

## 有機錫木材保護劑之研究： (二)水溶性有機錫化合物之研製

許振福

### 摘 要

有機錫木材防腐劑 $R_3SnX$ 之抗菌抗蟲能力端視 $R_3Sn$ 之種類及性質而定。通常3個R基之總碳原子數以9—12個為最佳。X基雖對防腐性能並無明顯的影響，但對溶劑之溶解性質則有顯著的作用。有機錫化合物之水溶性極低，當X為烷化磺酸基( $R'SO_3^-$ )時其水溶性可提高至0.1—1.5% w/v，其中 $R_3SnSO_3R'$ 的 $R=n-C_4H_9$ ， $R'=C_2H_5$ 時，其溶解度可高達1.1—1.5%，足供木材防腐之處理。本報告記述此類化合物之合成以及在中之溶解度。

關鍵詞：木材防腐劑，烷化磺酸，有機錫磺酸化物，水溶性。

許振福 1990. 有機錫木材保護劑之研究：(二)水溶性有機錫化合物之研製。林業試驗所研究季刊，6(1):1-5

### Studies on Effective Organotin Compounds against Wood Deterioration: 2.Preparation of Water Soluble Organotin Wood Preservatives.

Henry Chenfu Hsu

#### [Summary]

The biological activity of organotin wood preservatives is essentially dependent on the type and structure of  $R_3Sn$  group, but unaffected by the nature of anionic group X. A total number of 9-12 carbon atoms in  $R_3Sn$  group performs the highest fungal toxicity. However, X group affects its solubility. When  $X=R'SO_3^-$  in  $R_3SnSO_3R'$ , the aqueous solubility becomes 0.1-1.5% w/v. When  $R=n-C_4H_9$ ,  $R'=C_2H_5$  it reaches remarkably high (1.1-1.5%). The synthesis and the water solubility of water borne triorganotins are described.

**Key words:** Wood preservative, Alkanesulfonic acid, Organotin sulfonate, Aqueous solubility.

**Henry Chenfu Hsu.** 1990. Studies on Effective Organotin Compounds against Wood Deterioration: 2.Preparation of Water Soluble Organotin Wood Preservatives. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New series. 6(1):1-5

一、緒 言

三丁烷錫化合物(tributyltin compounds)  $(C_4H_9)_3SnX$  (X = 無機基inorganic radical) 廣被用為木材抗菌防腐及船舶防蟲塗料等之成分 (Evans and Smith 1975, Koicranz 1975, Richardson 1970)。雖然對多數真菌(fungi)及陽性細菌(Gram positive bacteria)有良好的殺菌效果，但由於此類化合物之水溶性極低而大大減低了帶用水為溶劑的用途。例如bis(tributyltin) oxide 在 25°C 時對水之溶解度僅 0.003 % w/v，遠不及一般防腐處理所需求的 0.5—1.0 % 的濃度。在這種情況下可用適當的銹靈與有機錫防腐劑調配成水分散相(water-dispersible)之配方，可供用為阻止青苔、藻類及地衣類等在石製品上的蔓延生長 (Richardson 1973) 以及發展為木材防腐劑 (Richardson 1974)。為克服低水溶性的難題，最為基本及有效的方法是研製水溶性的有機錫化

物。上面已提過  $R_3SnX$  分子中 X 基對化合物之溶解性質俱有左右影響之作用，經過各地學者專家 (Crowe 1978) 採用各種不同 X 基而試驗的結果，1976 年日本學者鈴木氏 (Suzuki 1976) 在其專利的報告中提出用烷基磺酸(alkane sulfonic acid) 與有機錫氧化物反應生成的有機錫烷基磺酸化物 (organotin alkanesulfonate)，其水溶性可提高 0.7 ~ 1.5 %，視  $R_3SnSO_3R'$  中  $R'$  基之性質及種類而定。主要依  $R'$  基之放電能力 (electron-releasing power) 而定。根據試驗結果當  $R' = C_2H_5$  時化合物的水溶性達到最大值，但是當正烷基大於  $C_2H_5$  時水溶性開始降低，亦即水溶性之大小為  $CH_3 < C_2H_5 > (CH_2)_n CH_3$  ( $n > 1$ )。此類化合物本身之構造為一種自行聚合結構 (Self-associated Polymeric Structure) 例如圖 1 中的 A，經水分子作用後將此聚合結構切斷而生成五價配位水和物的陽離子 (hydrated pentacoordinated cation) 參閱圖 1 中的 B (Harrison, Phillips and Richards, 1976)。

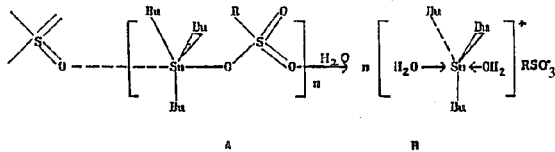


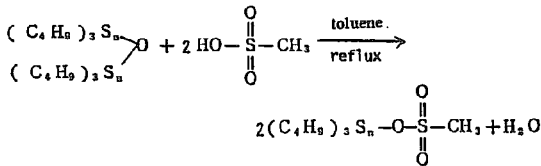
圖 1 Tributyltin Alkanesulfonate 的自行聚合構造 A 及五價配位水和物離子 B

二、材料與方法

(一)有機錫試藥購自 Janson Chimica 及 Aldrich Chemical Company 各種烷基磺酸購自 Merck Company，紫外線光譜儀使用 Jasco 出品 UVDEC-650，紅外線光譜儀為 Perkin-Elmer 783，融點測定器為 Mel-Temp，融點測定後未加修正。

(二)合成方法 (SUZUKI, 1976 Harrison, Phillips and Richards 1976) Triorganotin alkanesulfonates 之合成係用 triorganotin oxide (1 mole) 與 alkanesulfonic acid (1-2 mole) 在苯或甲苯中加熱共沸脫水 (azeotropic dehydrating) 反應而成 (Costa and Osborne 1971, Evans and Karrel 1985, Crowe et al 1978, 1979)。

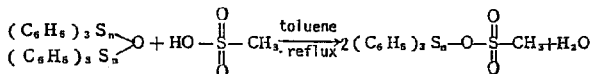
1. Tributyltin methanesulfonate 之合成



將Bis(tributyltin) oxide(1.00g, 1.7m mole)及 methane sulfonic acid(0.327g, 3.4m mole)置於圓底燒瓶中, 加入40ml的苯, 裝上Dean and Stark trap, 加熱回流10小時後, 將反應液減壓濃縮至

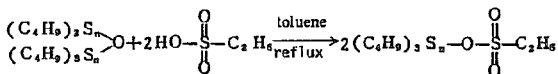
二分之一的容量移入分液漏斗, 用水清洗3次(3ml×3), 加入適量的anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 過濾後濾液濃縮除去甲苯後得透明液體1.105g, 收率84.4%。

2.Triphenyltin methanesulfonate之合成



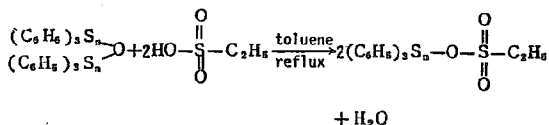
Bis(triphenyltin) oxide (1.00g, 1.4m mole), methane sulfonic acid(0.27g, 2.8m mole) 及40ml 3.Triphenyltin ethanesulfonate之合成

甲苯加熱沸騰8小時, 放冷後析出白色粉末, 濾取之得1.246g, 收率94.4%, mp286-288.5°。



將Bis(tributyltin) oxide (1.00g, 1.7m mole), ethane sulfonic acid(0.374g, 3.4m mole) 及40ml 4.Triphenyltin ethanesulfonate之合成

的苯混合加熱與上述相同方法處理, 得微黃色油狀物1.348, 收率99.33%。



將 Bis(triphenyltin) Oxide (1.00g, 1.4m mole), ethanesulfonic acid (0.308g, 2.8m mole) 及40ml 甲苯加熱回流10小時後放冷, 析出白色結晶

1.074g, 收率83.6%, mp232.5-234.5°。以上所述合成法所得化合物之性狀列於表1

表 1 Triorganotin Alkanesulfonates之性狀

Compound	R	MP°C	√SO <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> )	√C-Sn(cm <sup>2</sup> )	Molecular Weight
$R_3Sn - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}} - C_2H_5$	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	oil	1123	520	309.155
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	232.5-	1251	455	459.125
		234.5	1247	465	
$R_3Sn - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}} - CH_3$	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	oil	1135	---	385.125
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	286-	1255	439	455.083
		288-	1193	439	
		289	1209	450	

## (三)水溶性試驗

將上述所合成的4種有機錫磺酸化物(Organotin alkanesulfonate) $R_3SnSO_3R'$ 各取0.60g置於圓底燒瓶裡，加入30ml的蒸餾水在25°C的溫

度下攪拌2小時後靜置22小時，再將水溶液與剩下來未溶的有機錫磺酸化物分離，將水溶液在減壓下濃縮至乾，所得之重量即為溶解量。溶解量除以30(蒸餾水量)而求得溶解度%w/v，其結果參閱表2。

表2 Triorganotin Alkanesulfonates對水之溶解度(25°C)

Compound	R	Water Solubility % w/v
$R_3Sn-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-C_6H_5$	n-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.5
$R_3Sn-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-C_6H_5$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.13
$R_3Sn-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-CH_3$	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.1
$R_3Sn-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-CH_3$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.1

## 三、結果與討論

(一)三丁烷錫系列的化合物為常用之木材防腐劑及抗蟲抗菌的船舶塗料成分。此類化合物之水性極低，將其製成三丁烷錫烷基磺酸化物(tributyltin alkanesulfonate)之後，其水溶性達1.1—1.5%w/v之間。此種濃度已足夠供一般木材防腐之處理。

(二)含水的三丁烷錫錫氧化物在防腐處理時比不含水的效果好(Suzuki 1976, Avon 1978)。這是因為防腐劑之水溶液較易隨著水分滲透過木材的細胞壁而到達細胞內部，同時減少酵素對防腐劑的分解作用所致(Bravery, Parameswara and Liese 1975)。而三丁烷錫烷基磺酸化物與三丁烷錫氧化物Bis-(tributyltin) Oxide (T.B.T.O.)之防腐效能相當，前者為水溶性而後者為非水溶性。

(三)本試驗所研製的水溶性有機錫化合物與其他多種非水溶性有機錫化合物已進行防腐試驗，結果良好，容後專章報告。

## 四、結 論

本試驗結果研製出數種水溶性有機錫防腐劑，防腐試驗已進行完成，其防腐效果非常優異，近期內將另以專章報告。另外多種新的水溶性有機錫化合物刻正進行研製中，其結果容後繼續報告。

以水為溶劑在防腐處理上可減少費用之支出，減低對環境之污染。有機錫防腐劑之水溶液不但處理方便，更由於不燃性在防腐處理過程中也較安全。此外使用水溶液除了防腐效果好，容易滲透到木材細胞內部及減少木材內酵素對防腐劑之分解外，有機錫防腐劑之分子亦藉著水分易與菌類細胞中蛋白質的活性部位(active protein sites)結合而達成殺菌之效果(參閱圖2)。基於上述多種優點，水溶性有機錫防腐劑頗值得推廣以取代毒性強對環境污染大的傳統式防腐劑，尤其國內在這方面的研究尚屬首次，更應積極繼續開發研製優良新型的有機錫防腐劑。

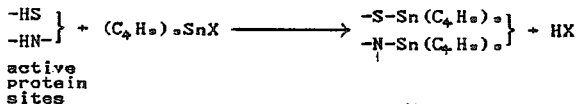


圖2 有機錫化合物與菌類細胞蛋白質的活性部位之結合

引用文獻

- Avon. 1978. Wood preservatives containing organotin compounds. ITRI Publication No.65.
- Blunden, S.J., A.H. Chapman, A.J. Crowe and P.J. Smith. 1978. The preparation of some water soluble tributyltin biocides. Intern. Tin Research Inst. Publication No.552.
- Bokranz, A. and H. Plum. 1975. In Industrial manufacture and use of organotin compounds. Schering Ag, Bergkamen, W. Germany.
- Bravery, A.F., N. Parameswaran, N. and W. Liesc. 1975. Matu.Org. da Costa, E.W.B. and L. D. Osborne. 1971. Holzforsch. 25:119.
- Crowe, A.J., R. Lie and P.J. Smith. 1979. Tributyltin wood preservatives. ITRI Publication No.559.
- Crowe, A.J. and P.J. Smith. 1978. Inorg. Chim. Acta 19:L7.
- Evans, C.J. and P.J. Smith. 1975. J. Oil. Assn. 58:160.
- Evans, C.J. and Karrel ED Stephen. 1985. In Organotin compounds in modern technology. Elsevier, Amsterdam. Chapter 4: Wood Preservation. pp.101-133.
- Harrison, P.G., R.C. Phillips, and J.A. Richards. 1976. J. Organometal Chem. 114:47.
- Richardson, B.A. 1970. In Rec. Brit. Wood Preserv. Assn. Ann. Conv. Cambridge p.37
- Richardson, B.A. 1973. Stone Ind. 8:2.
- Richardson, B.A. and T.R.G. Cox. 1974. Aquacous organotin wood preservatives. Tin and its uses. 102:6-10.
- Suzuki, R., Y. Kuriyama and H. Shioyama. 1976. Jap. Pat. 18:489.