第16卷第4期　　西北农业大学学报　　Vol.16, No.4
1988年12月　　Acta Univ.Septentrionali Occident.Agric.　　Dec., 1988

有机锡化学研究的新趋势

傅建熙

（基础课部）

摘　要

本文综述了当前有机锡化学研究中的三个新领域：锡及其衍生物的超微量分析及生态学；藉助于有机锡化合物进行新的多种形式的合成；锡烯化学。

关键词：有机锡化合物；超微量分析；生态学；锡烯

自从本世纪50年代以来，有机锡化学得到了迅速的发展，现在它已经成为整个化学研究领域里的一个重要分支，成为许多有机化学家追逐研究的对象。在英国伦敦成立了由世界七个主要锡产国资助的国际锡研究所，它是国际上从事锡研究的专门机构。在西德的杜塞道夫也成立了国际锡研究的分所。世界上每三年都要召开一次有机金属化学会议，而有机锡的研究成果占有很重要的地位。随着研究的深入，有机锡化合物的应用领域也日趋广阔。在工业上，它们是聚氯乙烯抗热、抗风化的理想稳定剂。在防止橡胶龟裂方面，又是有效的抗氧化剂。在烯烃的低压聚合方面，有机锡化合物形成了一类新的Ziegler类型的催化剂。不仅如此，在其它的催化合成上，许多有机锡化合物都表现出了卓越的催化活性，例如，在异氰酸苯脂和甲醇的反应中，二丁基二月桂酸锡的活性要比以往应用的三乙胺大三万七千倍。在农业上，许多有机锡化合物被用作杀菌剂、杀螨剂、拒食剂、化学不育剂和杀虫剂。这些农用制剂的优点在于，它们在短时间内可以受光、水和空气中氧的作用分解成无毒的无机锡化合物。此外，有机锡化合物还应用于船舶的防蚀涂层上，制作玻璃表面的导电薄膜，以及作润滑油和变压器油的添加剂等。由于有机锡化合物的用途不断扩展，所以它们的产量也在逐年增长。据统计[1]，仅1980年全世界有机锡化合物的产量就达到35000吨。但是，总的说来，直到目前为止，有机锡化合物的数量还极其有限，用途还不够广泛。大部分有机锡化合物的真正价值，它们的性能、反应机理及其在有机合成和生态循环中的作用等等，都有待于进一步探讨。从现今世界上对有机锡化合物的研究方向和发表的文章内容来看，国际上有机锡化学研究的趋势可归结为以下三个方面：（1）藉助于超微量分析技术，研究锡及其衍生物在地球——生态循环中的作用和意义；（2）藉助于有机锡化合物进行新的多种合成；（3）锡烯（R_2Sn）化学。

1　锡及其衍生物的超微量分析及生态学

现代超微量分析技术的新进展，使得人们对微量元素在自然界的分布，以及它们对人类和自然生态循环的影响有了深入的认识。与此同时，令人惊异的是，以往并不受人重视的

本文于1988年5月13日收到。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

锡，却以各种形式存在于自然界。超微量分析表明，完全不同的有机锡化合物，如三甲基锡氢化物、三甲基锡硫化物、二甲基锡二硫化物、二甲基锡二氢化物、甲基锡三氢化物、以及三丁基锡的各种化合物都以天然产品的形式广泛存在于自然界。例如，在空气中[2]、海洋

表1　在周围环境中典型锡的总浓度

存　在	锡[1]	文献年代
大　气		
城市灰尘 (ng/m³)	3～122	1976
灰尘沉积（每年，ng/m²）	1.1～2.5	1980
雨　水	4.1～45	1979
水　域		
河　流	14	1980
海　湾	<10～1320	1983
海　洋	8～10	1972
沉积物		
海　洋	2.4～8.8	1971～1972
近海岸（加里佛尼亚）	0.07～13.9	1980
海　湾	1.8～240	1980～1983
内陆湖	17～21	1980～1982
河　流	14	1971
太江河	16～1700	1976
地面和山脉		
地面（加拿大和美国）	1.1～52.6	1980
山脉（北美和欧洲）	0.6～22.1	1980～1982
工　业		
罐	8.08±1.02	1982
烟道灰尘	12.7±0.82	1982
沉降物（污水池漏水）	86±5 (μg/l)	1982
22个美国城市的废水淤泥	111.0～492.0	1976
生物产品		
大海藻	0.012～1.278	1980～1982
海中珊瑚和甲壳动物	0.27～1.5 (ng/g)	1979～1981
海参椎动物	0.020～0.052	
贝壳软体动物	<0.01～1.25	1981～1982
鱼肌肉	<0.01～0.023	1981～1982
淡水植物	13～3100	1973
果汁罐头	<0.1～70	1976
	77～287	1983
蔬菜罐头	10.0～468	1972
欧洲葡萄酒	0.14～1.0	1977
人　尿	560～3060	1979～1983
奶牛粪便	3.8	1976

1）对固体：μg/g（干重）；对液体：ng/l

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中[3]、湖泊河流中[4]、土壤中[5]、食物中[6]、甚至在人体中[7]都被发现。锡在自然界的分布概况可由表1[8]说明。从大量研究的结果中不难看出，虽然锡在自然界存在的量极微，但是它们却是分布较广泛的元素之一。这种分布不是人类的活动而造成的，而是几千年来就已存在着的。因此，存在着一个锡的地质——生物循环，这一事实引起了许多学者的重视。现在需要搞清的是：元素锡是不是动植物体中一个必需的微量元素？锡及其衍生物在自然界生态循环中的真正作用是什么？另一方面，由于大多数有机锡化合物都是有毒的[9]，所以大量使用有机锡化合物（如农药和塑料稳定剂等）势必给周围环境带来污染，这在保护生态环境不受污染的呼声越来越高的今天，是一个十分敏感的问题。当然，现在人们知道，在自然界的有机锡化合物不一定都是人为污染而造成的，因为自然界存在一个无机锡的生物烷基化问题，例如，通过海洋细菌，用还原酶或水化酶使无机锡演变成有机锡化合物[10]。尽管如此，这并不能减少有机锡化合物对环境影响的潜在威胁。所以有的国家对此作出了立法，以控制有机锡制剂的使用。另一方面，这也为有机锡研究者提出了新的课题：发展有机锡化合物特有的微量分析方法，对周围环境中有机锡化合物实际存在的形式进行精确的定量测定，确定它们的变化过程，以便更好地控制有机锡对周围环境的危害。

2 藉助有机锡化合物进行新的多种形式的合成

近几年来，由于对有机锡化合物的反应性能的研究和认识，有机锡化合物正日趋广泛地被有机合成化学家应用于合成中。全世界每年都有大量的论著报道有机锡化合物在有机合成上的应用[11,12]。实践表明，有机锡化合物在合成上的作用既不像Grignard试剂和有机锂试剂一样仅作为一个活性的中间体而使用，也不象一般的化学试剂，仅作为一个反应物参加反应。在不同的反应条件下，它起着不同的作用。正因为如此，它吸引着许多化学家在不同领域内藉助于有机锡化合物进行着多种的合成。例如，碳硼烷的四价锡衍生物被用作多种羰基的转移试剂[13]；烯丙基锡化合物在有机合成上用作烷基化试剂[14]，这里烯丙基作为取代基进入最终产品，而且部分是以立体专属性的方式出现的；通过有机锡化合物提供游离基而进行的合成，也有不少报道[12]；有机锡化合物的催化作用在前面我们已经提到，在许多催化反应中，它们都表现出卓越的催化效果[15]；利用α-烷氧锡、α-氨基锡、炔基锡烷以及三-n-丁基锡的氢化物等作为反应试剂的合成[16-18]都是卓有成效的。由于有机锡化合物在有机合成上应用的例证太多，以致于这里我们不能用一个简短的篇幅把它们概括出来。但是，就目前所发表的文章来看，有机锡化合物在合成上的应用可分两个方面：用作中间体的合成和作为一个反应试剂而进行的合成。

3 锡烯（Stannylene）化学

卡宾(Carbene)这一概念首先是由Woodward R.B.等人在1951年提出来的，尔后，它引起了有机化学家的极大兴趣。由于化学家近三十多年的努力，卡宾化学现在已成为有机合成化学中最富有成果的领域之一。在卡宾化学的引导下，人们在实践中发现，碳族元素中的其它元素在一些反应中也存在类似“卡宾”的中间体。这些被称作重卡宾类似物的物质有硅烯(Silylene)、锗烯(germylene)和锡烯(Stannylene)。这些物质均指的是二价金属的有机化合物，即R_2M。其中M为Si，Ge和Sn，R为烷基，或者至少有一个是烷基。重卡宾

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

类似物化学虽然发展较晚，但是，由于它们的特殊反应性能和在合成上的新应用，使得它们在近几年来成为一个十分引人入胜的研究领域。关于“二价有机锡化合物”的报道，在早期的有机锡文献中已经出现，但是，现代研究证明，当时所论述的那些化合物都是不均匀的聚合物[19、20]。第一个真正二价锡的有机化合物是 Fischer et al.[21]在1956年制出的双环戊二烯基锡。其后，Marks[22]，Rudolph[23]和Gynane[24]分别合成了其它几种锡烯。1982年，Bleckmannet al.[25]在液氨的温度下，又成功地分离出了二甲基锡烯Me_2Sn，并且做了光谱鉴定，以及利用它进行了多种反应。但是，直到目前为止，能分离出的锡烯还为数不多。关于锡烯作为中间体在有机合成中的应用，也是锡烯化学研究的一个重要方面，例如锡烯的聚合反应，1，4—加成反应，镶嵌反应等都有较为详细的报道[26]，此处不作赘述。总起来讲，当前锡烯的研究还处于初期，在这个领域内，不少科学家正在探讨合成它们的新方法，研究它们的特殊反应性能和反应机理，及如何利用它们作进一步的合成。

参 考 文 献

1 Davies A G, Smith P J. Comprehensive Organometallic Chemistry. Sir Geoffrey Wilkinson, FRS. Pergamon press 1982: 608

2 Muller M N. *Anal Chem* 1987; 59 (4) : 617

3 Junk G A, Richard J J. *Chemosphere* 1987; 16 (1) : 61

4 Yemenicioglu S, Saydam C, Salihoglu I. *Chemosphere* 1987; 16 (2/3) : 429

5 Cleary J J, Stebbing A R D. *Marine pollution Bulletin* 1987; 18 (5) : 238

6 Alvarez G H, Capar S G. *Anal Chem* 1987; 59 (3) : 530

7 Olson G J, Brinckman F E, Jackson J A. *Intern J Environ Anal Chem* 1983; 15: 249

8 Neumann W P. *Metall* 1984; 38 (9) : 829

9 潘华德，傅芳信. 东北师大学报（自然科学版）1985; 4: 1

10 Brinckman F E, Jackson J A, Blair W R et al. Trace Metals in sea water, *plenum publ Corp* 1983: 39

11 Pereyer M, Quintard J P, Rahm A. *Tin in Organic Synthesis*. London, Butterworths, 1987: 234

12 Giese B. *Si, Ge, Sn and pb Compounds* 1987; IX (2/3) : 99—111

13 Jutzi P, Galow P J. *Organomet Chem* 1987; 319 (1) : 139

14 Boaretto A, Marton D, Tagliavini G et al. *J Organomet Chem Soc Chem Commun* 1987; 4: 290

15 Crout D H G, Rathbone D L. J *Chem Commun* 1987; 4: 290

16 Duchene A, Quintard J P. *J Chem Commun* 1987; 1: 29

17 Bihlma Yer C, Abu-Orabi S T, Wrackmeyer B. *J Organomet Chem* 1987; C1 (1) : 321

18 Neumann W P. *Synthesis* 1987; 8: 665

19 Neumann W P, K Konig K. *Liebigs Ann Chem* 1964; 677: 1

20 Nenmann W P, Fu Jianxi. J *Organomet Chem* 1984; 273: 259

21 Fischer E D, Grubert H Z. *Naturforsch* 1956; 116: 423

22 Marks T J, Neumann A R. *J Am Chem Soc* 1973; 95: 769

23 Rudolph R W, Chowdry V. *Inorg Chem* 1974; 13: 248

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

24 Gynane M J S, Lappert M F, Miles S J et al. *J Chem Soc Chem Commun* 1976: 256
25 Bleckmann P, Maly H, Minkwitz R et al. *Tetrahedron Letters* 1982: 23: 4655
26 Scherping K H, Neumann W P. *Organometallics* 1982: 1: 1017

THE NEW TREND IN THE RESEARCH OF ORGANOTIN

Fu Jianxi

(Department of Basic Course)

Abstract

This paper reviewed three new fields in recent research of organotin, the ultratrace-analysis of tin and it's derivatives and ecology, the new various synthesis by organotin compounds, and the chemistry of stannylene.

Key words: Organotin compounds; ultratrace-analysis; ecology; stannylene.

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net