

# Corso Chimica Inorganica

## “CCS Chimica”

 POLITECNICO DI MILANO



# Chimica dello Stagno

Prof. Attilio Citterio  
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”  
<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/inorganic-chemistry-introduction/>



Documento Microsoft  
Word

bibliografia



# Stagno

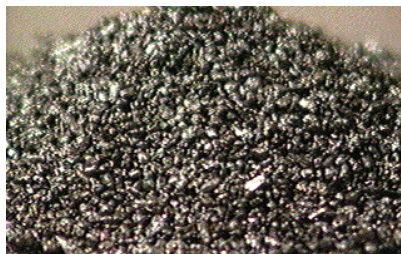
(Configurazione Elettronica:  $(\text{Kr})4d^{10}5s^25p^2$ )

## Minerali :

Si trova nella cassiterite  $\text{SnO}_2$ .

## Proprietà elemento :

Metallo morbido, bassofondente e corrodibile dagli acidi.



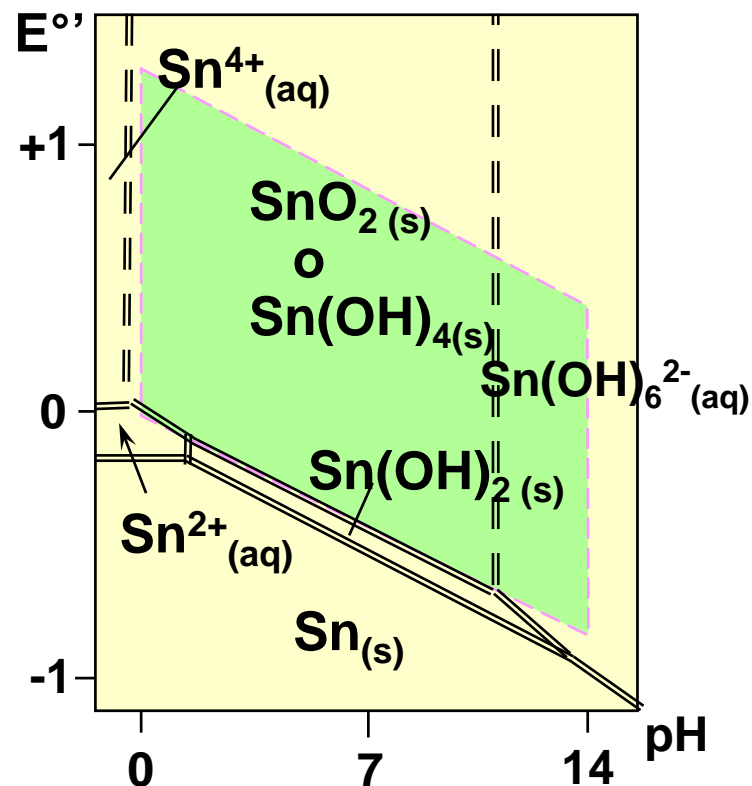
Forma numerose leghe (bronzo,  $\text{Sn}/\text{Cu}$ , peltro ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cu}$ ), ecc.

## Stati di ossidazione :

(0, +2, +4) comuni

## Esistenza in acqua :

Ioni  $\text{Sn}^{2+}$  (incolori). In mezzo basico esiste  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  (stanniti) e  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  (stannati). In acidi precipita  $\text{SnO}_2$ .

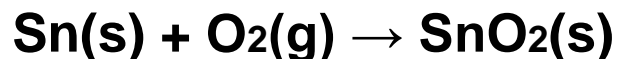
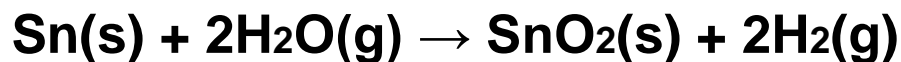


*Diagramma di area di predominanza in soluzione acquosa ( $T = 25^\circ\text{C}$ )*



## Reattività dello Stagno

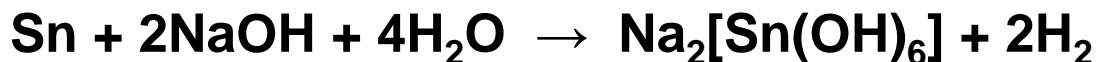
- Sn è più reattivo ed elettropositivo di Si e Ge; presenta proprietà anfotere. E' stabile all'acqua e all'ossigeno a 25°C, ma reagisce con vapore o scaldato in ossigeno a dare SnO<sub>2</sub>



- Sia in forma  $\alpha$  che  $\beta$  lo Stagno reagisce con acidi, specie se ossidanti (HNO<sub>3</sub>) o concentrati (HCl), a dare sali di Sn(II).



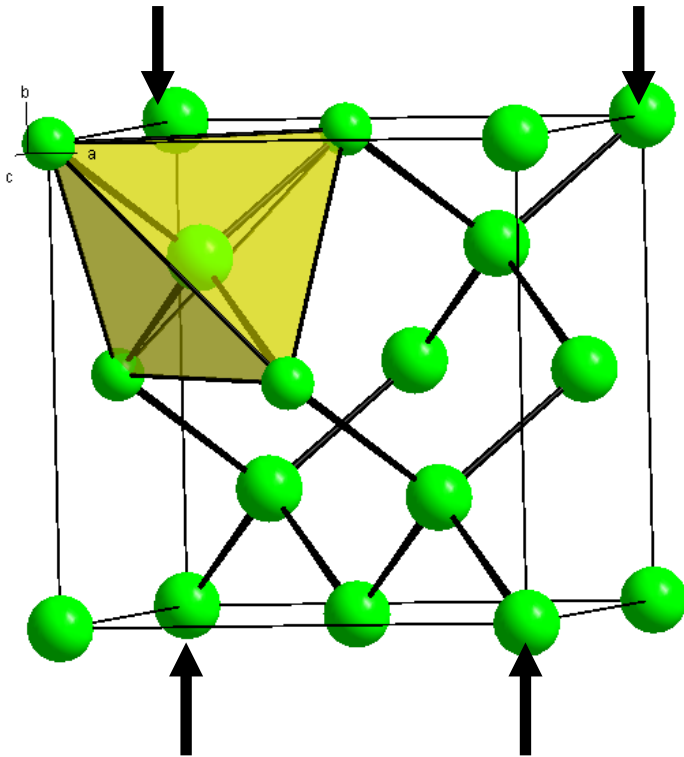
- Reagisce con soluzioni basiche dando idrossostannati(IV):



- Reagisce inoltre facilmente con alogeni a dare SnX<sub>4</sub>
  - liquidi volatili,
  - acidi di Lewis, che idrolizzano facilmente a pentaidrati,
  - eccetto SnF<sub>4</sub> di struttura polimerica che sublima a 700°C.



# Allotropi *alfa* e *beta* dello Stagno



$\alpha$ -Sn (metallo)

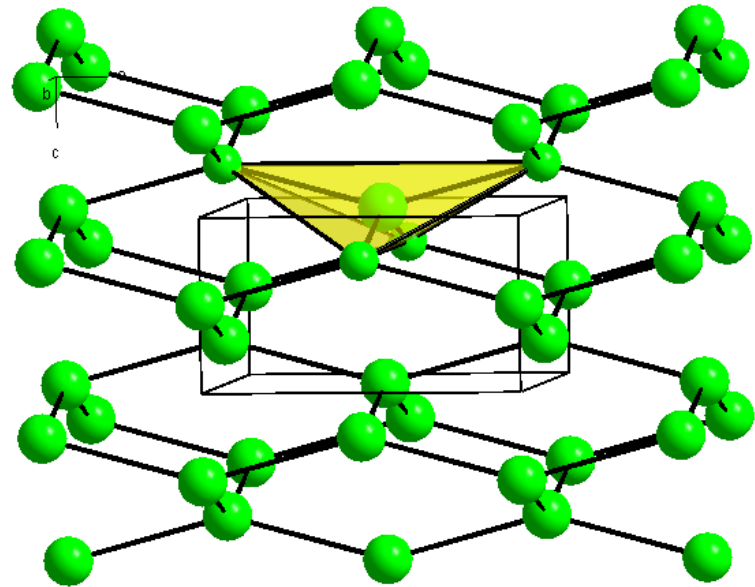
$$d = 5.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\text{CN} = 4 \text{ (281 pm)}$$

cubico

struttura a diamante

13°C



$\beta$ -Sn (non metallo)

$$d = 7.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\text{CN} = 4+2 \text{ (302, 318 pm)}$$

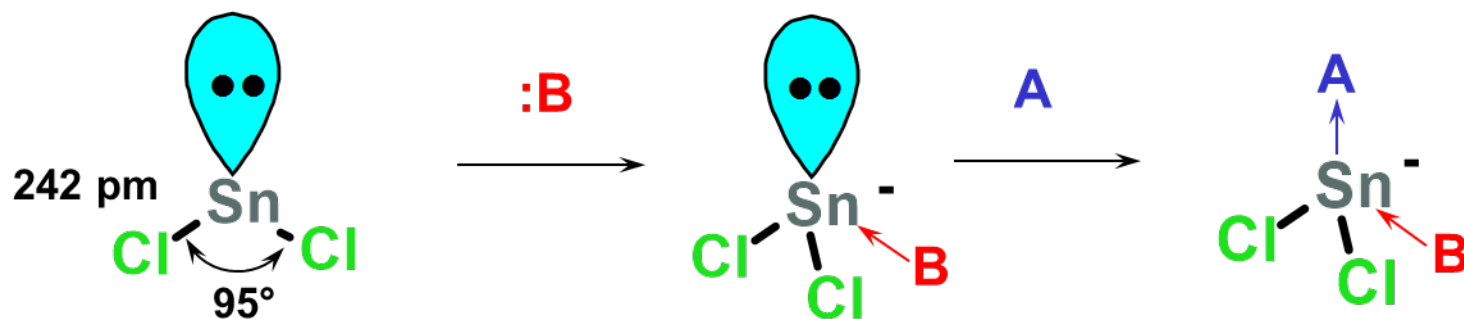
tetragonale

struttura a diamante compresso



## Derivati dello Stagno(II)

- I derivati bivalenti dello Stagno hanno strutture e reattività complesse, comportandosi sia da datori di elettroni (con coppia di non legame ( $5s^2$ ) distorta a tipo  $p$ ) che da accettori di elettroni (mediante gli orbitali vuoti  $p$  e  $d$ )

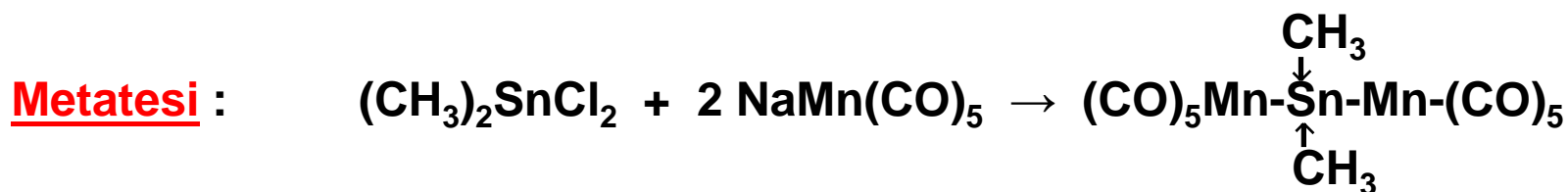
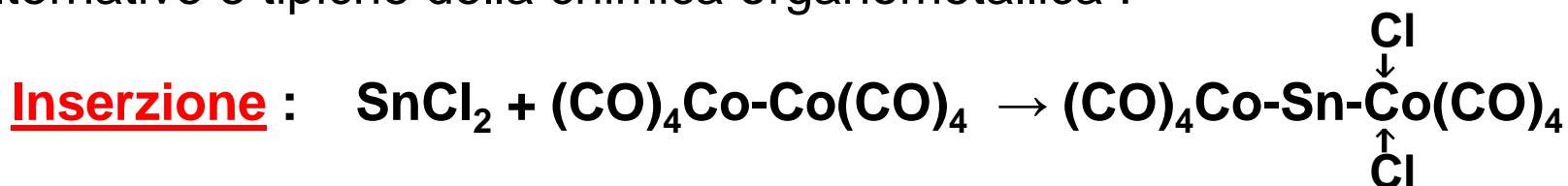


- Il processo nel suo insieme è noto come **Addizione Ossidativa**

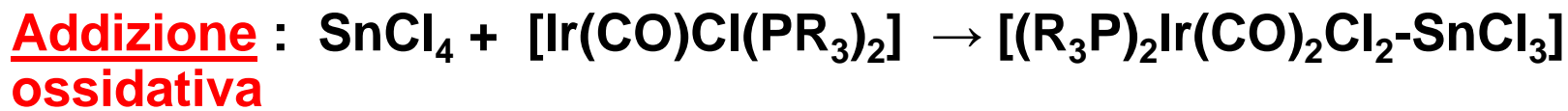
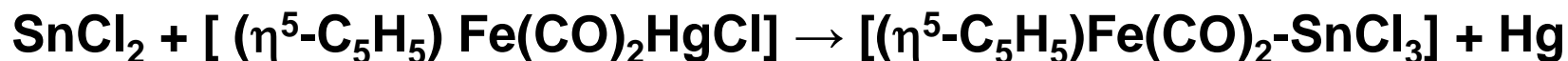


## Legami Sn-Sn in Derivati di Sn

La tendenza degli elementi del IV gruppo a formare legami con se stessi o altri elementi, specie metalli di transizione, è particolarmente spiccata per lo Stagno (catenazione) e i legami Sn-M spesso non intervengono in reazioni. Questi legami possono essere formati secondo vie sintetiche alternative e tipiche della chimica organometallica :



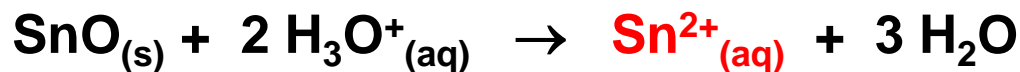
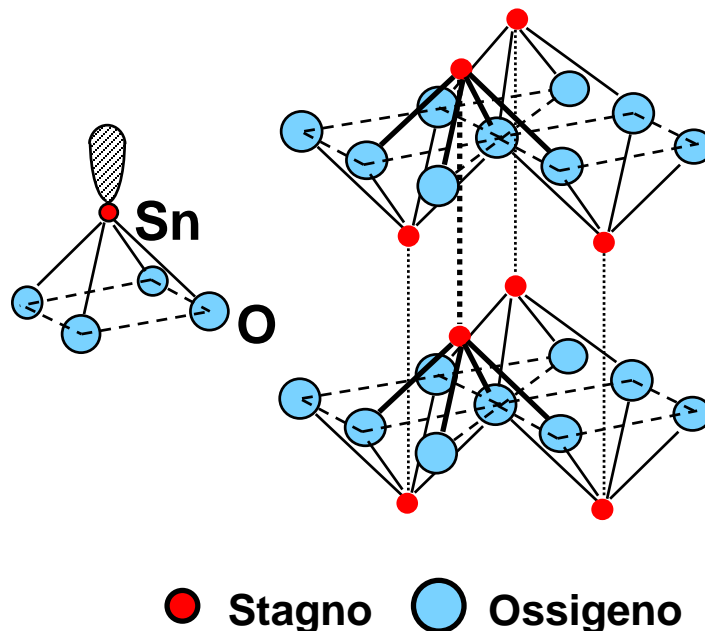
**Eliminazione**:





## Ossidi e Sali dello Stagno(II)

- SnO è il più reattivo dei due ossidi di stagno. Il polimorfo più stabile ha struttura tetragonale con piramidi quadrate fuse, disposte su piani.
- SnO ha comportamento anfotero sciogliendosi in acidi a dare sali ( $\text{Sn}^{2+}$ ) ed in basi a dare stanniti ( $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ ) o forme policondensate. SnO è un potente catalizzatore d'esterificazione.





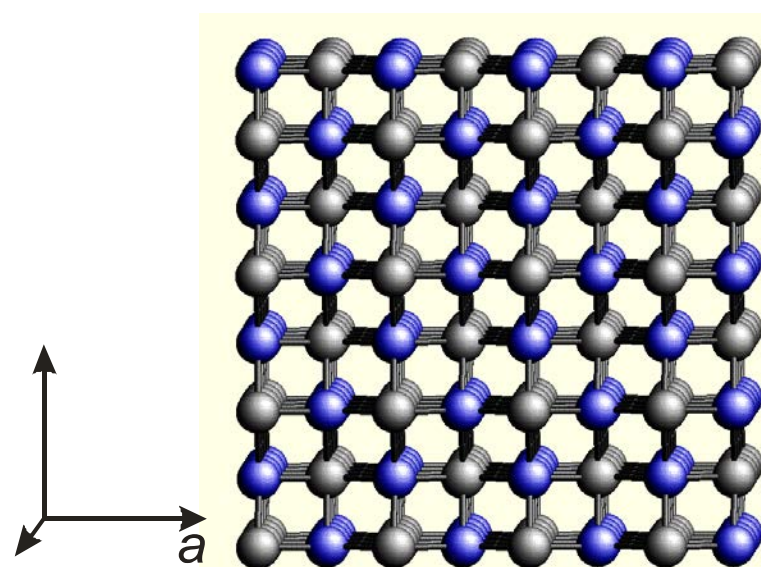
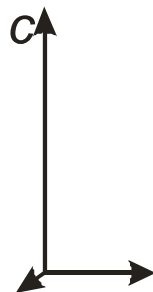
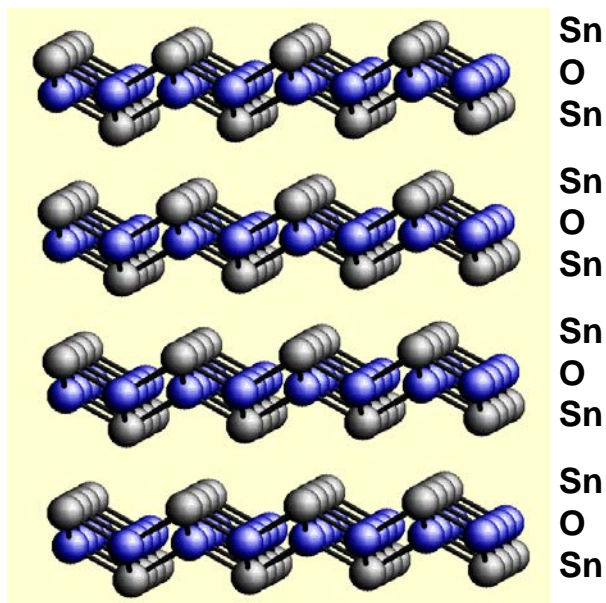
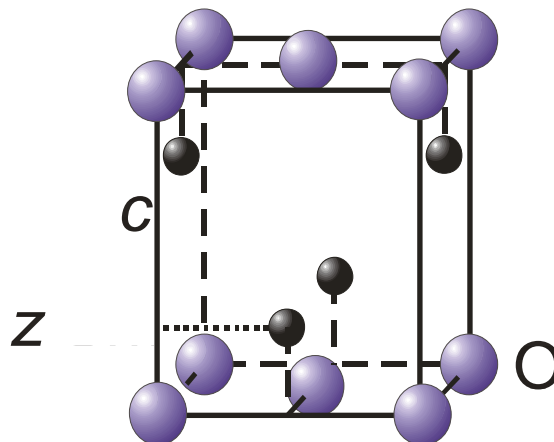
## Stagno(II) Ossido (cont.)

$$a = 3.800 \text{ \AA}$$

$$c = 4.836 \text{ \AA}$$

$$z(\text{Sn}) = 0.236$$

- **Struttura a strati**
- Legami deboli di van der Waals tra gli strati Sn-O-Sn.

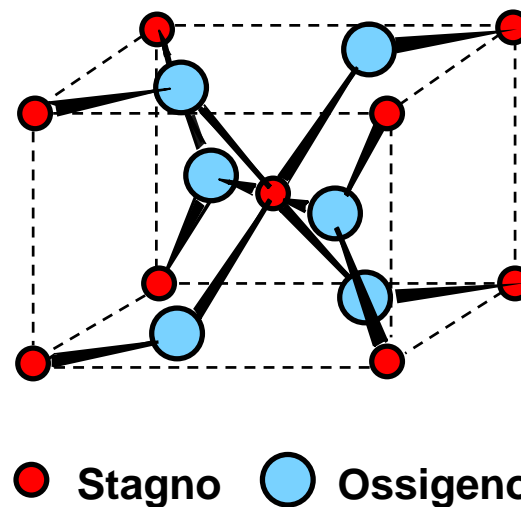






## Ossidi e Sali dello Stagno(IV)

- **SnO<sub>2</sub> (cassiterite)** è il minerale più importante dello Stagno. Ha struttura tipo rutilo (TiO<sub>2</sub>) con Sn in coordinazione ottaedrica e O tetraedrica. E' insolubile in acqua, acidi, o basi, ma si scioglie in NaOH fusa a dare stannati Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>

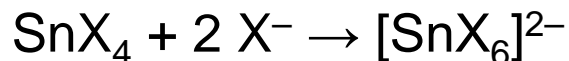


E' usato nella preparazione di smalti e vetri opacizzati e colorati perché insolubile. Depositato sulla superficie di vetri produce caratteristiche iridescenze e conferisce proprietà isolanti.

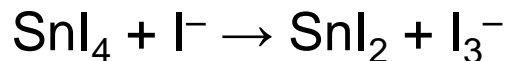


## Alogenuri $\text{SnX}_4$

I composti  $\text{SnX}_4$  possono agire da acidi di Lewis in presenza di un eccesso di ioni ologenuro.



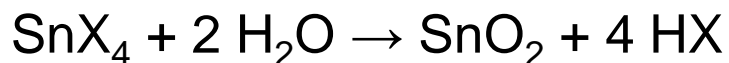
La forza di acido di Lewis varia nell'ordine  $\text{SnF}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$ .  
 $\text{SnI}_4$  può anche subire un processo redox con  $\text{I}^-$  a dare  $\text{SnI}_2$ .



La soluzione risultante è marrone in solventi polari.

A differenza dei composti  $\text{CX}_4$ , tutti gli alogenuri di stagno idrolizzano in acqua a dare vari ossidi idrati.

I composti  $\text{SnX}_4$  idrolizzano a dare  $\text{SnO}_2$  idratato e  $\text{HX}$ .

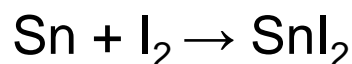
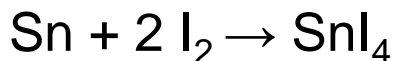


Una simile reattività si osserva con alcoli.



## Proprietà di $\text{SnI}_4$

La reazione diretta del metallo Sn con iodio in cloruro di metilene da  $\text{SnI}_4$  come prodotto principale con formazione di  $\text{SnI}_2$  in reazione collaterale.

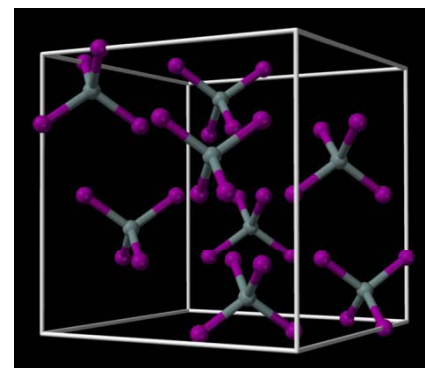


- $\text{SnI}_4$  è un solido rosso-arancio;  $\text{SnI}_2$  è un solido giallo-rosato.
- il colore è dato dalla polarizzabilità di  $\text{I}^-$  con trasferimento di carica ( $\text{I} \rightarrow \text{Sn}$ ).
- $\text{SnI}_2$  è polare e  $\text{SnI}_4$  è non-polare, per cui  $\text{SnI}_2$  è lievemente più solubile in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- $\text{SnI}_2$  è significativamente più ionico e presenta un p.f. più alto.



$\text{SnI}_2$  p.f.  $\approx 330$  °C

$\text{SnI}_4$  p.f. = 143-144 °C

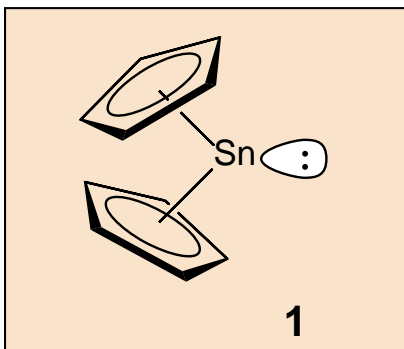




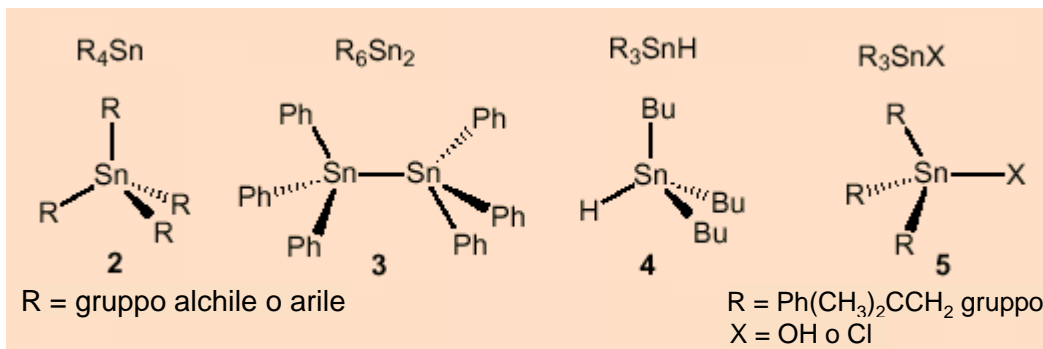
# Composti OrganoStagno

(numeri di coordinazione)

- In comune con gli altri elementi del 4° Gruppo, C, Si, Ge, e Pb, lo stagno ha 4 elettroni nello strato elettronico esterno e così forma composti in cui lo stagno ha stati di ossidazione +II e +IV.
- In composti organostagno almeno un gruppo è legato allo stagno tramite un legame carbonio-stagno formando (se CN = 4) composti di formula  $R_nSnY_{4-n}$ , dove  $n = 1-4$ . Y può essere H, un metallo, o un gruppo legato allo stagno via ossigeno, zolfo, azoto, alogeno, ecc..



Bivalente - ibridizzato  $sp^2$

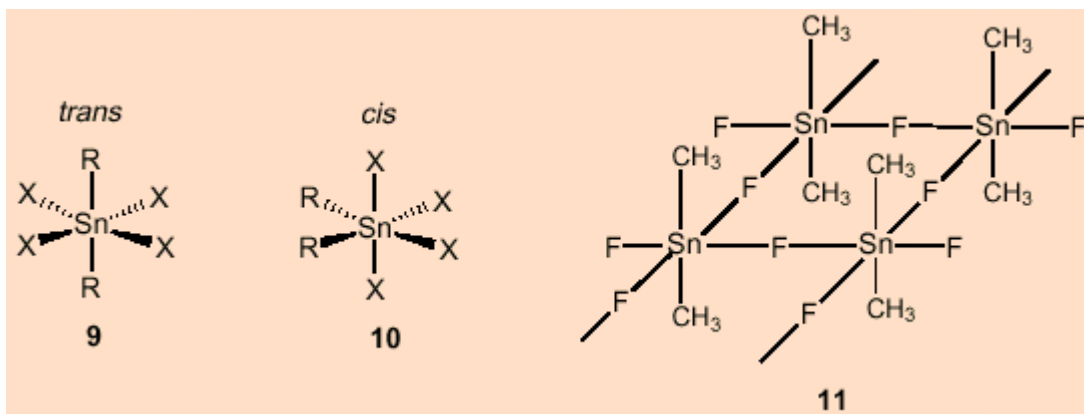
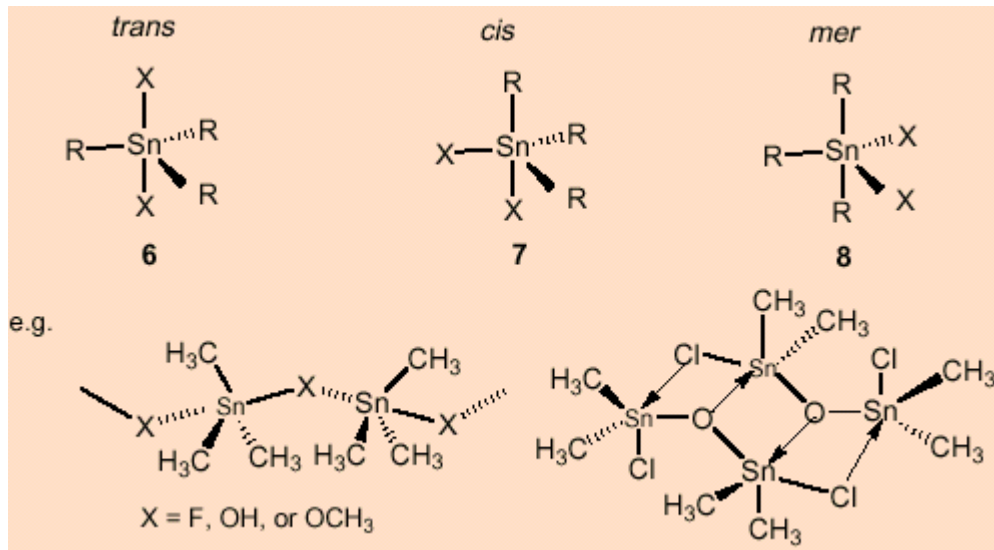


Numero di Coordinazione 4 (tetraedrico)



# Composti OrganoStagno (numeri di coordinazione)

## Numero di Coordinazione 5 (bipiramidale trigonale)



## Numero di Coordinazione 6 (ottaedrica)



## Composti OrganoStagno - Nomenclatura

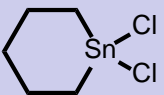
### Alcuni esempi di nomenclatura di composti organostagno

Formula	Nomenclatura comune	Chemical Abstract
$n\text{-Bu}_3\text{Sn-Cl}$	Tri- <i>n</i> -butilstagno cloruro	Tributilclorostannano
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-OH}$	Trimetilstagno idrossido	Idrossitrimetilstannano
$\text{Ph}_3\text{Sn-N}_3$	Trifenilstagno azide	Azidotrifenilstannano
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-OOH}$	Trimetilstagno perossido	Idroperossitrimetilstannano
$n\text{-Bu}_3\text{Sn-OCH}_3$	Tri- <i>n</i> -butilstagno metossido	Tributil(metossi)stannano
$(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$	Bis(tri- <i>n</i> -butilstagno) ossido	Esabutildistannano
$(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{S}$	Bis(tri- <i>n</i> -butilstagno) solfuro	Esabutildistannatiano
$[\text{Cl}(n\text{-Bu})_2\text{Sn}]_2\text{O}$	Bis(cloro-di- <i>n</i> -butilstagno) ossido	1,1,3,3-Tetrabutyl-1,3-dicloro-distannano
$n\text{-Bu}_2\text{Sn}_2\text{O}$	Di- <i>n</i> -butilstagno ossido	Dibutilossostannano
$N\text{-BuSn(O)-OH}$	<i>n</i> -Butilstagno idrossido ossido	Butilidrossiossostannano



## Acidità di Lewis di Derivati dello Stagno

Acidi di Lewis in base al metodo dello spostamento di frequenza di  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ .

Prova	Acido di Lewis (LA)	LA: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Riferimento
1	$\text{SnCl}_4$	1:2	67 <sup>b</sup>	4
2	$\text{SnCl}_4$	1:1	50 <sup>c</sup>	5
3	$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$	1:2	53 <sup>b</sup>	4
4	$\text{Ph}_3\text{SnCl}$	1:1	43 <sup>b</sup>	4
5	$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	1:2	39 <sup>b</sup>	4
6		1:1	26 <sup>c</sup>	6
7	$(\text{ClBu}_2\text{Sn})_2\text{O}$ ( <b>13</b> )	1:1	13 <sup>c</sup>	5
8	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	1:1	8 <sup>c</sup>	5
9	$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{OCH}_3$ ( <b>14</b> )	1:1	4 <sup>c</sup>	5

<sup>a</sup>Gli spostamenti sono determinati rispetto al numero d'onda  $1,180\text{ cm}^{-1}$ , assegnato al  $\text{P}=\text{O}$  in TPPO.

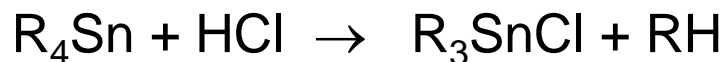
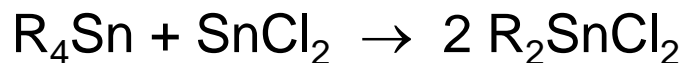
<sup>b</sup>Nujol. <sup>c</sup>Soluzione 0.08 M in  $\text{CHCl}_3$ .



## Proprietà del Legame C-Sn

Il numero e natura dei legami C-Sn e i sostituenti Y influenzano l'elettronegatività dello stagno e perciò le proprietà chimiche e fisiche dei suoi composti. Così il tetrabutilstagno è solubile in solventi non-polari e insolubile e non reattivo in acqua, mentre il monobutilstagno tricloruro è solubile in solventi polari e in acqua.

Benché il legame carbonio-stagno sia più debole di quello C-C o C-Si, esso è relativamente non-polare ed è pertanto stabile in presenza di aria, umidità e molte specie nucleofile. La rottura dei legami  $\equiv\text{C-Sn}$  si realizza con una varietà di agenti, inclusi gli alogeni, alogenuri metallici, acidi minerali, alcali, ecc.







## Proprietà del Legame C-Sn

- La rottura dei gruppi arilici, allilici, o vinilici avviene più rapidamente dei gruppi alchilici e i gruppi alchilici più corti sono allontanati più rapidamente dei gruppi alchilici più lunghi.
- Il legante Y è labile e spesso partecipa nelle reazioni di scambio come spostamento di un alogenuro con un  $\text{OH}^-$  in soluzione acquosa.
- A causa delle grosse dimensioni dell'atomo di Sn e della disponibilità di orbitali vuoti  $5d$  a bassa energia, nelle strutture organostagno si incontrano spesso numeri di coordinazione superiori a quattro.
- Così, la reattività e le applicazioni di composti organostagno dipendono dalla stabilità del legame C-Sn, dalla labilità dell'anione Y, e dalla possibilità di espansione a numeri di coordinazione superiore a 4. Queste caratteristiche spiegano ampiamente l'impiego di tali composti in a varietà di trasformazioni chimiche, incluse le reazioni di transmetallazione, addizione a composti insaturi, come catalizzatori e come stabilizzanti PVC.



## Proprietà del Legame C-Sn

- Benché i composti organostagno siano noti dal 1850, le applicazioni commerciali di organostagno per l'uso come stabilizzanti del PVC risalgono al 1940 e promossero estensivamente studi nel settore.
- Da allora il numero di composti organostagno sintetizzati sono migliaia; i gruppi organici più comuni legati allo stagno e preparati industrialmente includono il metile, butile, ottile, fenile, e cicloesile.
- La chimica degli organostagno è stata raccolta in 4 buoni testi.<sup>1-4</sup>

1. RC. Poller, "The Chemistry of Organotin Compounds", Academic Press, 1970.
2. A. Sawyer, ed., "Organotin Compounds", Marcel Dekker, 1971.
3. W. Neumann, "The Organic Chemistry of Tin", John Wiley & Sons, N.Y., 1970.
4. P.G. Harrison, "Chemistry of Tin", BlackieChapman & Hall, 1989.



## Tossicità dei Composti Organostagno

La tossicità di composti dello stagno varia ampiamente, in dipendenza prima del numero di gruppi organici legati allo stagno e poi alla natura dei gruppi stessi.

I composti inorganici dello stagno generalmente hanno tossicità molto bassa.

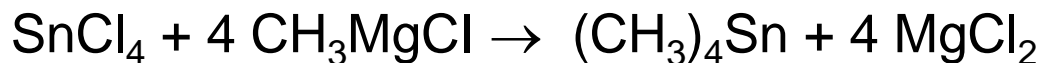
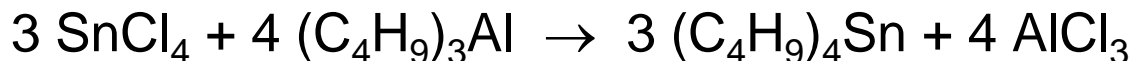
**La massima tossicità si osserva nei composti tri-organostagno**, mentre i di-organostagno e i mono-organostagno mostrano tossicità decrescente. La tossicità dei composti tetra-organostagno è bassa; però nell'ambiente si decompongono ai tri-organostagno tossici. Anche il gruppo organico legato allo stagno gioca un ruolo significativo nella tossicità; **i trietilstagno sono i più tossici**, seguito dai metil, propil, e butil. I composti triottilstagno hanno una tossicità molto bassa, mentre i trifenil e i tricloesilstagno mostrano notevole tossicità.\*

\* **P-J. Smith, “Toxicological Data on Organotin Compounds”, ITIU Publication #538, International Research Institute, Perivale, UK 1977.**



## Composti Tetraalchilstagno

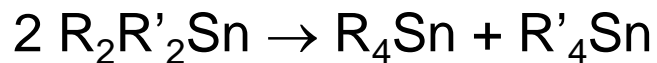
Il metodo più comune di preparazione degli organostagno è tramite la reazione di reagenti di Grignard o trialchil alluminio con  $\text{SnCl}_4$ .



Si possono anche usare i reagenti organolitio o sodio.

Sono noti migliaia di composti dotati di 4 gruppi organici legati allo stagno, inclusi i composti completamente simmetrici e specie miste con gruppi alchilici, arilici, e insaturi. I composti tetraalchilici inferiori sono liquidi distillabili senza decomposizione; i composti tetraarilici tendono ad essere solidi cristallini.

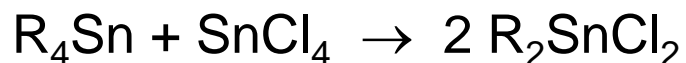
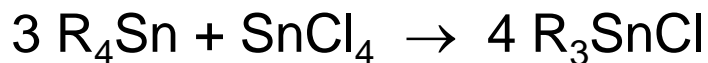
Il principale uso dei tetra-organostagno è l'impiego quali intermedi nella preparazione di tri-, di- e mono-organostagno. Oltre alla rottura del legame C-Sn, i tetra-organostagno danno reazioni di ridistribuzione.





## Alogenuri di Organostagno

Gli alogenuri di organostagno si preparano per reazione di frammentazione di un tetraorganostagno con alogeno, acido alogenidrico, o  $\text{SnCl}_4$ . Di maggiore importanza sono le reazioni di ridistribuzione che portano ai composti mono-, di-, e triorganostagno, che sono controllate dalla stechiometria dei reagenti.



Le reazioni di ridistribuzione avvengono rapidamente per riscaldamento o talvolta sotto catalisi di acidi di Lewis. Nei prodotti sono presenti piccole quantità di altri prodotti di ridistribuzione.



## Alogenuri di Organostagno (2)

La reazione diretta del metallo Stagno o  $\text{SnCl}_2$  con olefine attivate quali gli esteri acrilici portano a composti mono- e diorganostagno, i cosiddetti “esteri di stagno”.



Il maggior uso degli alogenuri di organostagno sta nella preparazione di altri derivati organostagno via spostamento dell'alogenuro con un nucleofilo, quale  $\text{OH}^-$ ,  $\text{R}'\text{COO}^-$ ,  $\text{R}'\text{S}^-$ ,  $\text{OR}'^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ .

Data l'elettronegatività dell'alogenuro, gli alogenuri di organostagno sono acidi di Lewis che formano rapidamente complessi con elettrondonatori quali ammine, piridine, e alogenuri. In questi complessi il numero di coordinazione dello stagno è 5, 6, o 7.

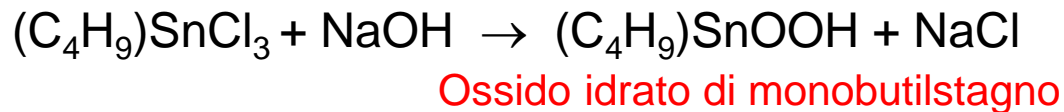
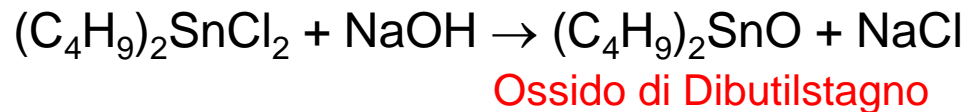
L'acidità di Lewis aumenta nella sequenza  $\text{R}_3\text{SnX} < \text{R}_2\text{SnX}_2 < \text{RSnX}_3$ .

# Composti Organostagno con Legami Stagno-Ossigeno

Questa classe include gli ossidi, i carbossilati, gli alcossi, i fenossi, i derivati di acidi minerali (solfati, fosfati, ...), e i metallostannossani, SnOM.

Gli idrossidi si incontrano raramente a seguito della loro tendenza ad eliminare acqua per formare stannossani, -SnOSn-.

Gli ossidi di organostagno si preparano normalmente per idrolisi alcalina degli alogenuri.





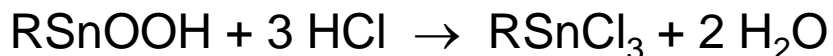
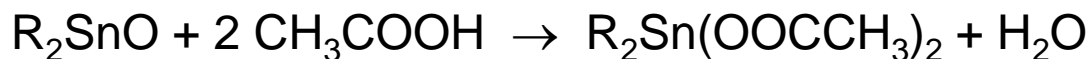
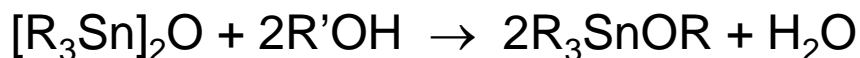
## Ossidi di Organostagno

Gli ossidi precipitano da soluzioni acquose.

I trialchilstagno ossidi sono liquidi distillabili o solidi basso fondenti che sono rapidamente solubili in solventi organici.

Gli ossidi di diorgano- e monoorganostagno sono solidi polimerici insolubili in tutti i solventi eccetto quando reagiscono. Benché non sia nota l'esatta struttura di questi ossidi per la loro intrattabilità, si sa che sono costituiti da estesi reticoli di legami -Sn-O-Sn- .

Gli ossidi di organostagno reagiscono con acidi, alcoli, mercaptani, ecc., inorganici e organici con scambio di legante.



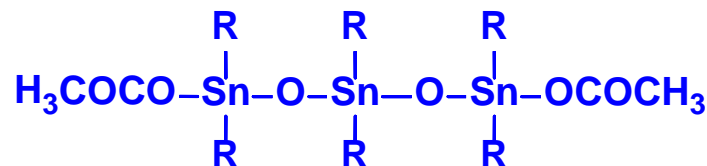
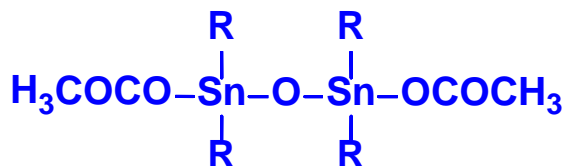
Sono **processi di equilibrio** completati per rimozione di H<sub>2</sub>O, per distillazione azeotropica. In alternativa si usano anidridi di acidi.



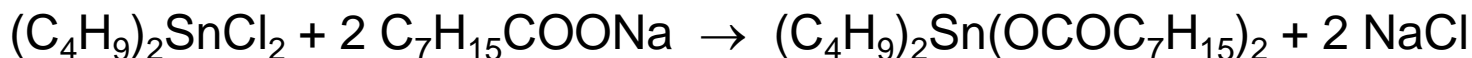


## Ossidi di Organostagno

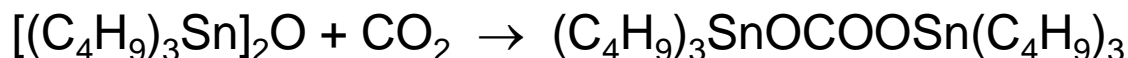
Con i di- e mono-organostagno, si isolano gli stannossani intermedi.



Altri composti organostagno-ossigeno si preparano sia con le reazioni prima descritte che per reazione di un alogenuro di organostagno con il sale di sodio dell'osso composto.



Oltre a queste reazioni di spostamento, gli ossidi di organostagno danno reazioni di addizione ad insaturi, quali  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , e  $\text{NCO}$ .

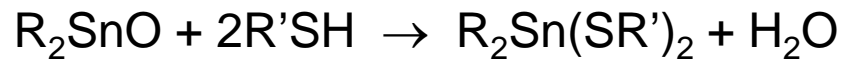


I carbossilati e gli alcossidi di organostagno si usano per stabilizzare il PVC e in catalisi, per preparare altri alcossidi metallici e come intermedi per l'acilazione ed alchilazione dei gruppi idrossi, ecc..

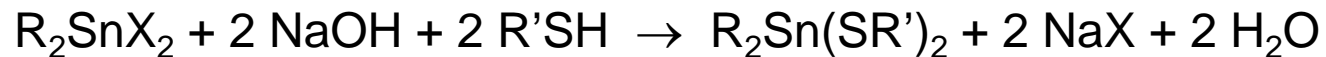


# Composti Organostagno con Legami Stagno-Zolfo

I mercapturi di Stagno,  $R_x\text{Sn}(\text{SR})_{4-x}$ , sono molto meno sensibili all'idrolisi degli alcossidi e carbossilati di stagno. Si preparano da ossidi di organostagno e mercaptani.



In alternativa si preparano da un cloruro di organostagno e mercaptano con quantità stechiometriche di NaOH acquosa o in soluzione non-acquosa in presenza di una ammina per eliminare l'HCl.



Il legame Sn-S si rompe in caustici acquosi e con alogeni.

Similmente, i solfuri di organostagno,  $[\text{R}_3\text{Sn}]_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{SnS}$ , si preparano da  $\text{H}_2\text{S}$  o da  $\text{MS}_n$ .

$\text{R}_2\text{SnS}$  sono normalmente trimeri ciclici con anelli a sei-termini-Sn-S-.  $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{S}_3$ , sono oligomerici. Molti composti organostagno-zolfo sono stati sviluppati per applicazioni nella stabilizzazione del PVC.

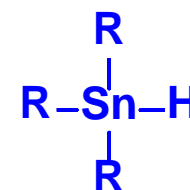


## Idruri di Organostagno

Gli idruri di organostagno sono estremamente utili in laboratorio come intermedi in sintesi organica. I metodi preparativi includono:

- 1) la reazione di un alogenuro di organostagno con  $\text{LiAlH}_4$  o  $\text{NaAlH}_4$ , o  $\text{R}_2\text{AlH}$  o  $\text{NaBH}_4$  in etere,
- 2) trasferimento di idrogeno da un idruro di silicio ad un ossido o alcossido di organostagno,
- 3) decarbossilazione di un formiato di triorganostagno.

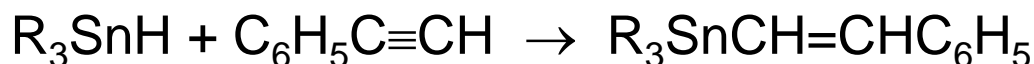
Lo **stannano**,  $\text{SnH}_4$  è un **gas instabile** che si decompone a  $T_{\text{amb}}$  in  $\text{H}_2$  e  $\text{Sn}$ . La stabilità di idruri di organostagno aumenta nella sequenza  $\text{SnH}_4 < \text{RSnH}_3 < \text{R}_2\text{SnH}_2 < \text{R}_3\text{SnH}$ . Gli idruri di alchilstagno sono più stabili di quelli arilici. Data la loro stabilità e facilità di preparazione, **l'idruro più usato è quello di tributilstagno**.



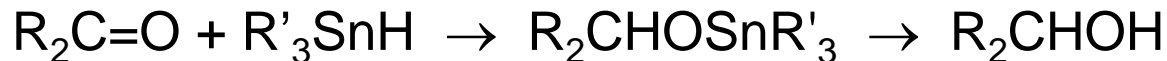


## Reazioni di Idruri di Organostagno

### *1. Idrostannazione, addizione di Sn-H a doppi o tripli legami;*



Gli alchini reagiscono più rapidamente degli alcheni. Le reazioni di addizione frequentemente seguono un **meccanismo a radicali liberi** iniziato da vari agenti, quali l'AIBN. I gruppi carbonilici si addizionano agli idruri di organostagno dando alcossidi di stagno e quindi, per protonolisi, alcoli.

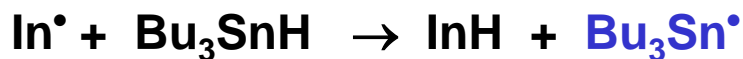
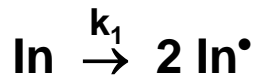


Si conosce ed è molto usata in laboratorio l'addizione di idruri di organostagno a tiocarbonili e  $-C=N$ .

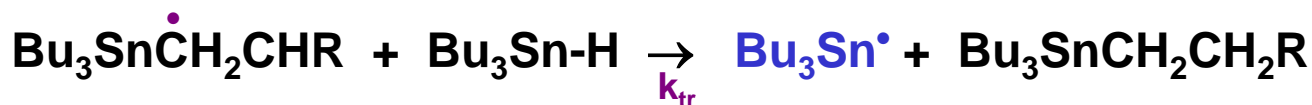


# Meccanismo dell'Idrostannazione di Alcheni ed Alchini

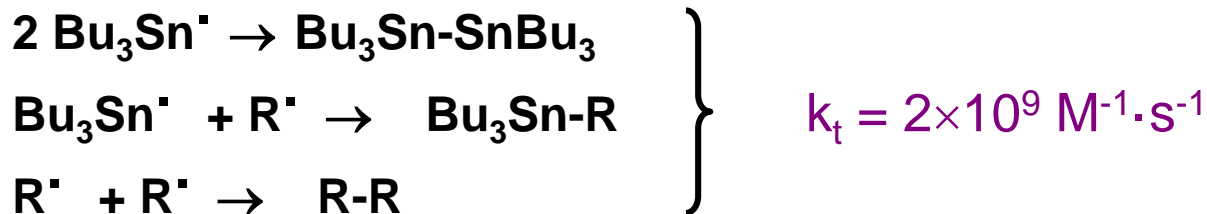
## Iniziazione



## Propagazione

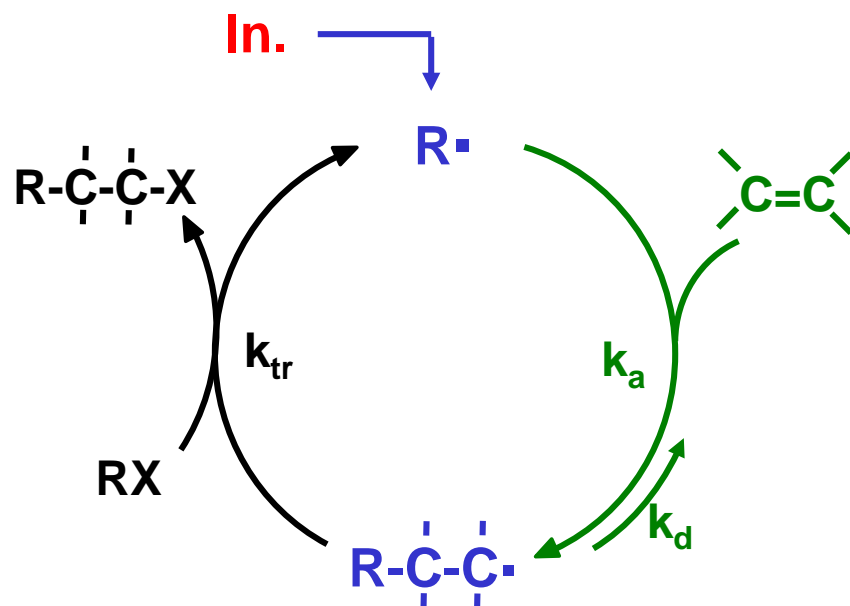
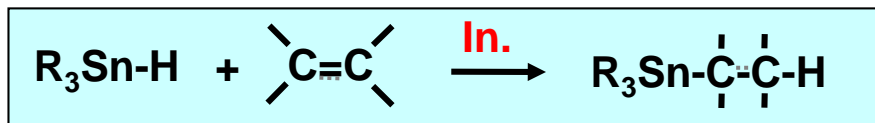


## Terminazione





# Meccanismo dell'Idrostannazione di Alcheni ed Alchini



$$k_{\text{tr}} \approx 10^6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_a \approx 10^2\text{-}10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \text{ (reversibile)}$$



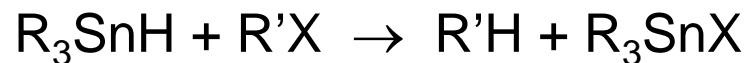
Più elevata per olefine coniugate  
e irreversibile per alchini





## Reazioni di Idruri di Organostagno

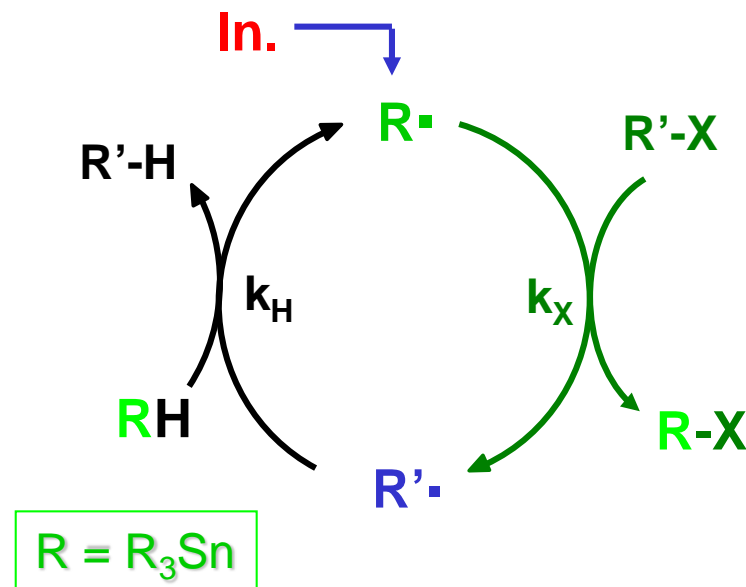
### 2. Riduzione di alogenuri organici;



Anche la riduzione di alogenuri alchilici/arilici avviene per via radicalica ed è tipicamente condotta in presenza di iniziatori termici o per via fotochimica.

La facilità della reazione aumenta nell'ordine  $\text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$ , con gli alogenuri alchilici più reattivi di quelli arilici.

I processi più efficienti si realizzano con alogenuri secondari e terziari.



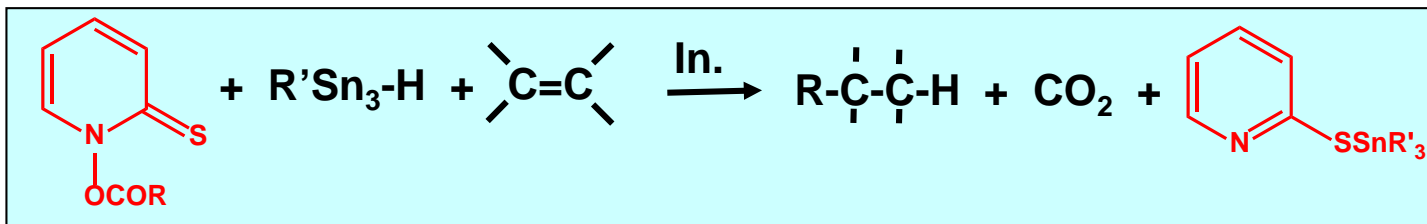
$$k_X = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (\text{Br})$$

$$k_X = 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (\text{Cl})$$

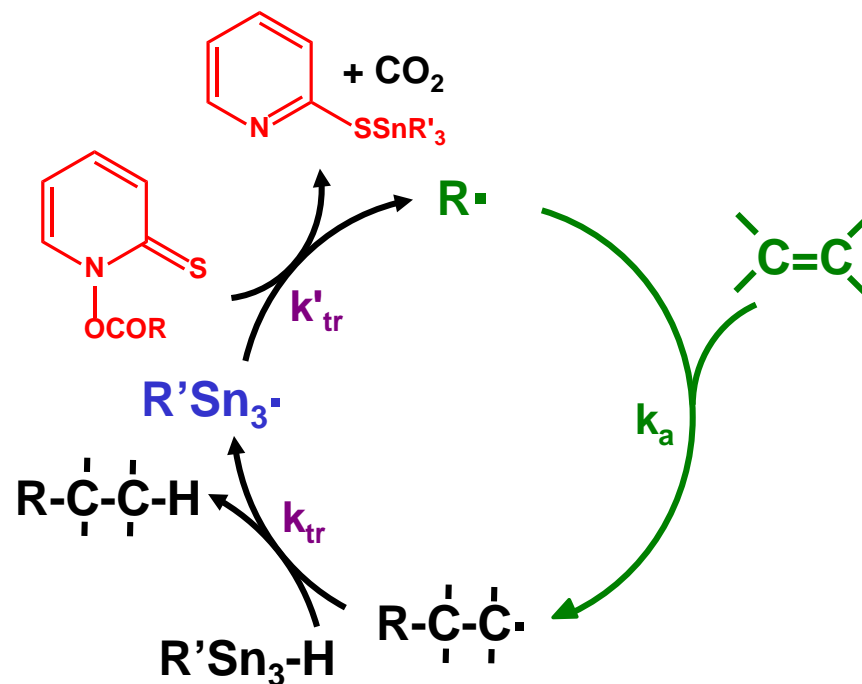
$$k_H = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



# Alchilazione Riduttiva di Alcheni per Addizione/Frammentazione Assistita



Basata sulla facilità di addizione di radicali al gruppo tiocarbonile (C=S) e alla doppia frammentazione del radicale  $\alpha$ -idrossammico indotta dalla riaromatizzazione.

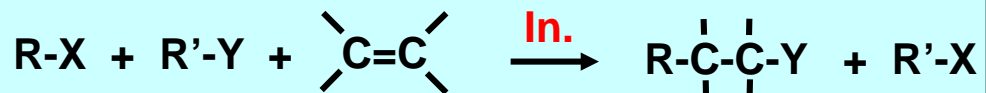


D.H.R. Barton, *Heterocycles*, 1984, 21, 1;  
*Pure Appl. Chem.*, 1981, 53, 1081.

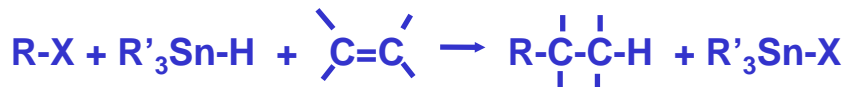
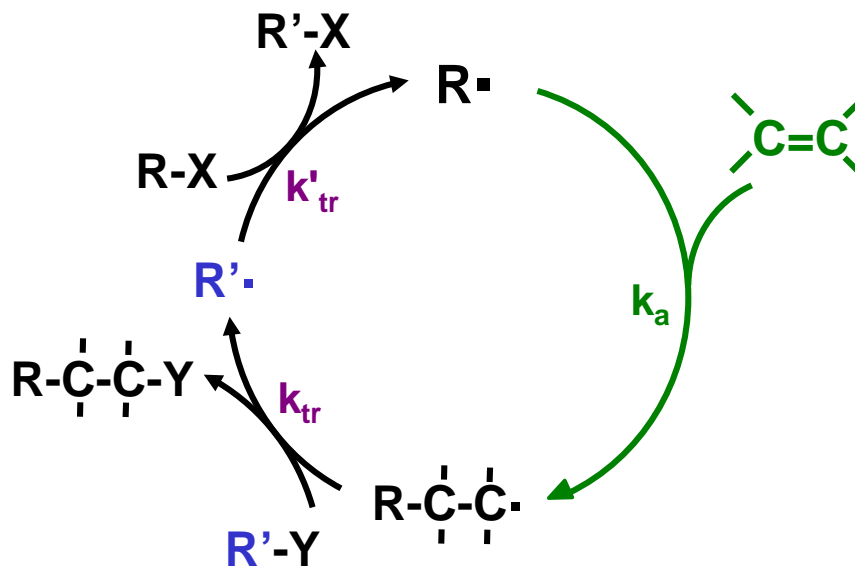




# Meccanismo di Addizione ad Alcheni Assistita Stagno Idruri



Basata sulla diversa stabilità termodinamica di R'-X rispetto a R'-Y.



X = Cl, Br, I, SePh, SR, NO<sub>2</sub>

H.G. Kuivila, *Synthesis*, 1970, 499; S.D. Burke, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 3348, N. Ono, *Tetrahedron*, 1985, 41, 4013.

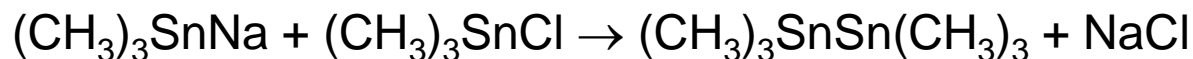


# Composti Organostagno con Legami Stagno-Stagno

La stabilità del legame Sn-Sn è marcata e si conoscono composti organostagno catenati fino a nove legami Sn-Sn e con anelli a 4- e 6-termini.

Tuttavia, i composti più comuni Sn-Sn sono gli **esaorganodistannani**,  $R_3Sn-SnR_3$ .

Questi si preparano per reazione di un derivato di stagno di un metallo alcalino con un alogenuro di stagno o per reazione *in situ* dell'alogenuro di organostagno con Sodio metallico.



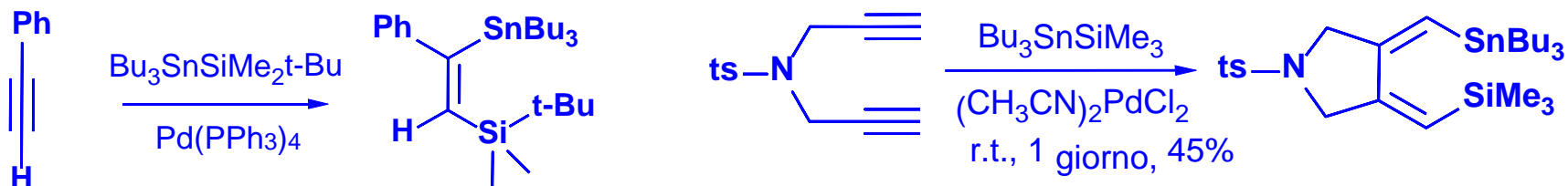
Le reazioni di esaorganodistagno implicano principalmente la **rottura di legami Sn-Sn** con alogeni, ossigeno, perossidi, altri agenti ossidanti, e metalli alcalini.



## Sililstannani (Legami Sn-Si)

Preparati per reazioni tra idruri di stagno con litio di-*iso*-propilammina e quindi spegnendo l'anione allo stagno con il clorosilano desiderato.\*

La reazione di trialchilsililtrialchilstannani, catalizzata da palladio, permette la funzionalizzazione di un alchينو con regio- e stereo-selettività molto elevate. I gruppi silile e stannile nel prodotto finale sono sempre *sin*, con il gruppo silile all'estremità terminale dell'alchene. I diini ciclizzano a butadieni sostituiti alle estremità.\*\*



I prodotti presentano varie opzioni per ulteriore funzionalizzazione grazie al vinilsilile e al vinilstannano, implicabili in una varietà di reazioni di accoppiamento incrociato e anionico.

\*Still, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1481.

\*\* (a) Chenard, B. L.; Laganis, E. D.; Davidson, F.; RajanBabu, T. V. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3666.

(b) Chenard, B. L.; Van Zyl, C. M. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3561.



# Applicazioni di Composti Organostagno

## 1. Stabilizzazione del Polivinilcloruro (PVC)

- L'uso di composti organostagno per la stabilizzazione del PVC fu sviluppata negli anni 1930. Si individuarono un ampio numero di tali composti, per lo più mono- o diorganostagno in cui la porzione organica è sia metile, n-butile o n-ottile. La maggioranza dei derivati sono mercapturi o carbossilati di alchilstagno, quali il dibutilstagno bis(laurilmercapturo),  $(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$ , dimetilstagno S-S'-bis(isoottilioacetato),  $(CH_3)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ , e dibutilstagno maleato,  $[(C_4H_9)_2SnOOCCH=CHCOO]$ . Sono brevettati molti derivati inclusi fosfati, ossidi, alcossidi, e altri tipi di derivati dello zolfo.
- Il PVC is intrinsecamente termicamente instabile e non sarebbe lavorabile alle temperature di estrusione senza stabilizzazione. La degradazione avviene per perdita progressiva di HCl formando doppi legami coniugati che conferiscono colore e perdita delle proprietà fisiche. Il processo si accelera in presenza di HCl e  $O_2$ ; per cui la degradazione è autocatalitica.  
L'organostagno intrappola l'HCl e funziona inoltre da antiossidante.



# Applicazioni di Composto Organostagno

## 1. *Catalisi - Sintesi di Uretani*

- Gli organostagno, come vari composti stannosi sono in commercio per una varietà di applicazioni catalitiche. Da notare che nella maggior parte di queste applicazioni uno dei reagenti contiene un gruppo OH, sia come alcol che come silanolo. Il meccanismo proposto per tale catalisi implica la coordinazione dello stagno con il composto contenente l'OH e possibilmente l'altro reagente.
- Il maggior impiego catalitico dello stagno si ha nella formazione di uretani per reazione di un isocianato con l'idrogeno attivo dell'alcol.



- I poliuretani si usano in un'ampia varietà di forme e applicazioni, incluse schiume flessibili per imballaggi e appoggi, forme rigide per l'isolamento e materiali da costruzione, rivestimenti, elastomeri, ecc.



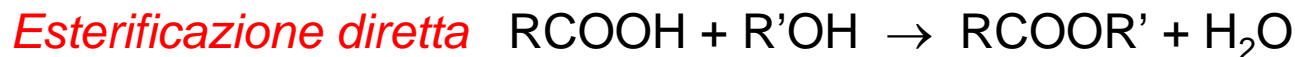
## Catalisi nell'Addizione a C=X

- Gli isocianati sono molto reattivi verso qualsiasi X-H presente nel sistema, inclusa l'acqua, i polioli, gli HN-CO- ed altri prodotti. **Gli organostagno, i derivati stannosi, e le t-ammine catalizzano** tutti questi processi a vario grado.
- Spesso si usano combinazioni di ammine e stagno per raggiungere le proprietà fisiche desiderate, particolarmente nelle schiume. Le forme liquide dei catalizzatori di stagno con leganti acidi grassi sono tra i più usati per la loro solubilità a freddo. **Le specie più attive sono i derivati stannosi** quali il bis(2-etilesanoato),  $\text{Sn}[\text{OOC}\text{C}_7\text{H}_{15}]_2$ , che però sono ossidativamente instabili.
- Perciò molti sistemi usano i composti più stabili, quali il dibutilstagno dilaurato, il dimetil-, il dibutil-, e diottil-stagno derivati di vari acidi grassi o mercapturi. I metilstagno sono un po' più attivi dei butili e ottili; ma le maggiori differenze di reattività si ottengono variando il legante. Così il  $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$  è più reattivo del dilaurato, mentre i composti stagno-zolfo sono meno reattivi.
- Il meccanismo della catalisi con Sn implica sia un complesso ternario tra l'isocianato, l'alcol, e il catalizzatore di stagno o l'inserimento del catalizzatore di Sn sull'isocianato, seguito dalla reazione con alcol.



# Catalisi nella Transesterificazione

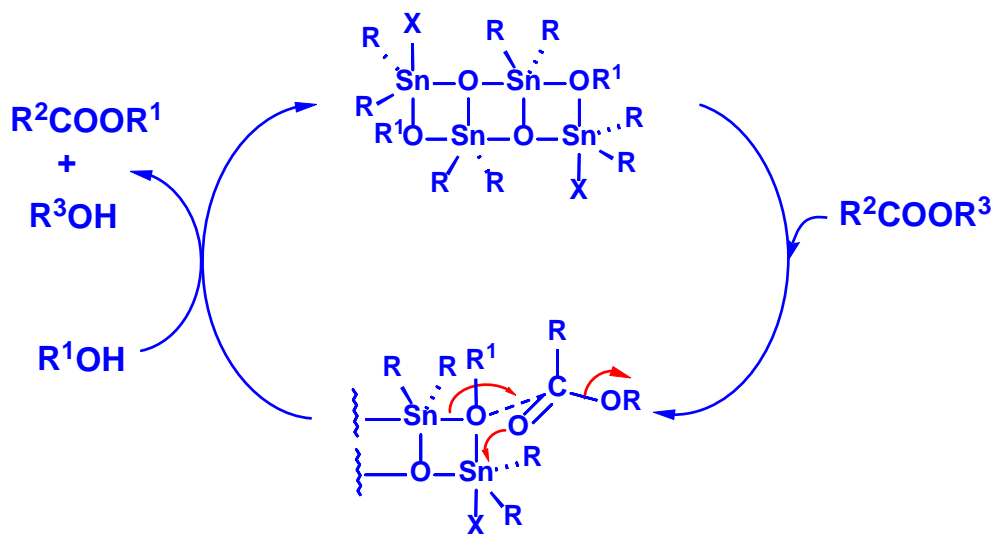
## 2- Catalisi - Esterificazione



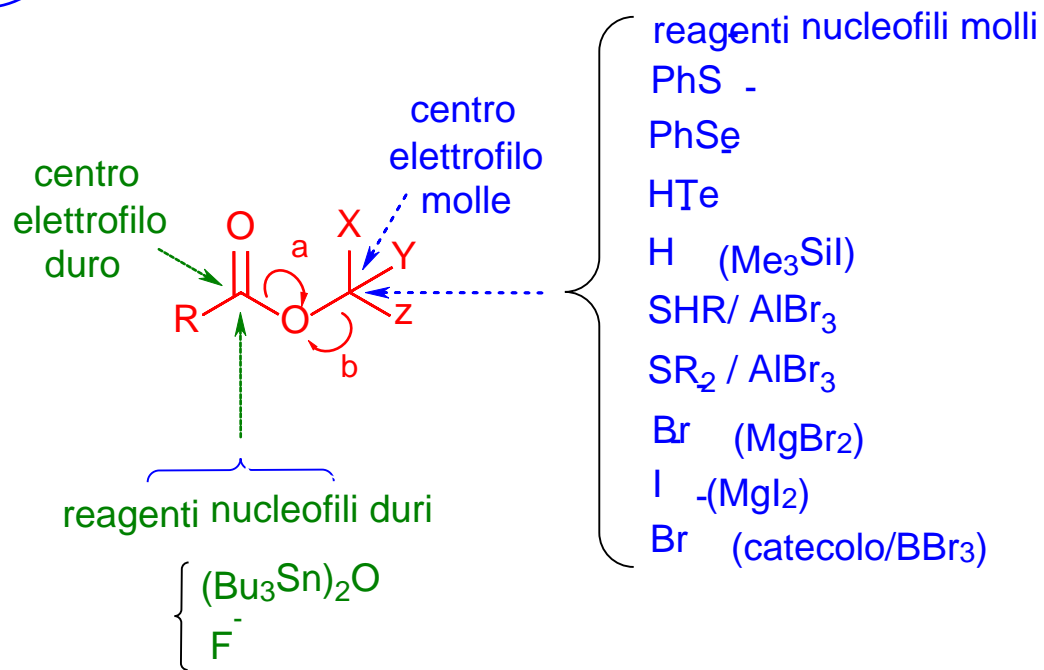
- Queste reazioni sono effettuate a temperature elevate e in presenza di un catalizzatore. Tipicamente, questo è un acido forte, HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, per l'esterificazione diretta e una base forte per la transesterificazione. I composti stannosi ed organostagno, come i titanati, sono catalizzatori meno attivi degli acidi e basi forti, ma più selettivi riducendo le reazioni collaterali, come la disidratazione.
- Operano ad alta T (> 180-200°C nel caso dell'esterificazione diretta e > 150°C per le transesterificazioni, eccetto quella del metil metacrilato condotta a 100°C con (n-Bu)<sub>2</sub>SnO).
- L'impiego è così ristretto alla preparazione di esteri altobollenti. I derivati stannosi, i monoorganostagno, e diorganostagno sono tipici catalizzatori e si sciolgono nella reazione come carbossilati o alcossidi.



# Catalisi Sn - Meccanismo



Guida alla scelta dei metodi per la rottura degli esteri carbossilici in solventi non idrossilici.

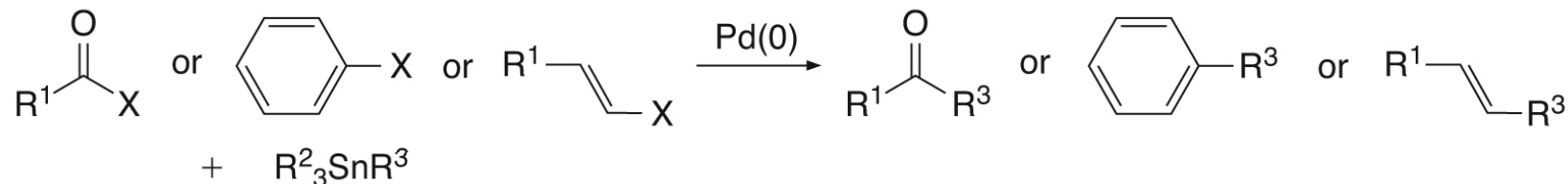






## Accoppiamento di Stille

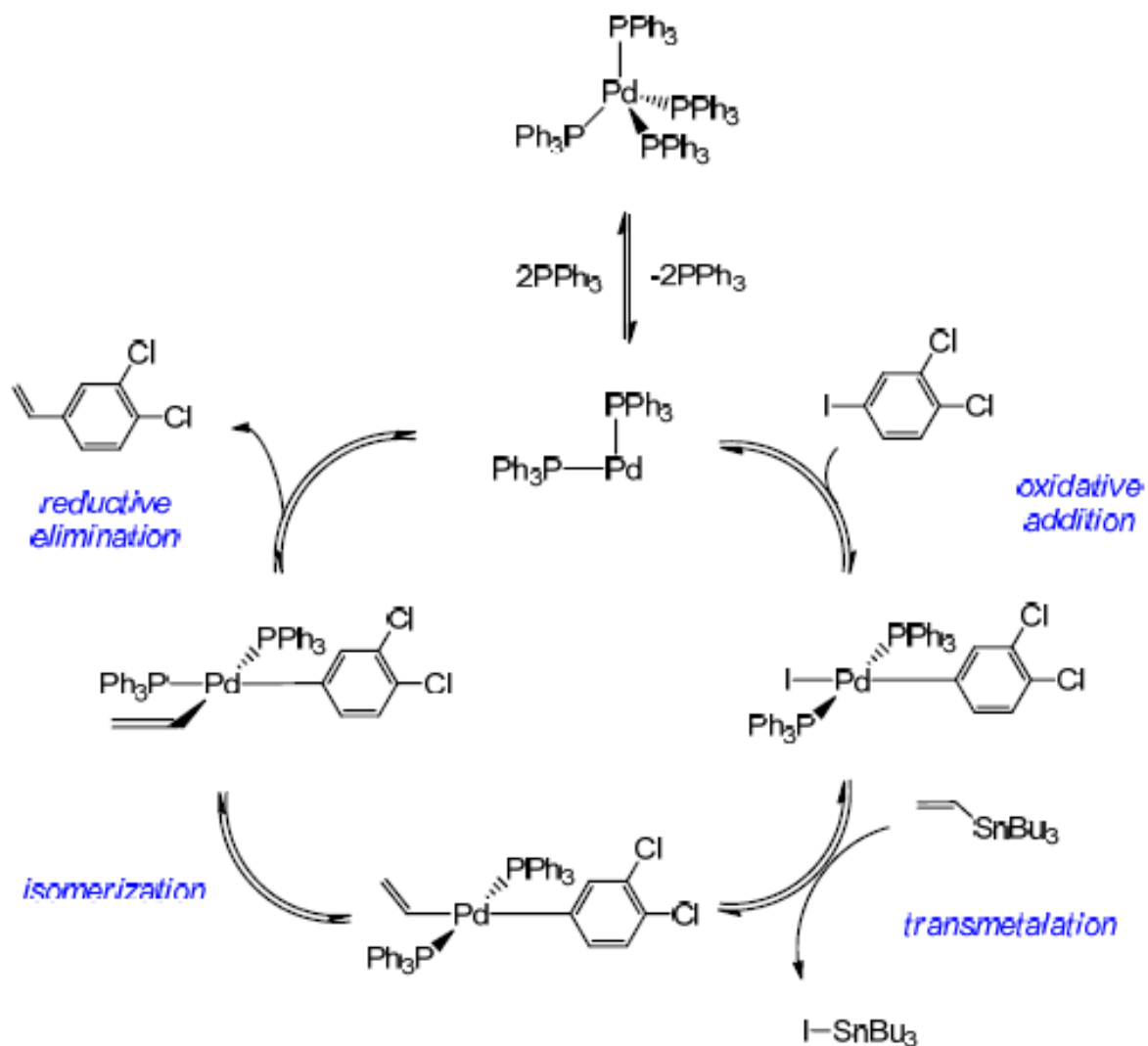
- L'accoppiamento di Stille è una reazione versatile di formazione di legami C-C tra stannani e alogenuri o pseudoalogenuri, con pochissime limitazioni sul gruppo R.



- La principale controindicazione è la tossicità dei composti di stagno usati e la loro bassa polarità, che li rende poco solubili in acqua.
- Gli stannani sono stabili ma gli acidi boronici e i loro derivati danno la stessa chimica in quella che è noto come accoppiamento di Suzuki.
- Miglioramenti in quest'ultima reazione hanno portato alla stessa versatilità senza le problematiche di sicurezza degli organostagno.



# Meccanismo dell'Accoppiamenti di Stille

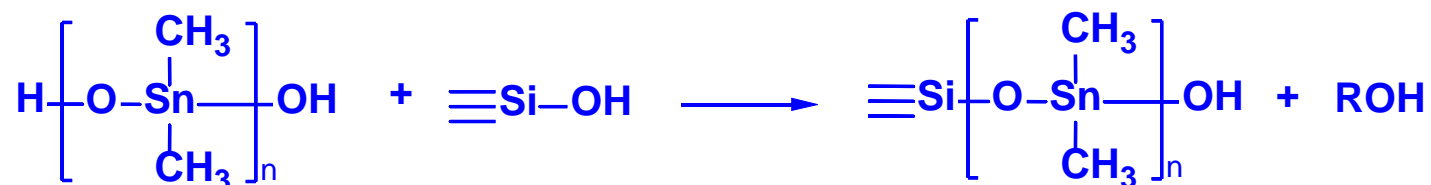




## Catalisi nella Vulcanizzazione di Siliconi

### 3 - Catalisi - Vulcanizzazione di Siliconi

I catalizzatori a base di stagno trovano applicazione nelle reazioni di condensazione per preparare siliconi per vulcanizzazione a RT (RTV). La reticolazione avviene per reazione tra un idrossisilicone lineare a basso peso molecolare e un reticolante tri- o tetrafunzionale.



I catalizzatori sono composti stannosi o diorganostagno, più frequentemente ottanoato stannoso o dibutilstagno dilaurato. Si è proposto che la specie di stagno forma un intermedio con il reticolante realizzando un legame Sn-O-Si che successivamente reagisce con il silanolo.

C.J. Evans, S. Karpel, "Organotin Compounds in Modern Technology",  
J. Organometallic Chemistry Library 16, Elsevier, 1985.



Altre applicazioni includono:

- l'uso di triorganostagno per attività biocida ed “antifidant” in vernici antiincrostamento, conservanti della lana,
- l'uso in agricoltura come pesticidi selettivi in agricoltura ( $R_3SnX$ ), nella carta, in acque (dove evitano le corrosioni indotte dagli attacchi degli organismi marini)
- l'uso di composti inorganici o organostagno depositati su vetri caldi per formare rivestimenti di stagno ossido. Tipico è l'uso nelle bottiglie per ridurre le rotture e sulle finestre per formare rivestimenti che riflettono il calore per ridurre la perdita di calore.

M.H. Gitlitz, R Dirkx, DA. Russo, Chemtech, 1992, 552.

**N.B. La tossicità dei molti derivati organostagno ha portato a severe leggi sul loro impiego con casi in cui sono stati banditi.**