بسم الله الرحمن الرحيم

٩٩٨٧٠

۸۷/۱/۱۰۴۵۵۴
۸۷/۱۱/۱۷

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلّم آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد
رشته شیمی معدنی

سنتز و شناسایی چند ترکیب کوئوردیناسیونی جدید از فلزات با آرایش d^{10} با استفاده از هتروسیکل‌های N- دهنده

استاد راهنما:
دکتر مؤید حسینی صدر

اساتید مشاور:
دکتر ذوالفقار رضوانی- دکتر حبیب رزمی

پژوهشگر:
زهرا خلیلی زاده

۱۳۸۷ /۵/ ۱

خرداد/۱۳۸۷
تبریز / ایران

۹۹۸۷۰

دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
ادارهٔ کلّ تحصیلات تکمیلی

« به نام خدا »

صورتجلسه نتیجهٔ دفاع از پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد

طبق درخواست شمارهٔ ۶۰۰/۲۲۸ مورخ ۸۷/۲/۲ تحصیلات تکمیلی دانشکدهٔ علوم پایه و مجوز شمارهٔ ۱۱۳/۱۶/ع مورخ ۸۷/۲/۱۰ حصیلات تکمیلی دانشگاه جلسهٔ دفاع از پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد آقای/خانم زهرا خلیلی زاده....به شماره..د.انشجویی ۸۴۱۷۱۱۲۰۰۸ درررشتهٔ..شیمی..گرایش..معدنی...تحت عنوان:.....سنتز شناسایی ومطالعه ترکیبات جدید با استفاده از فلزات d10.. به ارزش .....۸..... واحد، در ساعت..۱۲/۳۰.....مورخ....۸۷/۳/۲۵..... در حضور هیئت داوران مرکّب از:

۱- استاد یا اساتید راهنما دکتر موید حسینی صدر امضاء

۲- استاد یا اساتید مشاور دکتر حبیب رزمی امضاء

۳- استاد یا اساتید مشاور دکتر ذوالفقار رضوانی امضاء

۴- عضو هیئت داوران دکتر حسن ولی زاده امضاء

۵- عضو هیئت داوران دکتر جابر جهان بین امضاء

۵- نمایندهٔ ادارهٔ کلّ تحصیلات تکمیلی در گروه دکتر محمد قلعه اسدی امضاء

برگزار شد و با درجه ..عالی..... نمرهٔ .....۱۹/۰۰..... ارزشیابی گردید.

مدیر گروه آموزشی
امضاء

رئیس دانشکده
امضاء

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلّم آذربایجان
ادارهٔ کلّ تحصیلات تکمیلی

« به نام خدا »

تأییدیهٔ اعضای هیئت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخهٔ نهایی پایان‌نامهٔ خانم/ آقای

زهرا خلیلی زاده

سنتز و شناسایی چند ترکیب کوئوردیناسیون جدید از فلزات با آرایش d^{10} با استفاده از هتروسیکل‌های N– دهنده را از نظر شکل و محتوا بررسی نموده، پذیرش آن را جهت نیل به درجهٔ کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

اعضاء هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱. استاد راهنما:	دکتر موید حسینی صدر	دانشیار	
۲. استاد مشاور:	دکتر ذوالفقار رضوانی	دانشیار	
	دکتر حبیب رزمی	استادیار	
۳. استاد ناظر:	دکتر حسن ولیزاده	استادیار	
٤. استاد ناظر:	دکتر جابر جهان بین	استادیار	
۵. نمایندهٔ ادارهٔ تحصیلات تکمیلی: دکتر محمد قلعه اسدی		دانشیار	

تقدیم به

پدر و مادر و خواهران عزیزم

و همسر مهربانم

زهرا خلیلی زاده

خرداد ۸۷

تبریز-ایران

خدا را شاکرم که در طی این راه ، مرا لایق صبر و توانایی دانست و یاریم داد

سپاسگذار و رهین منت زحمات و کمکهای بی شائبه این عزیزان هستم و از درگاه وجود آفریدگار ارزومند شادی و پیروزیشان در تک تک لحظات زندگی می باشم.

خانواده مهربانم

پدر و مادر بزرگوارم

که همه کامیابی هایم را مدیون فداکاری و همتشان می دانم

همسر عزیزم مرتضی، مصداق واقعی همراهی و صبر و خانواده گرانقدرش

استاد راهنمای گرامی

جناب آقای دکتر موید حسینی صدر

اساتید مشاورم

جناب آقای دکتر ذوالفقار رضوانی

جناب آقای دکتر حبیب رزمی

که در موفقیت این پروژه گام موثری برداشتند.

جناب آقای مهندس بهزاد سلطانی به دلیل همکاریهای صمیمانه شان

دوستان و همکلاسیهایم

بخصوص خانمها شیوا علیپور و سایا قربانی

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده.....یک

فصل اول : مقدمه

۱-۱- مقدمه.....۱

۱-۲- خواص فیزیکی وشیمیایی.....۲

۱-۳- سمیت.....۳

۱-٤- روش‌های سنتز ترکیبات آلی قلع.....٦

۱-٤-۱- تترااارگانو قلع‌ها R_4Sn.....۷

۱-٤-۲- تری‌ارگانو قلع‌هالید R_3SnX.....۸

۱-٤-۳- دی‌ارگانو قلع‌دی‌هالید R_2SnX_2.....۹

۱-٤-٤- مونوارگانو قلع‌تری‌هالید $RSnX_3$.....۱۰

۱-۵- کاربردهای ترکیبات آلی قلع.....۱۱

۱-۵-۱- کاربردهای صنعتی.....۱۲

۱-۵-۱-۱- پایدار سازی PVC.....۱۲

۱-۵-۱-۲- پوشش ضد زنگ.....۱۳

۱-۵-۱-۳- به کارگیری ارگانوقلع‌ها در حسگرهای‌گازی.....۱۵

۱-۵-۲- کاربردهای پزشکی و دارویی.....۱۵

۱-۵-۲-۱- داروهای ضد HIV جدید.....۱۵

۱-۵-۲-۲-داروهای ضدسوختگی و ضددرد.....۱۷

۱-۵-۲-۳-داروهای شیمی درمانی ضدسرطان و تومور.....۱۷

۱-۵-۳- کاربردهای کشاورزی.....۱۸

۱-٦- انواع کوئوردیناسیون ترکیبات آلی قلع.....۱۹

۱-٦-۱- کوئوردیناسیون فلز قلع با لیگاندهای O دهنده.....۱۹

۱-٦-۲- کوئوردیناسیون فلز قلع با لیگاندهای S دهنده.....۲۲

۱-٦-۳- کوئوردیناسیون اتم قلع بالیگاندهای چند دندانه هترواتم(N،S،O د هنده).....۲٤

۱-۷- روش‌های شناسایی ترکیبات آلی قلع.....۲۹

۱-۸- پیرازولات‌ها.....۲٦

۱-۸-۱- کوئوردیناسیون پیرازولات‌ها.....۲۷

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱ دستگاهها و مواد اولیه..... ۳۲

۲-۲ روش کار..... ۳۲

۲-۲- ۱- تهیه لیگاند سدیم N- فنیل- ۲- ایندازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت NaPhNCSIndz..... ۳۲

۲-۲-۲- تهیه لیگاندسدیم N- فنیل- ۲- پیرازول- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت .NaPhNCSPz..... ۳۳

۲-۲-۳- تهیه لیگاند N- فنیل- ۲- (۳و۵- دی متیل پیرازول)- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت 'NaPhNCSPz..... ۳٤

۲-۲-٤- تهیه تریس بنزیل قلع کلرید $(PhCH_2)_3SnCl$ ۳٤

۲-۲- ۵- تهیه بیس بنزیل قلع دی کلرید $(PhCH_2)_2 SnCl_2$)..... ۳۵

۲-۲- ٦- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- ایندازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

تری فنیل قلع کلرید[(PhNCSInd) SnPh3]..... ۳۵

۲-۲- ۷- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- ایندازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

دی بوتیل قلع دی کلرید [(PhNCSInd) SnBu2Cl] ۳٦

۲-۲- ۸- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- ایندازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

تریس بنزیل قلع کلرید $[(PhNCSInd)Sn(PhCH_2)_3]$..... ۳٦

۲-۲- ۹- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- ایندازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

بیس بنزیل قلع دی کلرید $[(PhNCSInd)Sn(PhCH_2)_3Cl_2]$..... ۳٦

۲-۲-۱۰- سنتز کمپلکس لیگاند N- فنیل- ۲- ایندازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

دی فنیل قلع دی کلرید [(PhNCSInd) $SnPh_2Cl$]..... ۳۷

۲-۲- ۱۱- **سنتز N- فنیل ایندازول- ۱- تیو کربوکسامید** PhNCSHInd. ۳۷

۲-۲- ۱۲- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- پیرازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

تری فنیل قلع کلرید $[(PhNCSPz)Sn(Ph)_3]$..... ۳۸

۲-۲-۱۳- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- پیرازولیل-۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت

با دی بوتیل قلع دی کلرید [(PhNCSPz) SnBu2Cl]..... ۳۸

۲-۲-۱٤- سنتز کمپلکس N- فنیل-۲- پیرازولیل-۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

بیس بنزیل قلع دی کلرید $[(PhNCSPz)\ Sn(PhCH_2)_2Cl]$. ۳۸

۲-۲- ۱۵- سنتز کمپلکس N- فنیل-۲- پیرازولیل- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت با

تریس بنزیل قلع کلرید $[(PhNCSPz)\ Sn(PhCH_2)_3]$..... ۳۹

۲-۲- ۱٦- سنتز کمپلکس N-فنیل-۲- پیرازولیل-۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت

با دی فنیل قلع دی کلرید [(PhNCSInd) $SnPh_2Cl$]..... ۳۹

۲-۲- ۱۷- سنتز کمپلکس N- فنیل-۲- (۳و۵-دی متیل پیرازولیل)- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت

باتری فنیل قلع کلرید $[(PhNCSPz')SnPh_3]$..... ٤۰

۲-۲- ۱۸- سنتز کمپلکس N- فنیل- ۲- (۳و۵- دی متیل پیرازولیل)- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت

با دی بوتیل قلع دی کلرید [$(PhNCSPz')SnBu_2Cl$]..... ٤٠
۲-۲- ۱۹- سنتز کمپلکس N- فنیل-۲- (۳و۵- دی متیل پیرازولیل)- ۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت
با تریس بنزیل قلع کلرید [$(PhNCSPz')Sn(PhCH_2)_2Cl$]..... ٤٠

فصل سوم: بحث ونتیجه گیری

۳-۱- سنتز..... ٤١
۳-۱-۱- تهیه لیگاندهای N و S دهنده با ساختار پیرازولیل ٤١
۳-۱-۲- تهیه ترکیبات ارگانو قلع کلرید..... ٤٢
۳-۱-۳- تهیه کمپلکس‌های R_nSnCl_{4-n} (R = Ph, $PhCH_2$, Bu : n = 2,3) با لیگاندهای ۱و۳,۲..... ٤٢
۳-۱-۳-۱- سنتز کمپلکسهای ارگانو قلع با لیگاند (۱)..... ٤٢
۳-۱-۳-۲- سنتز کمپلکس‌های ارگانوقلع با لیگاند (۲)..... ٤٨
۳-۱-۳-۳- سنتز کمپلکسهای ارگانوقلع با لیگاند (۳)..... ٤٩
۳-۲- روشهای شناسایی..... ٥٠
۳-۲-۱- مشخصات طیفی لیگاندN- فنیل-۲- ایندازولیل-۱- کربوکسی ایمیدوتیوآت..... ٥٠
۳-۲-۲- مشخصات طیفی ترکیبات ارگانو قلع کلرید(٤ و٥)..... ٥٤
۳-۲-۳- مشخصات طیفی کمپلکسهای R_nSnCl_{4-n} با لیگاند[NaPhNCSInd] (۱)..... ٥٤
۳-۲-٤- مشخصات طیفی کمپلکسهای R_nSnCl_{4-n} **بالیگاند** [NaPhNCSPz] (۲)..... ٦٢
۳-۳- نتایج..... ٧٠
۳-٤-پیشنهادات..... ٧١

فهرست نشانه‌های اختصاری

AIDS	بیماری نقص دستگاه ایمنی بدن
n-Bu	بوتیل
dbzm	دی‌بنزوئیل متانوئات
DBT	دی بوتیل قلع
DMAB	۲-(۲و۶-دی‌متیل آنیلینو)بنزوئیک اسید
DMSO	دی متیل سولفوکسید
HIV	ویروس ایدز
Ind	ایندازول
L-CVD	رسوب‌گذاری فاز بخار به‌روش لیزر القایی
LD_{50}	معیار سنجش سمیت ترکیبات شیمیایی
MBT	مونوبوتیل قلع
Mef	مفنامیک اسید
NSAIDs	داروهای ضد سوختگی غیر استروئیدی
PCDT	٤- متیل- ١- پیپریدین کربودی‌تیوئیک اسید
Ph	فنیل
$PhCH_2$	بنزیل
Pz	پیرازول
Pz'	۳و۵- دی‌متیل‌پیرازول
PVC	پلی‌وینیل کلرید
TBT	تری‌بوتیل قلع
THF	تتراهیدروفوران
WHO	سازمان سلامت جهانی

فهرست جداول

جدول۱-۱: خواص فیزیکی برخی ترکیبات آلی قلع..... ۳

جدول۱-۲: مشتقات سه‌استخلافی‌ارگانوقلع‌ها و تاثیرآنها بر روی گونه‌ها (R_3SnX)..... ٤

جدول۱-۳: سمیت ترکیبات مختلف قلع روی موش آزمایشگاهی..... ٥

جدول۱-٤: روش‌های سنتز تترااارگانوقلع..... ۷

جدول ۱-٥: روش‌های سنتز تری‌ارگانوقلع..... ۸

جدول ۱-٦: روشهای سنتز دی ارگانو قلع دی هالیدها..... ۹

جدول ۱-۷: روشهای سنتز مونوارگانو قلع تری هالید..... ۱۱

جدول ۱-۸: کاربردهای صنعتی ترکیبات آلی قلع..... ۱۲

جدول ۱-۹: جابجایی شیمیایی ^{119}Sn ترکیبات آلی قلع..... ۲۸

جدول۳-۱: طول(Å) تعدادی از پیوندهای منتخب در ساختار کمپلکس [(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٤۳

جدول۳-۲: مشخصات سلول واحد کریستال کمپلکس [(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٤٤

جدول۳-۳: مشخصات سلول واحد کریستال ترکیب PhNCSHInd (۱۱)..... ٤٦

جدول۳-٤: طول(Å) تعدادی از پیوندهای منتخب در ساختار ترکیب PhNCSHInd (۱۱)..... ٤٦

جدول۳-٥: زوایای(°) بین تعدادی از پیوندهای منتخب در ساختار ترکیب PhNCSHInd (۱۱)..... ٤٦

فهرست اشکال

فصل اول : مقدمه

شکل۱-۱: روشهای سنتز ترکیبات آلی قلع ٦

شکل ۱-۲: مکانیسم تجزیه P.V.C ۱۲

شکل ۱-۳: رنگهای ضد زنگ تجمعی آزاد ۱٤

شکل ۱-٤: رنگ های ضد زنگ خود جلا ۱٤

شکل ۱-۵: داروهای کاربردی ایدز ۱٦

شکل ۱-٦: ساختار دیمری ۱۹

شکل ۱-۷: ساختار مونومری اکتاهدرال ۱۹

شکل ۱-۸: ساختار پلیمری ۱۹

شکل ۱-۹: ساختار تتراهدرال ۱۹

شکل ۱-۱۰: ساختار بلوری کمپلکس‌هایی با لیگاندهای N و S دهنده ۲۰

شکل ۱-۱۱: ساختار شبکه بلوری کمپلکس‌ها ۲۰

شکل ۱-۱۲: a-ساختار کمپلکس $[Me_2Sn(mef)O(mef)SnMe_2]_2$

b-دیاگرام پکینگ کمپلکس در امتداد محورb ۲۱

شکل ۱-۱۳: ساختار مولکولی $[SnPh_3(DMAB)]$ ۲۱

شکل ۱-۱٤: ساختارX-Ray کمپلکس $Me_2SnCl(4\text{-}MePCDT)$ ۲۲

شکل ۱-۱۵: ساختارX-Ray کمپلکس $Ph_2SnCl(4\text{-}MePCDT)$ ۲۲

شکل ۱-۱٦: روش سنتز کمپلکس ماکروسیکلی از دی‌بوتیل‌قلع‌دی‌کلرید و ۲و۵-دی‌مرکاپتو-۱و۳و٤-تیودیازول..... ۲۳

شکل ۱-۱۷: ساختار ماکروسیکل پلیمر ۲۳

شکل ۱-۱۸: نمایش امکان‌های کوئوردیناسیون ۲٤

شکل ۱-۱۹: واکنش کلی تهیه برخی ارگانوقلع‌ها ۲٤

شکل ۱-۲۰: ساختار کریستالی پلیمر کمپلکس $\{Ph_2Sn[S(C_6H_3NO)O]\}_3$ ۲۵

شکل ۱-۲۱ واکنشهای مختلف افزایشی به لیگاندهای چنددندانه‌ای ۲۵

شکل ۱-۲۲: ساختار لیگاندهای چند دندانه ۲٦

شکل ۱-۲۳: ساختار کریستالی $(Ph)_2Sn(SSCC_3H_3N_2)_2$ ۲٦

شکل ۱-۲٤: الف) طیف ^1H NMR برای $Sn(CH_3)_4$، ب) نمودارهای میله‌ای که نشانگر مشتق شدن پیکهاست..... ۲۷

شکل ۱-۲۵: طیف ^{119}Sn NMR ترکیب $Sn(CH_3)_4$ ۲۷

شکل ۱-۲٦: طیف ^{119}Sn NMR کمپلکس $(C_2H_5)_2Sn(dbzm)_2$ ۲۸

شکل ۱-۲۷: ساختار پیرازولات ۲۹

شکل ۱-۲۸: کوئوردیناسیون پیرازولات‌ها ۳۰

شکل ۱-۲۹: حالت‌های کوئوردیناسیون بین η^1 و η^2..... ۳۰

شکل ۱-۳۰: تغییرات مرحله‌ای η^2 به η^1..... ۳۱

فصل سوم: بحث ونتیجه گیری

شکل ۳-۱: ساختار لیگاندها..... ٤١

شکل ۳-۲: ساختار تک بلور کمپلکس [(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٤٤

شکل ۳-۳: ساختار شبکه بلوری کمپلکس [(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٤٥

شکل ۳-٤: ساختار ترکیب PhNCSHInd (١١)..... ٤٧

شکل ۳-٥: ساختار بلوری ترکیب PhNCSHInd (١١)..... ٤٧

شکل ۳-٦: ساختار شبکه بلوری ترکیب PhNCSHInd (١١)..... ٤٨

شکل ۳-۷: ساختار ترکیب $(Ph_3Sn)_2S$..... ٥٠

شکل ۳-۸: طیف های IR ایندازول و لیگاند [NaPhNCSInd] (١)..... ٥١

شکل ۳-۹: طیف ^1H NMR لیگاند [NaPhNCSInd] (١)..... ٥٣

شکل ۳-۱۰: طیف ^{13}C NMR لیگاند [NaPhNCSInd] (١)..... ٥٤

شکل ۳-۱۱: طیف IR کمپلکس [(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٥٥

شکل ۳-۱۲: طیف ^1H NMR کمپلکس [(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٥٧

شکل ۳-۱۳: طیف ^{13}C NMR کمپلکس[(PhNCSInd)$SnPh_3$] (٦)..... ٥٩

شکل ۳-١٤: طیفIR کمپلکس [(PhNCSInd)$Sn(PhCH_2)_2Cl$] (٩)..... ٦٠

شکل ۳-١٥: طیف ^1H NMR کمپلکس [(PhNCSInd)$Sn(PhCH_2)_2Cl$] (٩)..... ٦٢

شکل ۳- ١٦: طیف IR کمپلکس [(PhNCSPz)$SnPh_3$] (١٢)..... ٦٣

شکل ۳-١٧: طیف ^1H NMR کمپلکس [(PhNCSPz)$SnPh_3$] (١٢)..... ٦٥

شکل۳- ١٨: طیف ^{13}C NMR کمپلکس [(PhNCSPz)$SnPh_3$] (١٢)..... ٦٦

شکل۳- ١٩: طیف IR کمپلکس [(PhNCSPz) $SnPh_2Cl$] (١٦)..... ٦٧

شکل ۳-٢٠: طیف ^1H NMR کمپلکس [(PhNCSPz) $SnPh_2Cl$] (١٦)..... ٦٨

شکل۳ -٢١: طیف ^{13}C NMR کمپلکس [(PhNCSPz) $SnPh_2Cl$] (١٦)..... ٦٩

چکیده:

ترکیبات آلی فلزی قلع در زمینه‌های مختلف مثل بیوشیمی، آنتی‌تومورها، ضدقارچ‌ها، کاتالیست‌ها و ... مورد توجه فوق‌العاده‌ای هستند. در این پروژه چند کمپلکس جدید از ترکیبات ارگانو قلع (IV) با لیگاندهای دو دندانه‌ای N,S– دهنده (NaPhNCSL, L = Pz, Pz', Ind) سنتز گردیده‌اند.

$(PhNCSInd)SnPh_3$	$(PhNCSPz)SnPh_3$	$(PhNCSPz')SnPh_3$
$(PhNCSInd)Sn(PhCH_2)_3$	$(PhNCSPz)Sn(PhCH_2)_3$	$(PhNCSPz')Sn(PhCH_2)_3$
$(PhNCSInd)SnBu_2Cl$	$(PhNCSPz)SnBu_2Cl$	$(PhNCSPz')SnBu_2Cl$
$(PhNCSInd)Sn(PhCH_2)_2Cl$	$(PhNCSPz)Sn(PhCH2)_2Cl$	
$(PhNCSInd)SnPh_2Cl$	$(PhNCSPz)SnPh_2Cl$	

طیف‌های IR، ^1H NMR، ^{13}C NMR برخی ازکمپلکس‌های فوق و همچنین ساختار کریستالی کمپلکس $Ph_3SnCl(PhNCSInd)$ و ترکیبات PhNCSHInd و $(Ph_3Sn)_2S$ گزارش شده‌اند.

کلمات کلیدی: کمپلکس‌های ارگانو قلع (IV)، سدیم N– فنیل– ۲– ایندازولیل– ۱– کربوکسی ایمیدوتیوآت، لیگاندهای دودندانه، ترکیبات ضد آفت و نگهدارنده مواد

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

از زمان عصر برنز، (۲۰۰۰ سال پیش از میلاد) فلز Sn وآلیاژهای آن برای بشر حائز اهمیت بوده است. اما ترکیبات آلی قلع، تنها ۱۵۰ سال است که شناخته شده اند. اولین مطالعات سیستماتیک ترکیبات آلی قلع توسط سرادوارد فرانکلند (۱۸۹۹- ۱۸۲۵) انجام گرفت [۱و۲].وی در سال ۱۸٤۹ دی‌اتیل قلع‌دی یدید (Et_2SnI_2) ودر سال ۱۸۵۹ تراتیل قلع (Et_4Sn) را سنتز کرد. تحقیقات ادامه یافت و امروزه بیش از ۸۰۰ ترکیب آلی قلع شناخته شده است. اکثراین ترکیبات در اثر فعالیتهای مختلف انسانها تولید گردیده‌اند به استثنای متیل قلع ها که تحت تاثیر بیومتیلاسیون نیز تولید می‌شوند [۳].

این ترکیبات تا حدود ۱۰۰ سال پس از سنتز، عمدتاً به دلیل عدم شناخت کاربردهای تجاری، چندان مورد استفاده قرار نگرفتند [٤]. از سال ۱۹٤۰ اوضاع تغییر کرد خصوصاً از زمانی که صنعت پلاستیک به ویژه پلی‌وینیل‌کلرید PVC شروع به گسترش نمود. PVC، تحت فشار، گرما و نور پایدار است اما قرار گرفتن طولانی مدت در معرض این عوامل موجب از دست دادن رنگ و شکنندگی آن می گردد. افزودن ترکیبات آلی قلع موجب باز داشتن این نوع فرآیندهای تجزیه ای می‌گردد [۵]. حتی امروزه هنوز کاربرد اصلی ترکیبات آلی قلع (حدوداً۷۰٪) استفاده از مونو و دی ارگانو قلع ها در پایدار نمودن PVC در مقابل نور و گرماست [٦].

طی ٤٠ سال گذشته، کاربرد ترکیبات آلی قلع به عنوان مواد اولیه و خام افزایش یافت . ویژگیهای آفت‌کشی گونه‌های سه استخلافی ترکیبات آلی قلع، دراواخر دهه ۱۹۵۰ در انستیتو شیمی هلند کشف شد و اولین کاربرد آن محافظت الوار دربرابر میکرو ارگانیسمها بود [۷]. کاربردهای پیشرفته‌تر این ترکیبات، شامل قارچ‌کش، ضدنرم‌تنان، ضدموش، ضد مرجان‌ها وکرم‌ها، ضد تخم حشرات(لارو)، دافع جوندگان، محافظ چوب و ضدزنگ می‌باشد.امروزه، حدود ۲۰٪ از محصولات سالیانه ترکیبات آلی قلع، حشره‌کشها هستند [۸].

کاربردهای تجاری گوناگون این ترکیبات، منجر به افزایش کارایی آنها در سطح جهان و افزایش مصرف آنها از ۵۰۰ تن درسال ۱۹۹۰، به ۵۰۰۰۰ تن در سال ۱۹۹۲ گردید.

۱-۲- خواص فیزیکی وشیمیایی

ترکیبات آلی قلع به ترکیباتی اطلاق می‌گردد که حداقل یک پیوند کووالانسی C-Sn داشته باشند. این ترکیبات بسته به تعداد گروه‌های آلکیل یا آریل متصل به Sn(IV) به دسته‌های مونو، دی، تری وتترا ارگانوقلع تقسیم می‌گردند.

فرمول عمومی این ترکیبات R_nSnX_{4-n} می‌باشد. آنیون X می تواند COO^-، OH^-، S^-، O^{2-}، F^-، Cl^- باشد. به نظر می‌رسد طبیعت گروه آنیونی، فقط در فعالیتهای بیولوژیکی اهمیت دارند و اثر خاصی روی ویژگی‌های ترکیبات آلی قلع ندارند [۹].

دراین ترکیبات هیبرید قلع SP^3 و ظرفیت آن، ٤ می باشد بنابراین می‌تواند چهار استخلاف داشته‌باشد. تعدادی از ترکیبات قلع نیز وجود دارند که در آنها فلز دارای ظرفیت ۲ است که به علت کاربرد کم، چندان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند.

پیوند C-Sn در حضور آب، اکسیژن هوا وگرما پایدار است. گزارش شده‌است که ترکیبات آلی قلع تا دمای بالای $200\ ^\circ C$ پایدارند و به همین دلیل تخریب گرمایی آنها تحت شرایط محیط زیست مشاهده نگردیده است[۱۰]. تابش UV، اسیدهای قوی وگروههای الکتروفیل می‌توانند پیوند C-Sn را بشکنند. انرژی تفکیکی پیوند C-Sn، ۱۹۰-۲۰۰ kJ/mol می‌باشد.

تعداد پیوندهای C-Sn و طول زنجیره آلکیلی اثر مهمی در تعیین خواص فیزیکی وشیمیایی ترکیبات آلی قلع دارند. جدول ۱-۱ برخی اطلاعات دقیق درباره ویژگی‌های فیزیکی ترکیبات آلی قلع انتخاب شده را ارائه می‌دهد.

جدول۱-۱: خواص فیزیکی برخی ترکیبات آلی قلع [۱]

	دمای ذوب (°c)	دمای جوش (°c)	چگالی g/cm^3	حلالیت mg/dm^3
Bu_4Sn	-۹۷	۱۴۵/۱/۳kPa	۱/۰۶	-
Bu_3SnCl	-۱۶	۱۷۲/۳/۳kPa	-	۵۰ [a]
Bu_2SnCl_2	۳۹-۴۱	۱۳۵/۱/۳kPa	-	۵ -۱۷ [b] ۴ - ۵۰ [a]
$BuSnCl_3$	-	۹۳/۱/۳kPa	۱/۶۹	-
Me_3SnCl	۳۷ -۳۹	۱۵۴	-	-
Me_2SnCl_2	۱۰۶ -۱۰۸	۱۸۸ -۱۹۰	-	۲۰۰۰۰ [a]
$MeSnCl_3$	۴۸ -۵۱	۱۷۱	-	-

a: حلالیت درآب شهری b: حلالیت درآب مقطر

حلالیت ترکیبات آلی قلع درآب، با افزایش طول و تعداد استخلاف‌های آلی کاهش می‌یابد. البته حلالیت به X نیز وابسته است. طبق تجربه‌های آزمایشگاهی رنج حلالیت در گستره‌ای بین ۲۰g/l برای Me_2SnCl_2 (بسیار محلول) تا ۱mg/l برای ترکیبات کم محلول مثل فنیل، سیکلوهگزیل و اکتیل‌قلع‌ها، متغیراست [۱۱].

۱-۳- سمیت

ترکیبات قلع در حالت معدنی، غیر سمی‌اند اما سمیت ترکیبات آلی قلع و دلایل آن مساله ای بسیار پیچیده است.آثار بیولوژیکی این مواد، به طبیعت وتعداد گروه‌های آلی متصل به Sn، وابسته است. عمدتاً بیشترین فعالیت سمیتی روی ارگانیسم‌ها، در سری‌های R_nSnX_{4-n} برای ترکیبات سه استخلافی، ثابت گردیده است.

طبیعت گروه X، در مشتقات R_3SnX اثر بسیار کم و یا حتی هیچ اثری روی سمیت، مثلاً در حشره کشی، ندارند مگر اینکه خود X سمی باشد. در این گونه موارد فعالیت بیولوژیکی ترکیبات آلی قلع، تشدید می‌گردد.

در سری تری آلکیل قلع‌ها، سمیت‌های گوناگون و متفاوتی مشاهده می شود که به طبیعت و طول زنجیره جانبی گروه آلکیل، بستگی دارد. تری‌اتیل‌استات قلع بیشتر از همه ترکیبات قلع، برای پستانداران سمی است (LD_{50}: ٤ mg/kg) [١٢] .

جدول١-٢: مشتقات سه‌استخلافی‌ارگانوقلع‌ها و تاثیرآنها بر روی گونه‌ها (R_3SnX) [١]

گونه تحت تاثیر	R
حشرات	CH_3
پستانداران	C_2H_5
ماهی ، جلبک، قارچ، حلزون، صدف	C_4H_9
قارچ، ماهی، حلزون	C_6H_5
ماهی،مایت(کرم ریز)	Cyclo- C_6H_{11}

باافزایش طول زنجیره آلکیلی، کاهش شدیدی در فعالیت آفت‌کشی این ترکیبات مشاهده می‌شود مثلاً ترکیبات‌دراز زنجیر، مثل مشتقات اکتیل، تقریباً برای همه ارگانیسم‌ها غیر سمی‌اند. بنابراین ترکیبات اکتیلن، به عنوان پایدارکنندهٔ PVC مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی، استفاده می‌شوند. تتراارگانو قلع‌ها، فعالیت سمیتی با تاخیر، در ارگانیسم‌ها از خود نشان می‌دهند.احتمالاً به این دلیل که این مواد پس از اینکه به سه استخلافی‌ها تجزیه شدند، خاصیت سمی از خود نشان می‌دهند.

تری بوتیل قلع، اثر سمیتی شدیدی روی سیستم‌ها و ارگانیسم‌های آبی مثل جلبکها، زوپلانکتونها، نرم تنان و لاروهای برخی ماهیها، حتی در غلظت‌های بسیار کم درحد نانو، دارد [١٣]. دی بوتیل و مونو بوتیل قلع‌ها سمیت کمتری در مقایسه با تری بوتیل قلع‌ها از خود نشان می‌دهند. اغلب ترکیبات باتعداد آلکیل کم، دراثر تجزیه فوتوشیمیایی یا فعالیت میکروبی برروی TBTها، وارد محیط زیست می‌شوند. البته اخیراً مشاهده شده‌است که هم DBT و هم MBT، به طور مستقیم در اثر تجزیه PVC و... وارد محیط زیست می‌شوند.

حلالیت DBT وMBT از TBT درآب بیشتراست و احتمال آلودگی آبهای زیرزمینی و سطحی، توسط آنها بالاتر است.

جدول۱-۳: سمیت ترکیبات مختلف قلع را نشان می دهد که روی موش صحرایی آزمایش شده است [۱].

ترکیب آلی قلع	LD_{50} ($mg\ kg^{-1}$)	ترکیب آلی قلع	LD_{50} ($mg\ kg^{-1}$)
Et_3SnOAC	٤	Hex_3SnOAC	۱۰۰۰
Me_3SnOAC	۹	$(Bu_3Sn)_2O$	۱۵۰-۲۳٤
Me_3SnCl	۱۳	Bu_3SnOAC	۳۸۰
Me_3SnOH	٥٤۰	Bu_2SnCl_2	۱۰۰
Me_2SnCl_2	۷٤	$BuSnCl_3$	۲۱٤۰
$MeSnCl_3$	۱۳۷۰	Bu_4Sn	>۴۰۰۰
Ph_3SnOH	۱۲٥	Oct_4Sn	٥۰۰۰۰

در مورد اثر سمیت ترکیبات آلی قلع روی انسان اطلاعات کمتری در دست است. درسال ۱۹٥٤ در فرانسه، آلودگی سمی انتشار یافت. در اثر خوردن داروی معالج عفونت پوستی استافیلوکوکی، حداقل ۱۰۰ مرگ و بیش از ۲۰۰ مسمومیت اتفاق افتاد [۱٥و۱٦]. فرمول اختصاصی این دارو بر پایه دی اتیل قلع دی یدید ولینولئیک اسید بود و فرضیه‌های قوی وجود داشت که وجود مقادیر زیادی از ناخالصی تری اتیل قلع یدید، منجر به این مرگ ومیر و مسمومیت گردیده است.

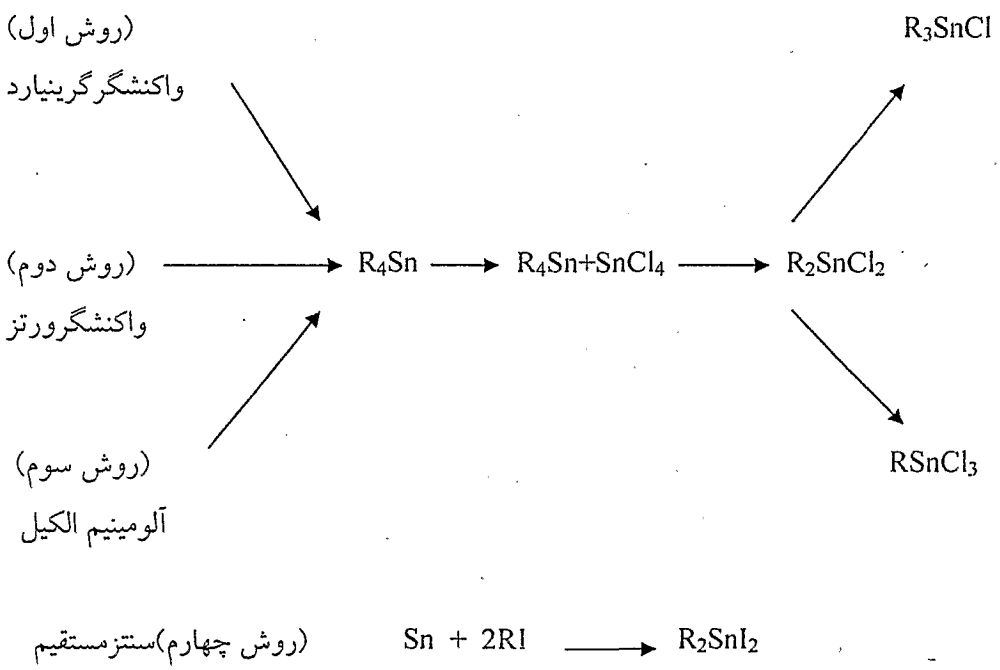
علایم مسمومیت دی‌الکیل و تری‌الکیل قلع‌ها عبارت است از: حالت تهوع، سردرد، آسیب بینایی و ناهنجاری‌های الکترونگاری مغزی. درتماس کوتاه مدت با این ماده، ممکن است سوزش وخارش پوستی یا مشکلات تنفسی پیش آید [۱۰]. تیمولیت‌ها (فاگوسیت‌های گلبول سفید) نقش مهمی درایمنی انسان بازی می‌کنند. وقتی یک محیط کشت آزمایشگاهی از این سلولها به مدت ۲٤ ساعت در معرض ۵۰۰ ng/ml از DBT قرار گرفت امکان ادامه حیات آن به ۵۰٪ کاهش یافت.

۱-٤- روش‌های سنتز ترکیبات آلی قلع

ترکیبات آلی قلع می‌توانند به چندین روش سنتز شوند از جمله، روش گرینیارد، روش ورتز، روش آلومینیم آلکیل و سنتز مستقیم.

این روش‌ها در دو مرحله، آلکیل قلع‌ها را سنتز می کنند. (شکل۱-۱)

مرحله‌اول، واکنش تتراکلرید قلع ($SnCl_4$) با واکنشگر مناسب برای تهیه ترکیبات تتراآلکیل قلع مختلف می‌باشد(R_4Sn). درمرحله بعد R_4Sn با $SnCl_4$ واکنش داده و توزیع مجدد واکنش صورت می‌گیرد تا ارگانو قلع کلرید با الکیل کمتر تشکیل شود مثل R_3SnCl، R_2SnCl_2 ویا $RSnCl_3$.



شکل۱-۱: روشهای سنتز ترکیبات آلی قلع[۱۹]

هر یک از مشتقات ارگانو قلع‌ها به یک یا چند روش از روش‌های بالا که مناسبتر هستند، سنتز می‌شوند. در ادامه روش‌های سنتز هر دو دسته، جداگانه بررسی می گردد.