

# Олово и оловоорганические соединения, их свойства и применение


Подготовили студенты группы ХЕМО-01-18:

- Осипова Н.И.
- Калиниченко Н.К.
- Семяшкина И.А.
- Тихонова Д.А.

Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова,  
МИРЭА - Российский технологический университет,

2019

# ОЛОВО



The image shows a portion of the periodic table with a magnifying glass centered on the element Tin (Sn). The magnifying glass enlarges the cell for Tin, showing its atomic number (50), symbol (Sn), name (Tin), and atomic weight (118.71). The background shows other elements with their respective symbols, names, atomic numbers, and atomic weights.

10 VIII B Ni Nickel 58.693	11 IB Cu Copper 63.546	12 IIB Zn Zinc 65.38	13 Germanium 72.64	14 Silicon 28.086	15 Phosphorus 30.974	16 Sulfur 32.065	17 Chlorine 35.453	18 Argon 39.948
28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	48 Cadmium 112.411	50 Sn Tin 118.71	51 Antimony 121.757	52 Tellurium 127.6	53 Iodine 126.9	54 Xenon 131.29
46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.411	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Mercury 200.59	82 Lead 207.2	85 Astatine (210)	86 Radon (222)
110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Uub Ununbium (285)	118 Unoctium (289)	119 Unennium (290)	120 Unbinium (291)	118 Ununhexium (291)	118 Ununoctium (294)	118 Ununoctium (294)

Sn - олово. Порядковый номер 50, находится в IV группе, в главной подгруппе, р-элемент. Относительная атомная масса  $A_r = 119$ . Температура плавления  $231,91\text{ }^\circ\text{C}$ . Олово – пластичный, ковкий и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета.

50	<b>Sn</b>
4 18 18 8 2	ОЛОВО 118,710 $5s^2 5p^2$

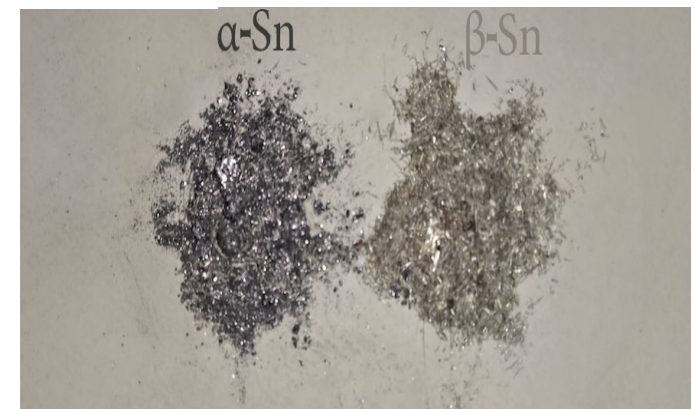
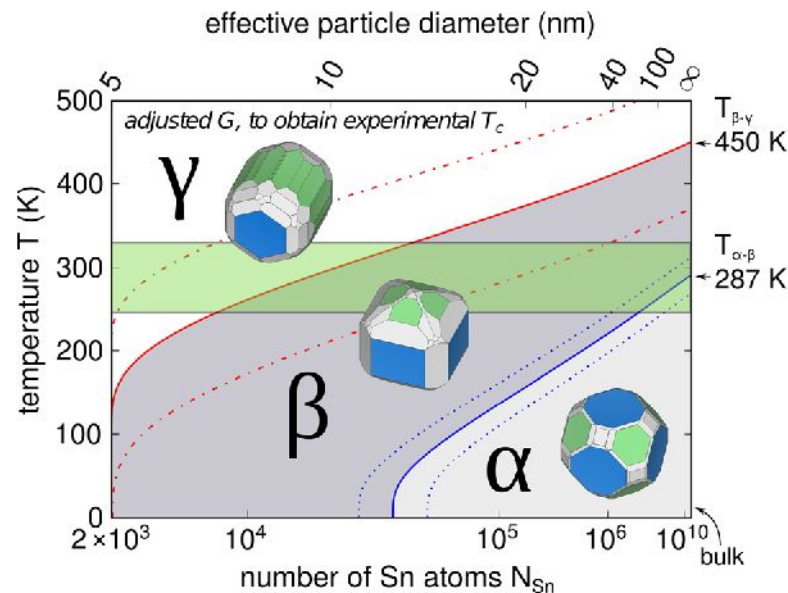
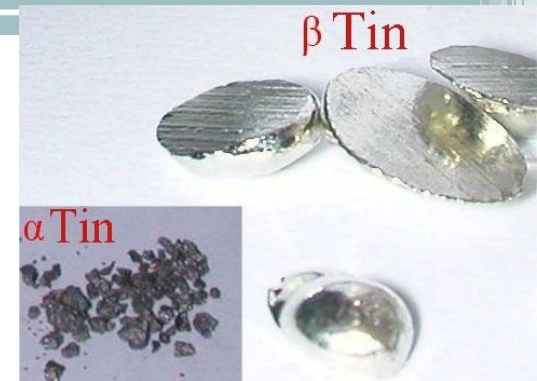


Металл может существовать в трех модификациях в зависимости от температуры:

**$\alpha$ -Sn** (серое олово) - температура ниже  $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; кубическая кристаллическая решетка типа алмаза;

**$\beta$ -Sn** (белое олово) - температура выше  $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; тетрагональная кристаллическая решетка;

**$\gamma$ -Sn** - температура  $161\text{-}232\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



# История открытия

Олово было известно человеку уже в IV тысячелетии до н. э. Этот металл был малодоступен и дорог, поэтому изделия из него редко встречаются среди римских и греческих древностей. Олово является (наряду с медью) одним из компонентов оловянистой бронзы, изобретённой в конце или середине III тысячелетия до н. э.

Чистое олово получено не ранее XII в., о нем упоминает в своих трудах Р. Бэкон. До этого олово всегда содержало переменное количество свинца. Хлорид  $\text{SnCl}_4$  впервые получил А. Либавий в 1597 г. Аллотропию олова и явление «оловянной чумы» объяснил Э. Кохен в 1899 г.





# Нахождение в природе

Олово — редкий рассеянный элемент, по распространённости в земной коре олово занимает 47-е место.

Основной минерал олова — **касситерит**

(оловянный камень)

$\text{SnO}_2$ , содержащий до 78,8 % олова.

Гораздо реже в природе встречается **станнин**

(оловянный колчедан) —  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (27,5 % Sn).



Мировые месторождения олова находятся в основном в Китае и Юго-Восточной Азии — Индонезии, Малайзии и Таиланде. Также есть крупные месторождения в Южной Америке (Боливии, Перу, Бразилии) и Австралии.





В России запасы оловянных руд расположены в Хабаровском крае в Чукотском автономном округе (месторождений закрыта в начале 1990-х годов), в Приморском крае (Кавалеровский район), в Якутии (месторождение Депутатское) и других районах.





# РЕСУРСЫ И ЗАПАСЫ

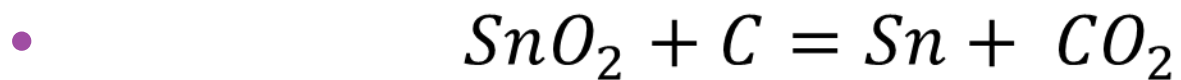
## Sn



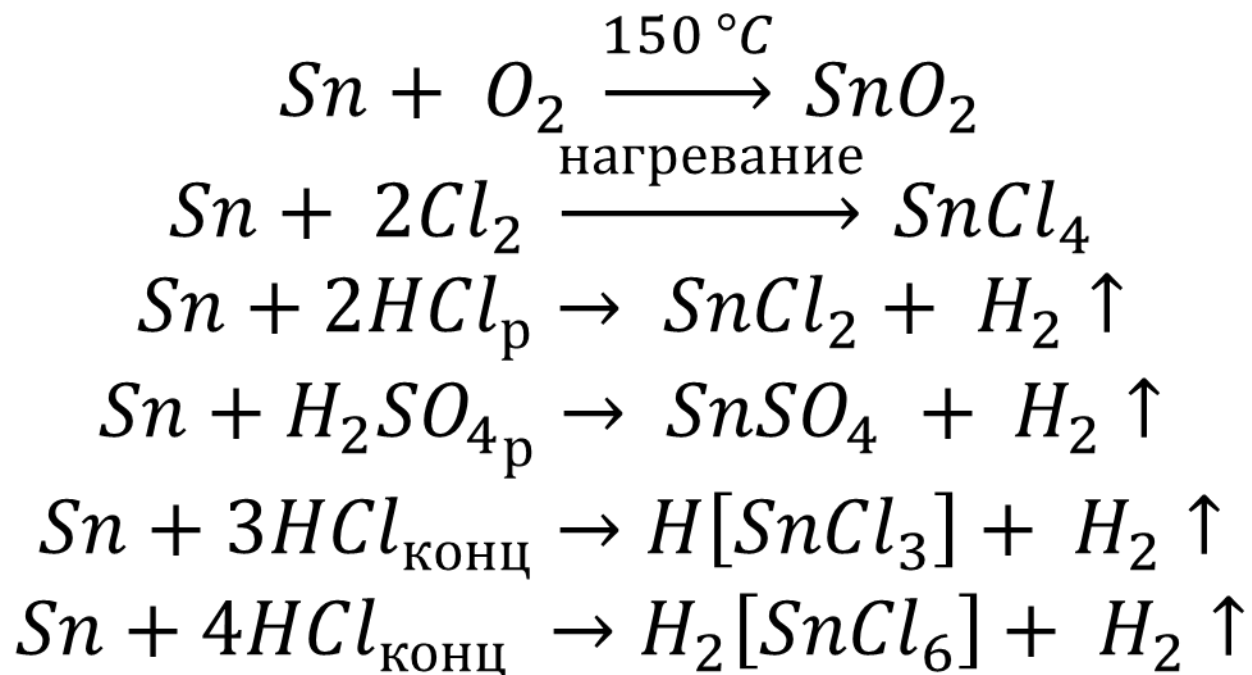
**Месторождения:**  
 ● **коренные разрабатываемые**  
 ○ **осваиваемые и разведываемые**  
 ○ **не переданные в освоение**  
 ◆ **россыпные**  
 ◆ **разрабатываемые**  
 ◆ **осваиваемые и разведываемые**  
 ◆ **не переданные в освоение**

**35,9** **0** **запасы** **ресурсы P<sub>1</sub>** **тыс.т**

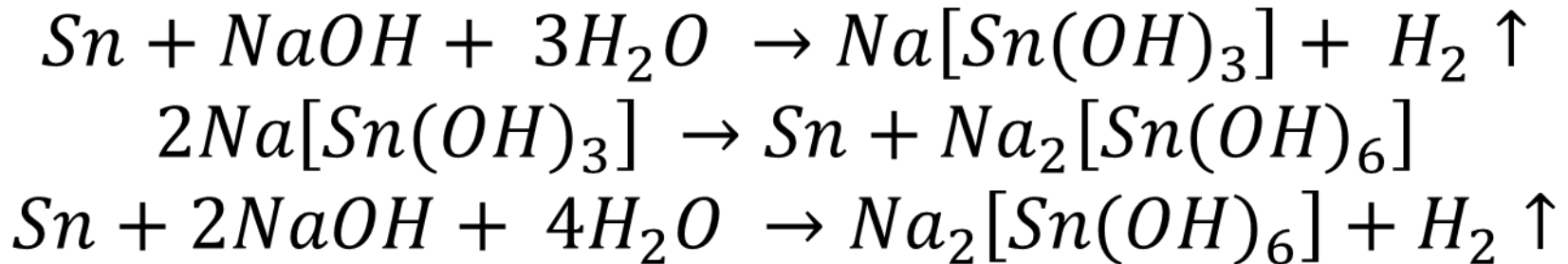
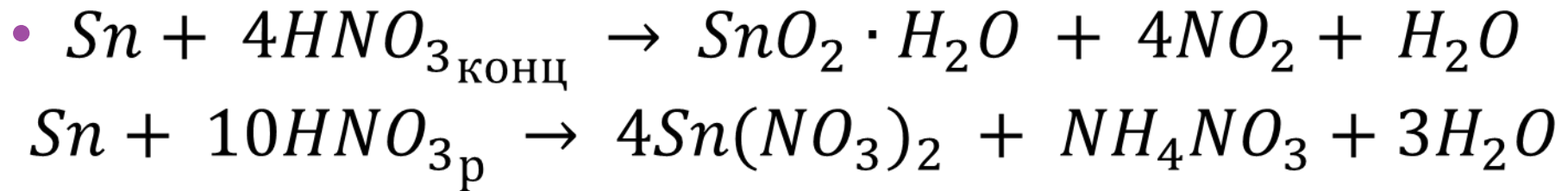
# Получение



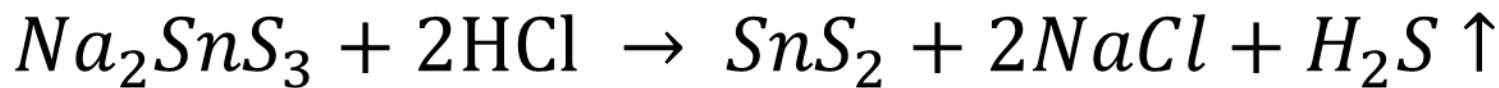
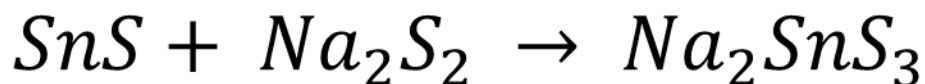
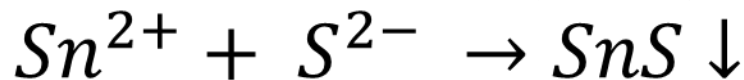
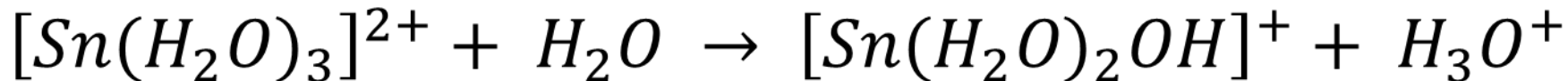
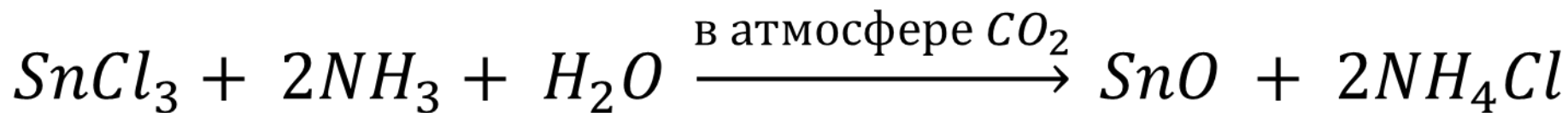
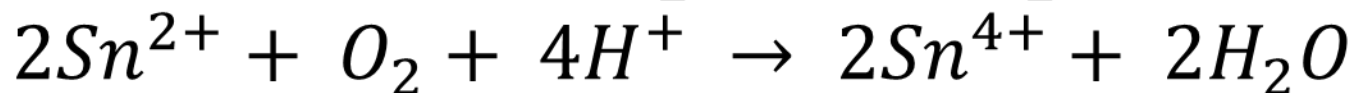
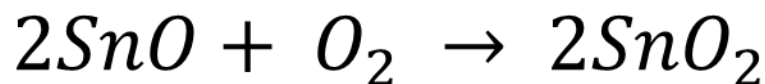
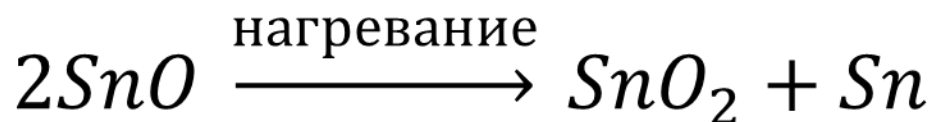
# Химические свойства (общие)



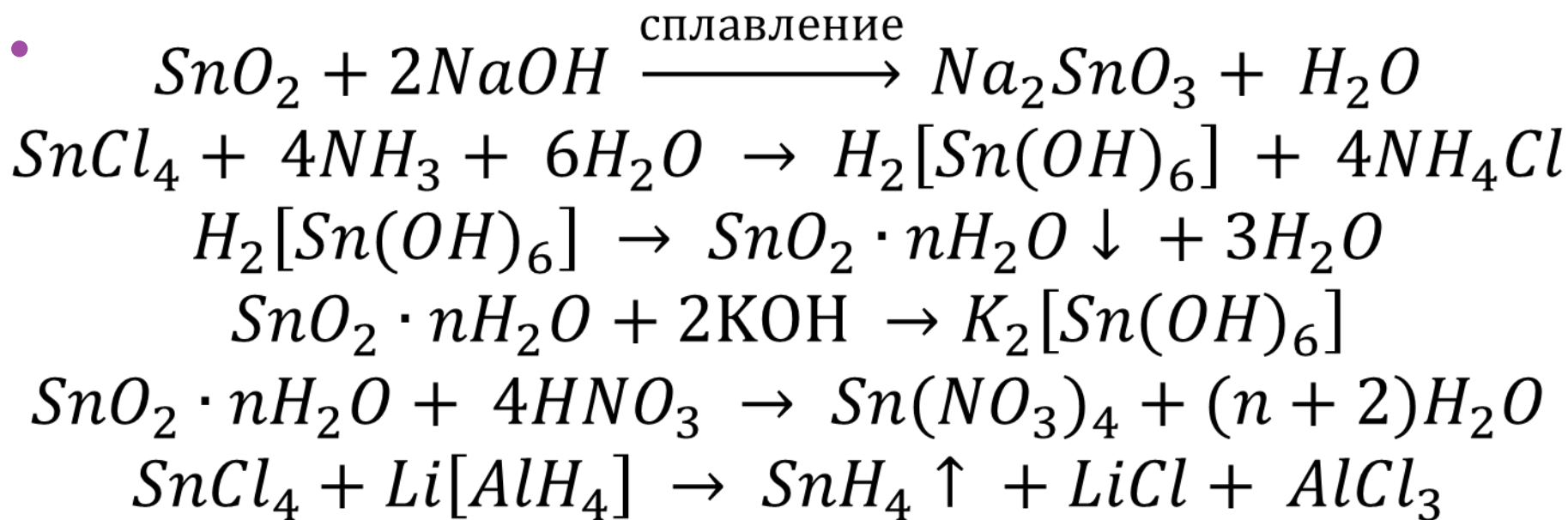
# Химические свойства (общие)



# Химические свойства олова (II)

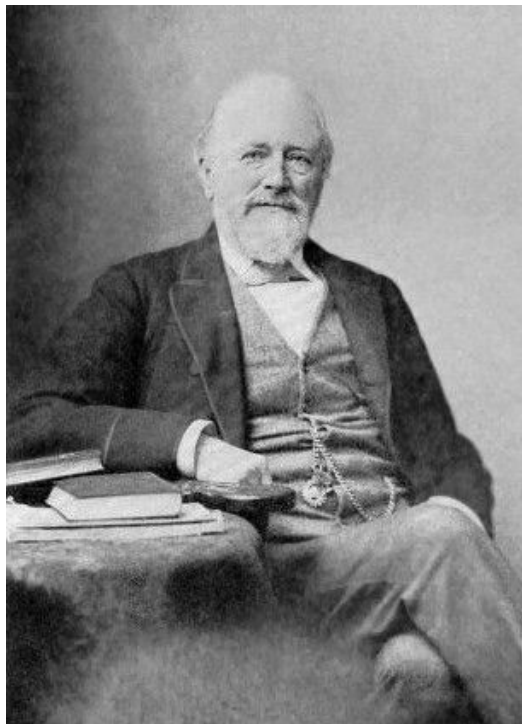


# Химические свойства олова (IV)



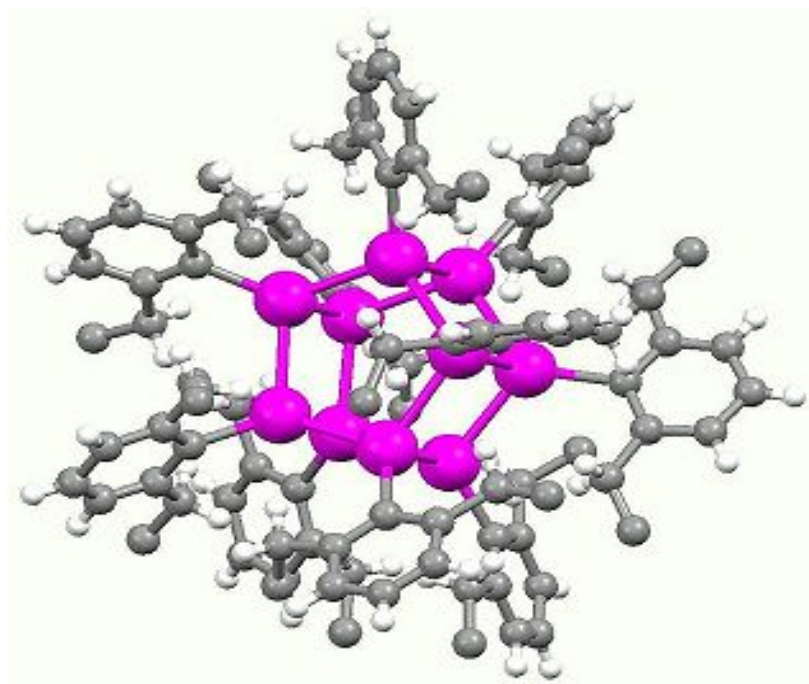


# Синтез и свойства оловоорганических соединений (ООС)



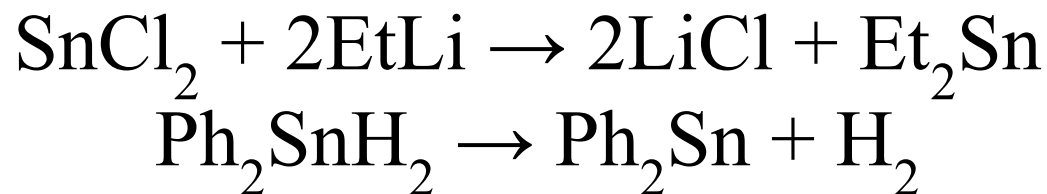
Э. Франкланд  
(1825 – 1899)

1849 – Э. Франкландом открыто первое оловоорганическое соединение – дийодид диэтилолова  $(C_2H_5)_2SnI_2$ .



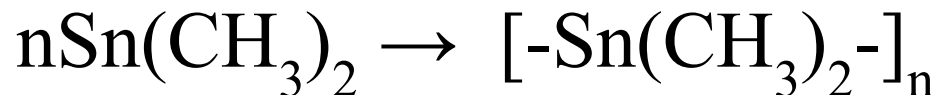
Структура призмана  $Ar_{10}Sn_{10}$ ,  
где Ar - 2,6-диметилфенил

## Синтез и свойства органических соединений олова (II)



Соединения с эмпирической формулой  $\text{SnR}_2$  несколько нестабильны и существуют в виде колец или полимеров.

ООС двухвалентного олова полимеризуются:



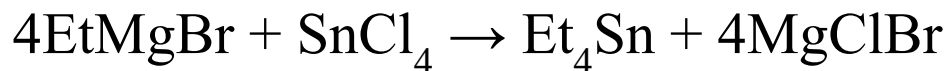
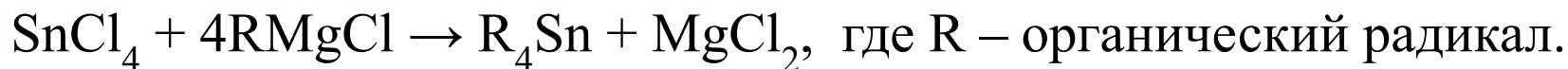
# Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

Полнозамещенные соединения  $R_4Sn$ , а также соединения типа  $R_3SnX$ ,  $R_2SnX_2$  и  $RSnX_3$ , где  $R$  - одинаковые или разные органические радикалы,  $X$  - галоген, водород, кислород или остаток, связанный с атомом олова через гетероатом  $O$ ,  $N$ ,  $S$ .

Соединения олова типа  $R_4Sn$  устойчивы по отношению к воздуху, воде и, как правило, термически стабильны. Например,  $Me_4Sn$  разлагается только выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

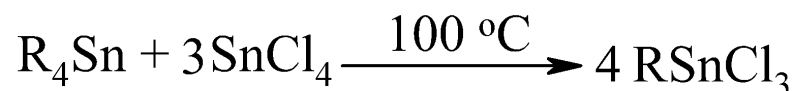
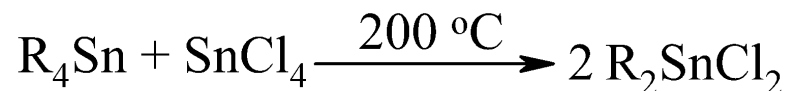
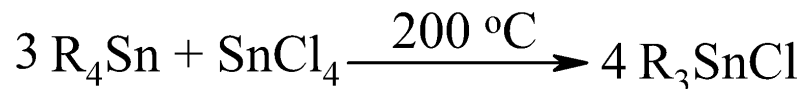
- Алкилирование тетрахлорида олова реактивом Гриньяра в тетрагидрофуране:



- Основной промышленный метод - через алюминийорганические соединения в присутствии диэтилового эфира:

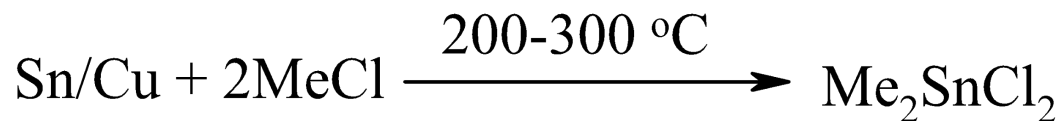


- Реакция диспропорционирования соединений олова (реакция Кошечкова):



# Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

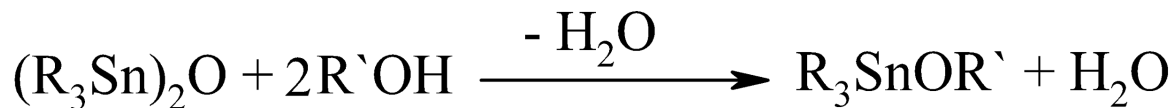
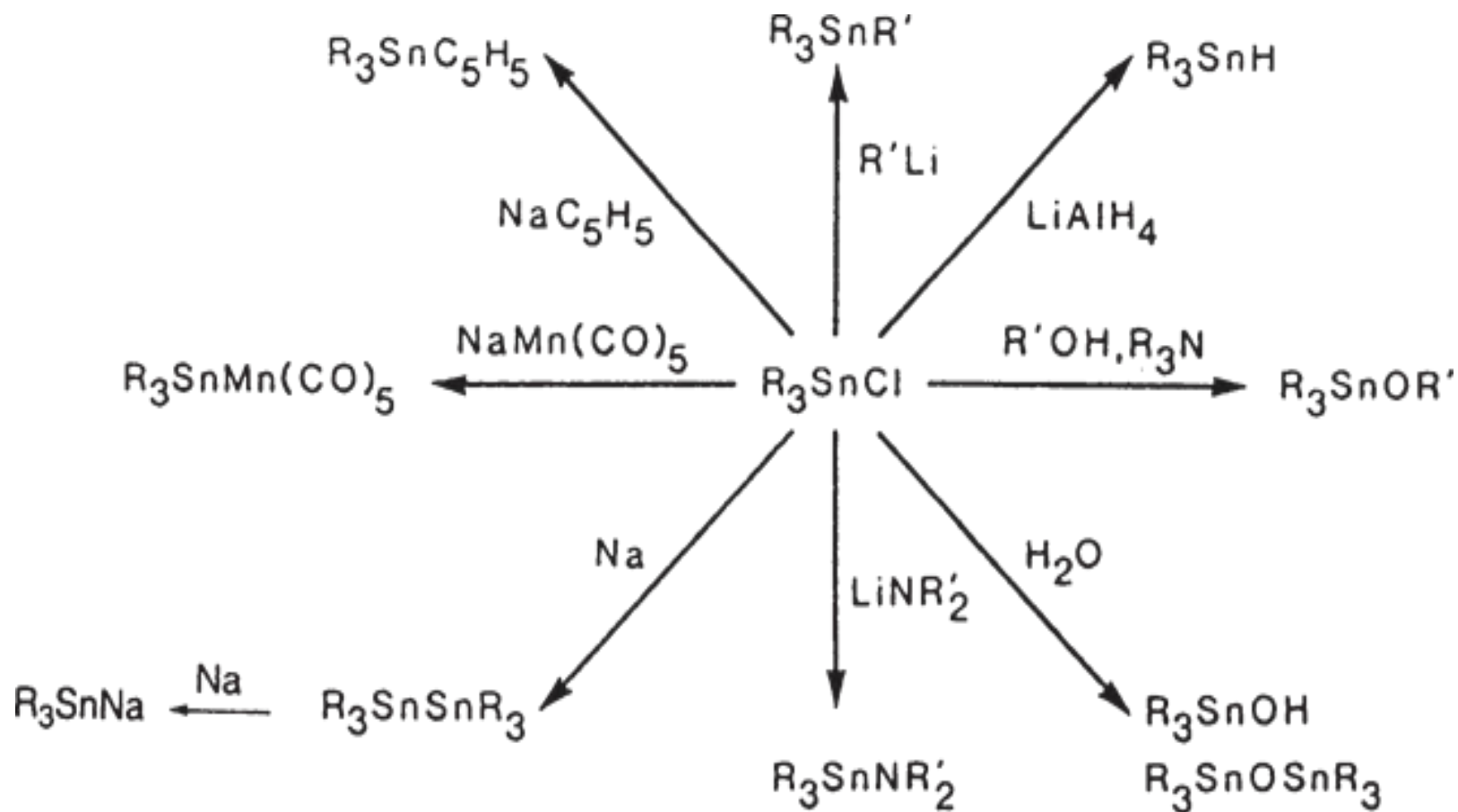
- Прямой синтез алкилгалогенидов олова:



- Окислительное присоединение:

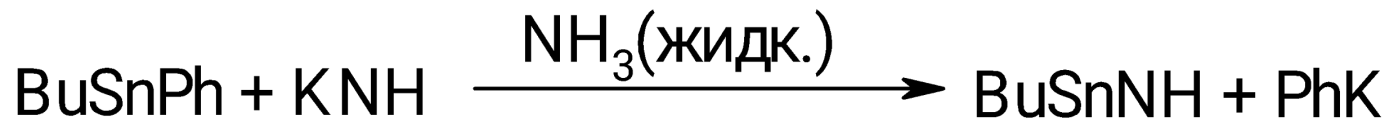
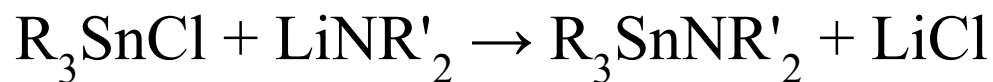


# Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

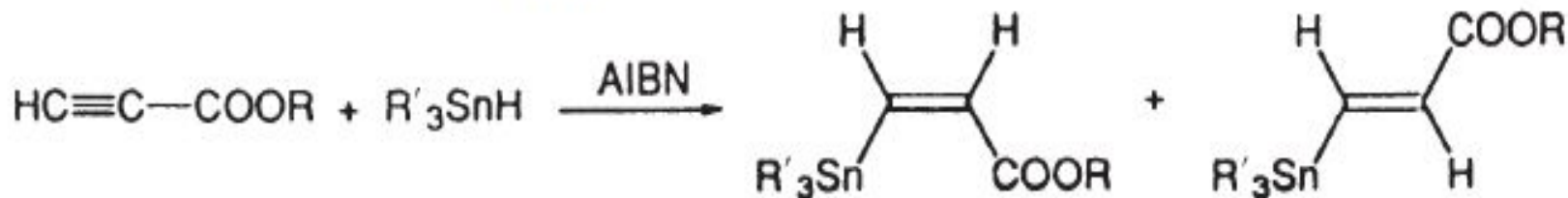
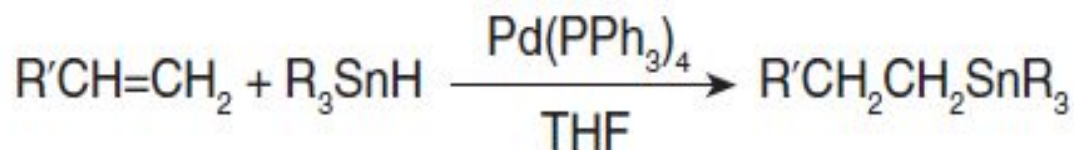


## Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

- Получение амидов олова (IV):

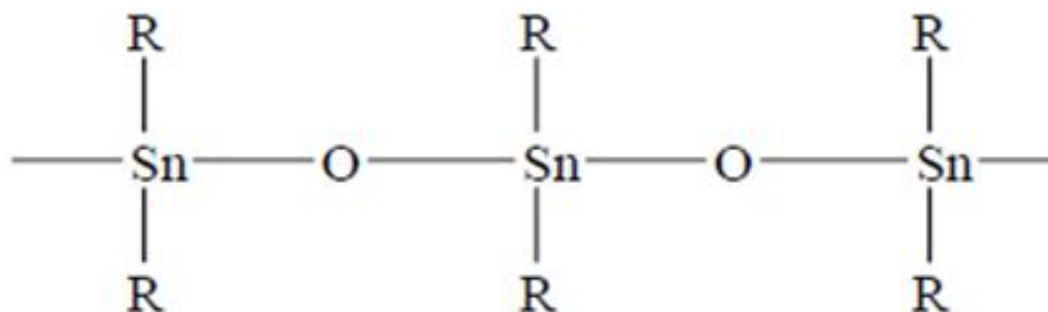
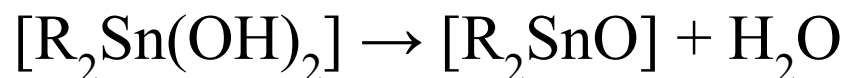


- Гидростаннирование:



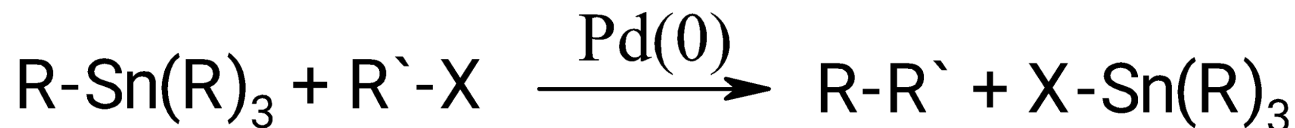
## Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

- ООС с двумя и тремя -ОН группами нестойки:



Связи *Sn-R* довольно прочные и не расщепляются водой и кислородом воздуха.

- Реакция Стилле (где R – Ar, Alk; X – галоген):





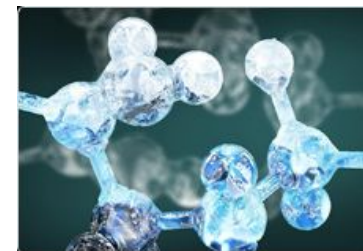
# Оловоорганические соединения

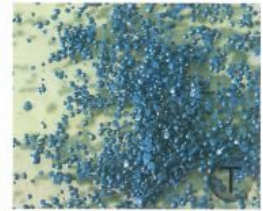
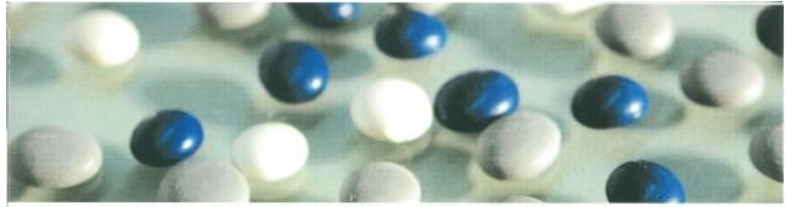
## Применение

↗ 60% - стабилизаторы  
поливинилхлорида

→ 30%  
— биоциды

↘ 10% - различные специальные  
области





# Стабилизаторы поливинилхлорида

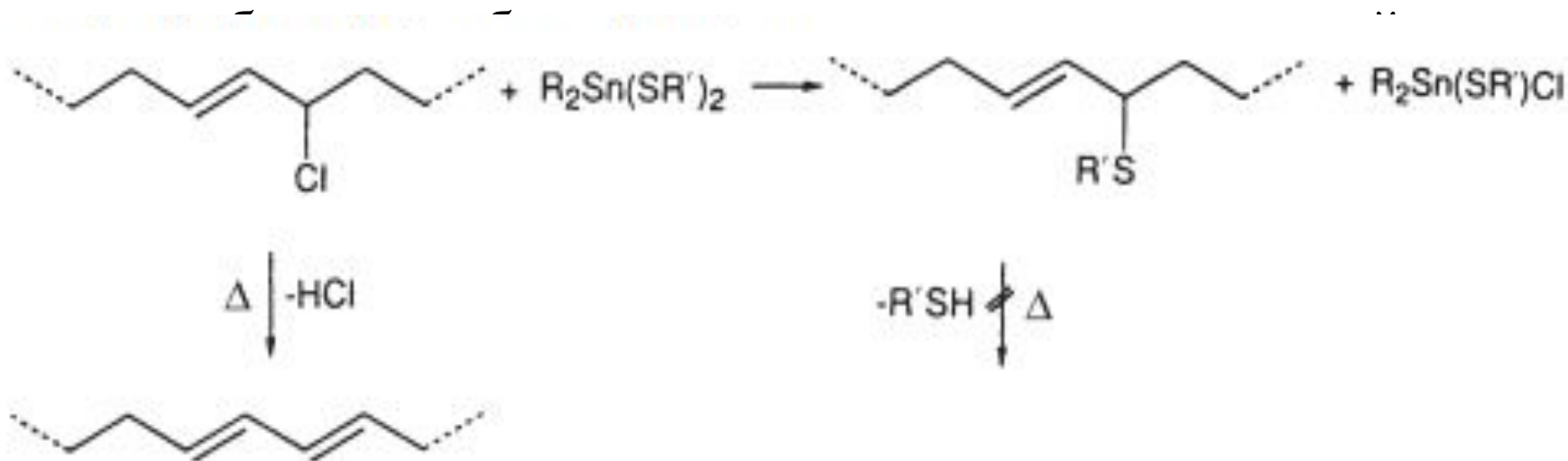
- В начале 40-х годов была открыта способность некоторых ООС повышать устойчивость поливинилхлорида к нагреванию и действию света.

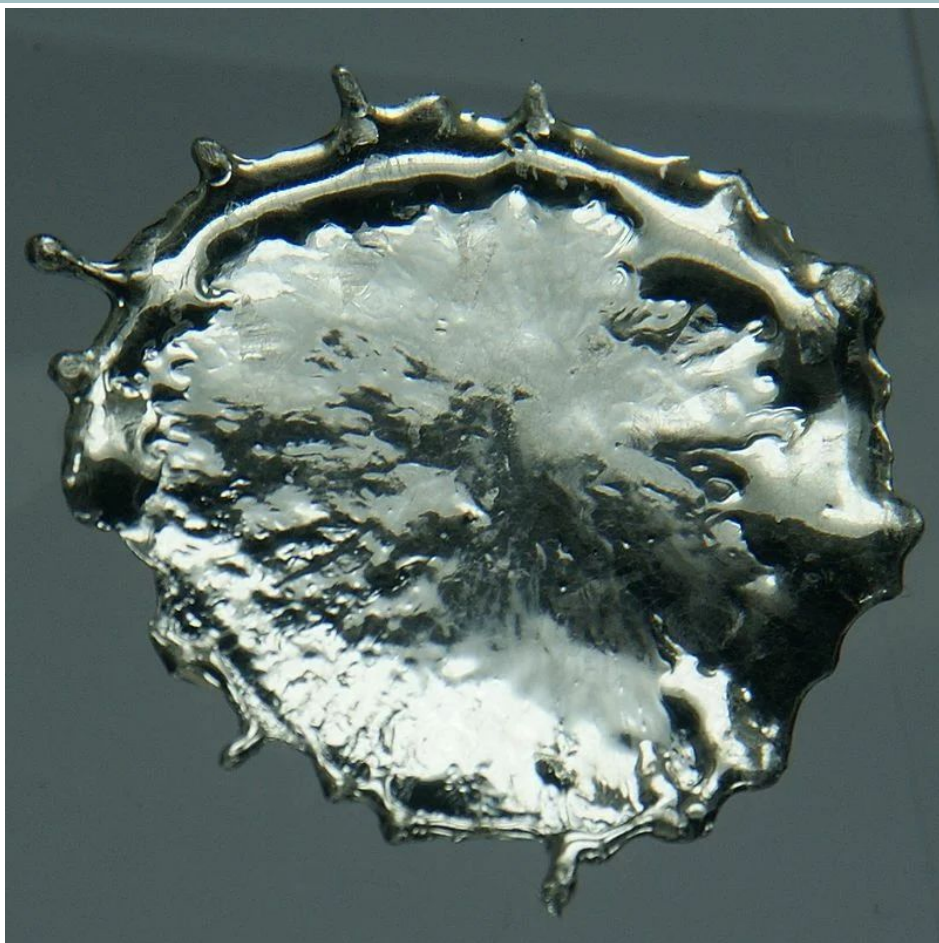
Таблица – Некоторые оловоорганические соединения

Соединение	°С	название (частично)
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$	т. кип. 176-182	дикаприлат
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_2$	Неперегоняемая жидкость	дикапринат
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$	т. пл. 22-24	дилауринат
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	т. пл. 48-50	дистеарат
$\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-i-C}_9\text{H}_{17})_2$		тиогликолят

# Стабилизаторы поливинилхлорида

- $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-}i\text{-C}_9\text{H}_{17})_2$  замедляет отщепление  $\text{HCl}$  в процессе термической обработки ПВХ при  $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  путем замещения реакционноспособных аллильных атомов хлора на тиогликолевые группы.
- В полученном ПВХ оловоорганические соединения служат УФ-стабилизаторами благодаря своей





50



Sn

**ОЛОВО**

**118,710**



# Применение

- $\text{Bu}_3\text{SnOH}$  широко применяется в текстильной и бумажной промышленности как антисептик, а также для защиты древесины и борьбы с планктоном в промышленных водоемах.
- Соединения типа  $\text{R}_3\text{SnX}$  (например,  $(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnOOCCH}_3$ ,  $n\text{-Bu}_3\text{SnOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ) используются в качестве биоцидов для контроля роста бактерий.
- $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOONa}$  - гидрофобизирующий агент для целлюлозы, хлопкового текстиля, бумаги, дерева.



**СПАСИБО ЗА  
ВНИМАНИЕ!**