward Frankland เตรียมาโตเอทิล ทินไดโอไดด์ได้ในปี ค.ศ. 1849 ต่อมา

ได้มีการศึกษาอย่างมกานอีก 2-3 ทศวรรษต่อมา ความสนใจจึงลดน้อยลง ปลายทศวรรษ
ที่ 1940 ความสนใจด้านสารประกอบตีบุกอินทรีย์ได้พุ่งขึ้นอย่างมาก เนื่องจากศักยภาพ
ทางการค้าของสารประกอบประเภทนี้สูงขึ้นกว่าเดิมมาก ดังเห็นได้จากปริมาณการจำหน่าย
แต่ละปี กล่าวคือ ปี ค.ศ. 1955 มีปริมาณการจำหน่ายประมาณ 50 ตัน ปี ค.ศ. 1960
ประมาณ 2,000 ตัน ปี ค.ศ. 1965 ประมาณ 5,000 ตัน ปี ค.ศ. 1968 ประมาณ
20,000 ตัน และต้นปี ค.ศ. 1980 ประมาณ 30,000-50,000 ตัน ซึ่งปริมาณการจำหน่าย
งานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

1.1 ประเภทของสารประกอบตีบุกอินทรีย์

สารประกอบตีบุกอินทรีย์ แบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ๆ ตามจำนวนหมู่อินทรีย์ที่
เกาะกับตีบุก ได้ 4 ประเภท คือ

1.1.1 สารประกอบเตตระออร์แกโนทิน (R_4Sn)

1.1.2 สารประกอบไตรออร์แกโนทิน (R_3SnX)

1.1.3 สารประกอบไดออร์แกโนทิน (R_2SnX_2)

1.1.4 สารประกอบโมโนออร์แกโนทิน ($RSnX_3$)

สารประกอบตีบุกอินทรีย์ทั้ง 4 ประเภทนี้ ถูกนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมากมาย
ทั้งในด้านเกษตรกรรมและด้านอุตสาหกรรม โดยสารประกอบที่ใช้มากในทางการค้านั้น
หมู่อินทรีย์มักได้แก่ บิวทิล ออกทิล หรือเฟนิล ส่วน X มักได้แก่ คลอไรด์ ฟลูออไรด์
ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ คาร์บอกซิเลต ไซโอเลต ฯลฯ

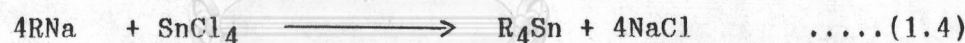
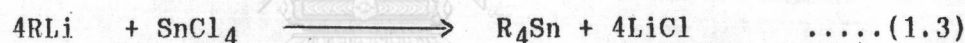
1.1.1 สารประกอบเตตระออร์แกโนทิน

สารประกอบประเภทนี้มีหมู่อินทรีย์ 4 หมู่เกาะกับตีบุก สูตรทั่วไป คือ
 R_4Sn โดย R อาจเป็นหมู่แอลิฟาติก เช่น เมทิล บิวทิล หรือหมู่แอโรมาติก เช่น
เฟนิล เป็นต้น สารประกอบเตตระออร์แกโนทินมีความสำคัญมากในการใช้เป็นสารตั้งต้นใน
การสังเคราะห์ สารประกอบออร์แกโนทินประเภทอื่น ได้แก่ ไตรออร์แกโนทิน ไดออร์แก-
โนทิน และโมโนออร์แกโนทิน

สารประกอบเทตระแอลคิลทินไม่มีสี สารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องสามารถกลั่นที่ความดันบรรยากาศได้โดยไม่สลายตัว และละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ ส่วนสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ละลายได้ในตัวทำละลายบางชนิด เช่น เบนซีน ไซโคลเฮกเซน และคลอโรฟอร์ม สารประกอบเทตระเอริลทิน เป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวมากกว่า 179°C.

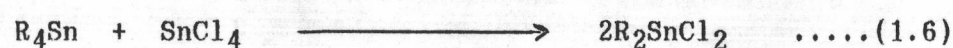
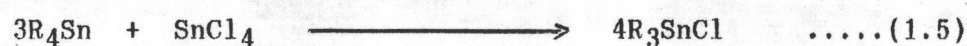
พันธะระหว่างดีบุก-คาร์บอนของสารประกอบเทตระออร์แกนิกเป็นแบบโคเวเลนต์ เสถียรในอากาศและน้ำ การแตกของพันธะนี้เกิดได้ง่ายกับแฮโลเจน ไฮโดรเจนเฮไลด์หรือกรดแก่ในสารละลายน้ำ

สารประกอบเทตระออร์แกนิกเตรียมได้จากสารตั้งต้นหลายประเภท เช่น สารกรีนยาร์ด, สารประกอบออลูมิเนียมอินทรีย์, สารประกอบลิเทียมอินทรีย์ และสารประกอบโซเดียมอินทรีย์ ทำปฏิกิริยากับทินเทตระคลอไรด์ ดังสมการ (1.1)-(1.4)



การสังเคราะห์สารประกอบเทตระออร์แกนิก ตามสมการดังกล่าว มีข้อจำกัด คือ ต้องไม่มีหมู่ที่จะไปรบกวนการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ขณะกำลังทำปฏิกิริยาอยู่ ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล หมู่อะมิโน และหมู่ไนไตรล เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญของสารประกอบเทตระออร์แกนิก คือ ปฏิกิริยา Kocheskov redistribution (4) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไซเตรียมสารประกอบไตรออร์แกนิก, ไดออร์แกนิกและโมโนออร์แกนิก ดังสมการ (1.5)-(1.7)



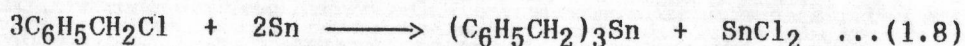


1.1.2 สารประกอบไตรออร์แกโนทิน

สารประกอบไตรออร์แกโนทิน เป็นสารประกอบที่มีหมู่อินทรีย์ 3 หมู่ ติดที่ติดบุก สูตรทั่วไป คือ R_3SnX โดย R อาจเป็นหมู่แอลิฟาติก หรือหมู่แอโรมาติก ส่วน X อาจเป็นเฮไลต์ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือคาร์บอกซิเลต เป็นต้น สารประกอบประเภทนี้ใช้อย่างกว้างขวางทางการค้าซึ่งใช้เป็นสารฆ่าราและสารฆ่าจุลินทรีย์ เนื่องจากมีฤทธิ์ทางชีวภาพสูงสุดในบรรดาสารประกอบออร์แกโนทินด้วยกัน ซึ่งเป็นผลจากการศึกษาของ Institute for Organic Chemistry, T.N.O., Utrecht พบว่าเกิดจากความสามารถในการรวมตัวกับโปรตีนได้ดี และมีความสามารถในการยับยั้งปฏิกิริยา Mitochondrial Oxidation Phosphorylation ของสิ่งมีชีวิต

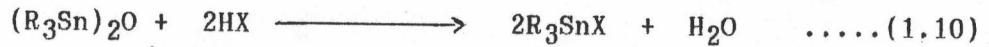
หมู่ R ของสารประกอบไตรออร์แกโนทิน มีอิทธิพลสูงต่อสมบัติทางชีวภาพของสารประกอบนั้น เช่น ในกรณีที่ R เป็นหมู่แอลคิล ได้แก่ เมทิลหรือเอทิล จะเป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมสูงสุด แต่เมื่อเพิ่มความยาวของโซ่แอลคิลของ R ความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตจะค่อย ๆ ลดลง (4) ส่วนหมู่ X จากการศึกษาพบว่าไม่มีอิทธิพลโดยตรงต่อสมบัติทางชีวภาพของสารประกอบไตรออร์แกโนทิน แต่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของสารประกอบนั้น เช่น การละลาย และการระเหย เป็นต้น

สารประกอบไตรออร์แกโนทิน นิยมเตรียมจากปฏิกิริยา Kocheshkov redistribution ดังสมการ (1.5) ที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้ยังอาจเตรียมได้จากติบุกโดยตรง โดยการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์เฮไลต์ แต่ปฏิกิริยาที่ใช้ได้เฉพาะการเตรียมสารประกอบไตรเบนซิลทิน คลอไรด์ เท่านั้น ดังสมการ (1.8)



ปฏิกิริยานี้จะเกิดได้ดีเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่ถ้าใช้ทอลูอินเป็นตัวทำละลายจะได้สารประกอบไตรเบนซิลทิน ไดคลอไรด์แทน

สารประกอบไดออร์แกโนทินไฮดรอกไซด์และออกไซด์ มีฤทธิ์เป็นด่าง สามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีฤทธิ์เป็นกรดได้ ดังสมการ (1.9) และ (1.10)



ปฏิกิริยาดังกล่าวมีประโยชน์ในการเตรียมอนุพันธ์ที่มีประจุลบ จากสารประกอบคลอไรด์ ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาแทนที่ด้วยนิวคลีโอไฟล์ได้ นอกจากนี้สารประกอบไดออร์แกโนทินออกไซด์ ยังสามารถทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟอนิก ได้ผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบซัลโฟเนตเอสเทอร์ ดังสมการ (1.11) (5)

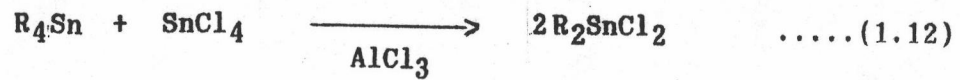


1.1.3 สารประกอบไดออร์แกโนทิน

สารประกอบประเภทนี้มีหมู่อินทรีย์ 2 หมู่ต่อกับศูนย์กลาง สสูตรทั่วไป คือ R_2SnX_2 โดย R อาจเป็นหมู่แอลคิล หรือหมู่แอริล ส่วน X อาจเป็นพวกเฮไลด์ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือคาร์บอกซิเลต เป็นต้น โดยทั่วไปมีความว่องไวทางเคมีมากกว่าสารประกอบไดออร์แกโนทินแต่มีฤทธิ์ทางชีวภาพน้อยกว่ามาก ดังนั้นการนำสารประกอบประเภทนี้ไปใช้งาน จึงต้องอาศัยฤทธิ์ และสมบัติทางเคมีเป็นหลักในการพิจารณา

สารประกอบไดออร์แกโนทินถูกนำไปใช้ประโยชน์มากในอุตสาหกรรมพลาสติก และพอลิเมอร์ เช่น ใช้เป็นสารท้าวที่ P.V.C. เสถียร, ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตพอลิยูเรเทนโพร, ใช้ในการบ่มเยื่อของสารยึดหยุ่นซิลิโคน ฯลฯ

สารประกอบไดออร์แกโนทิน นิยมเตรียมจากปฏิกิริยา Kocheshkov redistribution ระหว่างเทตระออร์แกโนทิน กับทินเทตระคลอไรด์ เช่นเดียวกับสารประกอบไดออร์แกโนทิน มักใช้อลูมิเนียมเตตระคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ (1.12)

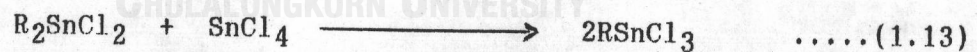


นอกจากนี้ยังเตรียมได้จากโลหะดีบุกโดยตรง โดยการทำปฏิกิริยากับ สารประกอบอินทรีย์เฮไลด์ และใช้ทองแดงหรือสังกะสีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างน้อย

1.1.4 สารประกอบโมโนออร์แกโนทิน

สารประกอบประเภทนี้มีหมู่อินทรีย์ 1 หมู่ เกาะที่ดีบุก สูตรทั่วไป คือ $RSnX_3$ โดย R อาจเป็นหมู่แอลคิลหรือหมู่แอริล ส่วน X อาจเป็นพวกเฮไลด์ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือคาร์บอกซิเลต เป็นสารประกอบออร์แกโนทินที่มีพิษต่อสิ่งมีชีวิตน้อยที่สุด การนำไปใช้ประโยชน์เหมือนกับสารประกอบไดออร์แกโนทิน เช่น ใช้เป็นสารทาให้ P.V.C. เสถียร และเป็นสารเร่งปฏิกิริยาเคมี มักใช้ร่วมกับสารประกอบไดออร์แกโนทินที่ สอดคล้องกัน

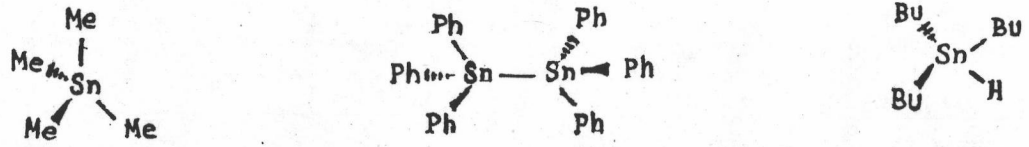
สารประกอบโมโนออร์แกโนทินเตรียมได้จากปฏิกิริยา Kocheshkov redistribution ของสารประกอบเทตระออร์แกโนทินกับทินเทระคลอไรด์ ดังสมการ (1.7) เช่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว หรือเตรียมจากสารประกอบไดออร์แกโนทินไดเฮไลด์ กับทินเทระคลอไรด์ ดังสมการ (1.13)



1.2 โครงสร้างและคุณสมบัติของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

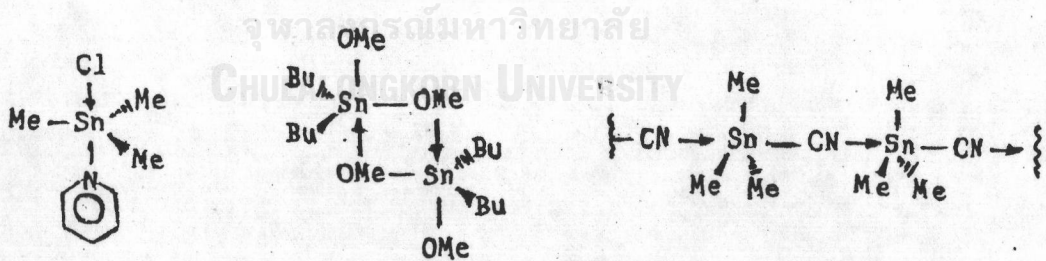
ดีบุกมีโครงสร้างแบบอิเล็กทรอนิกส์ แบบ $5s^2 5p^2$ ในสารประกอบดีบุกอินทรีย์พบว่ามี ค่าออกซิเดชัน 2 ค่า คือ ดีบุก (2) และดีบุก (4) โดยสารประกอบส่วนใหญ่เป็นดีบุก (4) โครงสร้างโมเลกุลมีรูปร่างต่าง ๆ กัน แล้วแต่จำนวนและชนิดของหมู่อินทรีย์ที่มาต่อกับดีบุก ซึ่งได้แก่ เบนท์ ไครโทนอล เทตระอีครอล และ ไครโทนอล โบฮีรามิก เป็นต้น สารประกอบออร์แกโนทินที่มีหมู่อินทรีย์ 4 หมู่ ต่อกับดีบุก มักมี ไฮบริดไอซัน

แบบ เทตระอีตรอล (sp^3) เช่น เทตระออร์แกโนทิน, เฮกซะออร์แกโนทิน และ ออร์แกโนทินไฮไดรต์ ดังรูป (1.1)



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างของสารประกอบออร์แกโนทินที่มีหมู่อินทรีย์เกาะที่ตีบทุก 4 หมู่ แบบเทตระอีตรอล (sp^3)

อย่างไรก็ตาม เมื่อมีหมู่อินทรีย์ที่เกาะที่ตีบทุกมีสภาพไฟฟ้าลมากกว่า ความเป็นกรดลิวอิสของอะตอมตีบทุกเพิ่มขึ้น และจับกันที่ด้านที่มีอิเล็กตรอนมากเกินไปไปสู่ไฮบริดเซชันแบบ ไตรโกนอล ไบพีรามิด (sp^3d) หรือ ออกตะอีตรอล (sp^3d^2) ซึ่งได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนแบบกรด-เบส นอกจากนี้ยังอาจแสดงถึงการ โค-ออร์ดิเนชัน ภายนอกโมเลกุล หรือ auto association ในสถานะของแข็งหรือสารละลาย ซึ่งนำไปสู่ไดเมอร์หรือพอลิเมอร์ ดังรูป (1.2)

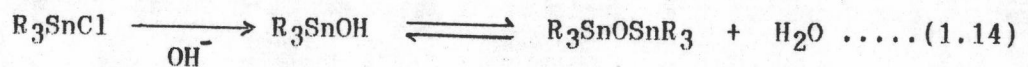


รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้าง ไตรโกนอล ไบพีรามิด, ไดเมอร์ และพอลิเมอร์ ของสารประกอบออร์แกโนทิน ที่ตีบทุกเกาะกับหมู่ที่มีสภาพไฟฟ้าลมากกว่า

รัศมีโควาเลนต์ของตีบทุก มีค่า 0.14 นาโนเมตร (nm) พันธะระหว่างตีบทุกกับอะตอมอื่น โดยทั่วไปเป็นพันธะโควาเลนต์แต่พลาราชง่าย ค่าเฉลี่ยของความยาวพันธะ

ดังกล่าวได้แก่ $\text{Sn-C} = 0.22 \text{ nm.}$, $\text{Sn-H} = 0.17 \text{ nm.}$, $\text{Sn-Cl} = 0.24 \text{ nm.}$ และ $\text{Sn-O} = 0.21 \text{ nm.}$ จะเห็นว่าพันธะค่อนข้างยาว จึงแตกออกได้ด้วยพลังงานต่ำ และแตกออกแบบเอกพันธ์ได้ดีกว่าในกรณีของสารประกอบออร์แกโนซิลิคอน

สารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับโซเดียม, โพแทสเซียม หรือแอมโมเนียมาไฮดรอกไซด์ในน้ำ ำให้เกิดพันธะที่เป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ที่มีหมู่อินทรีย์ 3 หมู่ ดังสมการ (1.14)



จากสมการ (1.14) ถ้าหมู่อินทรีย์มีขนาดเล็ก เช่น เมทิล หรือบิวทิล สารประกอบไฮดรออร์แกโนทินไฮดรอกไซด์สามารถเกิดการสูญเสียน้ำ เกิดเป็นสารประกอบบิส-(ไฮดรออร์แกโนทิน)ออกไซด์ (6,7) ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมีฤทธิ์ทางชีวภาพสูง เช่น บิส-(ไตรบิวทิลทิน)ออกไซด์ มีประสิทธิภาพในการฆ่าราและแบคทีเรียชนิดกรัมบวก สูงมาก

สารประกอบไตรแอลคิลทินไฮดรอกไซด์เป็นต่างอ่อนกว่าสารประกอบปรอท, แทลเลียมและตะกั่ว สารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นของแข็งคล้ายขี้ผึ้ง จุดหลอมเหลวต่ำ ส่วนสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะเป็นไขมัน สารประกอบไตรเอริลทินไฮดรอกไซด์ เป็นของแข็งมีจุดหลอมเหลวสูง ไตรเฟนิลทินไฮดรอกไซด์ มีสมบัติเป็นกรด สารประกอบทินออกไซด์เกือบทั้งหมดเป็นของแข็งจะไม่หลอมแต่สลายตัวที่อุณหภูมิสูง โดยปกติไม่ละลายน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป สูตรทั่วไปของออร์แกโนทินออกไซด์ คือ R_2SnO แต่จากการศึกษาของ Solerio (8) พบว่าโครงสร้างที่แท้จริงอาจมีมากกว่า 1 หมู่ โดย R ที่เป็นหมู่ใหญ่จะมีโครงสร้างแบบโมโนเมอร์ ถ้า R เป็นหมู่เล็กจะเป็นไดเมอร์หรือพอลิเมอร์ และสารประกอบออร์แกโนทินออกไซด์ จะมีความเป็นเบสลดลง เมื่อมีจำนวนออกซิเจนเพิ่มขึ้น

สารประกอบออกไซด์ของโมโนออร์แกโนทิน อาจเป็นของแข็งที่มีจุดเดือดต่ำหรือของเหลวขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในน้ำหรือในอากาศขึ้นและการปลดปล่อยหมู่ไฮโดรเจนหรือเฮไลต์ออกจากโมเลกุล ส่วนใหญ่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หรือในน้ำที่มีความเป็นกรดสูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

1.3 ประโยชน์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์

สารประกอบดีบุกอินทรีย์ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง ทั้งในด้านเกษตรกรรมและอุตสาหกรรม โดยสารประกอบไตรออร์แกโนทินใช้มากทางด้านเกษตรกรรม ซึ่งใช้เป็นสารฆ่าชีวภาพ เนื่องจากมีฤทธิ์ทางชีวภาพสูง ส่วนสารประกอบโมโน-และ ไดออร์แกโนทินมีประโยชน์ด้านอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านพอลิเมอร์และการสังเคราะห์สารอินทรีย์

การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นสารฆ่าชีวภาพ ได้มีการศึกษาที่ Institute for Organic Chemistry, T.N.O., Utrecht โดยการอุปถัมภ์ของ International Tin Reserch Council ตั้งแต่ปี ค.ศ.1950 เป็นต้นมา ต่อมาได้มีการพัฒนาการใช้งานของการฆ่าชีวภาพในรูปแบบต่างๆ คือ ปีค.ศ.1957 บริษัท Hoechst A.G. ผลิตสารประกอบออร์แกโนทินฆ่าราในการเกษตร ชื่อ Brestan ปีค.ศ.1960 บริษัท Osmose Wood Preserving ประเทศสหรัฐอเมริกา ผลิตสารประกอบออร์แกโนทินรักษาเนื้อไม้ และต้นทศวรรษ 1960 มีการใช้สารประกอบออร์แกโนทินผสมสีทาเรือ เพื่อป้องกันเพรียง ฯลฯ (2)

สารประกอบไตรออร์แกโนทินถึงแม้ว่ามีฤทธิ์ทางชีวภาพสูง แต่มีประสิทธิภาพในการใช้งานที่ความเข้มข้นน้อยมากๆ จึงไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสัตว์อื่นๆ สลายตัวในบรรยากาศได้ กลายเป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ขั้นที่สุด ซึ่งเป็นสารเฉื่อย ไม่มีผลต่อสิ่งแวดล้อม (9)

อนุพันธ์ของสารประกอบไดออร์แกโนทินหลายชนิด ใช้เป็นสารทาห้ พี.วี.ซี. เสถียรต่อความร้อนและรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่ง พี.วี.ซี. เป็นพลาสติกที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง

ได้แก่ ผลิตเป็นภาชนะ ท่อ ร่องเท้า ส่วนประกอบอาคาร เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ในการผลิตพอลิยูเรเทน และใช้เป็นสารป้องกันการแตกตัวในยาง ฯลฯ

สารประกอบอินทรีย์แก๊สเป็นกรด สามารถทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียและเอมีนได้ มักใช้งานร่วมกับสารประกอบไดออร์แกนิกในการใช้เป็นสารทำให้ พี.วี.ซี. เสถียรและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์สาร

สารประกอบเทอร์เออร์แกนิกใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้น เพื่อสังเคราะห์สารประกอบไดออร์แกนิก, ไดออร์แกนิก และอินทรีย์แก๊ส โดยปฏิกิริยา Kocheshkov redistribution ดังสมการ (1.5)-(1.7) ที่ได้กล่าวมาแล้ว

การใช้ประโยชน์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ สรุปได้ดังตารางที่ 1.1 (10)

ตารางที่ 1.1 แสดงการใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ในอุตสาหกรรม

การประยุกต์ใช้งาน	สารประกอบ
<p>การเกษตร</p> <p>ฆ่าเชื้อรา</p> <p>antifeedants</p> <p>acaricides</p> <p>ผสมานสีทาเรือเพื่อป้องกันเฟรียง</p>	<p>R_3SnX</p> <p>Ph_3Sn^X (X = OH, OAc)</p> <p>Ph_3SnX (X = OH, OAc)</p> <p>$(c-C_6H_{11})_3SnX$ (X = OH, $\begin{array}{c} \text{---} \text{NC=NC=N} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$)</p> <p>$(Ph(CH_3)_2CCH_2)_3Sn)_2O$</p> <p>$Ph_3SnX$ (X = OH, OAc, F, Cl, SCS, $N(CH_3)_2$, $OCOCH_2Cl$, $OCOC_5H_4N-3$, $Ph_3SnOCOCH_2CBr_2COOSnPh_3$,</p>

ตารางที่ 1.1 แสดงการใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ในอุตสาหกรรม (ต่อ)

การประยุกต์ใช้งาน	สารประกอบ
ฆ่าเชื้อราในการรักษาเนื้อไม้	(Bu ₃ Sn) ₂ O, Bu ₃ Sn(Napthalenate)
รักษาแผ่นดินแกะสลักจากเชื้อรา	(Bu ₃ Sn) ₃ PO ₄
ฆ่าเชื้อโรค	(Bu ₃ Sn) ₂ O
ฆ่าหอยพาหะของพยาธิ	Bu ₃ SnOCOPh, (Bu ₃ Sn) ₂ O
สารทาที่เสถียรต่อความร้อนและแสง	R ₂ SnX ₂
สำหรับ พี.วี.ซี. แข็ง	R ₂ Sn(SCH ₂ COO-i-Oct) ₂ (R = Me, Bu Oct, BuOCOCH ₂ CH ₂)
	(R ₂ SnOCOCH=CHCOO) _n (R = Bu, Oct)
	Bu ₂ Sn(OCOCH=CHCOOct) ₂ ,
	Bu ₂ Sn(OCOC ₁₁ H ₂₃) ₂ ,
	Bu ₂ Sn(SC ₁₂ H ₂₅) ₂
สารเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สำหรับ RTV	Bu ₂ Sn(OCOCH ₃) ₂ , Bu ₂ Sn(OCO-i-Oct) ₂ ,
ซิลิโคน, โพลียูเรเทน โฟม และ	Bu ₂ Sn(OCOC ₁₂ H ₂₅) ₂ , Bu ₂ Sn(OCOC ₁₁ H ₂₃) ₂
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	(Bu ₂ SnO) _n
สารตั้งต้นสำหรับเกิดฟิล์มทินออกไซด์	Me ₂ SnCl ₂
บนแก้ว	

ตารางที่ 1.1 แสดงการใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ในอุตสาหกรรม (ต่อ)

การประยุกต์ใช้งาน	สารประกอบ
สารทาที่เสกียรต่อความร้อนสำหรับ พี.วี.ซี. แข็ง	RSnX_3 $\text{RSn}(\text{SCH}_2\text{COO-i-Oct})_3$ (R = Me, Bu, Oct, $\text{BuOCOCH}_2\text{CH}_2$) $(\text{BuSnS}_{1.5})_4$
สารเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สำหรับ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน สารตั้งต้นสำหรับเกิดฟิล์มทินออกไซด์ บนแก้ว	$(\text{BuSn}(\text{O})\text{OH})_n$, $\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ BuSnCl_3 , MeSnCl_3

การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง เนื่องจากดีบุกมีลักษณะเด่นกว่าโลหะอื่น (11) คือ ดีบุกมีสัมพรรคภาพแข็งแรงกับอะตอมที่ทำให้เล็กตรอนได้เช่น ออกซิเจนและซัลเฟอร์ จึงใช้ประโยชน์ในการเป็นสารทาที่ พี.วี.ซี. เสกียรและใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบอื่น ๆ อีกกรณีหนึ่งคือ เมื่อเป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์จะมีสมบัติเป็นสารฆ่าชีวภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบไตรออร์แกโนทิน จึงใช้ประโยชน์ในการเป็นสารฆ่าชีวภาพ เช่น ฆ่ารา, แบคทีเรีย, หอย, แมลง ฯลฯ

1.4 ความเป็นพิษของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ (4,9)

สารประกอบดีบุกอินทรีย์ในอนุกรม $\text{R}_n\text{SnY}_{n-1}$ โดย $n = 1-4$ นั้น จากการศึกษาคือความเป็นพิษพบว่าสารประกอบที่ $n = 3$ คือ ไตรออร์แกโนทินมีพิษมากที่สุด เนื่องจากสารประกอบประเภทนี้ มีความสามารถในการยับยั้งขบวนการ Mitochondrial Oxidation Phosphorylation ซึ่งเป็นขบวนการสร้างพลังงานของสิ่งมีชีวิต และ

รวมตัวกับโบรดีนได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มีหมู่อินทรีย์ คือ เมทิล หรือเอทิล จะมีพิษต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมสูงสุด แต่เมื่อเพิ่มความยาวของโซ่แอลคิลของหมู่อินทรีย์ ความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตจะค่อย ๆ ลดลง ความเป็นพิษของสารประกอบไตรออร์แกโนทิน สรุบบนตารางที่ 1.2 (9) ส่วนตารางที่ 1.3 (4,12) เป็นการนำเสนอสารประกอบไตรออร์แกโนทิน ไปใช้งานในด้านต่าง ๆ

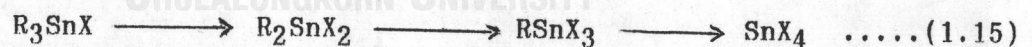
ตารางที่ 1.2 แสดงความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตของสารประกอบไตรออร์แกโนทิน ที่มีหมู่อินทรีย์ต่าง ๆ กัน

ชนิดของสิ่งมีชีวิต	หมู่ R ในสารประกอบ R_3SnX
แมลงและสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม	Me
สัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม	Et
แบคทีเรียกรัม-ลบ	Pr
แบคทีเรียกรัม-บวก, รา และ หอย	Bu
ปลา, รา และ หอย	Ph
เส้น, ไว (mites)	Cyclohexyl, PhMe ₂ CCH ₂

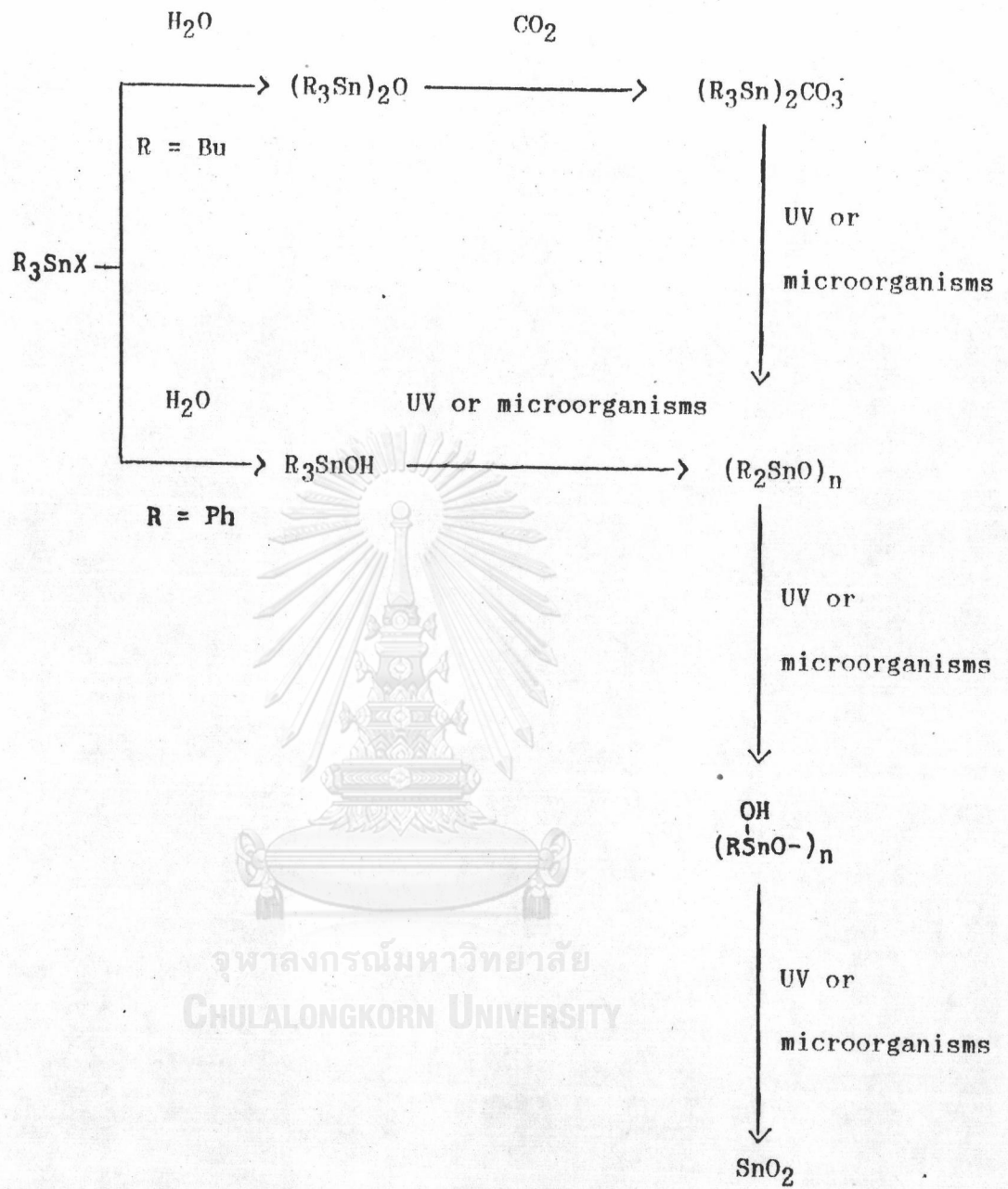
ตารางที่ 1.3 แสดงการใช้งานในด้านชีวภาพของสารประกอบไตรออร์แกโนทิน

การใช้งาน	ตัวอย่างสารประกอบไตรออร์แกโนทิน
ฆ่าเชื้อราในการเกษตร	$\text{Ph}_3\text{SnOCOMe}$, Ph_3SnOH
กำจัดแมลงศัตรูพืช	Cy_3SnOH , Np_3SnX
ฆ่าเชื้อราในการรักษาเนื้อไม้	Bu_3SnOCO (Naphthenyl) $(\text{Bu}_3\text{SnO})_3\text{PO}$, $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$
ผสมสีทาเรือเพื่อป้องกันเพรียง	Bu_3SnF , $\text{Bu}_3\text{SnOCOMe}$ Ph_3SnX ($\text{X} = \text{Cl}$, F , OH , OCOMe)
ฆ่าเชื้อโรค (Disinfectants)	$\text{Bu}_3\text{SnOCOPh}$

สารประกอบไตรออร์แกโนทิน ถึงแม้ว่าจะ มีพิษต่อสิ่งมีชีวิต แต่พิษของมันจะลดลง และหมดได้ในธรรมชาติ โดยการลดหมู่อินทรีย์ที่ต่อกับดีบุกที่ละหมู่ ซึ่งมีผลทำให้ฤทธิ์ทางชีวภาพลดลงตามลำดับ ดังสมการ (1.15)



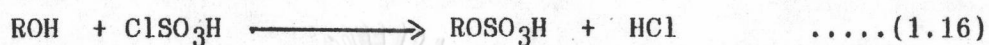
จากสมการ (1.15) เห็นได้ว่าจากสารประกอบไตรออร์แกโนทิน ซึ่งมีฤทธิ์ทางชีวภาพสูงสุด แตกสลายลดจำนวนหมู่อินทรีย์ที่ละหมู่ เป็นสารประกอบไดออร์แกโนทินและโมโนออร์แกโนทิน ซึ่งมีฤทธิ์ทางชีวภาพลดลงตามลำดับ ขั้นสุดท้ายกลายเป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ซึ่งไม่มีพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม การแตกสลายของพันธะดีบุก-คาร์บอนนี้ เกิดได้หลายทาง ได้แก่ เกิดโดยรังสีอัลตราไวโอเล็ต, จูลินทรีย์ และ เคมี ฯลฯ ดังรูป (1.3) (9)



รูปที่ 1.3 แสดงแผนภูมิการแตกสลายของสารประกอบไตรออร์แกนิน

1.5 ปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟต

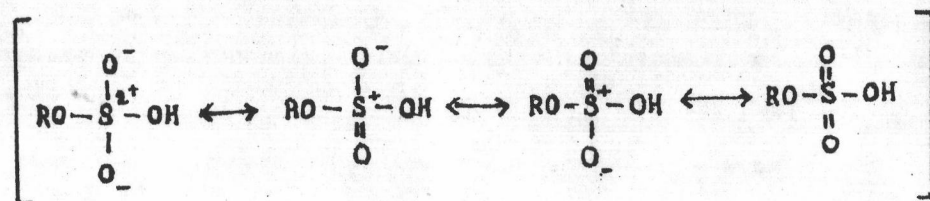
ปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตเป็นปฏิกิริยาการเติมหมู่ซัลเฟต จากสารเติมหมู่ซัลเฟต ำให้กับสารที่ต้องการ และมีการสร้างพันธะระหว่างซัลเฟอร์ของสารเติมหมู่ซัลเฟต กับ ออกซิเจนของสารตั้งต้น ดังสมการ (1.16)



จากสมการ (1.16) เห็นได้ว่า กรดคลอโรซัลโฟนิกเป็น สารเติมหมู่ซัลเฟต ำให้หมู่ซัลเฟตแก่แอลกอฮอล์ และมีการสร้างพันธะระหว่างซัลเฟอร์ของกรดคลอโรซัลโฟนิก กับออกซิเจนของแอลกอฮอล์ ำให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอลคิล ซัลเฟต เอสเทอร์

ปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟต มีหลายชนิดแล้วแต่สารตั้งต้นและ สารเติมหมู่ซัลเฟต แต่ที่มีความสัมพันธ์กับงานวิจัยนี้ คือ ปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตของสารประกอบแอลิฟาติกพวก แอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซีหมู่เดียว ซึ่งปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตชนิดนี้สามารถใช้สารเติม ซัลเฟตได้หลายชนิด ได้แก่ กรดซัลฟิวริก ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ และกรดคลอโรซัลโฟนิก ซึ่งรายละเอียดของสารเติมหมู่ซัลเฟตดังกล่าว จะกล่าวถึงในหัวข้อ 1.5.1-1.5.3 ต่อไป

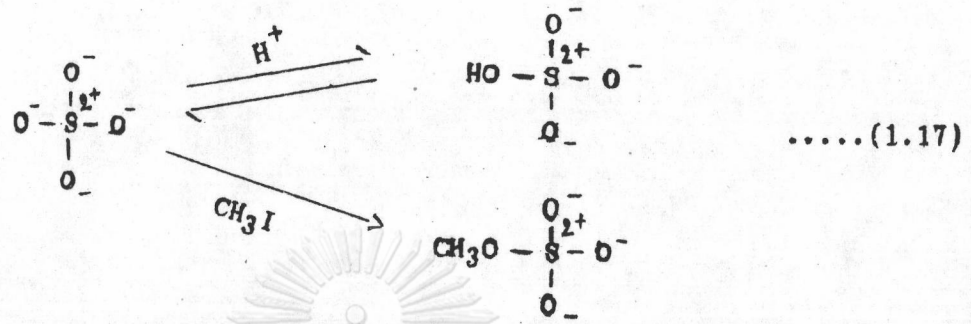
สารประกอบแอลคิล ซัลเฟต เอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตของ แอลกอฮอล์เป็นกรดแก่ มีโครงสร้างเรโซแนนซ์ (13) ดังรูป 1.4



รูปที่ 1.4 แสดงโครงสร้างเรโซแนนซ์ของสารประกอบแอลคิล ซัลเฟต เอสเทอร์

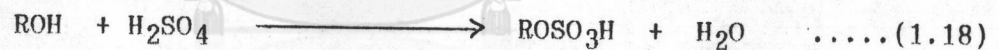
การเรียกชื่อสารประกอบแอลคิล ซัลเฟต เอสเทอร์ เรียกว่า 2 แบบ คือ แอลคิล ไฮโดรเจน ซัลเฟต หรือ แอลคิล ซัลฟิวริก แอซิด

สารประกอบพวกซัลเฟต สามารถแตกตัวเป็นซัลเฟตไอออนได้ มีประจุ -2 (14) จึงทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ได้ เช่น ทำปฏิกิริยากับ H^+ หรือ CH_3I แบบ S_N2 ซึ่งปฏิกิริยาเกิดที่ออกซิเจน ดังสมการ (1.17)



1.5.1 กรดซัลฟิวริก

กรดซัลฟิวริกเป็นกรดแก่ สถานะของเหลว ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ แบบ S_N2 (15) ได้ผลิตภัณฑ์คือ สารประกอบแอลคิล ซัลเฟต เอสเทอร์ (16) ดังสมการ (1.18)



จากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์และทางกลพบว่ากลไกของปฏิกิริยา เป็นแบบ การขจัดสองโมเลกุล คล้ายกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของแอลกอฮอล์กับกรดคาร์บอกซิลิก ที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีการแยกระหว่างออกซิเจนกับหมู่แอลคิลที่เกิดขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงในสมการ (1.19)

$$\frac{d(ROSO_3H)}{dt} = k(ROH)(H_2SO_4)(H^+ \text{ activity}) \quad \dots\dots(1.19)$$

จากการศึกษาของ Long และ Paul พบว่าแอลกอฮอล์ซัลเฟตปฐมภูมิ มี อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าแอลกอฮอล์ซัลเฟตทุติยภูมิ 10 เท่า โดยที่ผลกระทบจากความ เกะกะของโครงสร้างเป็นรองผลกระทบอย่างอื่น ต่อมา Tian ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา เติมหมู่ซัลเฟตของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิที่มีคาร์บอน 1-4 อะตอม ที่ 0°ซ และอัตราส่วนของ สารทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน พบว่าถ้าใช้กรดซัลฟิวริกมากเกินไป ทาให้อัตราเร็วเริ่มต้นของ ปฏิกิริยาเร็วกว่าการใช้แอลกอฮอล์มากเกินไป 500 เท่า

การใช้กรดซัลฟิวริก เป็น สารเติมหมู่ซัลเฟตในปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตหมู่เดียว ของแอลกอฮอล์พบว่ามีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นมากมาย เช่น กรดของ 1-เดคานอล พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ ดีซีน, ดีซีนาล และไฮโดรคาร์บอนโซลีน ฯลฯ

1.5.2 ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์

ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์เป็น สารเติมหมู่ซัลเฟต ชนิดแรก ๆ ของ ปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟต ซึ่งเป็นที่รู้จักดีมานานแล้ว ปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตของแอลกอฮอล์ ด้วยซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ดังสมการ (1.20)



ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิที่มีคาร์บอนยาวได้ เช่น การผ่านไอของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์เจือจางด้วยอากาศไปยัง 1-ออกทานอล, 1-เดคานอล หรือ 1-โดเดคานอล ที่อุณหภูมิ 30°-40°ซ ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์สูงมาก ในห้องปฏิบัติการ ส่วน 1-เฮกซะเดคานอล และ 1-ออกตะเดคานอล ทำปฏิกิริยาที่ 70°-80°ซ แต่ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ทุติยภูมิโซ่คาร์บอนยาวได้ผล ไม่ดี เนื่องจากมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นมากเกินไป

การทำปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟต ของซัลเฟอร์ไตรออกไซด์กับแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนัก โมเลกุลสูง สามารถใช้ตัวทำละลายได้ เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดง่ายขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง

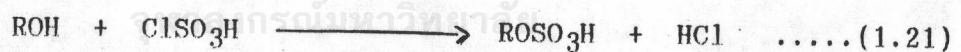
สารตั้งต้นที่เป็นของแข็งหรือของเหลวหนืด มักใช้ซิลเพอร์ไดออกไซด์เหลวเป็นตัวทำละลาย
(17)

1.5.3 กรดคลอโรซัลโฟนิก

กรดคลอโรซัลโฟนิกเป็นกรดแก่ สถานะของเหลว จุดเดือด 152°C และจุดเยือกแข็ง -80°C (18) ละลายง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์เฮโลเจน ที่มีไฮดรเจน เช่น คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน, 1,2-ไดคลอโรอีเทน ฯลฯ รวมทั้งไนโตรเบนซีนและซิลเพอร์ไดออกไซด์เหลวด้วย ซึ่งตัวทำละลายเหล่านี้ใช้ได้ทั้งในท้องปฏิบัติการและในอุตสาหกรรม นอกจากนี้ยังละลายได้เล็กน้อยในคาร์บอนไดซัลไฟด์, คาร์บอนเตตระคลอไรด์, 1,1,2-ไตรฟลูออโรไตรคลอโรอีเทนและตัวทำละลายเฮโลเจนอื่นๆ ที่ไม่มีไฮดรเจน

กรดคลอโรซัลโฟนิก เป็นที่ยอมรับว่าทำปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟต กับแอลกอฮอล์ได้ดีที่สุด (19) ทั้งในท้องปฏิบัติการและในอุตสาหกรรม เนื่องจากทำปฏิกิริยาได้ง่ายและรวดเร็วปฏิกิริยาเกิดเกือบสมบูรณ์ มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อย และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพดี

การทำปฏิกิริยาเติมหมู่ซัลเฟตของแอลกอฮอล์ โดยกรดคลอโรซัลโฟนิก เป็นสารเติมหมู่ซัลเฟต เขียนเป็นสมการได้ดังสมการ (1.21) (20,21)



ในการทำปฏิกิริยาตามสมการ (1.21) นั้น งานกรณีสารตั้งต้นเป็นของเหลว เช่น 1-โตนเดคานอล ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย แต่ถ้าสารตั้งต้นเป็นของแข็ง เช่น 1-เฮกซะเดคานอล หรือ 1-ออกตะเดคานอล มักใช้ไดคลอโรมีเทน, คลอโรฟอร์ม หรือ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นตัวทำละลาย

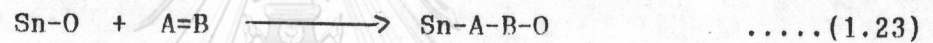
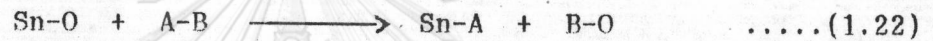
กรดคลอโรซัลโฟนิกไม่เพียงแต่เป็น สารเติมหมู่ซัลเฟต ที่เหมาะสม และมีประสิทธิภาพสำหรับแอลกอฮอล์โซ่ยาวเท่านั้น (22,23) แต่ยังสามารถใช้ได้ดีกับอนุพันธ์เอทอกซี

(24) ของพวกมันด้วย และใช้ได้ดีกับกลีเซอรอล ไดอีเทอร์ (25), ไฮดรอกซีเอมีค ของกรดไขมันโซยาว และ เอสเทอร์-แอลกอฮอล์ (26) อีกด้วย

สารผสมระหว่างกรดคลอโรซิลิโคนกับกรดแอซิดิกทำปฏิกิริยา เดิมหมู่ซิลเพต กับ แอลกอฮอล์ทุติยภูมิที่มีคาร์บอนจำนวน 5-19 อะตอม (27) ได้ผลดีมาก สารผสมนี้ สันนิษฐานได้ว่ามีแอซิดิลซิลเพตเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี และมี เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์สูงมาก

1.6 ปฏิกิริยาเคมีของพันธะระหว่างดีบุก-ออกซิเจน

ปฏิกิริยาเคมีพื้นฐานที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะระหว่างดีบุก-ออกซิเจน ได้แก่ ปฏิกิริยาแทนที่ และปฏิกิริยาการเติม (28,29) ดังสมการ (1.22) และ (1.23)

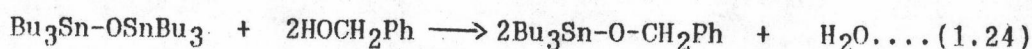
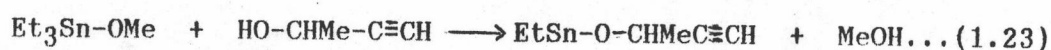


สมการ (1.22) แสดงปฏิกิริยาแทนที่ และสมการ (1.23) แสดงปฏิกิริยา การเติม ในการวิจัยครั้งนี้จะกล่าวถึงเพียงปฏิกิริยาการแทนที่เท่านั้น

ปฏิกิริยาแทนที่ของพันธะดีบุก-ออกซิเจน มีรายงานที่เกี่ยวกับกลไกของปฏิกิริยา น้อยมาก แต่หลักฐาน เป็นที่แน่ชัดแล้วว่า การแตกหักของพันธะระหว่างดีบุก-ออกซิเจน เป็น แบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งจากสมการ (1.22) สาร A-B ปกติเป็นโมเลกุลมีขั้ว โดย A มีลักษณะ เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาที่อะตอมดีบุก และ B มีลักษณะ เป็นอิเล็กโทรไฟล์ ถูกเข้า ทำปฏิกิริยาโดยออกซิเจนอะตอม สาร A-B ดังกล่าวแบ่งอย่างง่าย ๆ เป็น 4 ประเภท คือ สารโปรติก, สารอินทรีย์มีขั้ว, สารประกอบออร์แกโนทิน และอนุพันธ์ของโลหะอื่นนอกจาก ดีบุก

1.6.1 สารปรतिक

สารชนิด B คือ อะตอมของไฮดรเจน ตัวอย่างปฏิกิริยาของสารชนิดนี้ ได้แก่ การสังเคราะห์สารประกอบแอลคิล ทิน แอลคอกไซด์ จากสารประกอบเมทอกไซด์ หรือออกไซด์ กับแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม ดังสมการ (1.23) และ (1.24)

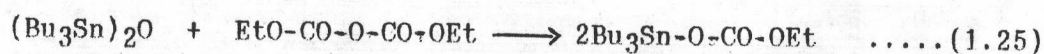


จากสมการ (1.23) และ (1.24) B คือ ไฮดรเจนของแอลกอฮอล์ ส่วน A คือ ออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ ทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ เข้าทำปฏิกิริยาที่ติดุ๊กของสารประกอบแอลคอกไซด์ในสมการ (1.23) และออกไซด์ในสมการ (1.24) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไฟล์

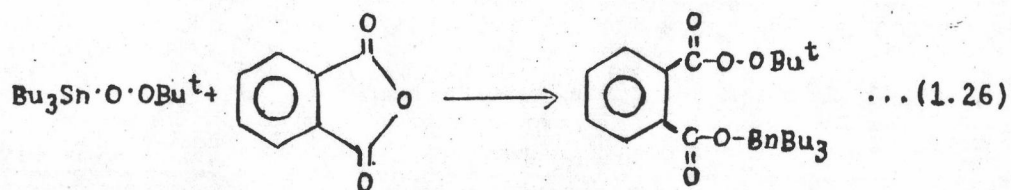
พีนอลและสารประกอบแอลคิลไฮดรอกไซด์สามารถทำปฏิกิริยาทำเองเดียวกับสมการ (1.23) และ (1.24) ด้วยสารชนิดเดียวกันได้ผลดี ส่วนสารประกอบแอลคิลทินออกไซด์ มักเกิดเพียงปฏิกิริยาแทนที่บางส่วน ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบ difunctional distannooxanes เช่น $\text{PhO-Bu}_2\text{SnOBu}_2\text{-OPh}$ สารประกอบบิส- (ไฮดรอลคิลทิน) ออกไซด์บางชนิด ถูกไฮดรอลิซิสเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ได้

1.6.2 สารอินทรีย์มีขั้ว

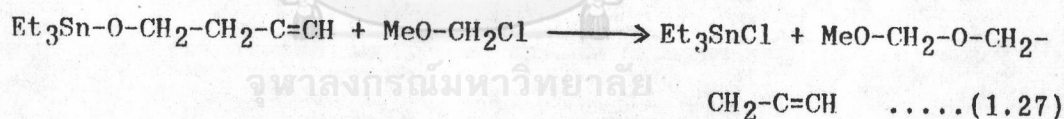
พันธะระหว่างติดุ๊ก-คาร์บอนในสารประกอบออร์แกนอทินออกไซด์, แอลคอกไซด์ หรือสารประกอบอื่นที่มีโครงสร้างสัมพันธ์กัน สามารถทำปฏิกิริยาแทนที่ได้ดี กับสารประกอบอนุพันธ์คาร์บอกซิลต่าง ๆ เช่น ไพรคาร์บอเนต หรือคาร์บอเนต เช่น สมการ (1.25)



สารประกอบที่มีพันธะดีบุก-ออกซิเจน สามารถทำปฏิกิริยากับ ฟอสฟอริก แอนไฮไดรต์ (30) หรือ 3-ไนโตร ฟอสฟอริก แอนไฮไดรต์ ำให้ผลิตภัณฑ์เป็น ทิน-ฟอสเฟต ซึ่งเป็นสารประกอบออร์แกโนทินที่มีประโยชน์มากตัวหนึ่ง ดังสมการ (1.26)



สารประกอบออร์แกนิคเฮไลด์ที่มีความว่องไวมาก สามารถทำปฏิกิริยากับ สารประกอบออร์แกโนทินแอลคอกไซด์ได้ เช่น แอลซิลโบรไมด์ หรือ 1,2-ไดโบรโมอีเทน ทำปฏิกิริยากับไดบิวทิลทินไดเมทอกไซด์ ำให้ผลิตภัณฑ์คือ ไดบิวทิลทิน โบรไมด์ เมทอกไซด์ และ เมทิลไฮโอไดด์ ตามลำดับ ส่วนเมทอกซี เมทิล คลอไรด์ก็ทำปฏิกิริยาค้ำย ๆ กัน กับไตรแอลซิล ทิน แอลคอกไซด์ ำให้ผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบออร์แกโนทินคลอไรด์ดัง สมการ (1.27)



1.6.3 สารประกอบออร์แกโนทิน

ปฏิกิริยาของสารชนิดนี้ ได้แก่ การแลกเปลี่ยนออกซิเจนลิแกนด์ที่สมมาตร กันระหว่างออร์แกโนทินที่เหมือนกัน 2 แห่งของสารตั้งต้นและสารทำปฏิกิริยาซึ่งเป็นสารประกอบออร์แกโนทินทั้งคู่ การแลกเปลี่ยนดังกล่าวสามารถพิสูจน์ได้โดยใช้ปรอทอน แมก เนติก เรโซแนนซ์ เช่น ำกรณีของสารประกอบออร์แกโนทินแอลคอกไซด์ ซึ่งมีค่า ของค่าคงที่การคู่ควบต่าง ๆ กัน

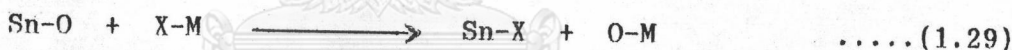
ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนของหมู่ที่ใหม่เหมือนกันระหว่างศูนย์กลางออร์แกนทินก็
สามารถเกิดขึ้นได้ เช่นสมการ (1.28)



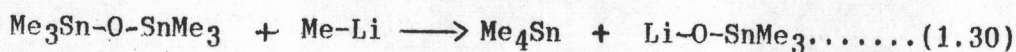
ปฏิกิริยาในสมการ (1.28) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมากและเป็นปฏิกิริยาคาย
ความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ในกรณีที่ X เป็นเฮไลด์, ไซโอไซยานेट หรือคาร์บอกซิเลต
สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกมาได้ ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นผลึก ถ้าเติมไฮพริดีลลงไปในปฏิกิริยา
ด้วย สารเชิงซ้อนของ R_2SnX_2 กับไฮพริดีลจะตกตะกอนลงมา และให้ผลิตภัณฑ์ คือ
ไดแอลคิลทิน ไดเมทอกไซด์ (31)

1.6.4 อนุพันธ์ของโลหะอื่นนอกจากดีบุก

ปฏิกิริยาของสารประกอบที่มีพันธะดีบุก-ออกซิเจน กับสารชนิดนี้เขียน
เป็นสมการทั่วไปดังสมการ (1.29)

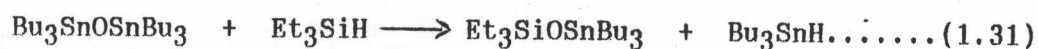


จากสมการ (1.29) X คือ นิวคลีโอไฟล์ เช่น หมู่แอลคิล และ M คือ โลหะ
อื่นนอกจากดีบุก ตัวอย่างของปฏิกิริยาของสารชนิดนี้ ได้แก่สมการ (1.30)

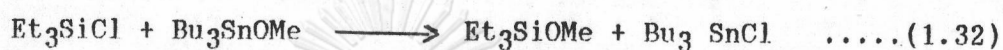


จากสมการ (1.30) X คือ Me และ M คือ Li ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ลิเทียม
ไตรเมทิล สแตนโนเลต ซึ่งเกิดจากการเกิดพันธะระหว่างออกซิเจนของ บิส-(ไตรเมทิลทิน)
ออกไซด์ กับลิเทียมของเมทิลลิเทียม ในทำนองเดียวกันสารประกอบไตรเอทิล ซิลิคอน

ไฮดรต์ มีไฮดรเจนเป็นนิวคลีโอไฟล์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบออร์แกนิกออกไซด์หรือ
แอลคอกไซด์ใช้ในการเตรียมสารประกอบออร์แกนิกไฮดรต์ (32) ดังสมการ (1.31)



ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนที่คล้ายคลึงกับสมการ (1.31) ได้แก่ ปฏิกิริยาระหว่าง
คลอไรด์ของสารประกอบออร์แกนิกออกไซด์ ซึ่งใช้ประโยชน์ในการเตรียมสารประกอบ
ออร์แกนิกไฮดรต์ดังสมการ (1.32)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY