

双(取代水杨醛)缩卡巴肼及其苄基锡配合物的合成、表征、荧光性质和除草活性

冯泳兰 杨春林 张复兴 邝代治*

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

摘要: 用 5-甲基水杨醛、4-二乙氨基水杨醛分别与卡巴肼或硫代卡巴肼缩合, 制得 1,5-二取代卡巴肼或硫代卡巴肼配体。在微波甲醇溶剂热条件下, 二苄基二氯化锡前体与配体反应, 合成了双(取代水杨醛)缩(硫代)卡巴肼苄基锡配合物 **T1~T4**, 但 **T4** 的结构与 **T1~T3** 不同, **T4** 由 *N,N'*-双(4-二乙氨基水杨醛)缩连氮及甲氧基桥联锡组成的苄基锡配合物, **T4** 还可由卡巴肼、4-二乙氨基水杨醛和二苄基二氯化锡“一锅法”合成。**T1~T4** 的结构经元素分析、IR、¹H/¹³C NMR 表征, 并用 X 射线衍射法确证配合物 **T4** 的晶体分子结构。**T4** 属单斜晶系, *P2₁/c* 空间群, 中心锡原子与氮、氧、苄基碳和氯原子组成六配位变形八面体构型。**T4** 在 DMF-H₂O 溶液中具有较好的荧光性质, 当含水量 0~30%(V/V)时具有聚集荧光增强效应, 含水量大于 30%时, 随含水体积分数增加荧光强度减弱, 以至最后淬灭。配合物对马齿苋具有良好的生长抑制作用, **T1** 和 **T3** 对决明子、**T2** 对苋菜和 **T4** 对四九菜心具有选择性生长抑制作用, 可作为除草剂的候选化合物进一步研究。

关键词: 双(取代水杨醛)缩卡巴肼; 苄基锡配合物; 荧光性质; 除草活性

中图分类号: O612.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)10-1737-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.205

Synthesis, Characterization, Fluorescence Properties and Herbicidal Activity of Bis(Substituted Salicylaldehyde) Carbohydrazide and Its Benzyltin Complexes

FENG Yong-Lan YANG Chun-Lin ZHANG Fu-Xing KUANG Dai-Zhi*

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

Abstract: The 1,5-disubstituted carbohydrazide and thiocarbohydrazide ligands were prepared by condensation of carbohydrazide, thiocarbohydrazide with 5-methylsalicylaldehyde, 4-diethylaminosalicylaldehyde, respectively. Their benzyltin complexes, **T1~T4** were obtained by microwave-assisted solvothermal reaction of dibenzyltin-dichloride precursor with the ligands in methanol environments. However, the structure of **T4** is different from those of **T1~T3**, which is a benzyltin complex bridged by *N,N'*-bis(4-diethylaminosalicylaldehyde) azine and methoxy group. Also, **T4** can be synthesized by the “one pot” method of carbohydrazide, 4-diethylaminosalicylaldehyde and dibenzyltin-dichloride. Their structures are characterized by elemental analysis, IR, ¹H/¹³C NMR spectra, and the molecular structure of complex **T4** was confirmed by X-ray diffraction. The crystal of **T4** belongs to monoclinic system, space group *P2₁/c*. The Sn atom is six-coordinated with distorted octahedral geometry formed by O, N atoms from the carbohydrazide ligand, C atom of butyl and two Cl atoms. The complex **T4** has strong fluorescence emission in DMF and mixed solvents of DMF-water. When the volume fraction of water is 0~

收稿日期: 2019-03-23。收修稿日期: 2019-06-27。

湖南省高校创新平台开放基金(No.16K011)和功能金属有机化合物湖南省高校科技创新团队支持计划资助项目。

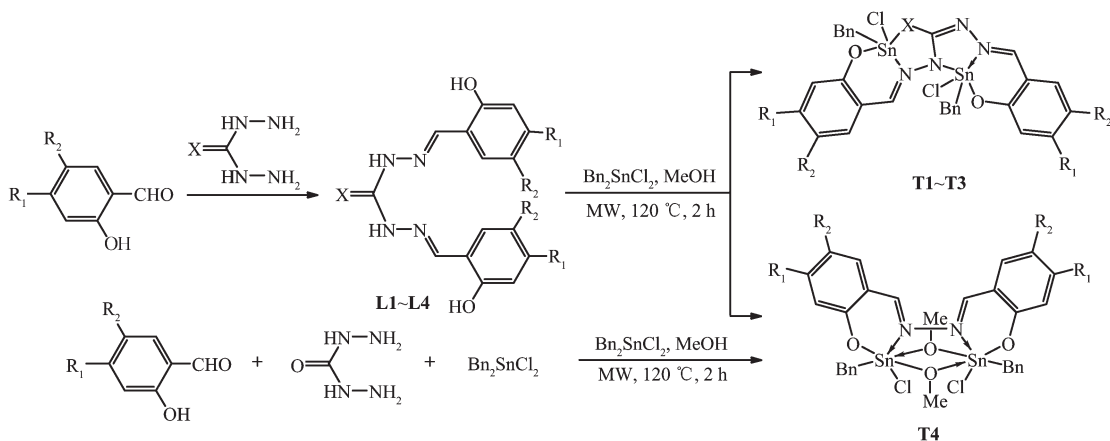
*通信联系人。E-mail: hnkccq@qq.com; 会员登记号: S06N8374M1012。

30% (V/V), the aggregation fluorescence enhancement effect is good, and fluorescence quenching occurs when the water content is more than 30% (V/V). The complexes have good growth inhibition on *Portulaca oleracea* L., and **T1** and **T3** have selective growth inhibition on *Cassia tora* L., **T2** on *Amaranthus tricolor* L., **T4** on *Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee. They can be used as candidate herbicides for further study. CCDC: 1545218, **T4**.

Keywords: bis(substituted salicylaldehyde) carbohydrazide; benzyltin complex; fluorescence propertie; herbicidal activity

水杨醛与卡巴肼或硫代卡巴肼的氨基缩合,形成的取代卡巴肼或取代硫代卡巴肼化合物,不仅具有较好的生物活性^[1],被用作抗菌、抗肿瘤、除草、植物生长调节剂、染料等^[2-3],而且是一种含 O、N 或 S 的良好配体。由于其 C=N 双键产生顺、反异构, C-N 和 N-N 键旋转产生空间构象,以及酰胺(Ar-CH=N-NH-C(O/S)-NH-N=CH-Ar)链往往发生酮式和烯醇式转化等^[4],该配体与金属可形成多种配位方式。有机锡化合物也具有较好的生物活性^[5],且锡原子具有特殊的成键作用,不仅与碳原子能形成含 Sn-C 共价键的有机锡化合物 R_nSnX_{4-n} ($n: 1 \sim 4$),还可由含 N、O、S 等原子的配体 L 形成 $L \rightarrow Sn$ 配键的有机锡配合物 $R_nSnX_{4-n}L_x$, 产生更加丰富、奇特结构和性能的有机锡化合物^[6-8]。因此,将 2 种具有生物活性的双(取代

水杨醛)缩卡巴肼与有机锡配位结合,可为有机锡的生物活性和药物研究提供有益帮助^[9-11]。为了探索双(取代水杨醛)缩卡巴肼与有机锡的配位作用及其对植物生长的影响,本文以卡巴肼和硫代卡巴肼与 5-甲基水杨醛、4-二乙氨基水杨醛反应,合成 1,5-二取代卡巴肼或硫代卡巴肼为配体,在甲醇微波溶剂热环境下,分别与二苄基二氯化锡反应,合成了 4 个双(取代水杨醛)缩卡巴肼苄基氯化锡配合物(Scheme 1),初步研究了配体及其配合物对马齿苋(*Portulaca oleracea* L.)、刺苋(*Amaranthus spinosus* L.)、决明子(*Cassia tora* L.)等杂草,以及农作物四九菜心(*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee)和苋菜(*Amaranthus tricolor* L.)的生长抑制作用。



Scheme 1 Synthetic route of the ligands and their complexes

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

ETHOSA 型压力自控密闭微波消解炉反应釜(上海新仪微波化学科技有限公司);¹H 和 ¹³C NMR 核磁共振谱测定用 Bruker Avance 500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, TMS 作内标, CDCl₃ 为溶剂); 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); PE-2400(II)元素分析仪(美国 PE 公司); Bruker SMART APEX II CCD X 射线单晶衍射(德国 Bruker 公司); F-7000 荧光光谱仪(日本岛津公司); MGC-HP 智能型人工气候箱(上海一恒科学仪器有限公司); X-4 双目体视显微熔点测定(北京泰克仪器有限公司)。

5-甲基水杨醛、4-二乙氨基水杨醛、卡巴肼、硫代卡巴肼,安耐吉化学试剂;试剂、溶剂均为化学纯。二苄基二氯化锡^[12]、双(4-二乙氨基水杨醛)缩硫代卡巴肼(**L1**)和双(4-二乙氨基水杨醛)缩卡巴肼(**L4**)配体按文献^[13]自制。

1.2 配体 **L2** 和 **L3** 的制备

参考文献^[13-14]合成方法,将 40 mmol (5.446 g) 5-甲基水杨醛、20 mmol (2.123 g) 硫代卡巴肼或 20 mmol (1.802 g) 卡巴肼,加入含有 30 mL 乙醇-冰醋酸($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{冰醋酸}}=7:3$)的 100 mL 反应瓶中,搅拌回流 6 h 后,稍冷,旋转蒸发溶剂,重结晶,分别得固体产物双(5-甲基水杨醛)缩硫代卡巴肼(**L2**)和双(5-甲基水杨醛)缩卡巴肼(**L3**)。

L2: 白色粉末 5.573 g, 产率 81.4%。m.p. 142~143 °C。¹H NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 12.19(s, 1H, -OH), 12.14 (s, 1H, -OH), 11.73 (s, 1H, -NH-), 10.42 (s, 1H, -NH-), 8.74 (s, 1H, -CH=N), 8.25 (s, 1H, -CH=N), 7.70(s, 2H, Ar-H), 7.41(s, 2H, Ar-H), 6.89(s, 2H, Ar-H), 2.50~2.25(s, 6H, -CH₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 134(s, ν_{OH}), 3 003(m, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 1 622(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 595, 1 562, 1 555(s, $\nu_{\text{C=C}}$), 1 273(s, $\nu_{\text{C=S}}$), 818(s, $\nu_{\delta, \text{Ar-H}}$); 元素分析按 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ 计算值(%): C, 59.63; H, 5.30; N, 16.36。实测值(%): C, 59.65; H, 5.31; N, 16.35。

L3: 白色粉末 4.508 g, 产率 69.1%。m.p. 148~149 °C。¹H NMR(DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 12.10(s, 1H, -OH), 11.91 (s, 1H, -OH), 11.66 (s, 1H, -NH-), 10.00 (s, 1H, -NH-), 8.09(s, 2H, -CH=N), 7.41(s, 2H, Ar-H), 7.29 (s, 2H, Ar-H), 6.92(s, 2H, Ar-H), 2.50(s, 6H, -CH₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 254(s, ν_{OH}), 3 032(m, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 1 653(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 624(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 541, 1 525, 1 429(s, $\nu_{\text{C=C}}$), 826(s, $\nu_{\delta, \text{Ar-H}}$)。元素分析按 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ 计算值(%): C, 62.57; H, 5.56; N, 17.17。实测值(%): C, 62.56; H, 5.64; N, 17.15。

1.3 配合物的合成

取 1 mmol 配体、2 mmol 二苄基二氯化锡和 15 mL 无水甲醇,于微波反应瓶中,搅拌使反应物均匀混合,密封反应瓶,置于微波消解反应釜中,设置在 800 W 功率、温度 120 °C,反应 2 h,反应结束后,自然冷却至室温,取出反应瓶,减压旋转蒸发除去部分溶剂,过滤,用少量甲醇重结晶,得固体产品。

T1: 黄色晶体 0.630g, 产率 66.8%。m.p. 164~165 °C。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.34(s, 1H, -CH=N), 7.89(s, 1H, -CH=N), 5.97~7.29(m, 16H, Ar-H), 3.32~3.38 (s, 8H, -NCH₂-), 2.92 (s, 2H, -PhCH₂-), 2.89 (s,

2H, -PhCH₂-), 1.19 (s, $J=7.0$ Hz, 12H, -CH₃); ¹³C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ 168.71(C=S), 154.63, 154.23(-C=N), 101.74~139.05, (Ar-C), 52.44, 50.90(-PhCH₂-), 44.69, 34.94(-CH₂-), 12.87, 12.74(-CH₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 2 969 (m, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 1 611(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 572 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 579(s, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 532 (s, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 481(s, $\nu_{\text{Sn-S}}$), 446(s, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。元素分析按 $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{N}_6\text{Cl}_2\text{SSn}_2$ 计算值(%): C, 47.12; H, 4.49; N, 8.91。实测值(%): C, 47.13; H, 4.48; N, 8.92。

T2: 黄色晶体 0.645 g, 产率 77.8%。m.p. 164~165 °C。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.59(s, 1H, -CH=N), 7.89(s, 1H, -CH=N), 6.70~7.33(m, 16H, Ar-H), 2.81 (s, 4H, -PhCH₂-), 1.11(s, $J=7.0$ Hz, 6H, -CH₃); ¹³C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ 168.71(C=S), 154.62, 154.22(-C=N), 101.73~139.04, (Ar-C), 52.42, 50.89(-PhCH₂-), 12.87, 12.85, 12.73 (-CH₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 032 (m, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 1 624(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 611 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 565 (s, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 496 (s, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 440(s, $\nu_{\text{Sn-S}}$), 415(s, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。元素分析按 $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{SSn}_2$ 计算值(%): C, 44.92; H, 3.40; N, 6.76。实测值(%): C, 44.93; H, 3.42; N, 6.77。

T3: 黄色晶体 0.543 g, 产率 66.8%。m.p. 167~168 °C。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.89(s, 2H, -CH=N), 5.97~7.29(m, 16H, Ar-H), 2.89(s, 2H, -PhCH₂-), 2.87 (s, 2H, -PhCH₂-), 1.18(s, $J=7.0$ Hz, 6H, -CH₃); ¹³C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ 179.81(C=O), 154.62, 154.22(-C=N), 101.73~139.04, (Ar-C), 55.57, 50.59(-PhCH₂-), 12.86, 12.73(-CH₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 032(m, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 1 624(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 572(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 556(s, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 486(s, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 461(s, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。元素分析按 $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Sn}_2$ 计算值 (%) : C, 45.80; H, 3.47; N, 6.89。实测值(%): C, 45.81; H, 3.48; N, 6.90。

T4: 橙红色晶体 0.792 g, 产率 84.8%。m.p. 156~157 °C。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 8.59(s, 1H, -CH=N), 7.89(s, 1H, -CH=N), 5.97~7.29(m, 16H, Ar-H), 3.46 (s, 6H, -OCH₃), 3.32~3.38 (s, 8H, -NCH₂-), 2.89 (s, 2H, -PhCH₂-), 1.19(s, $J=7.0$ Hz, 12H, -CH₃); ¹³C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ 154.63, 154.23(-C=N), 101.74~139.05, (Ar-C), 52.42, 50.89(-PhCH₂-), 44.68, 34.93(-CH₂-), 12.85, 12.73 (-CH₃)。IR(KBr, cm^{-1}): 2 969 (m, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 1 641 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 579 (s, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 480 (s, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 446 (s, $\nu_{\text{Sn-C}}$)。元素分析按 $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Sn}_2$ 计算 (%) : C, 48.91; H, 5.18; N, 6.00。实测值(%): C, 48.91; H, 5.20; N, 6.00。在甲醇溶液中培养晶体用于结构测定。

1.4 一锅法反应合成配合物 **T4**

取 2 mmol (0.387 g) 4-二乙氨基水杨醛、1 mmol

(0.090 g) 卡巴肼、2 mmol (0.741) 二苄基二氯化锡和 20 mL 甲醇,于微波反应瓶中,后续步骤与上述合成方法相同,得橙红色固体,取少量固体溶于甲醇中密封,放置数日,析出橙红色晶体。谱学性质和 X 射线晶体衍射结果表明,与前面由双(4-二乙氨基水杨醛)缩卡巴肼和二苄基二氯化锡反应得相同配合物。

1.5 配合物 T4 的晶体结构测定

选取尺寸 0.21 mm×0.21 mm×0.19 mm 的晶体,在 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上,采用经石墨单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),于 296(2) K,以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据。全部数据经 Lp 因子和多重扫描吸收校正后,由直接法解出晶体结构,全部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坐标及其各向同性和各向异性热参数采用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^[15]。

CCDC:1545218, T4。

1.6 除草活性的测定

以马齿苋(*Portulaca oleracea* L.)、刺苋(*Amaranthus spinosus* L.)、决明子(*Cassia tora* L.)、四九菜心(*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee)和苋菜(*Amaranthus tricolor* L.)作为靶标植物,

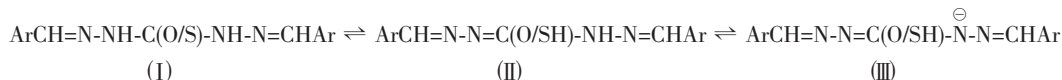
按照文献^[11,14]方法,采用室内平皿法测定配体(L)及其配合物(T)对靶标植物的根和茎的生长长度的影响,用空白对照植物生长长度(l_0)与试液处理植物生长长度(l_1)的差比空白对照植物生长长度,计算对靶标植物生长的抑制率(I)。若 I 为正值说明配体或配合物对靶标植物具有生长抑制作用,若 I 为负值说明对靶标植物生长具有促进作用。

$$I = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 谱学特征和配合物的结构

比较配体及其配合物的谱学数据,发现配体的红外光谱特征吸收峰 ν_{OH} 在配合物中消失, $\nu_{\text{C=S}}$ 特征吸收峰、 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C=N}}$ 强特征吸收峰明显削弱;在 ^1H NMR 谱低场处酚羟基(O-H)及氨基(>N-H)质子峰也消失,并在配合物的红外光谱出现 $\nu_{\text{Sn-O}}$ 和 $\nu_{\text{Sn-N}}$ 弱特征峰^[16-17],这些谱学特征的变化,不仅表明配体的酚羟基氧脱质子,而且提示配体发生酮式(I)向烯醇式转化(II)并脱质子、以及氨基 N-H 键也可能脱质子形成氮带负电荷(III)的大共振链与锡协同配位,如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Keto-enol interconversion of 1,5-disubstituted carbohydrazide

值得注意的是,虽然 $\nu_{\text{C=S}}$ 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 的红外光谱特征吸收峰弱化,但在有机锡配合物 T1~T3 的 ^{13}C NMR 谱中,出现 T1、T2 的碳硫双键碳(>C=S, $\delta=168.71$)和 T3 羰基碳(>C=O, $\delta=179.81$)的特征谱线,表明酮式(I)未完全转化为烯醇式,可能酮-烯醇式转化存在平衡。谱学性质和元素组成数据表明 T1~T3 配合物具有 Scheme 1 所示的结构。但在相同实验条件下合成的配合物 T4 的谱学数据与 T1~T3 有明显不同,配合物 T4 没有羰基(>C=O)的红外光谱特征吸收峰和羰基碳 ^{13}C NMR 谱特征谱线,却在 $\delta=3.46$ 处出现甲氧基质子的核磁共振谱。这一现象引起我们的注意,为了证实 T4 产物,用一锅法反应合成,并对配合物 T4 进行谱学研究,另外培养了 2 种合成方法所得产物的晶体用于 X 射线结构测定,结果发现,2 种合成方法均得到同一种结构的双(4-二乙氨基水杨醛)缩连氮苄基氯化锡配合物(T4)。

2.2 配合物 T4 的晶体分子结构

在配体 L1 与二苄基二氯化锡反应的实验中发现双(4-二乙氨基水杨醛)缩硫代卡巴肼配体裂解中间的硫脲基团,然后 2 个 C=N 亚氨基相连,形成 N,N'-双(4-二乙氨基水杨醛)缩连氮苄基氯化锡配位,与 4-二乙氨基水杨醛、卡巴肼和二苄基二氯化锡一锅法反应合成获得相同的配合物 T4,且 2 种合成实验均发现二苄基二氯化锡脱苄基现象。

配合物 T4 的晶体分子结构由 N,N'-双(4-二乙氨基水杨醛)缩连氮的 N-N 顺式桥联形式,分别与 2 个苄基氯化锡配位,同时 2 个脱质子的甲氧基分别于 N-N 桥的两侧形成 2 个 $\mu\text{-O-Sn}_2$ 桥。(SnO)₂ 组成 1 个“蝴蝶”形四元环,氧原子上的 2 个甲基分别类似于蝴蝶的“触角”和“尾”,由 OSn₂ 组成的 2 个三角形如同蝴蝶的“翅膀”,四元环的 4 个 Sn-O 键长在 0.210 0~0.215 5 nm 范围内各不相等,成为不共平

面的变形四边形。双水杨醛缩连氮的 N-N 键长 0.139 1(3) nm^[18], **T4** 由于 N-N 顺式桥联的空间效应和 2 个氮配位使电子转移削弱 N-N 键明显拉长到 0.141 6(3) nm, 这 2 个 N 与 Sn 配位构成 2 个由 Sn₂N₂O(3,4)组成的“信封式”五元环, Sn(1)⋯Sn(2)的空间距离 0.334 5 nm, 成为变形五边形。还有酚羟基氧、苄基碳和氯原子与每个锡原子相连, 且配基原子与中心锡原子组成的 Sn-X(X:N, O, Cl 和 C)键长均不相等, 因而, 锡与配位原子组成六配位变形八面体构型。**T4** 的晶体分子结构如图 1, 晶体学数据和部

分键参数分别见表 1、2。

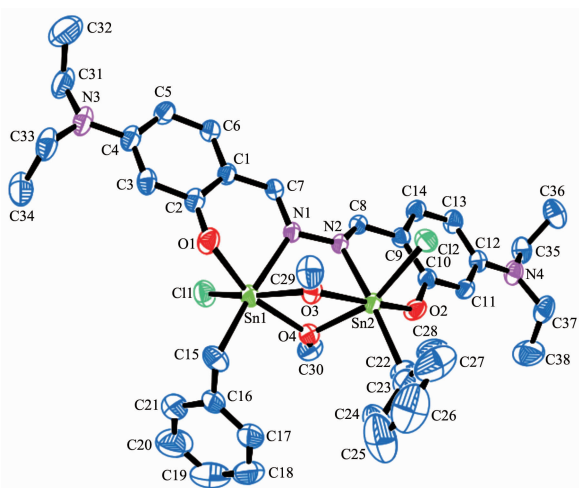
在晶体堆积中, 邻近分子之间存在弱作用, 如 C(7)-H(7)和 C(8)-H(8)与邻近的 Cl(2)ⁱ(Symmetry code: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z)原子形成弱作用产生的键角键长: ∠C(7)-H(7)⋯Cl(2)ⁱ 和 ∠C(8)-H(8)⋯Cl(2)ⁱ 分别为 158.66°和 153.31°, H(7)⋯Cl(2)ⁱ、H(8)⋯Cl(2)ⁱ 分别为 0.289 8、0.283 8 nm; C(9)~C(14)苯环中 C(14)原子上的 π 键电子与邻近分子 C(7)ⁱ=N 的 π 电子发生 C(14)⋯C(7)ⁱ(0.335 2 nm)作用, 相邻分子间通过这些弱作用形成三维超分子结构。

表 1 配合物 **T4** 的晶体学数据Table 1 Crystallographic data of complex **T4**

Empirical formula	C ₃₈ H ₄₈ Cl ₂ N ₄ O ₄ Sn ₂	Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.391
Formula weight	933.08	<i>F</i> (000)	1 880
Temperature / K	296(2)	θ range / (°)	1.550~25.098
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-12~-16, -20~-20, -20~-21
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Reflection collected	20 680
<i>a</i> / nm	1.353 60(6)	Unique reflection (<i>R</i> _{int})	7 285 (0.018 2)
<i>b</i> / nm	1.741 72(8)	Completeness to θ / %	99.7
<i>c</i> / nm	1.791 42(8)	Data, restraint, parameter	7 285, 5, 459
β / (°)	103.994 0(10)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.000
Volume / nm ³	4.098 1(3)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.025 6, <i>wR</i> ₂ =0.067 4
<i>Z</i>	4	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	<i>R</i> ₁ =0.034 3, <i>wR</i> ₂ =0.071 9
<i>D</i> _c / (Mg·m ⁻³)	1.512	Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	932 and -460

表 2 配合物 **T4** 的部分键长和键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex **T4**

O(1)-Sn(1)	0.204 3(2)	C(15)-Sn(1)	0.215 6(3)	Cl(2)-Sn(2)	0.245 02(8)
O(3)-Sn(1)	0.215 43(18)	O(2)-Sn(2)	0.205 23(18)	C(22)-Sn(2)	0.214 7(3)
O(4)-Sn(1)	0.212 53(18)	O(3)-Sn(2)	0.210 09(17)	N(1)-N(2)	0.141 6(3)
N(1)-Sn(1)	0.223 0(2)	O(4)-Sn(2)	0.214 23(18)	Sn(1)⋯Sn(2)	0.334 5
Cl(1)-Sn(1)	0.241 44(9)	N(2)-Sn(2)	0.221 6(2)	O(3)⋯O(4)	0.250 5
O(1)-Sn(1)-O(3)	95.22(8)	O(4)-Sn(1)-C(15)	96.52(11)	O(3)-Sn(2)-Cl(2)	93.85(6)
O(1)-Sn(1)-O(4)	161.37(8)	N(1)-Sn(1)-Cl(1)	89.06(6)	O(3)-Sn(2)-C(22)	100.81(10)
O(1)-Sn(1)-N(1)	81.56(8)	C(15)-Sn(1)-N(1)	169.90(12)	O(4)-Sn(2)-N(2)	75.82(7)
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	93.64(6)	C(15)-Sn(1)-Cl(1)	101.04(11)	O(4)-Sn(2)-Cl(2)	159.15(5)
O(1)-Sn(1)-C(15)	97.59(12)	O(2)-Sn(2)-O(3)	164.86(8)	O(4)-Sn(2)-C(22)	96.96(10)
O(4)-Sn(1)-O(3)	71.66(7)	O(2)-Sn(2)-O(4)	96.18(8)	N(2)-Sn(2)-Cl(2)	87.54(6)
O(3)-Sn(1)-N(1)	76.02(8)	O(2)-Sn(2)-N(2)	83.25(8)	C(22)-Sn(2)-N(2)	169.59(10)
O(3)-Sn(1)-Cl(1)	161.30(5)	O(2)-Sn(2)-Cl(2)	94.19(6)	C(22)-Sn(2)-Cl(2)	101.05(9)
O(3)-Sn(1)-C(15)	94.07(12)	O(2)-Sn(2)-C(22)	90.21(10)	Sn(2)-O(3)-Sn(1)	103.62(8)
O(4)-Sn(1)-N(1)	82.40(7)	O(3)-Sn(2)-O(4)	72.36(7)	Sn(1)-O(4)-Sn(2)	103.21(8)
O(4)-Sn(1)-Cl(1)	95.53(6)	O(3)-Sn(2)-N(2)	84.31(8)		

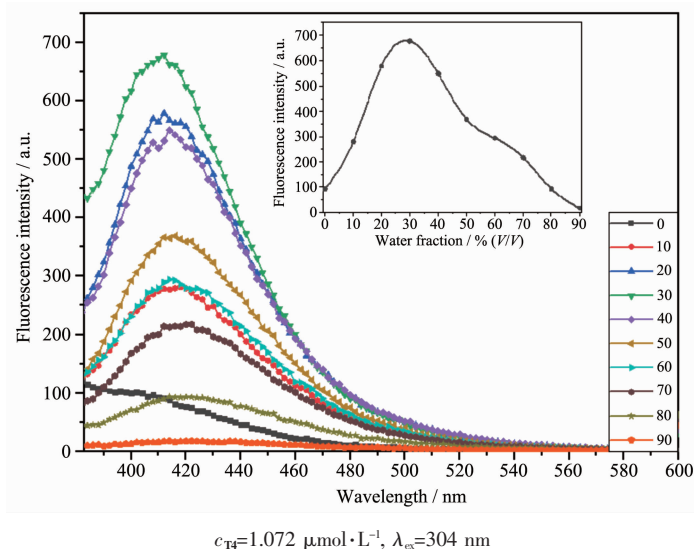
图 1 配合物 **T4** 的 35% 椭球率的分子结构图Fig.1 Molecular structure of complex **T4** with 35% probability ellipsoids

2.3 **T4**-DMF- H_2O 体系的荧光性质

自从 2001 年 Tang 等发现聚集发光现象后^[19], 人们发现了 *N,N'*-双(水杨醛)缩连氮溶液中加入不良溶剂后具有聚集荧光增强(AEE)效应^[20]和有机锡配合物溶液的发光^[21]。为了寻找发光材料, 我们配制了配合物 **T4** 的浓度为 $1.072 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DMF- H_2O 溶液, 在室温下测试 DMF 与水的体积比为 7:2 时 **T4**-DMF- H_2O 溶液体系的紫外-可见吸收光谱, 发现该溶液于 304 nm 有最大吸收峰。再以此波长为激发波长, 在荧光光谱仪上对不同含水体积分数的 **T4**-DMF- H_2O 体系扫描测得 **T4**-DMF- H_2O 的荧光发

射光谱, 探索水对溶液体系荧光强度的影响。结果如图 2 所示, 发现溶液体系在 410~420 nm 处有荧光发射峰, 并且荧光强度随着含水量增加而增大。当含水量体积分数达 30% 时, 荧光强度最大, 表明该体系在含水量体积分数 0~30% 范围具有聚集荧光增强效应^[19]。随着含水体积分数进一步增加, 荧光强度缓慢下降, 最终发生荧光淬灭, 可能由于含水量大于 30% 后, 溶液体系不稳定导致失去聚集荧光增强效应, 这可为进一步研究 **T4** 用作聚集诱导荧光材料提供参考。

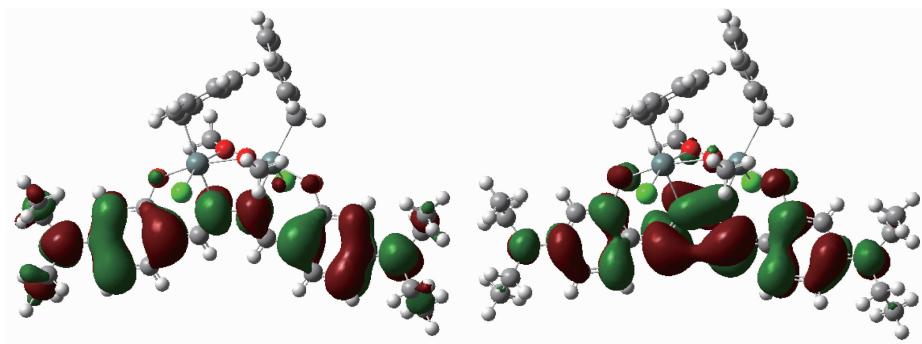
为了理解发光现象, 根据配合物 **T4** 晶体结构的各原子坐标, 利用 G03W 程序, 在 DFT/b3lyp/lanl2dz 基组上计算配合物结构单元的分子轨道和电子云分布^[22]。用参与组合分子轨道的各类原子轨道系数的平方和并经归一化, 表示该部分原子上电子云分布, 把配合物的原子分为 10 部分: Sn(1,2)、O(1~4)、N(1~4)、Cl(1,2)、C(7,8)、C(1~6,9~14)、C(31~38)、C(29~30)、C(15~28)和 H。结果如图 3 所示, 在最低未占分子轨道(LUMO), 轨道成份主要集中于配体的 2 个亚胺碳原子 (40.00%) 和 2 个苯环碳原子 (28.41%); 其次是 N 原子 (22.23%), 其中连氮原子分布 15.12%, 二乙氨基氮原子分布 7.11%; Sn(1.05%)、O (3.86%)、Cl (0.09%)、乙基碳 (2.45%)、甲氧基碳 (0.12%)、苄基碳 (0.52%) 和 H (1.26%) 原子分布较少。而在最高占据分子轨道(HOMO), 轨道成份主要集中于配体的 2 个苯环碳原子 (40.96%) 和二乙氨基氮原



$c_{\text{T4}} = 1.072 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 304 \text{ nm}$

Inset: plot of maximum fluorescence intensity of **T4** in DMF- H_2O mixtures with different volume fractions of water

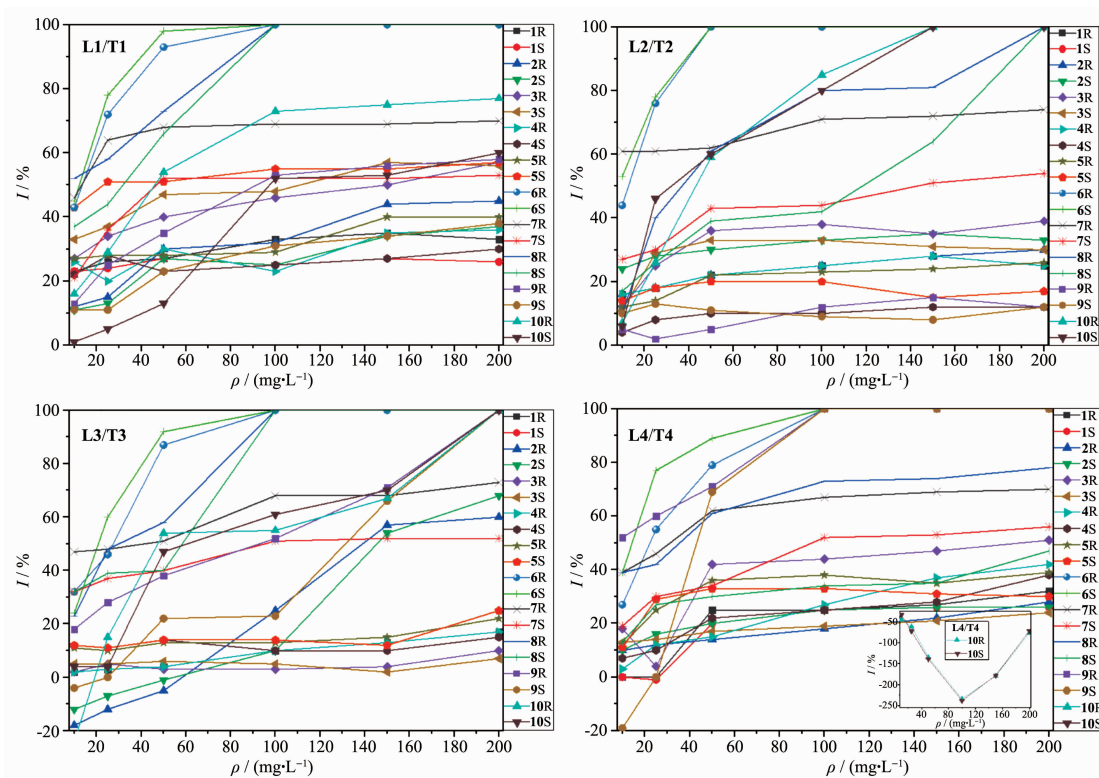
图 2 在不同含水量下 **T4**-DMF- H_2O 体系的荧光光谱Fig.2 Fluorescence spectra of **T4** in DMF- H_2O with different volume fractions of water

图 3 DFT/b3lyp/lanl2dz 计算配合物 **T4** 的 HOMO 和 LUMO 电子密度分布Fig.3 Electron-density distribution of HOMO (left) and LUMO (right) calculated for **T4** by the DFT/b3lyp/lanl2dz method

子(30.68%);连氮原子分布略有增加(15.87%);其次是乙基碳(7.63%);Sn(0.21%)、O(1.08%)、Cl(0.80%)、亚胺碳原子(0.36%)甲氧基碳(0.04%)、苄基碳(0.13%)和 H(2.25%)原子分布较少。

从这些 LUMO 和 HOMO 成份分布看出,配合物的电子云主要分布于配体的共轭链上,且二乙胺基的 N 原子参与苯环共轭形成大共轭离域 π 体系。这种含发色基的配体,以连氮顺式与锡配位,形成连氮

桥、2 个甲氧桥联二锡的刚性结构,分子内自由旋转受限,形成聚集荧光增强^[23]。2 个苯环 C(1~6)和 C(9~14)平面角为 13.28° ,分子趋于共面,Et₂NAr-C=N=N=C-ArNEt₂ 链形成大共轭结构,产生强荧光物质分子。当激发态的 LUMO 电子向 HOMO 转移时,主要由配体的亚胺碳原子的电子云向配体的苯环碳原子和二乙氨基氮原子转移而发光^[24]。



Target plant: **1** *Portulaca oleracea* L., **2** *Amaranthus spinosus* L., **3** *Cassia tora* L., **4** *Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee and **5** *Amaranthus tricolor* L.; Effects of ligand on plants: **1~5**, effects of complex on plants: **6~10**; R represents the root of a plant and S represents the stalk; Inset: change of the growth promotion rate of *Amaranthus tricolor* L. with the concentration of complex **T4**

图 4 杂草生长抑制率随配体(L)及其配合物(T)浓度的变化

Fig.4 Herbicidal activity of the ligands and their complexes

2.3 除草活性

四种配体(L)及其苄基锡配合物(T)对马齿苋、刺苋、决明子、四九菜心和苋菜 5 种靶标植物的根(R)和茎(S)生长测量实验结果如图 4 所示。结果表明,配体及其配合物对靶标植物生长均具有影响,除 L3 在低试液质量浓度(10~50 mg·L⁻¹)时对刺苋的根和茎的生长抑制率 $I_{L3,R}$ (-18, -12, -5)、 $I_{L3,S}$ (-12, -7, -1),以及配合物 T4 在试液浓度对苋菜生长抑制率为负值外,其它配体及配合物随着试液质量浓度增加,对靶标植物的生长抑制作用增大。且配合物对靶标植物的生长抑制作用明显大于配体的作用。双(4-二乙氨基水杨醛) 缩硫代卡巴肼丁基锡配合物对这 5 种靶标植物有广谱生长抑制作用^[13],但以苄基替代丁基的配合物中,4 个苄基锡配合物仍对马齿苋具有良好的生长抑制作用,当 T1~T4 试液质量浓度达 100 mg·L⁻¹ 时,对马齿苋的根和茎的生长抑制率 I 达 100%。此外,配合物对其它 4 种靶标植物具有选择性生长抑制作用,如 T1 和 T3 对决明子、T2 对苋菜、T4 对四九菜心具有良好的生长抑制作用,可作为除草剂的候选化合物进一步研究。有意义的是,配体 L4 对苋菜的根和茎生长随试液质量浓度增加抑制作用增加(L4/T4 的 5R 和 5S 曲线),但 L4 与苄基锡结合形成配合物 T4 后,对苋菜生长具有促进作用,并随着试液质量浓度增加对其生长促进作用增大,当浓度达 100 mg·L⁻¹ 时,这种促进作用达最大,而后随着试液质量浓度增加对其生长促进作用减少,如图 4 中插图的 10R 和 10S 曲线所示。

3 结 论

在微波甲醇溶剂热条件下,双(4-二乙氨基或 5-甲基水杨醛) 缩卡巴肼及其缩硫代卡巴肼分别与二苄基二氯化锡反应形成苄基锡配合物;而双(4-二乙氨基水杨醛)缩卡巴肼或二苄基二氯化锡反应,与卡巴肼、4-二乙氨基水杨醛与二苄基二氯化锡“一锅法”合成反应,产生具有 *N,N'*-双(4-二乙氨基水杨醛)缩连氮、甲氧基构筑三桥联双(苄基锡)的相同配合物 T4, T4 在 DMF-H₂O 溶剂体系中,具有良好的荧光性质,当体系含水量体积分数在 0~30% 时荧光强度增大,含水量大于 30% 后,随含水体积分数增加荧光强度减弱最后淬灭。配合物对靶标植物生长具有抑制作用,可作为除草剂的候选化合物进一步研究。

参考文献:

- [1] Muhammed B I, Irvin N B, Matthew P A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, **833**(1):18-27
- [2] Andrew C B, Pickering E C, Wilson F J. *J. Chem. Soc.*, **1927**: 107-113
- [3] Munro A M, Wilson F J. *J. Chem. Soc.*, **1928**:1257-1261
- [4] FANG Xiao-Niu(方小牛), ZHOU Guang-Pei(周光培), LI Wen-Bo(李文波). *Chinese Journal of Jinggangshan University*(井冈山大学学报), **2010**, **31**(4):26-31
- [5] Kuthubtheen A J, Wickneswari R, Das V G K. *Appl. Organomet. Chem.*, **1989**, **3**:231-242
- [6] Wang H, Hu L, Du W, et al. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2017**, **3**: 836-842
- [7] Salam M A, Affan M A, Arafat M A, et al. *Heteroat. Chem.*, **2013**, **24**:43-52
- [8] Rehman S, Shahid K, Ali S, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**:1396-1408
- [9] FANG Xiao-Niu(方小牛), DAI Mei-Zhen(戴美珍), LI Xiao-Hong(李晓红), et al. *Chemical Research and Application*(化学研究与应用), **2009**, **21**(5):680-684
- [10] Salam M A, Haque R A. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, **435**:103-108
- [11] YANG Chun-Lin(杨春林), FENG Yong-Lan(冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(8):1397-1402
- [12] Sisido K, Takeda Y, Kinugawa Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**(3):538-541
- [13] YANG Chun-Lin(杨春林), FENG Yong-Lan(冯泳兰), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), **2018**, **35**(7):795-801
- [14] ZHU Ji-Hua(朱继华), ZHENG Xu-Dong(郑旭东), GUO Guo-Zhe(郭国哲), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2015**, **35**(6):1975-1980
- [15] Sheldrick G M. *SHELXTL, Ver. 5.03*, Madison, Wisconsin, USA: Siemens Analytical X-ray Division, **1994**.
- [16] Ruan B, Tian Y, Zhou H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, **365**:302-308
- [17] Xiao X, Du D, Tian M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, **715**: 54-63
- [18] LIU Sheng-Li(刘胜利), CHEN Yong(陈勇), DAI Jing-Fang(戴静芳), et al. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*(合成化学), **2004**, **12**(3):219-221
- [19] Luo J D, Xie Z L, Lam J Y, et al. *Chem. Commun.*, **2001**: 1740-1741
- [20] Tang W X, Xiang Y, Tong A J. *J. Org. Chem.*, **2009**, **74**(5): 2163-2166

- [21]FENG Yong-Lan(冯泳兰), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Fu-Xing(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(2):307-313
- [22]PAN Ling-Xiang(潘凌翔), LUO Wen-Wen(罗文文), CHEN Ming(陈明), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2016**, **36**(4):1316-1324
- [23]Chen J W, Law C C W, Lam J W Y, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(7):1535-1546
- [24]CHEN Wen-Tong(陈文通). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(11):2455-2459