

有機錫木材保護劑之研究：(一) 低污染有機錫化合物之研製及其性質

許振福

摘 要

有機錫化合物具有抗菌性及抗虫性，從 1954 年開始已被用為木材防腐劑。 R_3SnX 類化合物，其抗菌能力端賴 R_3Sn 的性質及構造而定， X 基並無明顯的影響，為繼續發展優良之木材保護劑，我們已完成 20 種有機錫化合物之合成。其合成法、性質及防腐效能測驗結果，將在本報告中記述。

防腐試驗選用乙酸三丁錫(TBTO)、氯化三丁錫(TBTC)、氧化三丁錫(TBTO)、苯乙酸三丁錫(TBTP)及丙烯酸三丁錫(TBTAL)等五種有機錫化合物溶於甲醇中，配成 0.5%，1.0% 及 1.5% 三種濃度之溶液。試材則採用杉木及柳杉邊材，觀測其防腐性能，並與 CCA 4% 水溶液處理者相比較。結果證明有機錫化合物具有與 CCA 相等之防腐能力，且五種有機錫藥劑之間差異很小。試材對有機錫藥劑之吸收率與其溶液之濃度約成正比，腐朽率與濃度成反比，亦即防腐效應與濃度成正比。

關鍵詞：有機錫化合物、銻化磷酸銅、濃縮、柱狀層析法、藥品吸收率、腐朽率、杉木、柳杉、邊材、白腐菌。

許振福，1990。有機錫木材保護劑之研究：低污染有機錫化合物之研製及其性質，林業試驗所研究報告季刊 5(2):69-79。

Studies on effective organotin compounds against wood deterioration. I. Preparation and characterization of long lasting and low pollution organotin wood preservatives

Henry Chenfu Hsu

[Summary]

Triorganotin compounds, which possess fungitoxicity and insecticidity were first proposed for use in the field of wood preservation in 1954. The biological activity of R_3SnX derivatives is markedly dependent on the nature of R_3Sn group, but essentially unaffected by the anionic radical X . In order to develop more effective wood preservatives, 20 organotin compounds were synthesised. Five organotins, TBTA, TBTC, TBTO, TBTP, and TBTAL in methanol were prepared in three concentrations of 0.5%, 1.0% and 1.5%. The decay resistances of treated wood samples were investigated and compared to 4% CCA treated samples. Both the synthesis of organotins and their preservative properties are described.

1989年12月送審
1990年2月通過

Key words: Organotin compounds, chromated copper arsenate, concentration, column chromatography, absorption rate, decay rate, *Cunninghamia lanceolata* (Lamb) Hook, *Cryptomeria japonica* D. Don, Sapwood, *Coriolicus versicolor*.

Henry Chenfu Hsu. 1990. Studies on effective organotin compounds against wood deterioration. I. Preparation and characterization of long lasting and low pollution organotin wood preservatives. *Bulletin of the Taiwan Forestry Research Institute* 3(1):69-79.

一、緒 言

木材具有種種優異之性質，自古至今仍為世人所愛用之材料。唯木材是一種天然有機體，常易遭受微生物及虫類之侵蝕而腐朽，因之常用化學藥品施以適當之防腐處理以提高品質達成經久耐用之目的。長久以來枕木及電線桿之防腐處理多採用瀝青油(Creosote oil)及其他傳統式防腐劑如五氯酚類化合物、酸性重鉻酸銅(ACC)、鉻化砷酸銅(CCA)及鉻化砷酸鋅(CZA)等，係由 Cr_2O_3 、 $\text{Cu}_2\text{S O}_4$ 、 $5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C r}_2\text{O}_7$ 、 $2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等組成之無機鹽。這些藥物具有毒性且對環境構成污染，因此其使用已逐漸受到限制且有被禁用之可能，在歐美及日本等國近年來已陸續開發研製出各種新型防腐劑，其中最重要者是有機錫化合物(organotins)。

所謂有機錫化合物係指分子中至少含有一組C-Sn鍵的化合物。絕大部份的此類化合物其Sn是四價結合狀態(tetravalent state)。此類化合物依分子中C-Sn鍵的數目而分為mono-, di-, tri-及tetra-organotins。C-Sn鍵結的極性比同族C, Si, Ge與C間的結合鍵要大，因此反應性較強。雖然如此在常溫下C-Sn頗為安定，在水分及空氣中不起分解。有機錫化合物的性質，尤其抗菌抗虫之性質的大小取決於直接鍵結於錫元素上的有機基(organic group)之種類及數目。有機錫化合物之用途日漸廣泛，而其消費量亦由1950年的50噸直線上升，1960年為2000噸，1970年為16000噸，1985年則增至40000噸以上。

第一種有機錫化合物diethyltin dichloride早在1853年即為Sir Edward Frankland所合成，直到1940年代這類化合物才被用於PVC的安定劑

表 1 Biocidal properties of bis(tributyltin)oxide

Organism	Minimum concentration to inhibit growth completely ppm
Fungi	
<i>Aspergillus niger</i>	0.5
<i>Chaetomium globosum</i>	1.0
<i>Penicillium expansum</i>	0.5
<i>Pullularia pullulans</i>	1.0
<i>Trichoderma viride</i>	1.0
<i>Candida albicans</i> (year-like)	
Gram-positive bacteria	
<i>Bacillus mycoides</i>	0.1
<i>Micrococcus pyogenes</i> var. <i>aureus</i>	1.0
<i>Bacterium ammoniagenes</i>	1.0
Gram-negative Bacteria	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	>500
<i>Aerobacter aerogenes</i>	>500

。1950年代初期van der Kerk及Luijten經過有系統地研究之後，發現triorganotin R_3SnX 俱有強力的抗菌防腐性能之後，一種叫做 Bis(tributyltin) oxide 的化合物開始被用於木材防腐 (Van der Kerk, 1954)，至今已沿用了三十餘年，後來亦被用為船舶外殼塗料中之防腐防虫成分，農業上亦有其他有機錫化合物為農藥者(Sugavanam)。 R_3SnX 中，R基直接影響其防腐能力以及對何種菌類及昆蟲之殺傷能力，X基則對防腐性能不直接影響而只能改變化合物之溶解度和揮發性質。 R_3SnX 可分為兩大類，即三丁基(R= n-butyl)及三酚基(R= phenyl)衍生物，前者主要用於木材防腐而後者用於農藥方面。由於 Bis(tributyltin) oxide 殺菌力強(參閱表1)，對哺乳類動物毒性低(acute oral LD₅₀ 150-200mg/ Kg, rates)，至今尚未有對人畜嚴重傷害之報告。唯根據 Barag (1978)，Barag (1981)及 Stang(1986)等之研究指出，在某種情況之下TBTO會分解成抗菌力低的 Di-及 Mono-butyltin。為繼續開發安定性大、藥效期長、防

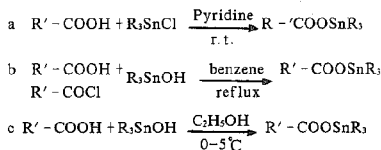
腐性強、對人畜毒性低、環境污染小的有機錫防腐劑，本研究室已研製數十種化合物，其合成法，性質以及防腐性能將於本報告中記述之。

二、材料及合成方法

(一)各種化學試藥如羧酸，有機錫原料及溶劑等購自Janson chimica, Aldrich Chemical Company, Mallinckrodt Company, Fluga Company 及Merck Company。紫外線光譜儀使用Jasco 出品UVIDEC-650，紅外線光譜儀為 Perkin-Elmer 783，融點測定器為Mel-Temp，所測定之融點未加修正。

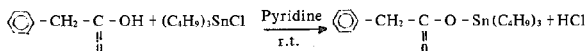
(二)合成合法 (Wilkinson, Evans 1985, Poller 1970, Neumann 1970, Zuckerman 1976, Ford 1978)

參照文獻方法或加以改良 (Montemoso 1958, Wilkinson, Holland 1987, Wang 1972, Alcock 1968, Brown 1972)，主要依循下列三種反應式以研製各種有機錫化合物。



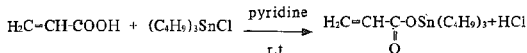
本報告所記述20種有機錫化合物係依上
1. Tributyltin phenylacetate 之合成 (method a)

述abc三種方法製成，其代表性之實驗方法如下：



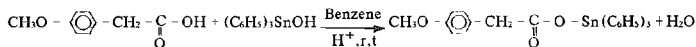
Phenylacetic acid (0.835g, 6.14m mole) 與 tributyltin chloride (2.00g, 6.14m mole) 置於充分乾燥的50ml圓底燒瓶裡，加入 pyridine (3 ml) 在 2. Tributyltin acrylate 之合成 (method a)

常溫下攪拌2小時，此時反應液呈透明黃褐色，薄層分析測試呈顯反應已經完成，加入15 ml水，立刻析出臘狀固體，濾取之用石油乙醚再結晶之，得針狀晶體2.02g，收率77.7%，mp51-53.5 °。



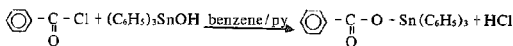
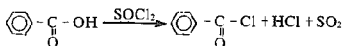
秤取Acrylic acid (0.221g, 3.07 m mole) , tributyltin chloride (1.00g, 3.07 m mole) 及 1 ml pyridine 置於圓底燒瓶中，在室溫下攪拌3小 3. Triphenyltin-4-Methoxy phenylacetate 之合成 (method b)

時後，加入10 ml石油乙醚，移入分液漏斗後水洗4次 (3 ml×4)，用無水Na₂SO₄脫水，過濾濃縮後得白色結晶，以ethyl acetate-hexane 再結晶之，得白色針狀結晶0.646g，收率58.2%，mp 64-66 °，M 361.09。



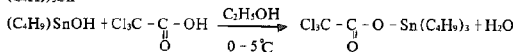
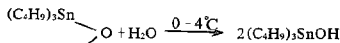
4-Methoxyphenylacetic acid (0.905g, 5.45 m mole) 與 triphenyltin hydroxide (2.00g, 5.45 m mole) 置於50 ml圓底燒瓶裡，加入10 ml苯及2滴濃硫酸，在室溫下攪拌3小時，反應液呈現微濁

4.Triphenyltin benzoate之合成(Method b)



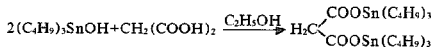
在絕乾的50 ml 圓底燒瓶裡，放入benzoic acid(0.332g, 2.72 m mole) 及thionyl chloide (5ml)，加熱至75℃並保持在此溫度30分鐘，減壓下將剩餘的thionyl chloide 驅除而得液狀 benzoyl chloride。加入benzene(10 ml)及pyri-

5.Tributyltin trichloroacetate之合成(Method c)



Bis(tributyltin)oxide(1.94g,3.25 m mole) 保持於 4-5℃的溫度下，將預冷至4℃的蒸餾下(0.059ml, 3.25m mole)在快速攪拌下加入之，然後加入trichloroacetic acid (1.07g, 6.51m mole)並

6.Tributyltin malonate之合成(method c)



將預冷至0-3℃的tributyltin oxide (3.275g, 5.5m mole)及水(0.099g, 5.5m mole)混合攪拌2分鐘，再把 malonic acid (0.571g, 5.5m mole)及5 ml的絕乾酒精加入，在溫度0-5℃下快速攪拌2.5小時。將反應液減壓濃縮後，用Silica gel 柱狀層析法(n-hexane-ethyl acetate)分離精製之，得白色結晶0.865g, 收率85.9%, mp 88-89°, M•453.66。

三、防腐試驗

(一)木材試料

狀，過濾後將濾液置於分液漏斗，用水清洗2次，加入無水 Na₂SO₄，過濾後將濾液濃縮即得粗產物，用醋酸乙酯再結晶之，得白色結晶1.21g, 收率47.2%, mp 120-121°。

dine (1 ml)，在室溫下攪拌2小時後，將反應液過濾除去沈澱物，濾液置於分液漏斗，用水清洗2次，再用 anhydrous Na₂SO₄ 乾燥，濃縮後得淡黃色油狀物，以 silica gel 柱狀層析法精製之，得油狀物靜置後形成結晶0.605g, 收率47.2%, mp 86-87°, M•471.12。

使溫度保持在0-5℃之間，再加入3ml絕乾酒精，攪拌2小時後將反應液減壓濃縮而得透明油狀物，加入少量石油乙醚得白色結晶2.18g, 收率92.2%, mp 78-80°, M•452.42。

杉木(Cunninghamia lanceolata Lamb)及柳杉(Cryptomenia japonica D.Don)。將試材截成160cm長之段木，取其邊材氣乾之後再截成2×2×0.3cm之正方形木片。

(二)藥劑溶液

選用五種有機錫化合物，即Tributyltin Acetate (TATB), Tributyltin chloride (TBTC), Bis(tributyltin) oxide (TBTO), Tributyltin Phenylacetate (TBTP) 及 Tributyltin acrylate (TBTAL) 各配製成0.5%, 1.0%及1.5%三種濃度之甲醇溶液。另調配4%CCA水溶液(參閱表1)。

表 2 有機錫防腐劑之合成及物理性質

Compound	R	MP ^o C	$\sqrt{\text{COO cm}^2/\text{Sn-C cm}^2}$	Method	Yield%	
Tributyltin Acetate(TBTA) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{SnR}_3$	n-C ₄ H ₉	84-85	1570	495	a	93.5
Triphenyltin Acetate	C ₆ H ₅	122.5	1561	450	a,b	50.0
Tributyltin Trichloroacetate $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{SnR}_3$	n-C ₄ H ₉	74-74.5	1650	499	c	92.2
Triphenyltin Trichloroacetate	C ₆ H ₅	>300	1669	450 460	b	90.5
Tributyltin Trifluoroacetate $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{SnR}_3$	n-C ₄ H ₉	70-72	1665	499	a	47.6
Triphenyltin Trifluoroacetate	C ₆ H ₅	>300	1652	444 450	b	46.0
Tributyltin Malonate $\text{H}_2\text{C}(\text{COOSnR}_3)_2$	n-C ₄ H ₉	89-89	1564	481	c	85.9
Triphenyltin Malonate	C ₆ H ₅	116-118	1538	453	b	41.0
Tributyltin Acrylate(TBTAL) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{SnR}_3$	n-C ₄ H ₉	63-65	1540	515	a	59.2
Triphenyltin Acrylate	C ₆ H ₅	153 -153.5	1530	458	b	92.1
Tributyltin Methacrylate $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{SnR}_3$	n-C ₄ H ₉	oil	1621	--	a	--
Triphenyltin Methacrylate	C ₆ H ₅	88-89	1607	453	b	86.5
Tributyltin Benzoate $\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{OSnR}_3$	n-C ₄ H ₉	oil	1649	--	a	93.5
Triphenyltin Benzoate	C ₆ H ₅	88-87	1640	--	a,b	47.2
Tributyltin-4-methoxybenzoate $(p)\text{CH}_3\text{O}-\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{OSnR}_3$	n-C ₄ H ₉	oil	1646	--	c	68.9
Triphenyltin-4-methoxybenzoate	C ₆ H ₅	130 -130.5	1628	450 461	b	69.7
Tributyltin Phenylacetate(TBTP) $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OSnR}_3$	n-C ₄ H ₉	51-53.5	1505	495	a	77.7
Triphenyltin Phenylacetate	C ₆ H ₅	141-142	1595	457	a	86.1
Tributyltin-4-methoxyphenylacetate $(p)\text{CH}_3\text{O}-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OSnR}_3$	n-C ₄ H ₉	oil	1571	--	a	39.3
Triphenyltin-4-methoxyphenylacetate	C ₆ H ₅	121.5 -122.5	1538	458	b	54.7

表3 試材對防腐劑之吸收量(率)

防腐劑	0.5%			1.0%			1.5%			F
	B	(B/A)	A	B	(B/A)	A	B	(B/A)		
TBTA	0.534 (0.019)	0.055 *(0.002)	10.3	0.531 (0.034)	0.058 (0.004)	10.9	0.538 (0.033)	0.006 (0.002)	11.2	129.98
TBTC	0.523 (0.023)	0.040 (0.003)	9.6	0.538 (0.023)	0.052 (0.002)	9.7	0.558 (0.030)	0.055 (0.004)	9.9	9.59
TBTO	0.540 (0.027)	0.068 (0.004)	9.6	0.551 (0.035)	0.059 (0.003)	10.7	0.532 (0.035)	0.062 (0.003)	11.7	127.38
TBTP	0.514 (0.033)	0.045 (0.003)	8.8	0.526 (0.032)	0.049 (0.004)	9.3	0.530 (0.039)	0.052 (0.004)	9.8	86.47
TBTAL	0.558 (0.026)	0.047 (0.003)	8.4	0.546 (0.045)	0.048 (0.005)	8.8	0.570 (0.040)	0.053 (0.005)	9.3	5.78
CCA(4%)	0.551 (0.032)	0.071 (0.008)	12.9							

A:試材重量(g)

B:試材對防腐劑之吸收量(g)

B/A:試材對防腐劑之吸收率(%)

* 括號內之數字為標準誤差值

F 值除TBTC及TBTAL外均在5%水準下顯著

(三)試材處理

試材在烘箱內熱至105°C到絕乾為止，取出秤其重量，分成16組，每組8片，分別浸於上述調配好的溶液中。4小時後取出放置於室內3小時，再放入烘箱中熱至50°C求其恆定重量。比較浸漬前後之重量以求藥劑吸收量。以藥劑吸收量除以本片浸漬前之重量而得吸收率，最後再以統計分析探討濃度與吸收率間差異之顯著性。

(四)耐腐試驗

依照ASTM標準步驟(ASTM, 1984)

$$\text{腐朽率} = \left(\frac{\text{腐朽前重量} - \text{腐朽後重量}}{\text{腐朽前重量}} \right)$$

$$\times 100\% \\ \text{重量保留率} = 100\% - \text{腐朽率} = \frac{\text{腐朽後重量}}{\text{腐朽前重量}} \times 100\%$$

$$\text{耐腐效應} = \frac{\text{藥品處理材重量保留率} - \text{對照組試材重量保留率}}{\text{對照組試材重量保留率}}$$

$$\times 100\%$$

四、結果與討論

(A)化學合成實驗結果共研製了20種有機錫化合物，其收率為39—93.5%，其中過半在60%以上。將結果及物理性質整理成表2。

(B)為確保有機錫化合物之安全使用，對此類

化合物在使用後之自然分解過程之瞭解極其重要。根據A.W. Sheldon (1975)及A.G. Davies 和P.J. Smith(1979)之研究指出，有機錫化合物分子中的Sn-C鍵結在紫外線及酵素的作用下斷裂，歷經種種中間體而最後形成有毒的二氧化錫(SnO₂)，參閱圖1。除了上述紫外線及酵素之因素外R.H. Fish (1976)及R.C. Poller(1978)所發現的證據顯示自由基反應機轉(free radical mechanism)亦為參與Sn-C鍵結之斷裂。至於多種有機錫化合物在動物體內追蹤實驗之結果，顯示在體內經過種種碳的氫氧化物中間體(carbon-hydroxylated intermediates)而最後形成di-及mono-organotin化合物(Fish 1976, Kimmel and Fish 1977, Blair 1975)。

(C)從表上所列20種研製的有機錫化合物中選出代表性的化合物3種，即Tributyltin acetate (TBTA), Tributyltin Phenylacetate (TBTP)及Tributyltin acrylate (TBTAL)以及供用為合成原料的Tributyltin chloride (C₄H₉SnCl)(TBTC)和Bis(tri-butyltin) oxide (C₄H₉)₂Sn-O-Sn(C₄H₉)₂(TBTO)。此兩種有機錫原料購自西德Merck公司，係多年來廣為使用的防腐劑。

(D)試材重量，防腐劑吸收量及平均吸收率列於表3。試材對防腐劑之吸收率為8.4—11.7%之間，其吸收率之大小約略與藥劑溶液之濃度成正比，亦即吸收率依濃度1.5% > 1.0% > 0.5%而遞

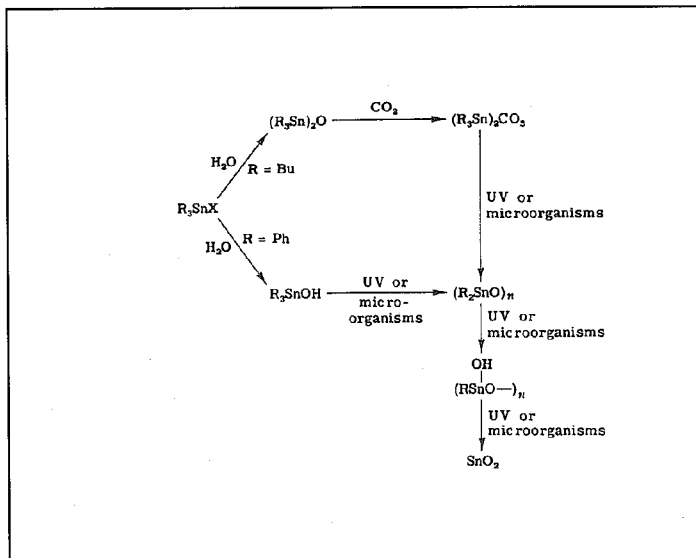


Fig. 1. Environmental Degradation Scheme for Trephenyl- and Tributyl-tin Compounds.

表 4 不同防腐劑及濃度處理後杉木邊材之腐朽率 *

濃 度	TBTA	TBTC	TBTO	TBTP	TBTAL	CCA(4%)	對照組	校正組
0.5%	8.4	8.0	8.7	8.3	7.9	8.6	33.5	3.0
	(0.2) **	(0.3)	(0.2)	(0.1)	(0.2)	(0.4)	(4.3)	(0.3)
1.0%	8.0	7.2	8.0	8.1	7.7	-	-	-
	(0.2)	(0.3)	(0.2)	(0.2)	(0.2)			
1.5%	7.6	7.1	7.3	7.8	7.6	-	-	-
	(0.2)	(0.3)	(0.2)	(0.1)	(0.3)			

* 白腐菌(C. Versicolor)中經過95天後所測定之結果。

** 括號內者為標準誤差者。

對照組：未經防腐劑處理素材之腐朽率。

校正組：經防腐處理但未接菌狀態下素材之損失率，供校正用。

表 5 不同防腐劑及濃度處理後柳杉邊材之腐朽率*

濃度	TBTA	TBTC	TBTO	TBTP	TBTAL	CCA(4%)	對照組	校正組
0.5%	8.9 (0.1) **	8.4 (0.1)	8.3 (0.1)	8.5 (0.1)	8.5 (0.1)	9.0 (0.1)	30.1 (3.0)	2.8 (0.3)
1.0%	8.5 (0.2)	8.3 (0.1)	8.0 (0.2)	8.3 (0.1)	8.4 (0.3)	-	-	-
1.5%	8.1 (0.1)	8.1 (0.1)	7.9 (0.2)	8.2 (0.1)	8.2 (0.3)	-	-	-

* 白腐菌(C.Versicolor)中經過95天後所測定之結果。

** 括號內者為標準誤差者。

對照組：未經防腐劑處理素材之腐朽率。

校正組：經防腐處理但未接觸狀態下素材之損失率，供校正用。

表 6 有機錫防腐劑處理杉木後之耐腐效應

濃度	防腐劑	TBTA	TBTC	TBTO	TBTP	TBTAL	CCA(4%)	對照組
0.5%	A	91.6 (0.2) *	92.0 (0.4)	91.4 (0.5)	91.6 (0.1)	92.3 (0.3)	91.4 (0.4)	67.0 (4.0)
	B	37.5	38.3	37.3	37.6	38.5	37.3	
1.0%	A	92.0 (0.2)	92.2 (0.4)	92.0 (0.2)	91.9 (0.3)	92.3 (0.2)	-	-
	B	36.2	39.6	38.6	38.1	38.6		
1.5%	A	92.3 (0.2)	93.0 (0.3)	92.7 (0.3)	92.2 (0.1)	92.1 (0.1)	-	-
	B	38.6	39.6	39.3	38.4	38.5		

A：重量保留率

B：耐腐效應

* 括號內者為標準誤差值。

對照組：未經防腐劑處理素材之腐朽率。

表 7 有機錫防腐劑處理柳杉後之耐腐效應

濃度	防腐劑	TBTA	TBTC	TBTO	TBTP	TBTAL	CCA(4%)	對照組
0.5%	A	91.1 (0.1) *	91.6 (0.1)	91.7 (0.2)	91.5 (0.1)	91.9 (0.2)	91.1 (0.1)	70.1 (3.0)
	B	30.4	31.1	31.2	31.0	31.4	30.1	
1.0%	A	91.6 (0.2)	91.7 (0.1)	92.1 (0.1)	91.7 (0.1)	91.8 (0.3)	-	-
	B	31.1	31.0	31.7	31.2	30.8		
1.5%	A	91.9 (0.1)	91.7 (0.1)	92.2 (0.2)	91.9 (0.1)	92.0 (0.1)	-	-
	B	31.4	31.2	31.7	31.3	31.0		

A：重量保留率

B：耐腐效應

* 括號內者為標準誤差值。

對照組：未經防腐劑處理素材之腐朽率。

滅。鉻化鉀酸銅(CCA)的吸收量比有機錫溶液為高，可能是CCA之濃度較高(4%)以及使用不同溶劑有以致之(有機錫為甲醇溶液，而CCA為水溶液)。

(E)杉木及柳杉試材經防腐劑處理之後，將白腐菌*C. versicolor* 植入，經95天之培養後，秤得試材腐朽後之重量損失，計算求取試材之腐朽率。兩種試材之腐朽率分別列於表4及表5。此外，杉木及柳杉使用六種防腐劑處理比較其耐腐效應百分率，其結果列於表6及表7。

根據本試驗結果，所有經過防腐劑處理之試材，其腐朽率均較對照組(未經防腐處理者)為低，其差距在3.5—4倍之間。再就以不同防腐劑處理試材之耐腐性能而觀之，使用4%之CCA處理過的試材腐朽率有機錫處理過者不相上下。雖然試材對CCA藥劑之吸收量較多(參閱表2)，其抗腐效能與有機錫防腐劑相當，由此事實更可肯定有機錫之防腐效力。就五種有機錫藥劑而論，

藥劑種類和濃度之不同對於試材腐朽率之影響很小。亦即其耐腐效應為1.5% > 1.0% > 0.5%。

(F)試材之性質，防腐劑本身之穩定性及其對木材之滲透性和在木材內之固著性，防腐處理之方法等都是影響木材防腐效能優劣之因素。本試驗所使用之白腐菌(*Coriolous versicolor*) 俱有分解木質素及纖維素之作用。根據Richardson (1970)等之研究結果指出有機錫可能與木材纖維素之活性部位(active sites)，如圖2所示1-及4-端的OH基結合，而阻止腐朽菌之侵襲腐朽(Crowe)。此外，有機錫化合物在滲透至木材內部後與木材組織裡的CO₂形成極為穩定的碳酸化合物(Bu₃Sn)₂CO₃(參閱圖3)。並且與木材纖維形成氫鍵結合，以達成防腐之效(Smith 1977)。亦有些學者研究指出Triorganotin 能作用於細胞內蛋白質的活性部位(active protein sites)而致死(Barnes 1970, Browery 1975)，此表示有機錫防腐劑亦俱有細胞內的抗菌防腐作用。

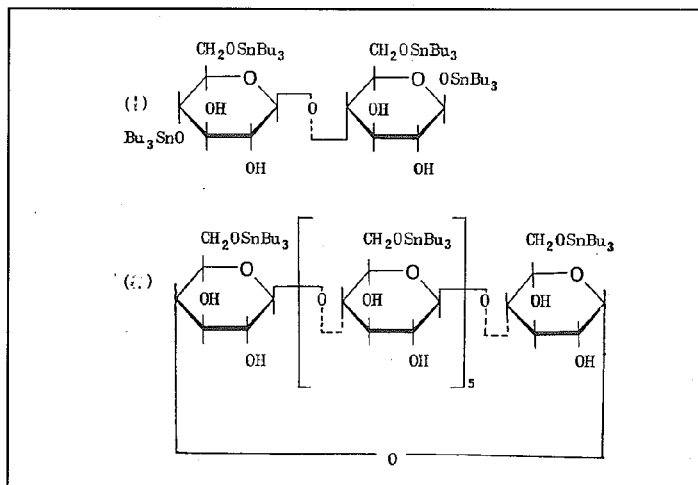
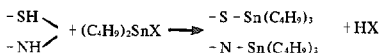


Fig. 2. 1,4-Bis(O-tributyltin) cellulose

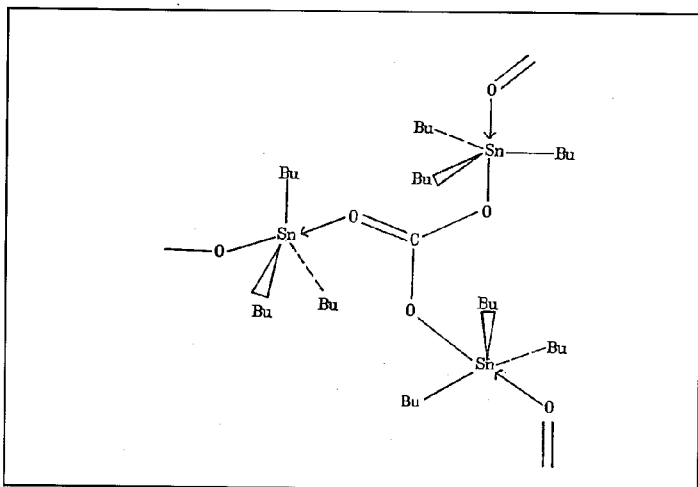


Fig. 3. Bis(tributyltin)carbonate

五、結論

經本試驗結果證明所研製的有機錫化合物確實俱有優異的防腐抗菌效能，其防腐效果與高濃度4% CCA防腐劑相當，而且0.5%、1.0%及1.5%三種濃度彼此之間的防腐效果之差異很小。有機錫防腐劑本身對人畜之毒性及對環境之污染又遠較CCA為低，無疑的此類新型優良的有機錫化合物將會取代傳統式毒性高及污染大的防腐劑。本試驗結果也提供了分子構造與防腐效能之間的關係，對今後研製新型穩定性大及藥效期長之有機錫防腐劑將大有助益。

引用文獻

- Abel, E.W. and D.B. Brady. 1965. The preparation and properties of some alkylthio-compounds of Tin. *J. Chem. Soc. P.1192.*
- Alcock, N.W. and R.E. Timms. 1968. Organotin Acetals. part 1. The crystal and Molecular structure of tributyltin Acetals. *J. Chem. Soc.(A).* P.1873-76
- American, Society for Testing and Materials. 1981. "Standard Method for laboratory test of natural decay resistance of Wood". Standard D. 2017-63, ASTM, Philadelphia, PA.
- Blair, E.H. 1975. *Qual. Saf. Suppl.* 3:406.
- Barnes, J.M. 1970. Record of the Annual Convention of the British Wood Preserving Association, Cambridge. P.129
- Barvg, D. 1981, *Chemosphere* 10:1145-54
- Browery, A.F., N. Parameswaren, and W. Liese. 1975. *Mat. U. Org.* 10:31
- Brown, J.M., A.C. Chapman et al. 1972. The characterization of triorganotin hydroxides and bis-(triorganotin) oxides by infrared and Mossbauer spectroscopy. *J. Chem. Soc.(A).* P.338
- Cain, K., R.L. Hyoms and D.E. Griffiths. 1977. Studies on energy-linked reactions: Inhibition of oxidative phosphorylation and energy-linked reactions by dibutyltin dichloride. *FEBS Cetter* 82:23-28.
- tributyltin compounds as wood preservatives. *International Journal of Wood Preservation.* 1:119-124

- Crowe, A.J., R. Hill and P.J. Smith. Intern. Tin Research Inst.(UK). Tributyltin Wood preservatives publication No.559
- Evans, C.J. and S. Karpel. 1985. Organotin Compounds in Modern Technology. Elsevier Science publishers, New York. 1985.
- Evans, C.J. and R. Hill. 1981. Organotins in wood preservation. *J. oil col. Chem. Assoc.*, 64:215-233
- Fish, R.H., E.C. Kimmel and J.E. Casida. 1976. *Am. Chem. Soc. Advan. Chem. Ser.* 157:197
- Ford, B.F.E. and J.R. Sams. 1978. Solid State monomer and polymer forms of triphenyltin trichloroacetals, *Inorganica Chimica Acta.* 28:L173-4
- Freitag, K.D. and R. Book. 1974. *Pestic. Sci.* 5:731
- Holland, F.S. 1987. The direct synthesis of triorganotin compounds. *Appl. Organomet. Chem.* 1:185-7
- Henshaw, B.G. et al. 1978. Record of the Annual convention of the British Wood preserving Association. Cambridge, U.K. 1978:PP19-29
- Kimmel, E.C., R.H. Fish and J.E. Casida. 1977. Biorganotin chemistry. Metabolism of organotin compounds in Microsomal Monoxygenase Systems and in mammals. *J. Agri. Food chem.* 25:1-9
- Montemoso, J.C. et al. 1958. Polymers of tributyltin acrylate esters. *J. Polymer Science.* 32:523-5
- Neumann, W.P. 1970. chapter 4. Reactions of the Carbon-Tin Bond, pp33-43. *The Organic Chemistry of Tin.* International publishers, London.
- Poller, R.C. 1970. chapter 3. Cleavage of Tin-Carbon Bonds, pp37-49. *The chemistry of Organotin Compounds.* Academic Press, New York.
- Poller, R.C. 1978. *Rev. Silicon, germanium, tin, lead compounds.* 3:243
- Richardson, B.A. 1970. *Reed BWPA Ann. Convention.* Cambridge. P.37
- Sheldon, A.W. 1975. *J. Paint Technol.* 47:54
- Smith, P.J., A.J. Crowe, O.W. Allen, J.S. Brooks and R. Formstone. 1977. A laboratory evaluation of symmetrical and unsymmetrical triorganotin compounds as wood preservatives. *Chem. Ind.* P.874
- Stang, P.M. and P.F. Seligman. 1986. in *Proceedings of the organotin symposium, Oceans 86, Marine Technology Society, Washington, D.C.* Vol. 4, PP. 1256-66
- Sugavanam, B. et al. Organotins in agriculture, International Tin Research Institute, publication. No.607
- Wang, C.S. and J.M. Shreeve. 1972. Preparation and Spectral studies of Dimethyl Chlorotin Carboocylates. *J. Organomet. Chem.* 38:287
- Wilkinson, G., F.G.A. Stone and E.W. Abel. Comprehensive organometallic chemistry —The synthesis, reactions and structures of organometallic compounds. *Intern. Tin Res. Inst. publication No.618*
- Van der Kerk G.J.M. and J.G.A. Leijten. 1954. Investigation in the field of organotin chemistry. *J. Appl. Chem.* 4:23
- Zuekerman, J.J. chapter 3. Synthetic and Mechanistic Aspects of Organostannylanionoin Chemistry, pp41-56, 1976. *Organotin Compounds: New Chemistry and Application.* American Chem. Society, Washington, D.C.