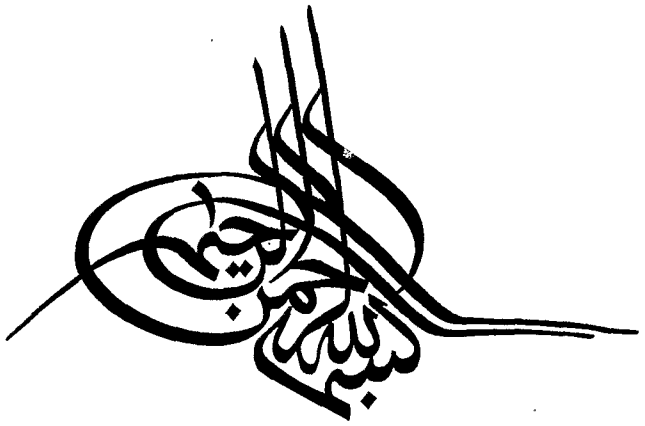


١١١.٤٤

۸۷/۱/۱۰۸۲۰۶
۸۸/۱/۴۲

دانشگاه شهید بهشتی
دانشکده علوم
گروه شیمی

رساله جهت اخذ درجه دکترای تخصصی شیمی معدنی

تهیه و شناسایی برخی از کربوکسیلات های آلی قلع با استفاده از آلکوکسیدهای آلی قلع

نگارش:
امیررضا آزادمهر

استاد راهنما:
دکتر مصطفی محمدپور امینی

۱۳۸۸/۱/۲۰۱

تیرماه ۱۳۸۷

۱۱۱۰۴۴

دانشگاه شهید بهشتی
تهران ۸۳۹۶۳۱۱۳ تلفن: ۲۹۹۰۱

تاریخ .....
شماره .....
پیوست.....

بسمه تعالی

دانشگاه شهید بهشتی

« صورتجلسه دفاع از رساله دکترا »

****

جلسه ارزیابی رساله آقای امیر رضا آزاد مهر فرزند علی اکبر دارای شناسنامه ۵۶۱۸ صادره از تهران متولد ۱۳۵۱ دانشجوی دوره دکترای رشته شیمی باعنوان:

تهیه و شناسایی برخی از کربوکسیلات های آلی قلع با استفاده از آلکوکسیدهای آلی قلع

****

به راهنمایی آقای دکترمصطفی محمد پور امینی طبق دعوت قبلی درتاریخ ۱۳۸۷/۴/۱۰ تشکیل گردید وبراساس رای هیات داوران وباعنایت به ماده ۲۱،۲۳،۲۲ ، تبصره های مربوطه مندرج درآیین نامه دوره دکترای مورخ ۱۳۷۲/۱۲/۸، رساله مزبور با نمره ۱۰۹۷/۵ ودرجه .....عالی.....مورد تصویب قرارگرفت .

اعضای هیات داوران :

	نام ونام خانوادگی	درجه دانشگاهی	امضاء
۱-استاد راهنما :	آقای دکتر مصطفی محمد پور امینی	استاد	
۲-استاد مشاور:	----------		
۳-داوراداخل دانشگاه:	آقای دکتر حمید رضا خواصی	استادیار	
۴-داورخارج از دانشگاه:	آقای دکترخدایار قلیوند	دانشیار	
۵-داورخارج ازدانشگاه:	آقای دکتر سعید امانی کمایی	استاد	
۶-داور داخلی و نماینده تحصیلات تکمیلی:	آقای دکتر ناصر صفری	استاد	

ناظر تحصیلات تکمیلی

خنُک آن قمار بازی که بباخت هرچه بودش
بنماند هیچش الا هوس قمار دیگر

(مولوی)

به یاد همه صلحا و پاکان از ازل تا ابد

یا غایت جستجو کنندگان

اللهم لک الحمد حمد الشاکرین، خدایا تورا ستایش می کنم به ستایش شکر گزاران.
الحمد الله رب العالمین ،خدا را شکر می کنم که امکان کسب علم و معرفت را به بنده عطا فرمود.
در ابتدا از مادر فداکارم ، با ارزش ترین سرمایه زندگی ، به پاس تمام زحماتی که برای من کشیده است ، بسیار سپاسگزارم و از تک تک اعضای خانواده ام که مرا برای رسیدن به اهدافم کمک و یاری نموده اند بسیار متشکرم.
از جناب آقای دکتر پورامینی بزرگ مردی که چراغ راه روشنایی برای بنده هستند، استاد گرانقدری که شاگردی ایشان برای بنده افتخار بسیار بزرگی محسوب می شود ، استادی که در آموختن دانش و اخلاق به این حقیر از هیچ کوششی دریغ نورزیدند ، بسیار سپاسگزارم و همیشه خود را مدیون زحمات ایشان می دانم.
از آقایان دکتر خواصی، پرفسور S.W. Ng و دکتر Chen که زحمت حل ساختار های بلوری را کشیده اند بسیار متشکرم.
از آقای دکتر هادی پور به خاطر محبتی که به بنده دارند و زحمتی که برای ثبت طیفهای NMR حالت جامد کشیدند، مراتب قدرانی خود را اعلام می دارم.
از سه استاد ارجمند و گرامی آقایان دکتر صفری، دکتر جدیدی و دکتر قریب که همواره در گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی منشاء خدماتی بسیار ارزشمند برای دانشجویان هستند بسیار سپاسگزارم و زحمات این بزرگواران را هیچگاه فراموش نخواهم کرد .
از برادر بزرگوارم آقای پیمان میرزایی به خاطر زحمات فراوانی که برای ثبت طیفهای NMR کشیده اند بسیار متشکرم.
از کارکنان خدوم دانشگاه به ویژه آقایان رستگار و اولیایی به خاطر زحماتی که برای دانشجویان دوره های تحصیلات تکمیلی کشیده اند سپاسگزارم.
یاد تک تک دانشجویان آزمایشگاه آقای دکتر پور امینی طی هشت سال همواره در کنار آنها لحظات بسیار خوبی داشته ام و به ویژه آقای دکتر مهدی میزایی و مهدی صادق نژاد گرامی می دارم و از خانم ارمغان بخاطر کمک بسیار شایانی که درتدوین رساله به بنده داشتند بسیار سپاسگزارم و امیدوارم تمامی دوستان در تمام مراحل زندگی موفق و پیروز باشند.
در پایان تشکر ویژه ی از کارکنان بسیار محترم گروه شیمی خانم ها نعمتی ، صدقی ، کهن خاکی و آقایان اصحابی و احمر دارم. امیدوارم که همواره در پناه یزدان موفق باشند.

چکیده

در سال های اخیرتهیه ترکیبات آلی قلع به منظور کاربردهای دارویی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از مهمترین مشتقات ترکیبات آلی قلع، کربوکسیلات های آلی قلع می باشند که خواص آنتی تومری آنها به اثبات رسیده است. روش های تهیه کربوکسیلات های آلی قلع دارای دو محدودیت اساسی هستند، که عبارتند از ، محدودیت در تهیه کربوکسیلات های آلی قلع با گروه های مختلط آلی قلع و محدودیت در تهیه نمک های اسیدهای کربوکسیلیکی. با توجه به واکنش پذیری مناسب آلکوکسیدهای آلی قلع و استفاده قابل توجه این ترکیبات بعنوان کاتالیزور در تهیه ترکیبات آلی ، در این رساله روشی جدید برای تهیه کربوکسیلات های آلی قلع با استفاده از آلکوکسیدهای آلی قلع ارائه شد. تمامی آلکوکسیدهای آلی قلع از واکنش هالیدهای آلی قلع با نمک های پتاسیم ایزو پروپوکسید و یا سدیم متوکسید بدست آمد. آلکوکسیدهای آلی قلع $Ph_3Sn(OCH_3)$, $PhMe_2Sn(OCH(CH_3)_2)$, $Ph_2MeSn(OCH(CH_3)_2)$, $Ph_2EtSn(OCH(CH_3)_2)$, $Ph_3Sn(OCH(CH_3)_2)$ $Me_2Sn((OCH(CH_3)_2)_2$, $Me_3Sn((OCH(CH_3)$, $Ph_2Sn((OCH(CH_3)_2)_2$ تهیه گردید و به عنوان پیش ماده در تهیه کربوکسیلات های آلی قلع مورد استفاده قرار گرفت .درابتدا دو ترکیب $Ph_3Sn(ONC_9H_6)$ و $Ph_2SnEt(OOCNC_5H_4)$ به منظور بررسی واکنش پذیری آلکوکسیدهای آلی قلع با ۸- هیدروکسی کوئینولین و ۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید تهیه گردید. دو ترکیب مذکور که به ترتیب مونومر و پلیمر می باشند. با استفاده از تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته های پروتون، کربن و قلع ، طیف سنجی جرمی و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. براساس روش تهیه این دو ترکیب، سه دسته از مشتقات کربوکسیلات های آلی قلع از کربوکسیلیک اسیدهای، ۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید ، ۹-آنتراسن کربوکسیلیک اسید و متوکسی استیک اسید تهیه شد . تمامی کربوکسیلات های آلی قلع تهیه شده بوسیله طیف سنجی های مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته های پروتون، کربن و قلع و طیف سنجی جرمی مورد بررسی قرار گرفتند. از واکنش۲،۶-پیریدین کربوکسیلیک اسید با آلکوکسیدهای تری ارگانو قلع کربوکسیلات های دی ارگانو قلع بدست آمد. تک بلور ترکیبات$\{[Ph_2Sn(2,6\text{-}C_5H_3N)(COO)_2][Na(2,6\text{-}C_5H_3N)(COOH)\ (COO)\ (CH_3OH)_2]$, $[Me_2Sn(2,6\text{-}C_5H_3N)(COO)_2.H_2O].H_2O$ و $[MePhSn(2,6\text{-}C_5H_3N)(COO)_2.H_2O]_2.2\ CHCl_3$ با استفاده از تکنیک اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. ترکیبات مذکور به ترتیب دیمر، مونومر و دیمر می باشند و در تمامی واکنش های تهیه این ترکیبات یک فنیل متصل به قلع شکسته شده است .از واکنش ۹-آنتراسن کربوکسیلیک اسید با آلکوکسیدهای آلی قلع هفت ترکیب تهیه گردید. براساس طیف سنجی های رزونانس مغناطیسی هسته های پرو تون ، قلع و ثابت کوپلاژ های $^2J^{119}Sn\text{-}H$ و $^1J^{119}Sn\text{-}C$ برای چهار ترکیب $Ph_2Sn(OC(O)(C_{14}H_9))_2$, $Ph_3SnOC(O)(C_{14}H_9)$, $Ph_2EtSn(OC(O)(C_{14}H_9)$ و $PhMe_2SnOC(O)(C_{14}H_9)$ ساختار پیشنهاد شد و ساختار تک بلور سه ترکیبات $Ph_2MeSnOC(O)(C_{14}H_9)$, $Me_3SnOC(O)(C_{14}H_9)$ $\{Me_2Sn[OCO(C_{14}H_9)]_2.CH_3OH\}CH_3OH$ با پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. ساختارهای مذکور به ترتیب پلیمر، پلیمر و مونومر می باشند.

فهرست مطالب

۱-مقدمه ۱

۱-۱-کربوکسیلات آلی قلع ۲

۱-۱-۱- کاربرد دارویی کربوکسیلات های آلی قلع ۲

۱-۱-۲- تهیه کربوکسیلات های آلی قلع $R_nSn(O_2CR')_{4-n}$ ۴

۱-۱-۳- ساختار کربوکسیلات های آلی قلع ۶

۱-۲- آلکوکسیدهای آلی قلع ۱۱

۱-۲-۱- ساختار های مولکولی آلکوکسید های آلی قلع ۱۲

۱-۲-۲- کاربرد آلکوکسیدهای آلی قلع ۱۷

۱-۳- هدف ۱۸

۲-تجربی ۲۰

۲-۱ مواد ۲۱

۲-۲- خشک نمودن حلالها ۲۱

۲-۳- دستگاه ها ۲۱

۲-۴- ترکیبات ۲۲

۲-۴-۱- تهیه متیل تری فنیل قلع و اتیل تری فنیل قلع ۲۲

۲-۴-۲- تهیه دی متیل دی فنیل قلع ۲۲

۲-۴-۳- تهیه متیل دی فنیل قلع یدید و اتیل دی فنیل قلع یدید ۲۲

۲-۴-۴- تهیه دی متیل فنیل قلع یدید ۲۳

۲-۴-۵- تهیه دی متیل کلر قلع متوکسید دی متیل اکسید قلع ۲۳

۲-۴-۶- تهیه هیدروکسی کوئینولین تری فنیل قلع ۲۵

۲-۴-۷- تهیه اتیل دی فنیل قلع (۴- پیریدین کربوکسیلاتو) ۲۶

۲-۴-۸-تهیه مشتقات ۹- آنتراسن کربوکسیلات آلی قلع ۲۸

۲-۴-۹-۱-تهیه دی فنیل متیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۲۸

۲-۴-۹-۲-تهیه تری متیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۳۰

۲-۴-۹-۳- تهیه دی متیل قلع دی (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۳۲

۲-۴-۹-۴- تهیه تر ی فنیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۳۴

۲-۴-۹-۵- تهیه اتیل دی فنیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۳۵

۲-۴-۹-۶- تهیه دی فنیل قلع دی (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۳۶

۲-۴-۹-۷- تهیه دی متیل فنیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۳۷

۲-۴-۱۰- مشتقات ۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلات آلی قلع ۳۸

۲-۴-۱۰-۱-تهیه دی فنیل قلع (۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو) سدیم۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو ۳۸

۲-۴-۱۰-۲- تهیه دی متیل قلع(۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو) ۴۰

۲-۴-۱۰-۳- تهیه متیل فنیل قلع (۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو) ۴۱

۲-۴-۱۱- مشتقات متوکسی استات آلی قلع ۴۳

۲-۴-۱۱-۱- تهیه تری فنیل قلع (متوکسی استاتو) ۴۳

۲-۴-۱۱-۲- تهیه دی فنیل متیل قلع (متوکسی استاتو) ۴۵

۲-۴-۱۱-۳-تهیه تری متیل قلع (متوکسی استاتو) ۴۷

۲-۴-۱۱-۴- تهیه اتیل دی فنیل قلع (متوکسی استاتو) ۴۸

۲-۴-۱۱-۵-تهیه دی متیل فنیل قلع (متوکسی استاتو) ۴۹

۳- بحث و بررسی نتایج ۵۰

۳-۱- بررسی ساختار دی متیل کلرو متوکسی قلع. دی متیل اکسید قلع ۵۱

۳-۲- بررسی ساختار تری فنیل قلع (۸- کوئینولیناتو) ۵۷

۳-۳- بررسی ساختار اتیل دی فنیل قلع (۴- پیریدین کربوکسیلاتو) ۶۳

۳-۴- بررسی ساختار مشتقات ۹- آنتراسن کربوکسیلات آلی قلع ۶۶

۳-۴-۱- بررسی ساختار دی فنیل متیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۶۶

۳-۴-۲- بررسی ساختار دی فنیل اتیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۷۳

۳-۴-۳- بررسی ساختارفنیل دی متیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۷۶

۳-۴-۴- تری متیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۸۰

۳-۴-۵- بررسی ساختار تری فنیل قلع (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۸۶

۳-۴-۶- بررسی ساختار دی متیل قلع دی(۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۹۱

۳-۴-۷- بررسی ساختاردی فنیل قلع دی (۹- آنتراسن کربوکسیلاتو) ۹۶

۳-۴-۸- نتیجه گیری ۹۹

۳-۵- مشتقات ۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلات آلی قلع ۱۰۴

۳-۵-۱- بررسی ساختار دی فنیل قلع (۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو) .سدیم۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو ۱۰۴

۳-۵-۲- بررسی ساختار دی متیل قلع (۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو) ۱۱۱

۳-۵-۳- بررسی ساختار متیل فنیل قلع (۲،۶- پیریدین دی کربوکسیلاتو) ۱۱۷

۳-۵-۴- نتیجه گیری ۱۲۳

۳-۶- ترکیبات متوکسی استات آلی قلع ۱۲۹

۳-۶-۱- بررسی ساختار تر ی فنیل قلع (متوکسی استاتو) ۱۲۹

۳-۶-۲- بررسی ساختار دی فنیل متیل قلع(متوکسی استاتو) ۱۳۶

۳-۶-۳- بررسی ساختار دی فنیل اتیل قلع (متوکسی استاتو) ۱۴۴

۳-۶-۴- بررسی ساختارفنیل دی متیل قلع (متوکسی استاتو) ۱۴۸

۳-۶-۵- بررسی ساختارفنیل دی متیل قلع (متوکسی استاتو) ۱۵۱

۳-۶-۶- نتیجه گیری ۱۵۶

۳-۷-نتیجه نهایی ۱۶۰

مراجع ۱۶۳

پیوست

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

در سال های اخیر توجه قابل ملاحظه‌ای به ترکیبات آلی قلع شده است، این علاقه به دلیل خاصیت ضدسرطانی، دارویی [۱] و کاربرد گسترده این ترکیبات به عنوان کاتالیزور در تهیه ترکیبات آلی [۲] و واکنش های پلیمری به ویژه در تهیه P.V.C می‌باشد [۳].

قلع دارای دو حالت اکسایش دو و چهار می‌باشد. قلع با حالت اکسایش دو Sn(II)، به دلیل دارا بودن جفت الکترون غیر پیوندی در لایه ظرفیت، بیشتر خصلت باز لوئیس را دارد. قلع با حالت اکسایش چهار Sn(IV)، به دلیل امکان استفاده از اربیتال خالی d در تشکیل پیوند کوئوردیناسیون بیشتر خصلت اسید لوئیس را دارد. ترکیبات آلی قلع[1] نیز به دو دسته ترکیبات آلی قلع (IV) و آلی قلع (II) تقسیم می شوند که با توجه به ماهیت متفاوت اتم قلع در این دو دسته از ترکیبات، شیمی آن ها نیز متفاوت است. به دلیل کاربرد گسترده ترکیبات آلی قلع (IV)، گستره ی وسیعی از گزارش های چاپ شده و تحقیقات انجام شده در شیمی قلع، مربوط به این گونه ترکیبات می‌باشند. ترکیبات آلی قلع حداقل دارای یک پیوند Sn-C هستند که کربن متعلق به ترکیب آلی مانند آلکیلی و یا آروماتیکی می‌باشد و به صورت عمومی R_nSnX_{4-n} نمایش داده می‌شوند که در آن X می‌تواند گروه های هیدروکسی، هالید، کربوکسی و یا آلکوکسی و R گروه های آلکیلی و یا آروماتیکی باشد.

یکی از مهم ترین مشتقات ترکیبات آلی قلع، کربوکسیلات های آلی قلع[2] هستند که تاکنون حجم زیادی از گزارش های چاپ شده در شیمی قلع را به خود اختصاص داده اند.

۱-۱- کربوکسیلات های آلی قلع

۱-۱-۱- کاربرد دارویی کربوکسیلات های آلی قلع

افزایش توجه به کربوکسیلات های آلی قلع ناشی از اهمیت خواص زیستی مانند ضد ویروسی، ضد

1-Organotin
2-Organotin Carboxylates

میکروبی، قارچ کشی و حشره کشی آن ها می باشد که طی دهه گذشته گزارش های قابل توجه ای از آن ها چاپ شده اند. در کتب فارماکولوژی کربوکسیلیک اسیدها جزو دسته ترکیبات مهم داروئی محسوب می شوند [۴]. عموما با تشکیل کربوکسیلات های قلع اثر درمانی گروه کربوکسیلیک اسید بیشتر می شود. عامل اصلی اثرات دارویی کربوکسیلات های آلی قلع مربوط به خود اتم قلع می باشد که با مکانیزم های متفاوت در سیستم متابولیسم و یا تولید مثل سلول های سرطانی و یا میکروبی اختلال ایجاد می کند البته هنوز عملکرد زیستی کربوکسیلات های آلی قلع به وضوح مشخص نشده است [۵]. فعالیت زیستی کربوکسیلات های آلی قلع به اثرات الکترونی و فضائی گروه های آلی متصل به قلع وابسته می باشد [۶]. به عنوان مثال سمیت ترکیبات آلی قلع با افزایش طول گروه آلکیلی متصل به قلع کاهش می یابد [۷]. افزون بر آن ساختارهای مولکولی کربوکسیلات های آلی قلع در فعالیت زیستی آن ها بسیار موثر است. به طوری که کربوکسیلات های تری ارگانو قلع با ساختار چهاروجهی و یا با سیستم هندسی *trans*-R_3SnO_2 فعالیت زیستی بیشتری نسبت به کربوکسیلات ها تری ارگانو قلع با سیستم هندسی *cis*-R_3SnO دارند [۸]. نحوه دقیق ارتباط ساختارکربوکسیلات های آلی قلع با فعالیت زیستی آن ها کاملا مشخص نیست [۹] اما بر اساس گزارش های جامع سه عامل اصلی در فعالیت زیستی کربوکسیلات های آلی قلع به شرح ذیل می باشد [۱۰]:

الف- قابلیت اتم قلع کربوکسیلات آلی قلع، در پذیرش پیوند کوئوردیناسیون جدید.

ب- پایداری مناسب پیوند قلع با کربوکسیلیک اسید و در کربوکسیلیک اسیدهای که دارای اتم ها گوگود و نیتروژن باشند، پایداری پیوندهای مانند Sn-S, Sn-N.

ج- تجزیه هیدرولیکی آهسته کربوکسیلات آلی قلع.

شاخص های آزمایشگاهی, MIC[۳] IC_{50}[۴] تعداد قابل ملاحظه ای از کربوکسیلات های آلی قلع از ترکیبات آلی فلزی متداول در درمان های دارویی، بهتر می باشند [۱۱]. به عنوان مثال می توان به ترکیبات آلی قلع با مالیمیدوپروپیونیک اسید اشاره نمود که خاصیت ضد باکتری خوبی دارند [۱۲]. با وجود نتایج

3-Minimum Inhibition Concentrations
4-Inhibitory Concentration 50

مثبت تحقیقات آزمایشگاهی در مورد فعالیت های زیستی کربوکسیلات های آلی قلع به دلیل اثرماندگاری کم این ترکیبات استفاده درمانی کربوکسیلات های آلی قلع بسیار محدود می باشند [۱۳]. با توجه به آنکه واکنش های زیستی در محیط های آبی انجام می شود بنابر این اثر ماندگاری دارو در محل درمان به حلالیت ترکیبات دارویی بستگی دارد. در این راستا تهیه کربوکسیلات های آلی قلع محلول در آب مورد توجه قرار گرفته است [۱۴]. در تهیه کربوکسیلات های آلی قلع محلول از کربوکسیلیک اسیدهای محلول در آب و گروه های آلی استخلافی آب دوست متصل به قلع، بهره گرفته می شود. به عنوان مثال برای افزایش حلالیت از استخلاف های آلی فلوئور دار استفاده شده است [۱۵]. گزارش های خیلی محدودی از کربوکسیلات های آلی قلع محلول در آب چاپ شده است که به دلیل محدودیت در روش های تهیه کربوکسیلات های آلی قلع می باشد. این مشکل سبب محدودیت استفاده از کربوکسیلات های آلی قلع شده است.

۱-۱-۲- تهیه کربوکسیلات های آلی قلع $R_nSn(O_2CR')_{4-n}$

واکنش‌های تهیه کربوکسیلات های آلی قلع به سه گروه عمومی تقسیم می شوند [۱۶].

گروه اول از روش‌های تهیه کربوکسیلات های آلی قلع، واکنش های هیدروکسیدها یا اکسیدهای آلی قلع با کربوکسیلیک اسیدها هستند. ترکیبات قلع مورد استفاده در این دسته واکنش ها، شامل اکسیدها و هیدروکسید های تری ارگانو قلع، اکسیدهای دی ارگانو قلع و هیدروکسید-اکسید مونو ارگانو قلع می‌باشند که به ترتیب در واکنش های ۱-۱ تا ۱-۴ نشان داده شده است.

$$R_3SnOH + R'CO_2H \longrightarrow R_3SnO_2CR' + H_2O \qquad (1\text{-}1)$$

$$(R_3Sn)_2O + 2\,R'CO_2H \longrightarrow R_3SnO_2CR' + H_2O \qquad (1\text{-}2)$$

$$R_2SnO + 2R'CO_2H \longrightarrow R_2Sn(O_2CR')_2 + H_2O \qquad (1\text{-}3)$$

$$RSn(O)OH + 3R'CO_2H \longrightarrow RSn(O_2CR')_3 + H_2O \qquad (1\text{-}4)$$

مزیت عمده این روش، امکان جداسازی نسبتاً آسان محصول جانبی (آب) است که به وسیله ایجاد محلول

آزئوتروپ با حلال‌های مناسب یا جذب آب با مولکولارسیو[5] میسر می‌باشد. تاکنون تعداد نسبتا کمی از هیدروکسید ها و اکسید های آلی قلع تهیه شده، این موضوع باعث ایجاد محدودیت در تهیه کربوکسیلات های قلع با استفاده از این روش شده است.

گروه دوم از روش های تهیه کربوکسیلات های آلی قلع، واکنش های هالید های آلی قلع با نمک های کربوکسیلیک اسید ها می‌باشند. محصول جانبی این واکنشها، هالید های کاتیون همراه نمک کربوکسیلیک اسید (مانند سدیم، پتاسیم، آمونیم و نقره) هستند. در این روش استفاده از نمک نقره کربوکسیلات ها به دلیل قابلیت جداسازی رسوب هالید نقره از محلول واکنش، متداول می‌باشد. اولین بار استفاده از نمک های نقره استات در تهیه کربوکسیلات های آلی قلع در اواسط دهه ۱۹۸۰ گزارش شد [۱۷]. تاکنون تعداد نسبتاً زیادی از کربوکسیلات های آلی قلع با استفاده از این روش تهیه شده است [۱۸]. حلالیت کم نمک های نقره کربوکسیلیک اسید ها و حساسیت این گونه ترکیبات به نور و دما باعث ایجاد محدودیت در استفاده از این روش برای تهیه کربوکسیلات های آلی قلع شده است. معادله عمومی تهیه کربوکسیلات آلی قلع با این روش در واکنش (۱- ۵) نشان داده شده است.

$$R_nSnX_{n-4} + n\text{-}4\ R'CO_2M \longrightarrow R_nSn(O_2CR')_{n-4} + n\text{-}4\ MX \qquad (1\text{-}5)$$

$X = I, Br, Cl$ و $M = Na, K, NH_4, Ag$

گروه سوم از روش های تهیه کربوکسیلات های آلی قلع مربوط به واکنش های تترا ارگانو قلع با کربوکسیلیک اسید ها می‌باشند. طبق واکنش های (۱-۶) و (۱-۷) پیوند کربن ـ قلع به‌وسیله گروه کربوکسیلاتی شکسته شده که عموماً گروه ترک کننده فنیلی، آریلی و یا وینیلی است.

$$R_4Sn + R'CO_2H \longrightarrow R_3SnO_2CR' + RH \qquad (1\text{-}6)$$

$$R_4Sn + R'CO_2M \longrightarrow R_3SnO_2CR' + RH \qquad (1\text{-}7)$$

$M = Na, K, NH_4, Ag$

باید توجه داشت هر ترکیب تترا ارگانو قلع قابلیت انجام چنین واکنش هایی را ندارد. مشکل اصلی این روش،

5-Molecular Sieve

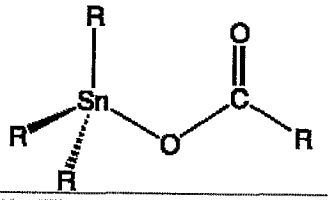
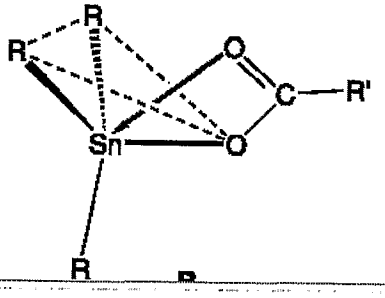
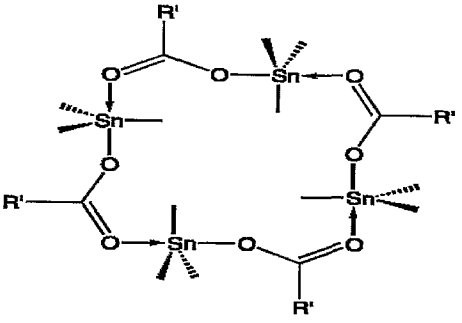
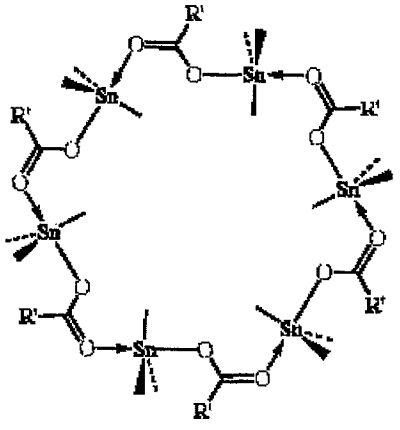
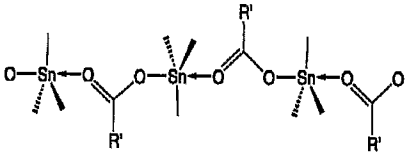
عدم کنترل تعداد گروههای کربوکسیلاتی تعویض شده با گروه های آلکیلی و یا آریلی می‌باشد.

۱-۱-۳- ساختار کربوکسیلات های آلی قلع

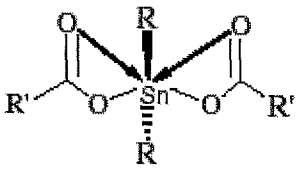
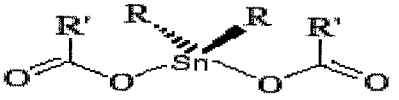
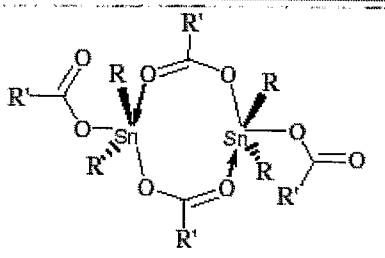
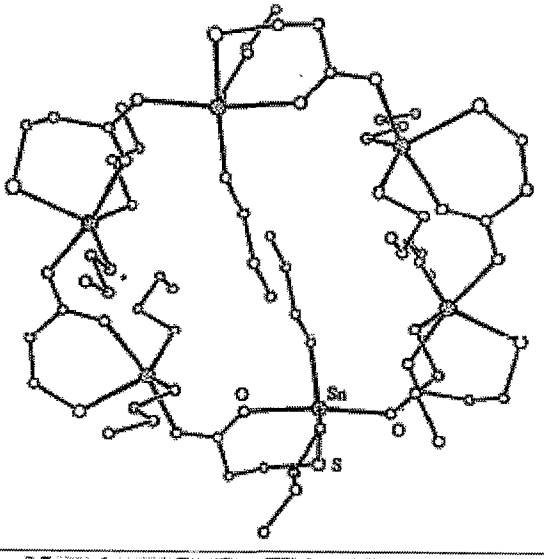
ساختارهای مولکولی متنوعی از کربوکسیلات های آلی قلع گزارش شده [۱۹] که این ساختار ها به وسیله پراش اشعه ایکس تعیین شده اند. در گزارش های جامع کربوکسیلات های آلی قلع، ساختارها بر حسب تعداد گروه‌های آلی استخلافی (تری ارگانو، دی ارگانو، مونو ارگانو) به قلع تقسیم بندی می شوند که در جدول های (۱-۱ تا ۱-۴) ساختارهای عمومی از آن ها ذکر شده اند[۲۰]. عدد کوئوردینانسیون قلع درترکیبات کربوکسیلات های آلی قلع می تواند چهار، پنج و شش باشد. البته گزارش های از عدد کوئوردینانسیون هفت برای قلع در کربوکسیلات های آلی قلع گزارش شده است [۲۱]. کربوکسیلیک اسیدهای که دارای اتم های نیتروژن، گوگرد و اکسیژن (به غیر از اکسیژن کربوکسی) باشند امکان کوئوردینه شدن این اتم ها با قلع در ساختار کربوکسیلات های آلی قلع وجود دارد که این برهم کنش به گروه های آلی استخلافی و نحوه قرار گرفتن اتم های کوئوردینه کننده نسبت به قلع بستگی دارد [۲۲]. در برخی از کربوکسیلات های آلی قلع مشاهده شده که اکسیژن ها به صورت اکسو در ساختار قرار گرفته اند که عموما این عامل ها اتصال دهنده بین اتم های قلع می باشند. این ساختارها معمولا در اثر شکسته شدن اتصال گروه های آلی استخلافی به قلع، بوسیله گروه های کربوکسیلیک اسیدی ایجاد می شوند. چهار حالت ساختاری آن ها در جدول ۱-۳ ذکر شده اند.

گزارش های کمی از کربوکسیلات های مونو ارگانو قلع چاپ شده اند [۲۳]. کاهش تعداد گروه های آلی متصل به قلع باعث افزایش خصلت اسیدی قلع می شود که به تبع آن ساختارهای الیگومری و یا مضاعف (قرار گرفتن دو نوع ترکیب قلع در کنار هم) تشکیل می شوند که مثالی از این دو ساختار در جدول ۱-۴ ذکرشده است.

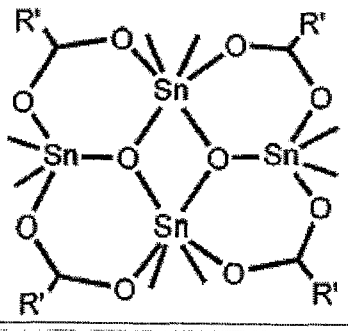
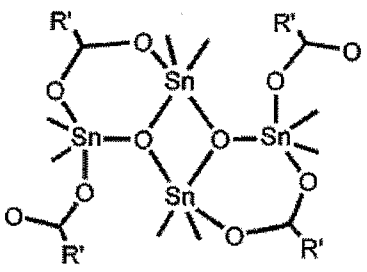
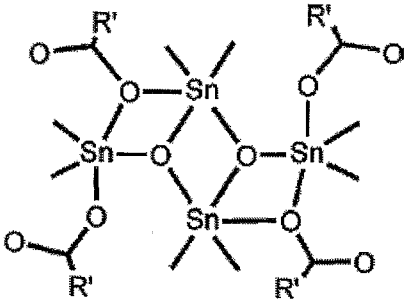
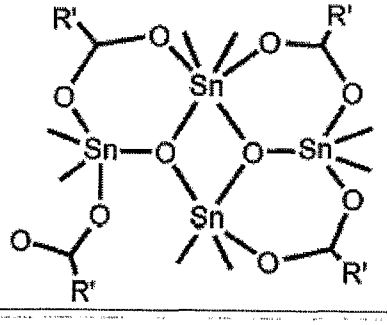
(جدول ۱-۱) ساختارمولکولی کربوکسیلات های تری ارگانو قلع

ساختارمولکولی	توضیح	مرجع
	ساختار مونومر و قلع دارای عدد کوئوردیناسیون چهار می باشد و پیکربندی جهاروجهی انحراف یافته است.	۲۴
	ساختار مونومر و قلع دارای عدد کوئوردیناسیون پنج می باشد به طوری که اکسیژن کربونیل به قلع کوئوردینه کرده است و اکسیژن و دو گروه آلی مطابق شکل در یک صفحه قرار گرفته اند.پیکربندی دو هرم مثلث القاعده انحراف یافته است.	۲۵
	ساختار تترامر و قلع پنج کوئوردینه است به طوری که سه گروه آلی در یک صفحه و دو اکسیژن در موقعیت محوری قرار گرفته اند.	۲۶
	ساختار هگزامر و قلع پنج کوئوردینه است به طوری که سه گروه آلی در یک صفحه و دو اکسیژن در موقعیت محوری قرار گرفته اند.	۲۷
	ساختار پلیمری است که در یک جهت به صورت خطی گسترش یافته است. پیکربندی مولکول دو هرم مثلث القاعده می باشد.	۲۸

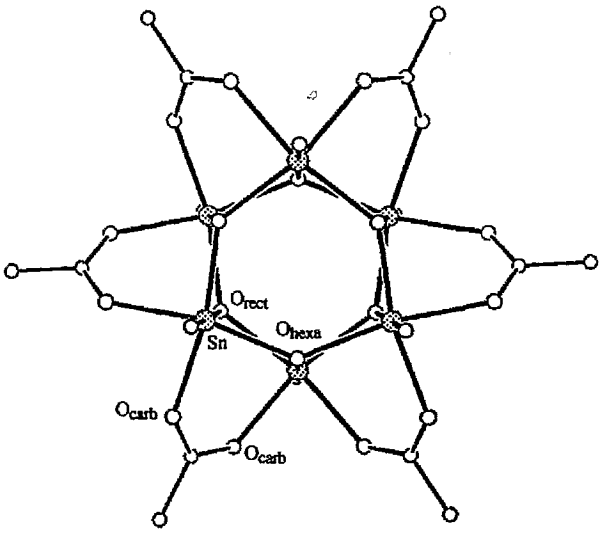
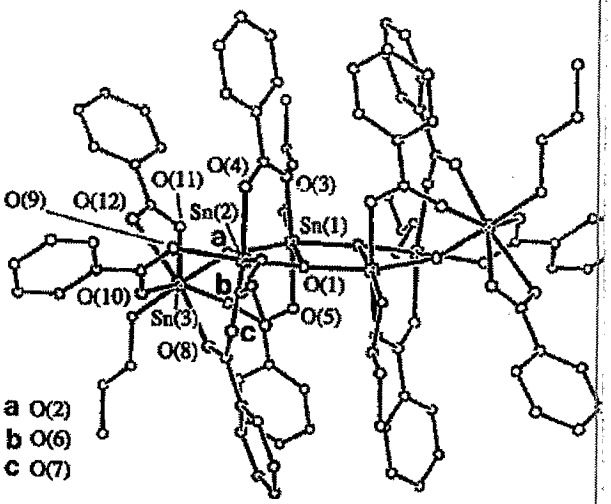
(جدول ۱-۲) ساختارمولکولی کربوکسیلات های دی ارگانو قلع

ساختار مولکولی	توضیح	مرجع
 	ساختارمونومر، امکان دارد قلع چهار کوئوردینه با پیکربندی انحراف یافته باشد و یا شش کوئوردینه با پیکربندی هشت وجهی انحراف یافته مانند ذوزنقه باشد.	۲۹
	ساختار دیمر ، قلع پنج کوئوردینه و دارای پیکربندی دو هرم مثلث القاعده انحراف یافته است که سه گروه استاتی درموقعیت استوایی و دو گروه آلکیلی و یا آریلی در موقعیت محوری قرار دارند.	۲۹
	$[R_2Sn(O_2CR')]_6$ مثالی از این نوع ساختار : $[Bu_2Sn(O_2CCH_2CH_2S)]_6$ این ساختار هگزا مر و قلع در آن ها پنج کوئوردینه می باشد دو اکسیژن کربوکسیلاتی و دو گروه بوتیل و گوگرد به قلع کوئوردینه شده اند ، قلع دارای پیکربندی دو هرم مثلث القاعده انحراف یافته می باشد.	۳۰

(جدول ۱-۳) ساختار مولکولی کربوکسیلات های-اکسو دی ارگانو قلع

ساختار مولکولی	توضیح	مرجع
	در ساختاردو نوع قلع، شش کوئوردینه و پنج کوئوردینه حضوردارند.	۳۱
	در ساختاردو نوع قلع، شش کوئوردینه و پنج کوئوردینه حضوردارند. دو گروه کربوکسیلیک اسیدی که به صورت ترانس نسبت به یکدیگر قرار گرفته اند.	۳۲
	دو نوع قلع پنج کوئوردینه که دوتا از آن ها به سه اکسیژن پل متصل شده اند و دوتای دیگر به دو اکسیژن پل و یک گروه کربوکسیلیک اسیدی متصل شده هستند.	۳۲
	مولکول دارای چهار نوع قلع می باشد، سه نوع اتم قلع پنج کوئوردینه و یک نوع قلع شش کوئوردینه هستند.	۳۳

(جدول ۱-۴) ساختار مولکولی کربوکسیلات های-اکسو مونو ارگانو قلع

ساختار مولکولی	توضیح	مرجع
$[CH_3Sn(O)(O_2CCH_3)]_6$ 	$[RSn(O)(O_2CR')]_6$ این ساختار دارای دو سیستم Sn_3O_3 می باشد که به وسیله کربوکسیلات ها و اکسیژن ها به یکدیگر متصل شده اند. قلع شش کوئوردینه می باشد و دو اکسیژن کربوکسیلات و سه اکسیژن اکسو و یک گروه آلی به قلع متصل هستند.	۳۴
$\{[BuSn(O)(O_2CC_6H_5)]_2[BuSn(O_2C_6H_5)_3]\}_2$ 	$\{[RSn(O)(O_2CR')]_2[RSn(O_2CR')_3]\}_2$ این ساختارها دارای دو نوع قلع هستند که هر دو شش کوئوردینه می باشند. دو اکسیژن کربوکسیلات و سه اکسیژن اکسو و یک گروه آلی به یک قلع متصل هستند و شش اکسیژن کربوکسیلاتی به نوع دیگر قلع متصل می باشند.	۳۵