

双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩卡巴肼二丁基锡配合物的 微波溶剂热合成、结构及除草活性

杨春林^{1,2} 冯泳兰¹ 张复兴¹ 庾江喜¹ 蒋伍玖¹ 邝代治^{*1} 阳年发²

(¹ 功能金属有机材料湖南省高校重点实验室,衡阳师范学院化学与材料科学学院,衡阳 421008)

(² 湘潭大学化学学院,湘潭 411100)

摘要: 微波甲醇溶剂热中,二丁基氧化锡与双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩卡巴肼(H_2L)及缩硫代卡巴肼(H_2L')反应,合成了 2 个二丁基锡双核配合物 $[(Bu_2Sn)_2L] \cdot MeOH$,对其进行了元素分析、IR、 1H 和 ^{13}C NMR 结构表征。X 射线晶体衍射结构表明:配合物 **1** 和 **2** 具有类似结构的双锡核配合物,Sn1 和 Sn2 分别与配基原子构成畸形三角双锥和畸形八面体构型。相邻分子间通过 O-H $\cdots$ N 氢键作用,形成一维无限链状结构。配合物 **1** 和 **2** 对马齿苋、刺苋以及决明子等杂草的根和茎的生长具有明显的抑制作用。

关键词: 二丁基锡双核配合物; 合成; 晶体结构; 除草活性

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)08-1397-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.175

Microwave-Solvent Thermal Syntheses, Crystal Structures and Herbicidal Activity of Bis(3,5-Di-*t*-Butylsalicylaldehyde) Carbohydrazide Dibutyltin Complexes

YANG Chun-Lin^{1,2} FENG Yong-Lan¹ ZHANG Fu-Xing¹

YU Jiang-Xi¹ JIANG Wu-Jiu¹ KUANG Dai-Zhi^{*1} YANG Nian-Fa²

(¹Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of College of Hunan Province, Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

(²College of chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411100, China)

Abstract: The dibutyltin(IV) binuclear complexes $[(Bu_2Sn)_2L] \cdot MeOH$ have been synthesized by the microwave methanol solvothermal reactions of $n-Bu_2SnO$ and bis(3,5-di-*t*-butylsalicylaldehyde) carbohydrazide (H_2L) or thiocarbohydrazide (H_2L'). The structures were characterized by elemental analysis, IR, 1H NMR, ^{13}C NMR and X-ray crystal diffraction. The crystal structure shows that the complexes **1** and **2** have a similar structure. The Sn1 are rendered five-coordination in a distorted trigonal bipyramidal structure. The Sn2 are rendered six-coordination in a distorted tetragonal-octahedral geometry. In addition, hydrogen bonding (O-H $\cdots$ N) intermolecular interactions link these molecules into one-dimensional chain in the complexes. And two complexes exhibit herbicidal activity for *Portulaca oleracea*, *Amaranthus spinosus* and *Semen cassiae*. CCDC: 1518933, **1**; 1518934, **2**.

Keywords: dibutyltin binuclear complexes; synthesis; crystal structure; herbicidal activity

收稿日期: 2017-02-23。收修改稿日期: 2017-05-17。

湖南省高校创新平台开放基金(No.16K011, 14K014)和湖南省自然科学基金(No.13JJ3112)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hnkcq@qq.com; 会员登记号: S06N8374M1012。

0 引言

有机锡配合物具有良好的抗癌^[1]、杀菌^[2]、除草活性^[3]和催化^[4]等性能,引起药物化学、合成化学和结构化学工作者的广泛关注^[5-7]。生物体内 N、O 和 S 与金属离子存在多种弱作用,氨基缩芳醛与有机锡配位模仿生物体内 DNA 与有机锡的作用^[7],将为有机锡的生物活性和药物研究提供有益帮助。研究表明,有机锡的生物活性与中心锡相连的烃基的结构和配体的类型有关。卡巴肼和硫代卡巴肼的衍生物具有较强的生物活性^[8],既是合成药物的重要中间体^[9],也是一种含 O、N 和 S 的良好配体,通过芳醛与其氨基缩合形成 1,5-二取代卡巴肼^[10],具有多个配位点可与有机锡配位,组装成 Sn-O(N,S)键的有机锡配位化(聚)合物。因此,探索此类有机锡配合物的合成、结构与性能,具有重要意义。本文以双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩卡巴肼(H_2L^1)和双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩硫代卡巴肼(H_2L^2)为配体,在微波溶剂热环境下,分别与二丁基氧化锡反应,合成 2 个二丁基锡(1,5-二取代)卡巴肼配合物,初步研究了配合物对刺苋、马齿苋、决明子等杂草以及农作物四九菜心和苋菜的生物活性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器包括:PE-2400(II)元素分析仪(美国 PE 公司);IR Prestige-21 傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司,4 000~400 cm^{-1} ,KBr 压片);Bruker Avance 500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司,TMS 作内标, $CDCl_3$ 为溶剂);Bruker SMART APEX II CCD X 射线单晶衍射(德国 Bruker 公司);X-4 双目体视显微熔点测定(北京泰克仪器有限公司);MGC-HP 智能型人工气候箱(上海一恒科学仪器有限公司);ETHOS A 型压力自控密闭微波消解(上海新仪微波化学科技有限公司)。

二丁基氧化锡(CP,南通艾德旺化工有限公司)、卡巴肼(CP,安耐吉化学试剂);硫代卡巴肼(CP,安耐吉化学试剂);其余所用试剂均为化学纯。

1.2 双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩卡巴肼(H_2L^1)及缩硫代卡巴肼(H_2L^2)配体的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入 10 mmol 卡巴肼(或硫代卡巴肼)、3,5-二叔丁基水杨醛 22 mmol、50 mL 乙醇,回流 5 h,冷却,旋转蒸发除去溶剂,得白

色固体,用 DMF-EtOH- H_2O 重结晶得 H_2L 纯品。

H_2L^1 :白色固体 3.922 g,产率 75.2 %,m.p. 227~229 $^{\circ}C$ 。元素分析($C_{31}H_{46}N_4O_3$):理论值(实测值,%):C 71.23(71.21),H 8.87(8.89),N 10.72(10.78)。IR(KBr, cm^{-1}):3 342(b, ν_{OH}),3 199(m, ν_{NH}),2 960(s, ν_{Ar-H}),1 670(s, $\nu_{C=O}$),1 610(v, $\nu_{C=N}$),1 392(m, ν_{C-H})。 1H NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 11.07(s, 1H, -OH), 10.54(s, 1H, -OH), 8.39(s, 1H, -CH=N), 8.34(s, 1H, -CH=N), 7.92(s, 1H, Ar-H), 7.28(s, 1H, Ar-H), 7.27(s, 1H, Ar-H), 7.12(s, 1H, Ar-H), 4.34(b, 2H, -NH), 1.32~1.47(s, 36H, -C(CH₃)₃)。

H_2L^2 :浅绿色固体 4.381 g,产率 81.6 %,m.p. 188~189 $^{\circ}C$ 。元素分析($C_{31}H_{46}N_4O_2S$):理论值(实测值,%):C 69.11(69.12),H 8.61(8.59),N 10.40(10.42)。IR(KBr, cm^{-1}):3 342(b, ν_{OH}),3 199(m, ν_{NH}),2 960(s, ν_{Ar-H}),1 610(v, $\nu_{C=N}$),1 594(s, $\nu_{C=S}$),1 392(m, ν_{C-H})。 1H NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 11.07(s, 1H, -OH), 10.54(s, 1H, -OH), 8.39(s, 1H, -CH=N), 8.34(s, 1H, -CH=N), 7.92(s, 1H, Ar-H), 7.28(s, 1H, Ar-H), 7.27(s, 1H, Ar-H), 7.12(s, 1H, Ar-H), 4.33(b, 2H, -NH), 1.32~1.47(s, 36H, -C(CH₃)₃)。

1.3 配合物的合成

取 1 mmol H_2L^1 (或 H_2L^2)、2 mmol 二丁基氧化锡和 20 mL 甲醇,加入到反应釜中,于 ETHOS A 型压力自控密闭微波消解炉中 120 $^{\circ}C$ 反应 2 h,冷却,过滤,减压除去部分溶剂,静置数天,析出晶体。

配合物 1:金黄色晶体 0.806 g,产率 78.3 %,m.p. 158~159 $^{\circ}C$ 。元素分析($C_{48}H_{83}N_4O_4Sn_2$):理论值(实测值,%):C 56.63(56.65),H 8.16(8.15),N 5.50(5.53)。IR(KBr, cm^{-1}):3 170(m, ν_{NH}),2 957(s, ν_{Ar-H}),1 548(v, $\nu_{C=N}$),1 355(m, ν_{C-H}),1 159(s, $\nu_{C=O}$),530(s, ν_{Sn-O}),480(m, ν_{Sn-N}),445(m, ν_{Sn-C})。 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz): δ 8.36(s, 1H, -CH=N), 7.87(s, 1H, -CH=N), 7.40(d, $J=2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.37(d, $J=2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.89(d, $J=2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.76(d, $J=2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 3.49(s, 3H, CH₃-O-), 1.47~1.71(m, 24H, -CH₂-), 1.41(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.40(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.30(s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.29(s, 9H, -C(CH₃)₃)。 ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125 MHz): δ 1 159(C-O), 162.24, 162.22(-C=N), 157.59, 148.67, 140.18, 139.38, 138.55, 138.42, 128.63, 128.61, 127.64, 126.32, 116.85, 116.16(Ar-C), 50.82(O-CH₃), 35.24, 35.18, 33.98, 33.97, 31.41, 31.35, 29.55, 29.48-C(CH₃)₃, 27.35, 26.81, 26.65, 26.60, 22.46, 22.44(-CH₂-), 13.63, 13.55(-CH₃)。

配合物 2:棕黄色晶体 0.965 g,产率 93.4%,m.p.

172~173 ℃。元素分析($C_{48}H_{83}N_4O_3SSn_2$):理论值(实测值, %):C 55.76(55.75), H 8.03(8.05), N 5.42(5.44)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 232(m, ν_{N-H}), 2 987(s, ν_{Ar-H}), 1 529(v, $\nu_{C=N}$), 1 390(m, ν_{C-H}), 1 172(s, ν_{C-S}), 520(s, ν_{Sn-O}), 482(m, ν_{Sn-N}), 437(m, ν_{Sn-C})。 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz): δ 8.46(s, 1H, -CH=N), 7.88(s, 1H, -CH=N), 7.42(d, $J=2.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.40(d, $J=2.5$ Hz, 1H, -Ar-H), 6.91(d, $J=2.5$ Hz, 1H, -Ar-H), 6.77(d, $J=2.5$ Hz, 1H, -Ar-H), 3.49(s, 3H, CH_3-O), 1.45~1.70(m, 16H, $-CH_2-$), 1.41(s, 9H, $-C(CH_3)_3$), 1.40(s, 9H, $-C(CH_3)_3$), 1.32~1.37(m, 8H, $-CH_2-$), 1.30(s, 9H, $-C(CH_3)_3$), 1.29(s, 9H, $-C(CH_3)_3$), 0.87(t, $J=5.0$ Hz, 6H, $-CH_3$), 0.84(t, $J=5.0$ Hz, 6H, $-CH_3$)。 ^{13}C NMR($CDCl_3$, 125 MHz): δ 1 172(C-S), 163.37, 163.14(-C=N), 59.62, 152.17, 140.37, 139.76, 138.78, 138.73, 129.98, 128.87, 128.24, 126.31, 116.36, 116.20(Ar-C), 50.84(C-O), 35.18, 33.98, 31.33, 31.32, 29.50, 29.47(-C(CH_3) $_3$), 27.52, 27.22, 26.69, 26.61, 26.24, 25.34, 23.14(- CH_2-), 13.61, 13.52(- CH_3)。

1.4 晶体结构的测定

分别选取尺寸为 0.23 mm×0.21 mm×0.20 mm (**1**) 和 0.23 mm×0.21 mm×0.20 mm (**2**) 的晶体, 在 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上, 采用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm), 于 296(2) K, 以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。全部数据经 L_p 因子和多重扫描吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 部分非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定, 由理论加氢法给出氢原子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 SHELXL-97 程序完成^[11]。

CCDC: 1518933, **1**; 1518934, **2**。

1.3 除草活性的测定

参考文献^[12-13]方法: 以马齿苋、刺苋、四九菜心、苋菜和决明子等作为靶标植物, 采用室内平皿法测定配体及其配合物的除草活性, 称取 50 mg 待测试样, 用 5 mL 氯仿溶解, 加入 2 滴吐温-80, 蒸馏水稀释至 250 mL, 制得浓度为 200 mg·L⁻¹ 的待测溶液, 再将此浓度的溶液分别稀释至 10、25、50、100、150 和 200 mg·L⁻¹ 待用。在直径为 9 cm 的培养皿中, 撒入约 100 粒种子, 加入适量纯净水, 放置在人工气候箱中约 2~3 d, 待各种子露出芽白后, 各选取约 10 粒种子放置在培养皿中, 分别加入 5 mL 浓度为 10、25、50、100、150、200 mg·L⁻¹ 的待测溶液作为培

养液, 蒸馏水做空白对照, 于室温下每天光照 8 h, 培养 6 d, 测定植物根和茎的长度, 重复 3 次平行实验, 取平均值计算生长抑制率 η 。若结果为正说明化合物具有抑制作用, 结果为负说明化合物具有促进作用。计算抑制率公式为:

$$\eta = (l_e - l_c) / l_e \times 100\%$$

公式中 η 表示抑制率, l_e 表示空白长度, l_c 表示处理长度。

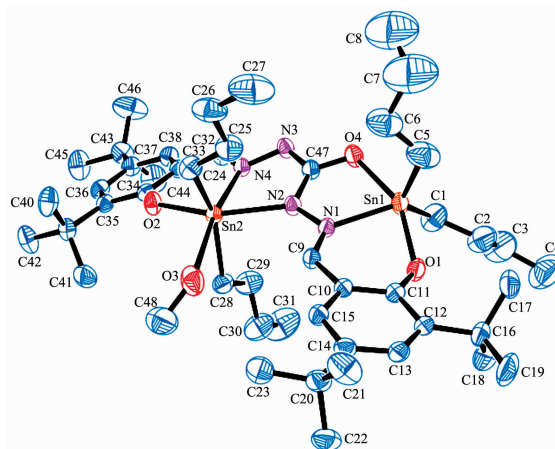
2 结果与讨论

2.1 谱学表征

比较配体及其配合物的红外谱图, 发现有 3 个特征变化: (1) 配体 H_2L^1 和 H_2L^2 的酚羟基(-O-H)强的振动吸收峰 3 342 cm^{-1} 在配合物 **1** 和 **2** 的谱图中消失, 并且在配合物 **1** 和 **2** 的谱图中分别于 530 和 520 cm^{-1} 出现 Sn-O 键新的吸收峰^[14-16], 表明配体中 -OH 去质子后与锡原子进行了配位; (2) 配体的 $>C=O$ 或 $>C=S$ 特征峰在配合物 **1** 和 **2** 中分别消失, 而在 1 159 和 1 172 cm^{-1} 分别出现 C-O 和 C-S^[17] 吸收峰, 表明在配体与锡原子成键时, $C=O$ 或 $C=S$ 与相邻的氨基之间发生由酮式结构转变为烯醇式的互变异构, 由烯醇式结构的 O-H 或 S-H 脱质子后与锡形成 Sn-O(S) 键; (3) 配体在 1 610 cm^{-1} 的亚胺基振动吸收峰 $\nu(C=N)$ 在配合物中分别红移^[18] 到 1 548 和 1 529 cm^{-1} , 说明亚胺基氮原子与锡发生 $N\rightarrow Sn$ 配位而弱化了 $C=N$ 键, 形成有机锡配合物。

2.2 晶体结构

配合物的晶体学数据见表 1, 部分键长键角列于表 2, 配合物 **1** 和 **2** 的分子结构图如图 1 和 2 所



Ellipsoids probability level: 30%

图 1 配合物 **1** 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex **1**

表 1 配合物的晶体学数据

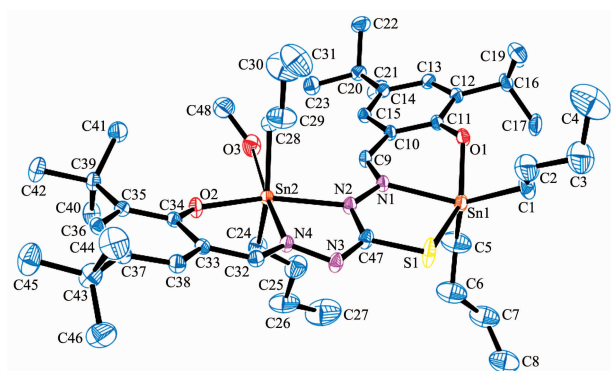
Table 1 Crystallographic data of the complexes

Complex	1	2
Empirical formula	C ₄₈ H ₈₃ N ₄ O ₄ Sn ₂	C ₄₈ H ₈₃ N ₄ O ₅ SSn ₂
Formula weight	1 016.56	1 032.62
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> / nm	1.474(4)	1.513(6)
<i>b</i> / nm	1.849(11)	1.812(8)
<i>c</i> / nm	1.947(12)	1.969(9)
<i>V</i> / nm ³	5.310 3(6)	5.404 1(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.272	1.269
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$ / mm ⁻¹	0.982	1.002
<i>F</i> (000)	2 120	2 152
θ range / (°)	1.52~25.10	1.53~25.10
Limiting indices	$17 \leq h \leq -17, -18 \leq k \leq 22, -23 \leq l \leq 22$	$-11 \leq h \leq 18, -21 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 23$
Reflection collected, unique	27 300, 9 460 (<i>R</i> _{int} =0.021 9)	27 732, 9 614 (<i>R</i> _{int} =0.023 5)
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.036	1.044
Absolute structure parameter	-0.008(16)	-0.020(2)
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.026 6, <i>wR</i> ₂ =0.062 7	<i>R</i> ₁ =0.036 4, <i>wR</i> ₂ =0.098 9
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.032 6, <i>wR</i> ₂ =0.065 6	<i>R</i> ₁ =0.046 0, <i>wR</i> ₂ =0.105 2
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	660 and -363	818 and -510

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of complexes 1 and 2

	1	2		1	2
Sn1-O1	0.206 84(19)	0.207 2(3)	Sn1-C1	0.212 0(6)	0.209 7(14)
Sn1-C5	0.210 6(4)	0.261(16)	Sn1-N1	0.217 5(2)	0.226 1(3)
Sn1-O4	0.213 88(18)		Sn2-O2	0.208 17(16)	0.207 7(2)
Sn1-S1		0.246 7(3)			
Sn2-C28	0.212 5(3)	0.210 0(4)	Sn2-N4	0.219 2(2)	0.218 2(3)
Sn2-N2	0.226 4(2)	0.229 3(3)	Sn2-C24	0.213 5(3)	0.212 3(5)
Sn2···O3	0.312 09(25)	0.314 1(31)			
O1-Sn1-C1	95.65(12)	87.9(4)	O1-Sn1-C5	100.20(14)	96.3(4)
O1-Sn1-N1	81.54(7)	79.51(11)	C1-Sn1-N1	121.77(14)	140.4(4)
C1-Sn1-C5	127.5(2)	123.8(7)	O1-Sn1-O4	152.76(7)	
			O1-Sn1-S1		145.05(14)
C1-Sn1-O4	89.87(12)		C5-Sn1-O4	97.41(13)	
C1-Sn1-S1		93.8(4)	C5-Sn1-S1		111.3(5)
C5-Sn1-N1	109.6(4)	98.1(5)	N1-Sn1-O4	72.96(7)	
			N1-Sn1-S1		77.15(11)
O2-Sn2-C28	95.15(10)	94.14(15)	O2-Sn2-C24	91.74(10)	92.41(17)
C28-Sn2-C24	146.84(12)	146.74(19)	O2-Sn2-N4	82.75(7)	83.13(10)
C28-Sn2-N4	109.31(10)	109.75(15)	O2-Sn2-N2	152.91(7)	153.53(10)
C28-Sn2-N2	91.65(10)	92.7(2)	C24-Sn2-N2	96.79(10)	95.87(16)
N4-Sn2-N2	70.27(7)	70.50(10)			



Ellipsoids probability level: 30%

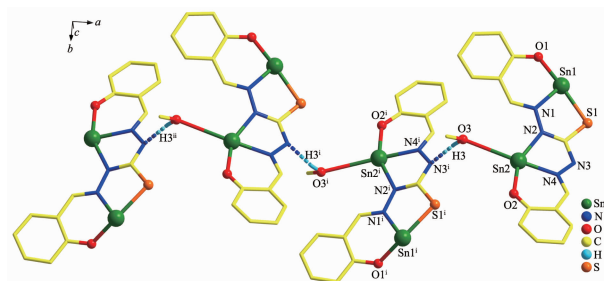
图 2 配合物 2 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of complex 2

示。从分子结构和键参数可知, **1** 和 **2** 是具有类似结构的双锡核配合物。Sn1 除与 2 个丁基相连外, 还与配体的酚羟基的 O1 原子、亚胺 N1 原子及烯醇式的 O4 或 S1 原子成键, 分别构成含锡氮氧的五、六元杂环, C1、C5 和 N1 原子占据赤道平面, O1、O4 或 S1 原子处于轴向位置, 3 个轴向原子的键角 $\angle O1-Sn1-O4$ 为 152.79° , $\angle O1-Sn1-S1$ 为 149.20° , 明显偏离线性结构。Sn1 原子与 3 个处于赤道位置原子形成的键角、键长均不等, 与轴向位的 Sn-O4(S1) 键也明显大于 Sn-O1, 因此, Sn1 与配基原子构成一个畸变三角双锥构型^[19]。配体与 Sn2 形成类似于 Sn1 的配位形式外, 由于 1 个甲醇分子氧与 Sn2 形成弱作用, $Sn2 \cdots O3$ ($0.3131 \sim 0.3137$ nm), 且 Sn2 与 2 个 C、2 个 N 和 2 个 O 原子形成的键长、键角也均不等, 因此, Sn2 与配基原子构成一个畸变八面体构型^[20]。因此, 标题化合物是由 N、O(S) 原子与 Sn 配合成 2 个

五元环和 2 个六元杂环稠合构成的配合物。

在配合物中, 甲醇的 O3 原子除与 Sn2 原子发生配位以外, 其羟基 O3-H3 还与相邻分子的 N3ⁱ 原子形成 $O3-H3 \cdots N3^i$ 氢键(配合物 **1**: $d(O3-H3 \cdots N3^i) = 2.063$ nm, $\angle O3-H3 \cdots N3^i = 145.97^\circ$, 配合物 **2**: $d(O3-H3 \cdots N3^i) = 1.946$ nm, $\angle O3-H3 \cdots N3^i = 170.13^\circ$)。通过这种氢键作用, 相邻配合物分子与甲醇分子之间形成一维无限链状结构。图 3 为配合物 **2** 的一维无限链状结构图, 配合物 **1** 的一维无限链状结构与其类似。



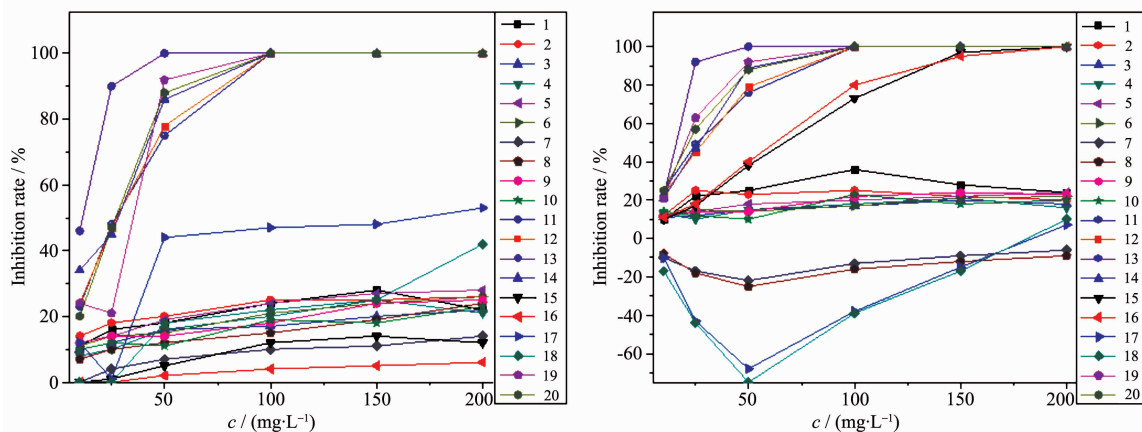
3,5-*t*-Bu, *n*-Bu groups and H are omitted for clarity; Symmetry code: ⁱ $x+0.5, -y+0.5, -z$; ⁱⁱ $-x, y+0.5, -z+0.5$

图 3 配合物 2 的一维无限链状结构图

Fig.3 One-dimensional chain of complex 2

2.3 除草活性研究

除草活性实验结果(图 5)表明, 配体对马齿苋、刺苋、四九菜心、苋菜和决明子等 5 种靶标植物的生长虽有一定的作用, 但在实验溶液浓度内对靶标植物的抑制作用约 10%~30%。当配体与二丁基锡形成配合物后, 随测试浓度增大对靶标植物的抑制作用增加。当测试浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 配合物对马齿苋、



Target plant: (1)~(2) *Portulaca oleracea*, (3)~(4) *Amaranthus spinosus*, (5)~(6) 49 of Chinese Cabbage, (7)~(8) *Edible amaranth*, (9)~(10) *Semen cassiae*; Effects of ligands on plants: (1)~(10); Effects of complexes on plants: (11)~(20); odd: root, even: stalk

图 4 配体 H_2L^1 及其配合物 **1**(左)和 H_2L^2 及其配合物 **2**(右)对杂草生长抑制率随浓度变化Fig.4 Herbicidal activity of ligand H_2L^1 with its complex **1** (Left) and ligand H_2L^2 with its complexes **2** (Right)

刺苋和决明子杂草根和茎生长的抑制率达 80%, 明显大于配体的作用, 但对四九菜心的根和茎生长抑制作用反而比配体的作用弱, 且配体 H_2L^2 及其配合物 **2** 对苋菜的根和茎生长还有一定的促进作用。因此, 配合物 **1** 和 **2** 可用于在四九菜心、苋菜等作物中选择性清除马齿苋、刺苋和决明子等杂草。

3 结 论

二丁基氧化锡与双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩卡巴肼反应生成双锡核双(3,5-二叔丁基水杨醛)缩卡巴肼二丁基锡配合物。该配合物分子间通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键作用形成一维无限链状结构。配合物(**1**, $c \geq 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; **2**, $c \geq 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对刺苋、马齿苋和决明子等杂草的生长体现出明显的抑制作用, 有望成为一种新型除草剂。

参考文献:

- [1] Affan M A, Chee D N, Assim Z, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2010**, **E66**(6):618-619
- [2] Salam M A, Affan M A, Arafat M A, et al. *Heteroat. Chem.*, **2013**, **24**(1):43-52
- [3] Sadiq R, Khadija S, Saqib A. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**(5):1396-1408
- [4] Ho B Y K, Zuckerman J J. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, **49**(1): 1-84
- [5] YIN Han-Dong(尹汉东), MA Chun-Lin(马春林), ZHANG Ru-Fen(张如芬), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **1999**, **19**:489-494
- [6] Hamidreza Z, Tahereh S, Hossein M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2016**, **825-826**:25-32
- [7] Salam M A, Haque R A. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, **435**:103-108
- [8] Muhammed B I, Irvin N B, Matthew P A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, **833**:18-27
- [9] Blumenkopf T A, Harrington J A, Koble C S. *J. Med. Chem.*, **1992**, **35**(12):2306-2314
- [10] ZHU Ji-Hua(朱继华), ZHENG Xu-Dong(郑旭东), GUO Guo-Zhe(郭国哲), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2015**, **35**:1975-1980
- [11] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [12] Ma H J, Li Y H, Zhao Q F, et al. *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, **58**(7):4356-4360
- [13] HUANG Ming-Zhi(黄明智), CHENG Pi(程辟), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2005**, **25**(8):949-953
- [14] Agustin D, Rima G, Gornitzka H, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**(4):693-702
- [15] Tiekink E R T. *Appl. Organomet. Chem.*, **1991**, **5**(1):1-23
- [16] LI Qing-Han(李清寒), CHEN Shu-Hua(陈淑华). *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2006**, **26**(4):528-532
- [17] ZHAO Yan-Long(赵彦龙), LI Bin(李彬), LI Zheng(李政), et al. *Chem. Intermed.*(化工中间体), **2009**, **9**:38-42
- [18] Adams R E, Press J B, Deegan E G. *Synth. Commun.*, **1991**, **21**(5):675-681
- [19] Prabhu N Saxena, A K Saxena, S Saxena. et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2004**, **5**(1):65-67
- [20] Vadapalli C, Viswanathan B, Alexander S. *Organometallics*, **2002**, **21**(4):4528-4532