

三烷基锡配合物($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$)₃Sn[O₂C(CHRPh)][R: OH (1), H (2)] 的合成、结构、热稳定性、量子化学及毒性研究

庾江喜 冯泳兰 蒋伍玖 朱小明 张复兴 邝代治*

(功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室, 衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 甲醇中氧化双[三(2-甲基-2-苯基)丙基锡]分别与 *DL*-扁桃酸、苯乙酸反应, 合成了 2 个三烷基锡配合物($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$)₃Sn[O₂CCH(OH)Ph] (**1**)和($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$)₃Sn(O₂CCH₂Ph) (**2**)。经 IR、¹H 和 ¹³C NMR、元素分析和 X-射线单晶衍射表征结构。**1** 和 **2** 均属三斜晶系, 空间群 *P* $\bar{1}$ 。配合物 **1** 晶体学参数: *a*=0.971 1(2) nm, *b*=1.176 6(3) nm, *c*=1.700 8(4) nm, α =96.840(12)°, β =103.235(12)°, γ =110.725(11)°, *Z*=2, *V*=1.726 0(7) nm³, *D*_c=1.288 g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ =0.773 mm⁻¹, *F*(000)=696, *R*₁=0.032 5, *wR*₂=0.087 3。配合物 **2** 晶体学参数: *a*=0.972 85(9) nm, *b*=1.161 40(11) nm, *c*=1.689 31(16) nm, α =96.830(5)°, β =101.935(5)°, γ =110.770(4)°, *Z*=2, *V*=1.707 1(3) nm³, *D*_c=1.271 g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ =0.778 mm⁻¹, *F*(000)=680, *R*₁=0.024 8, *wR*₂=0.067 3。**1** 和 **2** 的中心锡原子均为畸变四面体构型。通过分子间 C—H···O 或 C—H··· π 作用, **1** 和 **2** 分别形成一维带状或链状结构。热重分析结果表明, **1** 和 **2** 具有良好的稳定性。毒性测试的初步结果表明, 配合物 **1**、**2** 具有较好的环境相容性, 对石螺急性毒性较小。

关键词: 三烷基锡配合物; 扁桃酸; 苯乙酸; 晶体结构; 毒性

中图分类号: O614.43·2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)09-2025-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.249

Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability, Quantum Chemistry and Toxicity of Trialkyltin Complexes ($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$)₃Sn[O₂C(CHRPh)] [R: OH (1), H (2)]

YU Jiang-Xi FENG Yong-Lan JIANG Wu-Jiu

ZHU Xiao-Ming ZHANG Fu-Xing KUANG Dai-Zhi*

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of College of Hunan Province, Department of Chemistry and
Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: Two trialkyltin complexes ($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$)₃Sn[O₂CCH(OH)Ph] (**1**) and ($\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$)₃Sn(O₂CCH₂Ph) (**2**) were synthesized by the reactions of *DL*-mandelic acid and phenylacetic acid with bis [tri (2-methyl-2-phenylpropyl)tin oxide, respectively. The two complexes were characterized by IR, ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis and X-ray crystal diffraction. The crystal of complex **1** belongs to triclinic system, space group *P* $\bar{1}$, *a*=0.971 1(2) nm, *b*=1.176 6(3) nm, *c*=1.700 8(4) nm, α =96.840(12)°, β =103.235(12)°, γ =110.725(11)°, *Z*=2, *V*=1.726 0(7) nm³, *D*_c=1.288 g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ =0.773 mm⁻¹, *F*(000)=696, *R*₁=0.032 5, *wR*₂=0.087 3. The crystal of complex **2** also belongs to triclinic system, space group *P* $\bar{1}$, *a*=0.972 85(9) nm, *b*=1.161 40(11) nm, *c*=1.689 31(16) nm, α =96.830(5)°, β =101.935(5)°, γ =110.770(4)°, *Z*=2, *V*=1.707 1(3) nm³, *D*_c=1.271 g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ =0.778 mm⁻¹, *F*(000)=680, *R*₁=0.024 8, *wR*₂=0.067 3. The tin atoms of two complexes are aberrant tetrahedral configurations. a 1D ribbon structure of complex **1** is formed by C—H···O interactions and a 1D chain structure of complex **2** is generated by C—H··· π interactions. The preliminary tests showed the two complexes displayed good thermal

收稿日期: 2014-03-05。收修改稿日期: 2014-04-08。

湖南省自然科学基金(No.13JJ3112), 湖南省科技计划(No.2013TZ2025), 湖南省高校创新平台开放基金(No.13K105), 衡阳市科技计划(No.2012KJ30), 衡阳师范学院协同创新中心培育项目(No.12XT02)及衡阳师范学院青年骨干教师培养计划(2012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hnkcg@qq.com; 会员登记号: S06N8374M1012。

stability and weak toxicity against local snail. It may mean that the two complexes are of good environmental compatibility. CCDC: 955579, **1**; 955580, **2**.

Key words: trialkyltin complex; mandelic acid; phenylacetic acid; crystal structure; toxicity

0 前言

许多有机锡化合物具有较强的生物活性,还具有选择性高、残留量低、易降解、对生态环境影响较小等特点,在农用杀虫、杀菌、除草等领域应用前景广阔^[1-3]。如,三苯基锡化合物被用来防治甜菜褐斑病和马铃薯晚疫病;三环己基锡衍生物能用作高效杀螨剂、除草剂。研究表明,有机锡化合物的生物活性取决于与锡原子相连的烃基的数目、位阻大小及配体^[4-9]。利用含 N、O、S 或 P 等原子的有机配体,与烃基锡氧(卤)化物反应,可获得四、五、六、七等多种配位结构的有机锡衍生物^[10-13],部分化合物具有比其前体更高的生物活性^[4-5,9]。氧化双[三(2-甲基-2-苯基)丙基锡],即苯丁锡,是一种农作物植食性螨类的有效防治剂,然而受烃基位阻太大的影响,其衍生物中心锡原子多为简单的四面体构型^[14-15]。为了进一步研究配体对有机锡化合物空间结构和性能的影响,我们以苯丁锡与 *DL*-扁桃酸、苯乙酸反应,合成了 2 个三(2-甲基-2-苯基)丙基锡羧酸酯。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

氧化双[三(2-甲基-2-苯基)丙基锡]为化学纯,购自浙江华兴农药有限公司。*DL*-扁桃酸、苯乙酸为化学纯,购自上海晶纯实业有限公司。甲醇为分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司,未经处理。

熔点用 X4 双目体视显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)测定,温度计未经校正。C、H 含量用 PE-2400(II)元素分析仪(美国 PE 公司)测定。红外光谱用 IR Prestige-21 红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司,4 000~400 cm⁻¹)测定。核磁共振氢谱、碳谱用 Bruker Avance 400 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司,

TMS 为内标)测定。热重分析于 TG 209 F3 热重分析仪(德国 Netzsch 公司)上进行。

1.2 配合物的合成

50 mL 圆底烧瓶中,加入氧化双[三(2-甲基-2-苯基)丙基锡] 0.5 mmol, *DL*-扁桃酸 1 mmol 或者苯乙酸 1 mmol, 20 mL 甲醇,搅拌回流反应 8 h,反应完成后,旋转蒸发除去部分溶剂,冷却至室温,过滤,滤液静置数天后析出晶体,得化合物 **1** 或 **2**。

配合物 **1**: 无色透明晶体 0.438 g, 收率 65.5%。m.p. 128~129 °C。元素分析(C₃₈H₄₆O₃Sn, 理论值(%): C 68.17, H 6.93; 实测值(%): C 68.15, H 6.96。IR (KBr, cm⁻¹): 3 459(w), 3 056(w), 3 027(w), 2 958(m), 2 921(w), 1 656(s), 1 496(w), 1 446(w), 1 321(vs), 1 277(w), 1 192(m), 1 067(m), 1 029(w), 936(w), 770(m), 745(w), 700(vs), 620(m), 557(w), 511(w), 425(w)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ 6.97~7.44(m, 20H, Ph-H), 4.99(s, 1H, PhCH(OH)-), 3.75(s, 1H, PhCH(OH)-), 1.11(s, 18H, Me-H), 1.08(s, 6H, SnCH₂-)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ 32.71 (SnCH₂-), 37.57 (Me-C), 39.46 (Me₂PhC-), 73.73 (PhCH(OH)-), 125.30, 125.95, 126.58, 127.70, 128.14, 128.42, 140.12, 150.64 (Ph-C), 176.75 (-COO)。

配合物 **2**: 无色透明晶体 0.487 g, 收率 74.6%。m.p. 71~73 °C。元素分析(C₃₈H₄₆O₂Sn, 理论值(%): C 69.84, H 7.10; 实测值(%): C 69.85, H 7.07。IR (KBr, cm⁻¹): 3 084(w), 3 056(w), 3 027(w), 2 960(m), 2 919(w), 2 861(w), 1 658(vs), 1 601(w), 1 494(w), 1 442(w), 1 384(w), 1 362(w), 1 315(s), 1 279(w), 1 191(w), 1 152(w), 1 074(w), 1 029(w), 934(w), 768(m), 723(m), 700(s), 644(w), 618(w), 554(w), 507(w), 451(w)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ 7.04~7.33(m, 20H, Ph-H), 3.54(s, 2H, PhCH₂COO), 1.14(s, 18H, Me-H), 1.09(s, 6H, SnCH₂-)。¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz), δ 32.66 (SnCH₂-), 37.36

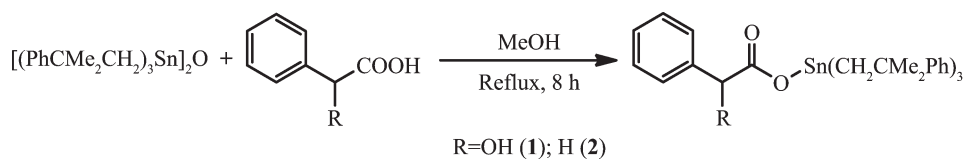


图 1 化合物的合成反应

Fig.1 Preparation of the complexes

(Me-C),39.06(Me₂PhC-),43.44(PhCH₂-),125.32,125.81,126.45,128.28,128.33,129.41,136.18,150.93(Ph-C),175.70(-COO)。

1.3 晶体结构测定

分别选取尺寸为 0.27 mm×0.25 mm×0.21 mm (1) 和 0.25 mm×0.23 mm×0.20 mm (2)的晶体,在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),于 296(2) K,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。配合物 1 在 2.50°~26.00°范围内共收集 17 861 个衍射点,其中独立衍射点 6 730 个(R_{int} =0.019 8),用于结构精修的可观察衍射点 6 059 个[$I>2\sigma(I)$];配合物 2 在 1.92°~27.61°范围内共收集 21 895 个衍射点,其中独立衍射点 7 842 个(R_{int} =0.020 5),用于结构精修的可观察衍射点 7 244 个[$I>2\sigma(I)$]。全部数据经 Lp 因子和多重扫描吸收校正。晶体结构由直接法解出,全部非氢原子和 1 中 H3A 原子坐标在差值 Fourier 合成中

陆续确定,其余氢原子由理论加氢法给出在晶胞中的位置坐标。对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。全部结构分析计算工作采用 SHELXTL-97 程序完成。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC:955579,1;955580,2。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱与核磁共振氢谱

配体与相应配合物的红外光谱差异较明显。配体在 2 500~3 300 cm⁻¹ 处的羧羟基缔合吸收峰,在其配合物中消失,表明羟基去质子与锡原子发生配位。扁桃酸在 1 714、1 296 cm⁻¹ 和苯乙酸在 1 698、1 240 cm⁻¹ 处的羰基不对称与对称伸缩振动,配合物中分别向低频和高频区迁移,1 中出现在 1 656、1 321 cm⁻¹,2 中出现在 1 658、1 315 cm⁻¹,两者之差 $\Delta\nu$ 为 335 cm⁻¹ (1)和 343 cm⁻¹ (2),表明配合物中羧

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据
Table 1 Crystal data of complex 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₆ O ₃ Sn	C ₃₈ H ₄₆ O ₂ Sn
Formula weight	669.44	653.44
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a / nm	0.971 1(2)	0.972 85(9)
b / nm	1.176 6(3)	1.161 40(11)
c / nm	1.700 8(4)	1.689 31(16)
α / (°)	96.840(12)	96.830(5)
β / (°)	103.235(12)	101.935(5)
γ / (°)	110.725(11)	110.770(4)
V / nm ³	1.726 0(7)	1.707 1(3)
Z	2	2
D_c / (g·cm ⁻³)	1.288	1.271
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.773	0.778
$F(000)$	696	680
Crystal size / mm	0.27×0.25×0.21	0.25×0.23×0.20
θ range for data collection / (°)	2.50 to 26.00	1.92 to 27.61
Limiting indices	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -21 \leq l \leq 20$
Reflections collected / unique	17 861 / 6 730 (R_{int} =0.019 8)	21 895 / 7 842 (R_{int} =0.020 5)
Data / restraints / parameters	6 730 / 14 / 379	7 842 / 26 / 370
Goodness of fit on F^2	1.068	1.103
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1 =0.032 5, wR_2 =0.087 3	R_1 =0.024 8, wR_2 =0.067 3
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	923 and -486	396 and -608

基均为单齿配位^[16]。**1** 在 557、425 cm^{-1} 和 **2** 在 554、451 cm^{-1} 分别出现 Sn-C、Sn-O 键的伸缩振动吸收^[17]。

配合物的 ^1H NMR 谱中, 各组峰的积分面积之比与相应的各组质子数之比基本吻合。**1** 在 6.97~7.44 和 **2** 在 7.04~7.33 范围内的多重峰, 归属为苯环质子吸收峰^[13]。**1** 在 4.99 和 **2** 在 3.54 处的单峰, 分别归属为相应配体的次甲基和亚甲基氢峰^[14,19], 前者较后者位于低场, 其原因是扁桃酸的次甲基除与羧基相连外, 还与羟基相连, C-O 键电子云偏向羟基氧一侧, 次甲基氢受到的屏蔽作用减弱。**1** 在 1.11、1.08 和 **2** 在 1.14、1.09 处的单峰, 分别归属为配合物中甲基及与锡相连的亚甲基氢峰^[14,15]。配合物的 ^{13}C NMR 谱中, 苯环碳原子出现在 125.30~150.64 (**1**) 和 125.32~150.93 (**2**) 范围内; 羧基碳原子分别出现在 176.75 (**1**) 和 175.70 (**2**), 与类似化合物基本一致^[18-19]。

2.2 晶体结构分析

配合物的分子结构见图 2, 主要键长和键角列于表 2。从分子结构图和结构参数可知, 配合物 **1** 和 **2** 的中心锡原子的配位环境类似, 锡原子与 3 个 2-甲基-2-苯基丙基的亚甲基碳、配体分子的 1 个羧基氧原子配位, 形成以锡原子为中心的四面体构型。3 组 Sn-C 键键长较为接近, **1** 中 3 个 Sn-C 键长最大差 0.001 3 nm, **2** 的 3 个 Sn-C 键长几乎相等。3 组 $\angle\text{O-Sn-C}$ 角偏差较大, 均明显偏离正四面体的 109.5° , 可见锡原子与配位原子组成畸变四面体构型。Sn1 与羧基 O1 原子的距离: 0.208 2 nm (**1**)、0.206 1 nm (**2**), 小于 Sn-C 键长, 也远小于两原子的共价半径之和 0.216 nm^[20], 说明配合物中 Sn1 与 O1 原子间形成了较强的配键。Sn1 与羧基 O2 原子间的距离: 0.314 7 nm (**1**)、0.309 9 nm (**2**), 作用较弱, 故配合物 **1** 和 **2** 中羧基是以单齿形式与锡原子配

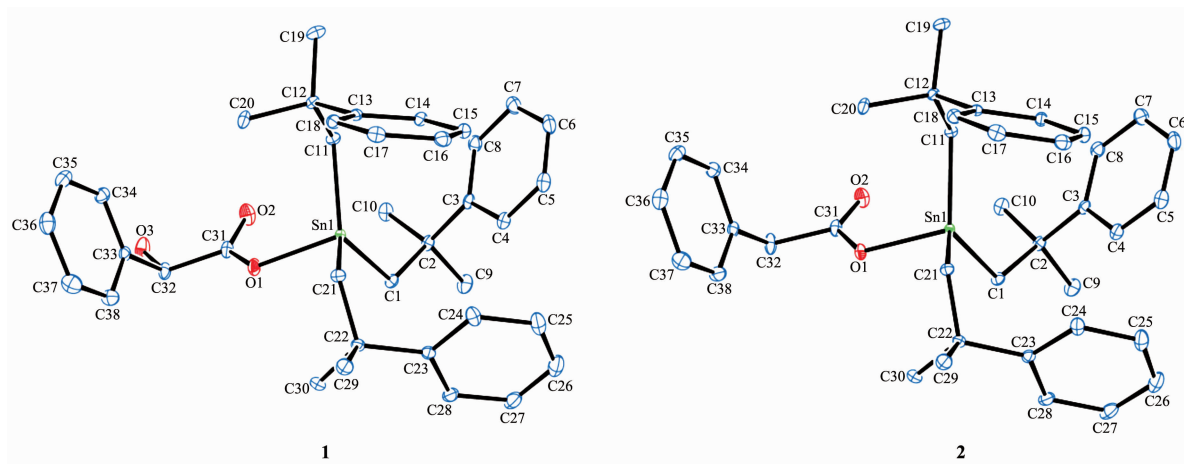


图 2 配合物的分子结构图(椭球率 5%)

Fig.2 Molecular structures of complex **1** and **2** with 5% probability ellipsoids

表 2 配合物的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for the complexes

Complex	1	2
Sn1-O1	0.208 2(2)	0.206 13(14)
Sn1-C1	0.215 1(3)	0.215 15(19)
Sn1-C11	0.215 0(3)	0.215 11(17)
Sn1-C21	0.213 8(3)	0.215 17(18)
O1-Sn1-C1	101.32(12)	102.86(8)
O1-Sn1-C11	105.07(12)	104.15(7)
O1-Sn1-C21	91.91(12)	94.00(7)
C1-Sn1-C11	119.09(12)	118.50(8)
C1-Sn1-C21	116.74(12)	116.68(8)
C11-Sn1-C21	116.06(11)	115.20(7)

表 3 配合物的氢键数据

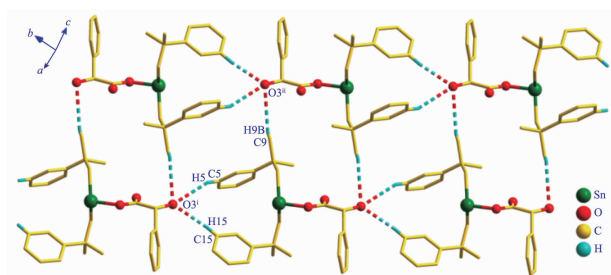
Table 3 Parameters of hydrogen bonding interactions in the complexes

Complex	D-H...A	$d(\text{D}\cdots\text{H})$ / nm	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ / nm	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ / nm	$\angle \text{D-H}\cdots\text{A}$ / (°)
1	C5-H5...O3 ⁱ	0.092 9	0.268 9	0.348 2	143.83
	C9-H9B...O3 ⁱⁱ	0.096 0	0.314 2	0.352 8	105.90
	C15-H15...O3 ⁱ	0.093 0	0.265 8	0.356 4	164.84
2	C34 ⁱ -H34 ⁱ ...Cg	0.093 0	0.311 3	0.399 1	157.99

Symmetry code: **1**: ⁱ 1+x, 1+y, z; ⁱⁱ -x, -y, 2-z; **2**: ⁱ x, 1+y, z.

位,与红外光谱相印证。

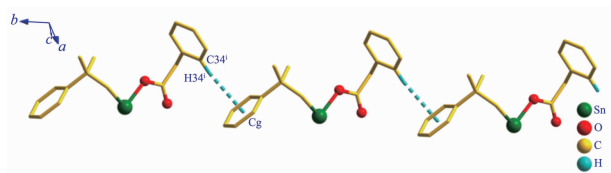
1 和 **2** 的晶体中,两相邻分子之间,分别存在着 C-H...O 或 C-H... π 弱相互作用 (相关参数列于表 3),使得 **1** 和 **2** 分别形成一维带状或链状结构,如图 3、4 所示。表 3 和图 4 中, Cg (Centroid;0.679 52, 0.409 15,0.763 48) 是 **2** 中由 C23、C24、C25、C26、C27、C28 原子组成的苯环的质心。



Some 2-methyl-2-phenylpropyl groups are omitted for clarity

图 3 C-H...O 作用构筑的配合物 **1** 一维带状结构

Fig.3 1D ribbon structure of complex **1** by C-H...O interactions



Some 2-methyl-2-phenylpropyl groups are omitted for clarity

图 4 C-H... π 作用构筑的配合物 **2** 一维链状结构

Fig.4 1D chain structure of complex **2** by C-H... π interactions

2.3 热稳定性分析

为了研究配合物的热稳定性,在空气氛下、以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率,于 $40\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内测得配合物 **1** 和 **2** 的热失重曲线如图 5 所示。从图 5 可见,随着温度的上升,两配合物均出现了较为明显的失重过程,配合物 **1** 在 $210\sim 340\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,总重量损失了 78.7%;配合物 **2** 在 $205\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,总重量损失了 75.8%。假定残渣对应的成分是 SnO_2 ,

理论计算值分别为 22.5% (**1**)和 23.1% (**2**),实测值与计算值基本一致。热重分析结果表明:配合物 **1** 和 **2** 具有良好的热稳定性,分别在 210 、 $205\text{ }^\circ\text{C}$ 以下可以稳定。

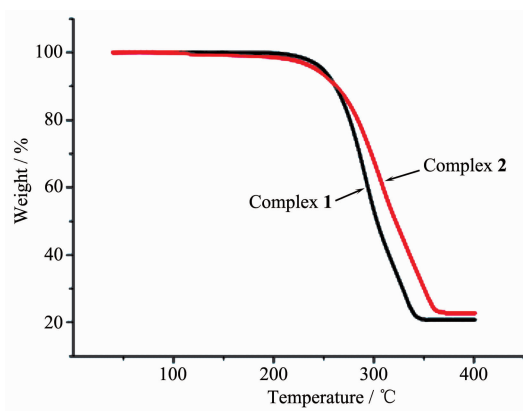


图 5 配合物 **1** 和 **2** 的热重分析曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of complex **1** and **2**

2.4 量子化学研究

利用 Gaussian03W 程序,在 B3lyp/Lanl2dz 基组水平,把配合物的原子分为 6 部分:(a) Sn 原子;(b) 氧原子;(c) 2-甲基-2-苯基丙基 C 原子;(d) 配体的 C 原子;(e) 2-甲基-2-苯基丙基 H 原子;(f) 配体的 H 原子,按文献^[20]方法,对配合物进行量子化学研究。

配合物 **1** 和 **2** 分子的总能量分别为 $-1\ 703.735\ 446\ 55\text{ a.u.}$ 和 $-1\ 628.544\ 252\ 11\text{ a.u.}$, E_{HOMO} 均为负值,**1** 和 **2** 的最高占据轨道与最低未占轨道的能量间隙 ΔE 分别为 $0.222\ 28\text{ a.u.}$ 和 $0.226\ 04\text{ a.u.}$,表明配合物 **1** 和 **2** 均较难失去电子,其结构稳定,与热重分析结果一致。

从表 4 和图 6 可以看出,两配合物中均以 C 原子轨道对 HOMO 和 LUMO 的贡献为主,达 $74\%\sim 95\%$,其它原子对前沿分子轨道的贡献之和约 $26\%\sim 5\%$,且两配合物中各对应原子轨道在组成 HOMO 和 LUMO 时类似,只有 2-甲基-2-苯基丙基 H 原子和配体 H 原子轨道对前沿分子轨道的贡献不一致。

表 4 配合物的分子轨道组成(%) (B3lyp/Lanl2dz)

Table 4 Some calculated frontier molecular orbitals composition(%) of the complexes

Complex	MO	$E / \text{a.u.}$	a	b	c	d	e	f
1	151 _{HOMO}	-0.236 38	0.35	20.15	1.77	74.48	2.93	0.30
	152 _{LUMO}	-0.014 10	5.25	0.72	86.60	2.82	0.06	4.54
2	147 _{HOMO}	-0.233 42	0.41	24.09	2.33	71.73	0.34	1.08
	148 _{LUMO}	-0.007 38	2.26	0.25	93.12	1.67	2.63	0.06

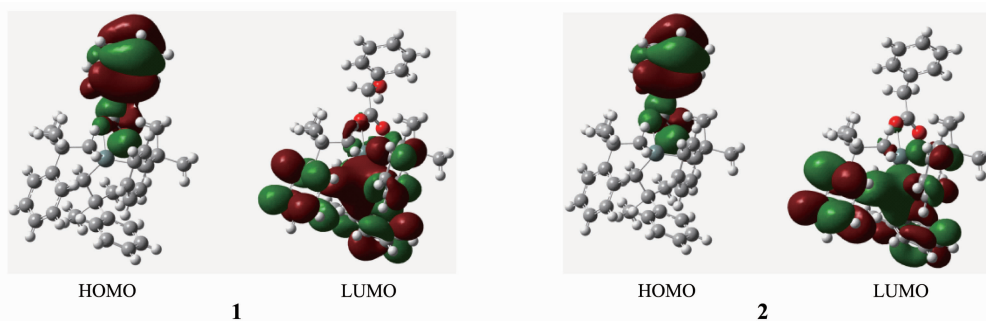


图 6 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig.6 Schematic diagram of frontier MO for the complexes

1 中, 2-甲基-2-苯基丙基 H 原子对 HOMO 贡献为 2.93%, 对 LUMO 贡献减少至 0.06%; **2** 中, 配体 H 原子轨道对分子轨道的贡献类似于 **1** 中 2-甲基-2-苯基丙基 H 原子的贡献规律, 但 **1** 和 **2** 中, 全部 H 原子对 LUMO 的贡献与 HOMO 比较均不同程度增大。

3.5 对石螺的毒性实验

为了考察配合物对水生腹足类软体动物的毒性, 选取石螺为代表、参照文献^[22]方法进行实验。将配合物 **1**、**2** 和苯丁锡研成粉剂、用脱氯水分别配制成 4 个不同浓度梯度 (0.50、1.00、1.50 和 2.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的悬浊液。实验分为药物试验组(分别加入不同浓度的测试药)和对照组(只加去氯水, 不加测试药),

每个浓度设 3 个平行样。在 250 mL 烧杯中加入 200 mL 设定浓度的药液和 10 只市售新鲜石螺活体, 用尼龙纱网盖于药液表面以阻止石螺爬出, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下培养 48 h, 倾去药液, 经清水反复冲洗后, 加入脱氯水 200 mL, 继续培养 12 h, 用敲击法鉴定石螺存活数, 取 3 组平均值计算死亡率, 结果如表 5 所示。

从表 5 可见, 配合物 **1** 和 **2** 对石螺具有一定的毒性, 并呈现出较明显的剂量-效应相关关系。随着药物浓度的增加, 石螺的死亡率呈上升趋势, 但总体上配合物对石螺的急性毒性较低, 表明标题配合物具有较好的环境相容性。

表 5 配合物 **1**、**2** 和苯丁锡对石螺的毒性(%)Table 5 Toxicity(%) of complex **1**, **2** and $[(\text{PhCMe}_2\text{CH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ against local snail

Complex	Concentration / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
	0.50	1.00	1.50	2.00
1	10.00	13.33	16.67	36.67
2	10.00	13.33	13.33	16.67
$[(\text{PhCMe}_2\text{CH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$	6.67	13.33	20.00	33.33
H_2O	6.67			

参考文献:

- [1] GONG Gen-Fei(龚根飞), SONG Ran(宋冉), ZOU Yin-Bo(邹引波), et al. *Chinese J. Org. Chem.* (有机化学), **2013**, *33*(4): 803-807
- [2] Abbas S, Hussain M, Ali S, et al. *J. Organomet. Chem.*,

2013, *724*:255-261

- [3] XIE Qing-Lan(谢庆兰), HE Xi-Lin(贺晞林), HE Shui-Ji(贺水济), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **1999**, *57*:210-218
- [4] Hong M, Yin H, Zhang X, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *724*:23-31

- [5] Sun M L, Ruan B F, Zhang Q, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, **696**(20):3180-3185
- [6] Zhu C, Yang L, Li D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, **375**(1): 150-157
- [7] Zhang J H, Zhang R F, Ma C L, et al. *Polyhedron*, **2011**, **30** (4):624-631
- [8] Xiao X, Han X, Mei Z, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2013**, **729**:28-39
- [9] Kang W, Wu X, Huang J. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, **694** (15):2402-2408
- [10] Voigt A, Murugavel R, Roesky H W. *Organometallics*, **1996**, **15**(24):5097-5101
- [11] Chandrasekhar V, Kundu S, Kumar J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**(4):1665-1675
- [12] Xu G H, Ma J F, Yu H X, et al. *Organometallics*, **2006**, **25** (26):5996-6006
- [13] Chandrasekhar V, Gopal K, Thilagar P. *Acc. Chem. Res.*, **2007**, **40**(6):420-434
- [14] BAO Ming(包明), HE Qing-Lin(贺庆林), LIU Bao-Dian(刘宝殿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1998**, **14**(1):114-117
- [15] TIAN Lai-Jin(田来进), SUN Yu-Xi(孙玉希), ZHENG Xiao-Liang(郑晓亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, **22**(11):2031-2036
- [16] Petrosyan V S, Yashina N S, Drovetskaia T V, et al. *Appl. Organometal. Chem.*, **1996**, **10**(7):523-530
- [17] KE Yi-Kan(柯以侃), DONG Hui-Ru(董慧茹). *Analysis Chemistry Handbook: Vol.3*(分析化学手册:第三分册). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**:932-935
- [18] Warncke G, Bhme U, Günther B, et al. *Polyhedron*, **2012**, **47** (1):46-52
- [19] Ma C, Ren Y, Wang Y, et al. *Polyhedron*, **2010**, **29**(2):881-885
- [20] Alcock N W, Timms R E. *J. Chem. Soc. A*, **1968**:1873-1876
- [21] KUANG Dai-Zhi(邝代治), FENG Yong-Lan(冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(12):2160-2164
- [22] CAO Zuo-Ying(曹佐英), XU Hai-Feng(许海峰), TANG Rui-Ren(唐瑞仁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**, **24**(3):474-478