

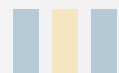


The Yang Research Group
Precise Synthesis Lab at Tongji University



Safety

高价碘试剂和有机锡试剂的规范使用



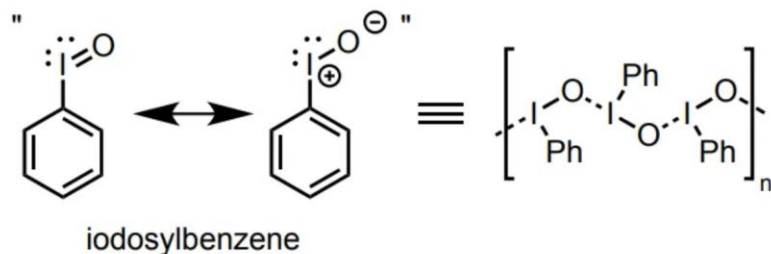
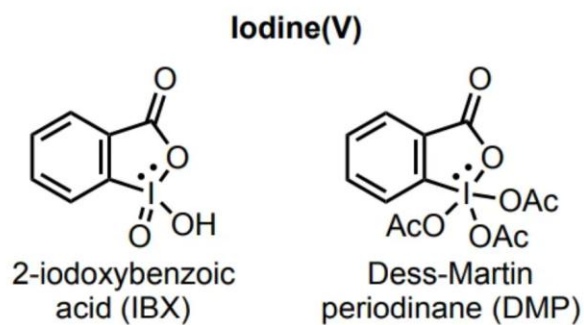
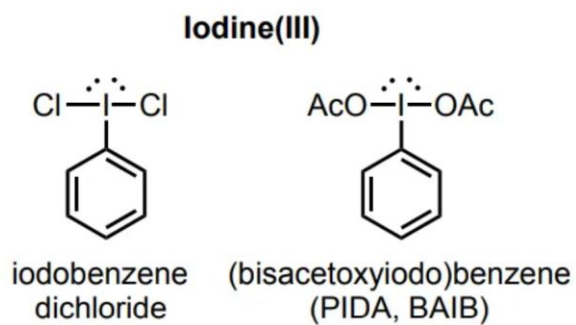
报告人: 郑冬松

日期: 2025.02.28

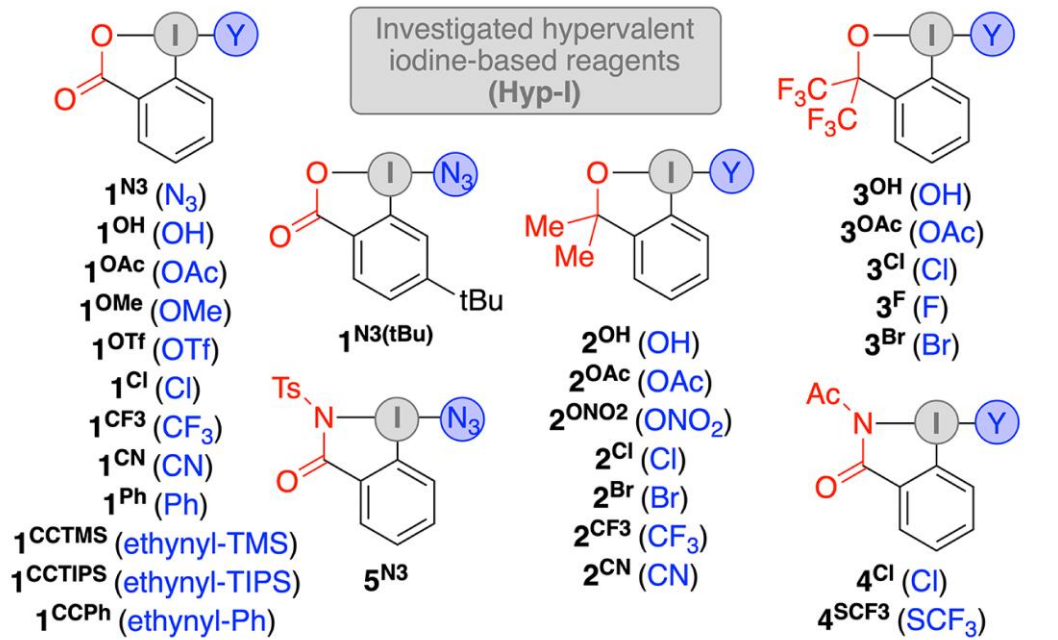
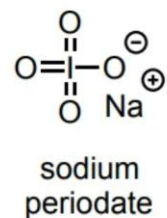
I 高价碘试剂

卤素中电负性最小，可极化性最大，容易形成高价。

在氧化反应、C-C键偶联、碳杂键偶联以及全合成中都有较多的应用。



Iodine(VII)



高价碘试剂因其高能量化学键和反应活性，常具有潜在的爆炸性风险

➤ OREOS+ Criteria

Modified OREOS Criteria (Called OREOS+) for the Assessment of Suspected Explosive Substances

Criterion	Score Points					
	-40	0	1	2	4	8
ExFG			No			Yes
OB hazard				LOW	MEDIUM	HIGH
total ^a (exo) ΔH_D	< 500 J/g	\geq 500 J/g				
T _{LL-onset}			> 300°C	200-300°C	125-200°C	< 125°C
Rule of 6				Pass		Fail
Scale			< 5 g	5-100 g	100-500 g	> 500g
OREOS+ final explosion hazard ranking						
HIGH explosion hazard	Score: 28 to 40			LOW explosion hazard	Score: 7 to 17	
MEDIUM explosion hazard	Score: 18 to 27			NO explosion hazard	Score \leq 0	

➤ OREOS + Criteria

entry	Hyp-I	total (exo) ΔH_D [J/g]		OREOS + ranking (different scales) (score) ^a		
		<500	≥500	<5 g (med chem lab)	5–100 g (process development lab)	30 kg (industrial scale)
1	1 ^{N3}		YES	HIGH (33)	HIGH (34)	HIGH (40)
2	1 ^{N3(tBu)}		YES	HIGH (29)	HIGH (30)	HIGH (36)
3	1 ^{OH}		YES	MEDIUM (21)	MEDIUM (22)	HIGH (28)
4	1 ^{Cl}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
5	1 ^{CF3}		YES	MEDIUM (27)	MEDIUM (28)	HIGH (34)
6	1 ^{CF3} (60%)	YES		NO (-13)	NO (-12)	NO (-6)
7	1 ^{CN}		YES	MEDIUM (27)	HIGH (28)	HIGH (34)
8	1 ^{OAc}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
9	1 ^{OMe}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
10	1 ^{OTf}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
11	1 ^{Ph}	YES		NO (-21)	NO (-20)	NO (-14)
12	1 ^{CCTMS}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
13	1 ^{CCTIPS}		YES	MEDIUM (19)	MEDIUM (20)	HIGH (26)
14	1 ^{CCPh}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
15	2 ^{OH}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
16	2 ^{Cl}		YES	MEDIUM (27)	HIGH (28)	HIGH (34)
17	2 ^{Br}	YES		NO (-13)	NO (-12)	NO (-6)
18	2 ^{CF3}		YES	MEDIUM (27)	HIGH (28)	HIGH (34)
19	2 ^{CN}		YES	MEDIUM (23)	HIGH (24)	HIGH (30)
20	2 ^{ONO2}		YES	HIGH (33)	HIGH (34)	HIGH (40)
21	2 ^{OAc}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)
22	3 ^F	YES		NO (-17)	NO (-16)	NO (-10)
23	3 ^{Cl}	YES		NO (-17)	NO (-16)	NO (-10)
24	3 ^{Br}	YES		NO (-17)	NO (-16)	NO (-10)
25	3 ^{OH}	YES		NO (-17)	NO (-16)	NO (-10)
26	3 ^{OAc}	YES		NO (-17)	NO (-16)	NO (-10)
27	4 ^{Cl}	YES		NO (-17)	NO (-16)	NO (-10)
28	4 ^{SCF3}	YES		NO (-13)	NO (-12)	NO (-6)
29	5 ^{N3}		YES	MEDIUM (23)	MEDIUM (24)	HIGH (30)

➤ 使用注意事项

- **个人防护:** 必须穿戴化学防护服、护目镜、丁腈或氯丁橡胶手套，并在通风橱内操作。
- **储存:** 储存于密封玻璃瓶中，置于干燥、阴凉、通风的专用品柜。
- **摩擦:** 操作中减少机械摩擦或冲击，防止意外引爆。使用非金属药匙(如塑料或聚四氟乙烯材质)，避免与金属接触产生火花。。
- **避免静电:** 使用防静电称量容器，或短暂静置试剂瓶消除静电。
- **禁止加热:** 称量时远离热源(如电热板、明火)，防止分解。
- **缓慢转移:** 分次少量转移，避免大量堆积引发摩擦或撞击风险。

- ▶ 最早发现的有机锡化合物是Edward Frankland在1849年发现的**二碘二乙基锡**。有机锡化合物主要用途为聚氯乙烯的热稳定剂及杀菌剂、木材防腐剂及催化剂等。
- ▶ 有机锡化合物有**4种类型**：四烷基锡化合物 (R_4Sn)、三烷基锡化合物 (R_3SnX)、二烷基锡化合物 (R_2SnX_2) 和一烷基锡化合物 ($RSnX_3$)，以上通式中R为烷基，可为烷基或芳基等；X为无机或有机酸根、氧、卤族元素等。

➤ 有机锡试剂的毒性

- 有机锡化合物与无机锡不同，是剧烈的**神经毒物**；特别是三丁基氧化锡，可抑制脑细胞线粒体的氧化磷酸化，使中枢神经系统遭受严重损害。由于含烃基数目不同，毒性作用特点不同。以**三烷基锡的毒性最大**，四烷基锡需在体内转化为三烷基锡方能发挥作用。
- 烷基锡的毒性顺序为：**三烷基锡>二烷基锡>一烷基锡**，四烷基锡与三烷基锡的毒性相似；同类化合物中，毒性以**乙基为最高**，随烷基**碳原子数增加而毒性递减**；异烷基锡毒性一般大于正烷基锡；通式中被**卤族元素取代后毒性增高**（以含氯的毒性最高）。故**三乙基氯化锡的毒性为最高**（属于剧毒物质）；同类化合物中，**烷基锡的毒性大于芳基锡**。

➤ 实际案例

➤ 工业泄漏事故：法国鲁昂化工厂事件

案例：2001年，法国鲁昂某化工厂泄漏三甲基锡 (TMT)，导致附近居民神经中毒，出现头痛、记忆力减退，甚至永久性脑损伤。

毒性机制：TMT穿透血脑屏障，破坏神经元线粒体功能，引发氧化应激和细胞凋亡。

➤ 实验室中毒事件：二丁基锡氯化物 (DBTC)误接触

案例：2015年，某实验室研究生未戴手套处理DBTC，皮肤接触后出现红斑、水疱，后续发展为肝功能异常。

毒性机制：DBTC抑制谷胱甘肽代谢，导致肝细胞坏死，半数致死量 (LD50)仅10 mg/kg (大鼠经皮)。

➤ 实验室使用注意事项

- **个人防护：**全程穿戴防化服、丁腈双层手套、护目镜及P100级防毒面具，操作限于负压通风橱内（风速 ≥ 0.5 m/s），避免吸入蒸气或皮肤接触；
 - **操作控制：**使用玻璃或聚四氟乙烯工具，禁止接触金属或强氧化剂，反应温度需低于 25°C ，避免光照或与水接触；
 - **储存管理：**密封储存于避光防爆柜（ $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ），与酸类、氧化剂严格隔离；
 - **废弃物处理：**液体残留用10%次氯酸钠氧化降解，固体废物密封标记为“含有机锡”，交由专业机构处置；
 - **应急措施：**泄漏时用硅藻土吸附并密封，皮肤接触立即用肥皂水冲洗并硫代硫酸钠湿敷，误食或吸入需紧急送医（禁用催吐）；
- 警示：**有机锡毒性具潜伏性，长期暴露可致不可逆神经损伤，操作须以“零暴露”为目标，严禁简化防护流程！

THANK YOU

Thanks for your kind attention



Reporter: Dong-Song Zheng

Date: 2025.02.28