การสังเคราะห์สารฆ่าเชื้อราชนิดดีบุกอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้

นายเชิดชัย ละอองทิพรส

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-163-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

i 17413746

SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE ORGANOTIN FUNGICIDES

Mr. Cherdchai Laongtiparos

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-636-163-5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THESIS TITLE SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE ORGANOTIN FUNGICIDES.

By Mr. Cherdchai Laongthipparos

Department Chemistry

Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran,Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the master's degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

..... Thesis advisor

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

เชิดชัย ละอองทิพรส : การสังเคราะห์สารฆ่าเชื้อราชนิดดีบุกอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ (SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE ORGANOTIN FUNGICIDES) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ, 66 หน้า. ISBN 974-636-163-5

ได้สังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่ละลายน้ำ ชนิดใหม่ 6 ชนิด จากปฏิกิริยาของ บิส(ไตรนอมัลบิวทิลทิน) ออกไซด์ กับสารประกอบพวกอัลคาโนลามีน หรือ ไกลคอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาสูงกว่าร้อยละ 98 การวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ใช้เทคนิค อินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์, โปรตอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปี, คาร์บอน 13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปีและการวิเคราห์ธาตุ เมื่อนำผลิตภัณฑ์มาทดสอบความสามารถในการละลายน้ำ โดยการหาปริมาณดีบุกในน้ำด้วยเครื่องเอ็กเรย์ ฟลูออเรสเซนต์ พบว่า 2-[(ไตรบิวทิลทิน)ออกซีทริส(เอทิลลีนออกซี)]เอทานอล ละลายน้ำได้ถึง 1.05% และพบว่าสารละลายน้ำของผลิตภัณฑ์ทั้ง 6 ชนิด สามารถยับยั้งเชื้อราได้ โดย 2-{เอ็น-[(ไตรบิวทิลทิน)ออกซี)เอทิล]อะมิโน } เอทานอล มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อรามากที่สุด(ค่า MIC (30 วัน) สำหรับ *แอสเปอร์จิลลัส, เพนนิซิลเลียม* และ *ไตรโคเดอร์มา รีซิไอ* คือ 30, 70 และ 70 ppm. ตามลำดับ)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C725163 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: WATER SOLUBLE ORGANOTIN COMPOUND / BIOCIDE / FUNGICIDE
CHERDCHAI LAONGTIPAROS : SYNTHESIS OF WATER SOLUBLE ORGANOTIN FUNGICIDES.
THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D. 66 pp. ISBN 974-636-163-5

Six novel water soluble organotin compounds were synthesized by reaction of Bis(tributyltin) oxide (TBTO) with various alkanolamines and glycols. The products were obtained in high yield (>98%). The structures of products were characterized by IR, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy and Elemental analysis. The solubilities of products were tested by the determination of tin in aqueous solution by X-ray fluorescence . It was found that 2-[(tributyltin)oxytris(ethyleneoxy)]ethanol(cpd.6) could be dissolved in water in the amount of 1.05%w/v. The aqueous solution of all six compounds exhibited the fungi. It was found that 2-{N-[(tributyltin)oxy)ethyl]amino}ethanol(cpd.2) showed the most anti-fungal activity. (MIC of cpd.2 for *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp. and *Trichoderma reesei* at 30, 70 and 70 ppm. respectively)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต เชิดชัย ลองทิพรส

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran, my advisor for his kind help, guidance and continuous encouragement throughout the course of this research. I would like to thank the Graduate School of Chulalongkorn University for financial support on the Research Assistant Scholarship . I greatly appreciate Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his comment and suggestion.

The special thanks are due to the Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, Kingmongkut's Institute of Technology and the Department of Microbiology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for allowing me to use the ficilities and research instruments. Finally, thanks are also extended to his friends for their encouragement and assistance in all cases.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

Abstract in Thai iv
Abstract in English v
Acknowledgement vi
List of Figures ix
List of Tables xi
List of Abbreviations xii
Chapter
I INTRODUCTION 1
1.1 The Use of Organotin Compounds 1
1.2 The Objective of This Research 4
II EXPERIMENT 6
2.1 Instruments 6
2.2 Reagents 6
2.3 Synthesis of Tributyltin Compounds 7
2.3.1 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxy] ethanamine 7
2.3.2 Synthesis of 2-{N-[((Tributyltin)oxy)ethyl] amino}ethanol 8
2.3.3 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxy]ethanol 8
2.3.4 Synthesis of 3-[(Tributyltin)oxy]propanol 9
2.3.5 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxybis(ethyleneoxy)]ethanol 10

Page

2.3.6 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxytris(ethyleneoxy)] ethanol..... 10
2.4 Preparation and Analysis of Aqueous Solutions of Tributyltin Compounds..... 11
2.5 The Fungitoxicity Testing of Tributyltin Compounds by The Agar Dilution Method..... 12
2.5.1 Materials..... 12
2.5.2 Method..... 12
III RESULTS AND DISCUSSION..... 14
3.1 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxy] ethanamine [cpd.1]..... 14
3.2 Synthesis of 2-{N-[((Tributyltin)oxy)ethyl] amino}ethanol [cpd.2]..... 18
3.3 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxy]ethanol [cpd.3] and 3-[(Tributyltin)oxy]propanol[cpd.4]..... 21
3.4 Synthesis of 2-[(Tributyltin)oxybis(ethyleneoxy)]ethanol[cpd.5] and 2-[(Tributyltin)oxytris(ethyleneoxy]ethanol[cpd.6]..... 24
3.5 The Solubilities of Tributyltin Compounds..... 28
3.6 Fungicidal Activity of Tributyltin Compounds..... 29
IV CONCLUSION..... 37
REFERENCES..... 39
APPENDIX..... 41
VITA..... 66

LIST OF FIGURES

Figure Page

1 The clear zone of inhibition of synthesized tributyltin compounds for *Aspergillus* sp. (7 days)..... 33

2 The clear zone of inhibition of synthesized tributyltin compounds for *Penicillium* sp. (7 days)..... 34

3 The clear zone of inhibition of synthesized tributyltin compounds for *Trichoderma reesei*. (7 days)..... 35

4 The IR spectrum of compound 1..... 42

5 The ^{1}H NMR spectrum of compound 1..... 43

6 The ^{13}C NMR spectrum of compound 1..... 44

7 The IR spectrum of compound 2..... 45

8 The ^{1}H NMR spectrum of compound 2..... 46

9 The ^{13}C NMR spectrum of compound 2..... 47

10 The IR spectrum of compound 3..... 48

11 The ^{1}H NMR spectrum of compound 3..... 49

12 The ^{13}C NMR spectrum of compound 3..... 50

13 The IR spectrum of compound 4..... 51

14 The ^{1}H NMR spectrum of compound 4..... 52

15 The ^{13}C NMR spectrum of compound 4..... 53

16 The IR spectrum of compound 5..... 54

17 The ^{1}H NMR spectrum of compound 5..... 55

Figure Page

18 The ^{13}C NMR spectrum of compound 5..... 56
19 The IR spectrum of compound 6..... 57
20 The ^{1}H NMR spectrum of compound 6..... 58
21 The ^{13}C NMR spectrum of compound 6..... 59
22 The ^{13}C NMR spectrum of Monoethanolamine..... 60
23 The ^{13}C NMR spectrum of Diethanolamine..... 61
24 The ^{13}C NMR spectrum of Ethylene glycol 62
25 The ^{13}C NMR spectrum of Propylene glycol..... 63
26 The ^{13}C NMR spectrum of Triethylene glycol..... 64
27 The ^{13}C NMR spectrum of Tetraethylene glycol..... 65

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table page

1 Analytical data for tributyltin compounds.....15

2 The IR absorption band assignments of cpd.1.....16

3 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR data for cpd.1.....17

4 The IR absorption band assignments of cpd.2.....19

5 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR data for cpd.2.....20

6 The IR absorption band assignments of cpd.3.....22

7 The IR absorption band assignments of cpd.4.....22

8 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR data for cpd.3 and cpd.4.....24

9 The IR absorption band assignments of cpd.5.....25

10 The IR absorption band assignments of cpd.6.....26

11 ^{1}H NMR and ^{13}C NMR data for cpd.5 and cpd.6.....27

12 Water solubilities of tributyltin compounds.....28

13 The clear zone of inhibition of synthesized tributyltin compounds for *Aspergillus* sp. (7 days).....30

14 The clear zone of inhibition of synthesized tributyltin compounds for *Penicillium* sp. (7 days).....31

15 The clear zone of inhibition of synthesized tributyltin compounds for *Trichoderma reesei.* (7 days).....32

16 The activities of tributyltin compounds against fungi as a function of minimal inhibitory concentration (MIC) 36

LIST OF ABBREVIATION

TBTO	bis(tri-n-butyltin)oxide
br	broad
δ	chemical shift
cpd.	compound
J	coupling constant
^{o}C	degree Celsius
g	gram(s)
Hz	Hertz
h	hexatlet
hr	hour(s)
IR	infrared
me	medium(IR)
ml	milliliter(s)
m	multiplet
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	part per million
p	pentlet
s	singlet
st	strong(IR)
ν	symmetric stretching
t	triplet
cm^{-1}	unit of wave number
w	weak(IR)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย