

两个具有 Sn_4O_8 簇结构的二丁基锡芳 氧乙酸酯配合物的合成、晶体结构及除草活性

谭宇星 冯泳兰 张复兴 庾江喜 蒋伍玖 邝代治*

(衡阳师范学院化学与材料科学学院, 金属有机新材料湖南省普通高等学校重点实验室,
功能金属有机化合物湖南省重点实验室,
湘江上游重金属污染监测与治理湖南省工程研究中心, 衡阳 421008)

摘要: 以二丁基氧化锡分别与苯氧乙酸(**L1**)、邻氯苯氧乙酸(**L2**)反应, 合成了2个四核二丁基锡芳氧乙酸酯配合物 $[(o\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{COOSn}(n\text{-Bu})_2)_2\text{O}]_2$ ($\text{R}=\text{H}$ (**C1**), Cl (**C2**)). 经元素分析、IR、 ^1H 和 ^{13}C NMR以及X射线单晶衍射表征其结构。在配合物**C1**、**C2**的独立分子中, 分别存在1个以 Sn_2O_2 平面四元环为中心的 Sn_4O_8 梯形结构, 梯的两侧分别由羧基的2个O原子与梯边的 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 链桥联成六元环, 形成一个含 Sn_4O_8 的锡氧簇结构。配合物在220 °C(**C1**)、250 °C(**C2**)的空气气氛下具有较好的热稳定性。除草活性结果表明, 配合物**C1**对决明具有较好的生长调节作用, 配合物**C2**在50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下可高效、选择性地抑制刺苋的茎和根的生长。

关键词: 二丁基锡芳氧乙酸酯; 合成; 晶体结构; 热稳定性; 除草活性

中图分类号: O614.43⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)04-0649-10

DOI: 10.11862/CJIC.2023.031

Synthesis, crystal structure, and herbicidal activity of two tetranuclear di(*n*-butyl)tin aryloxyacetates complexes with Sn_4O_8 cluster

TAN Yu-Xing FENG Yong-Lan ZHANG Fu-Xing YU Jiang-Xi JIANG Wu-Jiu KUANG Dai-Zhi*

(Key Laboratory of Functional Metal-Organic Compounds of Hunan Province, Key Laboratory of Organometallic
New Materials, College of Hunan Province, Hunan Provincial Engineering Research Center for Monitoring and
Treatment of Heavy Metals Pollution in the Upper Reaches of Xiangjiang River, School of Chemistry and
Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang, Hunan 421008, China)

Abstract: Two tetranuclear di(*n*-butyl)tin aryloxyacetates $[(o\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{COOSn}(n\text{-Bu})_2)_2\text{O}]_2$ ($\text{R}=\text{H}$ (**C1**), Cl (**C2**)) have been synthesized by the reaction of phenoxyacetic acid or *o*-chlorophenoxyacetic acid with dibutyltin oxide, respectively. The structures were characterized by elemental analysis, IR, ^1H , ^{13}C NMR, and X-ray crystal diffraction. There is a ladder structure formed by a four-membered central endocyclic Sn_2O_2 unit in the independent molecules of complexes **C1** and **C2**, two carboxyl oxygen atoms and an $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ unit constituted the six-membered ring on both sides of the ladder, which constitutes the Sn_4O_8 configuration. Thermogravimetric analysis shows that the complexes possess good thermal stability in the air atmosphere. Herbicidal activity results show that complex **C1** has good regulative effects on the growth of *Cassia tora* Linn., and complex **C2** has better inhibitory activity against the root and stalk of *Amaranthus spinosus* at the concentration of 50 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. CCDC: 1446836, **C1**; 1446835, **C2**

Keywords: di(*n*-butyl)tin aryloxyacetates; synthesis; crystal structure; thermal stability; herbicidal activity

收稿日期: 2022-09-23。收修改稿日期: 2023-01-03。

湖南省自然科学基金(No.2022JJ30096)和功能金属有机化合物湖南省重点实验室开放基金(No.2022HSKFJJ028)资助。

*通信联系人。E-mail: hnkcq@qq.com

0 引言

在20世纪40年代,2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)及2-甲基-4-氯苯氧乙酸(MCPA)被开发为除草剂,此后,芳氧乙酸尤其是苯氧乙酸及其衍生物类化合物已成为一类重要的除草剂^[1-3]。但是在农业除草中,若是长期、大量使用一种除草剂或其组合剂,杂草会产生抗药性,因此,除草剂需要不断发明创新。在寻找高活性、高选择性以及环境相容性好的除草化合物的研究方面,卓有成效的途径之一是利用具有活性的化合物为先导开发新药物。

早期,Donald等合成的含硫有机锡化合物有着良好的除草效果^[4],Richard等发现了四取代烷基锡化合物对各种杂草有良好的生物活性^[5],谢庆兰课题组发现了混合三烷基锡羧酸酯具有很强的杀虫、杀螨和除草活性^[6-7],尹汉东公开了1种对马唐等有抑制作用的化合物二苯基二氯化锡^[8]。研究表明,

有机锡及其衍生物不仅具有良好的生物活性,可用作杀虫、杀菌和抗癌药物,以及用于防污涂料、木材防腐等^[9-13]。它们对非目标组织的毒性较低,在光、热或生物体的作用下,能较快地转变成毒性更小的化合物,最后降解成无毒的二氧化锡残渣,作为除草剂兼有杀虫、杀菌多种作用,显示出良好的开发价值。因此,以芳氧乙酸和有机锡化合物为前体,通过羧基或羰基与锡原子成键形成有机锡芳氧乙酸酯配合物,利用活性基团亚结构拼接原理合成新化合物,对寻求药效较佳、选择性更好、使用安全的新除草剂具有重要意义。我们以苯酚为原料制备芳氧乙酸配体,然后与二丁基氧化锡反应,合成了2个未见文献报道的二丁基锡芳氧乙酸酯配合物 $[(o-R-C_6H_4-OCH_2COOSn(n-Bu)_2)_2]$ ($R=H$ (**C1**), Cl (**C2**)),合成路线如图1所示。采用室内皿法,初步测试了配合物对马齿苋、反枝苋、决明、刺苋、紫苜蓿等目标植物生长的影响。

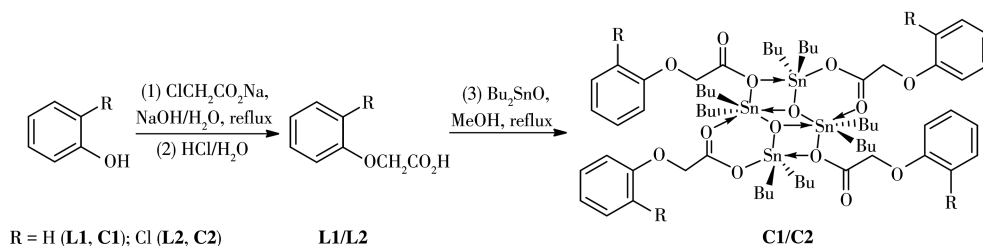


图1 配合物的合成路线图

Fig.1 Synthesis route of the complexes

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

主要仪器有IR Prestige-21 傅里叶红外光谱仪(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 射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)、X-4 双目体视显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)、TG 209 F3 热重分析仪(德国 Netzsch 公司)、UV2550 紫外可见分光光度计(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)。元素分析中 C、H 的含量利用 PE-2400(II) 元素分析仪(美国 PE 公司)测定, Sn 的含量根据文献^[14]方法利用 AFS-820 原子荧光光度计(北京吉天)测定。所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

1.2.1 配体(L1、L2)的合成

参考文献方法^[15], 在氩气氛保护下, 搅拌并加热含 2.00 g(50 mmol) 氢氧化钠、30 mL 水和 4.70 g(50 mmol) 苯酚或 6.43 g(50 mmol) 邻氯苯酚的反应液至 105 $^{\circ}C$, 然后缓慢滴加 5.82 g(50 mmol) 氯乙酸钠的水溶液(35 mL), 反应回流 6 h, 冷却, 用体积比 1:1 的 HCl 溶液调节反应液的 pH=2~3, 此时大量沉淀析出, 静置, 抽滤得粗品。将粗产品溶于饱和 Na_2CO_3 溶液, 抽滤得滤液, 再用 1:1 的 HCl 溶液调节滤液的 pH=2~3, 析出沉淀, 抽滤, 干燥, 得苯氧乙酸(**L1**)或邻氯苯氧乙酸(**L2**)固体。

L1: 白色粉末 5.525 g, 产率为 72.7%。m.p. 98~99 $^{\circ}C$ 。元素分析($C_8H_8O_3$)的实测值(% , 括号内为计算值): C 63.17(63.12), H 5.30(5.30)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 446 $\nu(O-H)$, 3 051, 750 $\nu(Ar-H)$, 2 910 $\nu(C-H)$, 1 732, 1 525 $\nu(COO^-)$, 1 251 $\nu(C-O-C)$ 。 1H NMR($CDCl_3$, 500 MHz): δ 7.31(t, $J=7.56$ Hz, 2H, Ph-H), 7.02(t, $J=7.40$ Hz, 1H, Ph-H), 6.91~6.93(m, 2H, Ph—

H), 4.68(s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ 174.22($-\text{COO}$), 157.40, 129.73, 122.16, 114.68(Ar—C), 64.81($-\text{OCH}_2-$)。

L2: 白色粉末 7.584 g, 产率为 81.3%。m. p. 145~147 °C。元素分析($\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$)的实测值(% , 括号内为计算值): C 51.44(51.49), H 3.85(3.87)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 366 $\nu(\text{O—H})$, 3 064, 744 $\nu(\text{Ar—H})$, 2 956 $\nu(\text{C—H})$, 1 604, 1 485 $\nu(\text{COO}^-)$, 1 232 $\nu(\text{C—O—C})$ 。 ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.40(d, $J=7.25$ Hz, 1H, Ph—H), 7.21~7.25(m, 1H, Ph—H), 6.99(t, $J=7.25$ Hz, 1H, Ph—H), 6.88(d, $J=7.88$ Hz, 1H, Ph—H), 4.75(s, 2H, $-\text{OCH}_2-$)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz): δ 172.06($-\text{COO}$), 153.00, 130.73, 127.83, 123.18, 114.33, 114.22(Ar—C), 65.85($-\text{OCH}_2-$)。

1.2.2 二丁基锡芳氧乙酸酯(C1、C2)的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 0.248 g(1 mmol) 二丁基氧化锡、0.152 g(1 mmol) **L1** 或 0.186 g(1 mmol) **L2**, 以及 25 mL 甲醇, 搅拌回流 5 h 后, 将反应液冷却至室温, 然后过滤, 将滤液静置数天, 析出晶体产物 **C1** 或 **C2**。**C1** 和 **C2** 在甲醇、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、二甲基亚砷中均具有较好的溶解性, 几乎不溶于水。

C1: 无色透明晶体 0.300 g, 产率 76.7%, m. p. 77~79 °C。元素分析($\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{O}_{14}\text{Sn}_4$)的实测值(% , 括号内为计算值): C 49.00(49.01), H 6.44(6.43), Sn 30.37(30.28)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 059 $\nu(\text{Ar—H})$, 2 954 $\nu(\text{C—H})$, 1 649, 1 496 $\nu(\text{COO})$, 1 224 $\nu(\text{C—O—C})$, 634 $\nu(\text{Sn—O—Sn})$, 578 $\nu(\text{Sn—C})$, 482 $\nu(\text{Sn—O})$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.27~7.29(m, 2H, Ph—H), 6.95(t, $J=7.25$ Hz, 1H, Ph—H), 6.93(d, $J=8.03$ Hz, 2H, Ph—H), 4.47(s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.54~1.59(m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.40~1.45(m, 4H, $-\text{CH}_2$), 1.23~1.30(m, 4H, $-\text{CH}_2$), 0.84~0.89(m, 6H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125 MHz):

δ 174.08($-\text{COO}$), 157.99, 129.53, 121.41, 114.53(Ar—C), 66.28($-\text{OCH}_2-$), 29.44, 27.60, 27.20, 26.82, 26.72, 16.44, 13.66, 13.62(Bu—C)。

C2: 无色透明晶体 0.289 g, 产率 67.9%, m. p. 116~117 °C。元素分析($\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{Cl}_4\text{O}_{14}\text{Sn}_4$)的实测值(% , 括号内为计算值): C 45.09(45.06), H 5.65(5.67), Sn 27.89(27.83)。IR(KBr, cm^{-1}): 3 059 $\nu(\text{Ar—H})$, 2 956 $\nu(\text{C—H})$, 1 604, 1 411 $\nu(\text{COO})$, 1 219 $\nu(\text{C—O—C})$, 669 $\nu(\text{Sn—O—Sn})$, 516 $\nu(\text{Sn—C})$, 491 $\nu(\text{Sn—O})$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.37(t, $J=7.40$ Hz, 1H, Ph—H), 7.15~7.17(m, 1H, Ph—H), 6.91(s, 1H, Ph—H), 6.81(s, 1H, Ph—H), 4.53(s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.63(m, 8H, $-\text{CH}_2$), 1.34~1.39(m, 4H, $-\text{CH}_2$), 0.91~0.97(m, 6H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): δ 182.04($-\text{COO}$), 130.47, 127.52, 127.48, 121.56, 116.75, 113.11(Ar—C), 67.30($-\text{OCH}_2-$), 27.52, 27.42, 27.31, 27.51, 27.07, 26.85, 26.72, 13.66(Bu—C)。

1.3 晶体结构测定

分别选取尺寸为 0.23 mm×0.21 mm×0.17 mm (**C1**) 和 0.23 mm×0.19 mm×0.17 mm (**C2**) 的晶体, 在 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上, 采用经石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073$ nm), 于 296(2) K, 以 φ - ω 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。晶体结构用直接法解出, 部分非氢原子坐标在随后的差值傅里叶合成中陆续确定, 用理论加氢法给出氢原子在晶胞中的位置坐标。对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。对氢原子则采用跨式模型(riding model)修正, 其各向同性热参数 $U_{\text{iso}}=1.2\ U_{\text{eq}}$ (C)。全部结构解析和精修工作用 SHELX-97 程序系统完成。配合物的晶体学数据和精修参数见表 1, 部分键长、键角列于表 2。

CCDC: 1446836, **C1**; 1446835, **C2**。

表 1 配合物 C1、C2 的晶体学数据和精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement of complexes C1 and C2

Parameter	C1	C2
Empirical formula	$\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{O}_{14}\text{Sn}_4$	$\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{Cl}_4\text{O}_{14}\text{Sn}_4$
Formula weight	1 568.19	1 705.96
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.388 60(14)	1.082 75(8)
<i>b</i> / nm	1.413 44(14)	1.312 95(10)
<i>c</i> / nm	2.023 2(2)	1.402 62(11)

续表1

$\alpha / (^{\circ})$	85.538 0(10)	77.350 0(10)
$\beta / (^{\circ})$	82.396 0(10)	74.313 0(10)
$\gamma / (^{\circ})$	67.539 0(10)	83.819 0(10)
V / nm^3	3.635 9(6)	1.870 6(2)
Z	2	1
$D_{\text{c}} / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.432	1.514
$\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.413	1.518
$F(000)$	1 592	860
θ range / $(^{\circ})$	2.441-25.100	2.159-25.005
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -24 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$
Reflection collected, unique	37 350, 12 902 ($R_{\text{int}}=0.033$ 1)	12 943, 6 394 ($R_{\text{int}}=0.016$ 9)
Data, restraint, number of parameters	12 902, 60, 739	6 394, 67, 392
Completeness to $\theta / \%$	99.6	97.0
Goodness of fit on F^2	1.084	1.091
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.038$ 3, $wR_2=0.113$ 6	$R_1=0.032$ 5, $wR_2=0.088$ 9
R indices (all data)	$R_1=0.051$ 8, $wR_2=0.122$ 8	$R_1=0.037$ 2, $wR_2=0.092$ 3
Largest diff. peak and hole / $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	1 443 and -1 248	963 and -943

表2 配合物C1和C2的部分键长和键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and angles ($^{\circ}$) of complexes C1 and C2

C1					
Sn1—O4	0.206 0(3)	Sn1—C1	0.211 8(4)	Sn1—C5	0.213 5(5)
Sn1—O4 ⁱ	0.216 5(3)	Sn1—O1	0.233 7(3)	Sn2—O4	0.202 0(3)
Sn2—C9	0.210 2(8)	Sn2—C13	0.211 6(5)	Sn2—O5	0.217 8(3)
Sn2—O2	0.223 8(3)	Sn3—O11	0.205 5(3)	Sn3—C37	0.211 9(5)
Sn3—C33	0.212 8(6)	Sn3—O11 ⁱⁱ	0.216 9(3)	Sn3—O8	0.229 5(3)
Sn4—O11	0.202 0(3)	Sn4—C45	0.213 6(6)	Sn4—C41	0.214 1(6)
Sn4—O12	0.220 6(3)	Sn4—O9	0.222 6(4)		
O4—Sn1—C1	108.65(15)	O4—Sn1—C5	105.74(16)	C1—Sn1—C5	144.55(18)
O4—Sn1—O4 ⁱ	75.92(11)	C1—Sn1—O4 ⁱ	96.68(15)	C5—Sn1—O4 ⁱ	99.72(17)
O4—Sn1—O1	88.26(11)	C1—Sn1—O1	83.79(16)	C5—Sn1—O1	88.95(18)
O4 ⁱ —Sn1—O1	163.50(11)	O4—Sn2—C9	109.5(3)	O4—Sn2—C13	113.02(18)
C9—Sn2—C13	137.3(3)	O4—Sn2—O5	78.24(10)	C9—Sn2—O5	97.9(3)
C13—Sn2—O5	94.17(18)	O4—Sn2—O2	91.61(11)	C9—Sn2—O2	88.7(3)
C13—Sn2—O2	86.60(18)	O5—Sn2—O2	169.28(12)	O11—Sn3—C37	106.39(19)
O11—Sn3—C33	108.2(2)	C37—Sn3—C33	144.5(3)	O11—Sn3—O11 ⁱⁱ	76.46(11)
C37—Sn3—O11 ⁱⁱ	99.06(18)	C33—Sn3—O11 ⁱⁱ	96.5(2)	O11—Sn3—O8	89.89(12)
C37—Sn3—O8	87.06(19)	C33—Sn3—O8	85.3(2)	O11 ⁱⁱ —Sn3—O8	166.14(12)
O11—Sn4—C45	112.0(2)	O11—Sn4—C41	109.0(2)	C45—Sn4—C41	138.9(3)
O11—Sn4—O12	80.12(11)	C45—Sn4—O12	91.32(19)	C41—Sn4—O12	95.2(2)
O11—Sn4—O9	90.86(13)	C45—Sn4—O9	87.7(2)	C41—Sn4—O9	92.2(2)
O12—Sn4—O9	169.87(13)				
C2					
Sn1—O4	0.205 0(2)	Sn1—C1	0.212 6(4)	Sn1—C5	0.212 5(4)
Sn1—O4 ⁱ	0.216 3(2)	Sn1—O1	0.230 4(2)	Sn2—O4	0.203 0(2)

续表2

Sn2—C9	0.212 7(3)	Sn2—C13	0.211 2(6)	Sn2—O5	0.220 9(3)
Sn2—O2	0.228 3(3)				
O4—Sn1—C1	110.34(14)	O4—Sn1—C5	104.16(14)	C1—Sn1—C5	144.19(17)
O4—Sn1—O4 ⁱ	76.60(10)	C1—Sn1—O4 ⁱ	95.43(13)	C5—Sn1—O4 ⁱ	101.63(14)
O4—Sn1—O1	88.58(10)	C1—Sn1—O1	86.03(13)	C5—Sn1—O1	85.54(14)
O4 ⁱ —Sn1—O1	164.69(10)	O4—Sn2—C9	107.39(19)	O4—Sn2—C13	114.5(2)
C9—Sn2—C13	137.9(3)	O4—Sn2—O5	78.98(9)	C13—Sn2—O5	94.3(2)
C13—Sn2—O2	86.24(19)	O4—Sn2—O2	90.79(10)	C9—Sn2—O2	97.6(2)
C9—Sn2—O2	89.2(2)	O5—Sn2—O2	169.03(10)		

Symmetry codes: ⁱ $-x+1, -y, -z+1$; ⁱⁱ $-x+2, -y, -z+2$ for **C1**; ⁱ $-x, -y, -z+1$ for **C2**.

1.4 热稳定性测试

用NETZSCH TG 209 F3热重分析仪研究配合物的热稳定性,在空气氛下,加热速度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气体流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,在 $40\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内对配合物进行热重-微商热重(TG-DTG)测试。

1.5 配合物在不同溶剂中的稳定性测试

在室温条件下,利用甲醇和DMF为溶剂分别配制浓度为 $5.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的配合物(**C1**、**C2**)溶液,在溶液放置2和72 h时测定其紫外可见光谱,扫描波长分别为 $220\sim 400\text{ nm}$ 和 $265\sim 400\text{ nm}$,参比为甲醇和DMF。

1.6 除草活性的测定

参照文献^[16-17]方法,以马齿苋(*Portulaca oleracea*)、反枝苋(*Amaranthus retroflexus*)、决明(*Cassia tora* Linn.)、刺苋(*Amaranthus spinosus*)、苜蓿(*Medicago sativa* L.)等作为靶标,采用室内平皿法测定二丁基氧化锡、配体**L1**和**L2**、配合物**C1**和**C2**的除草活性。称取50 mg待测试样,用2 mL DMF溶解,加入2滴吐温-80,蒸馏水稀释至250 mL,制得质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的待测溶液,再将此浓度的溶液分别稀释至所需浓度备用。在直径9 cm的培养皿内,放置2层滤纸及已露出芽白的10粒待测种子,分别加入5 mL浓度为10、25、50、100、150、 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的待测样品的溶液作为培养液,蒸馏水作空白对照,于恒温下每天光照8 h,培养6 d,测定植株根、茎的长度,重复3次平行试验,取其平均值,按下式计算被测试样品对靶标的生长抑制率: $R_{\text{inhibition}}=[(d_0-d)/d_0]\times 100\%$,其中 $R_{\text{inhibition}}$ 表示生长抑制率, d_0 表示空白平均长度, d 表示处理平均长度。结果为正值说明配合物具有抑制作用,结果为负值说明配合物具有促进作用。

2 结果与讨论

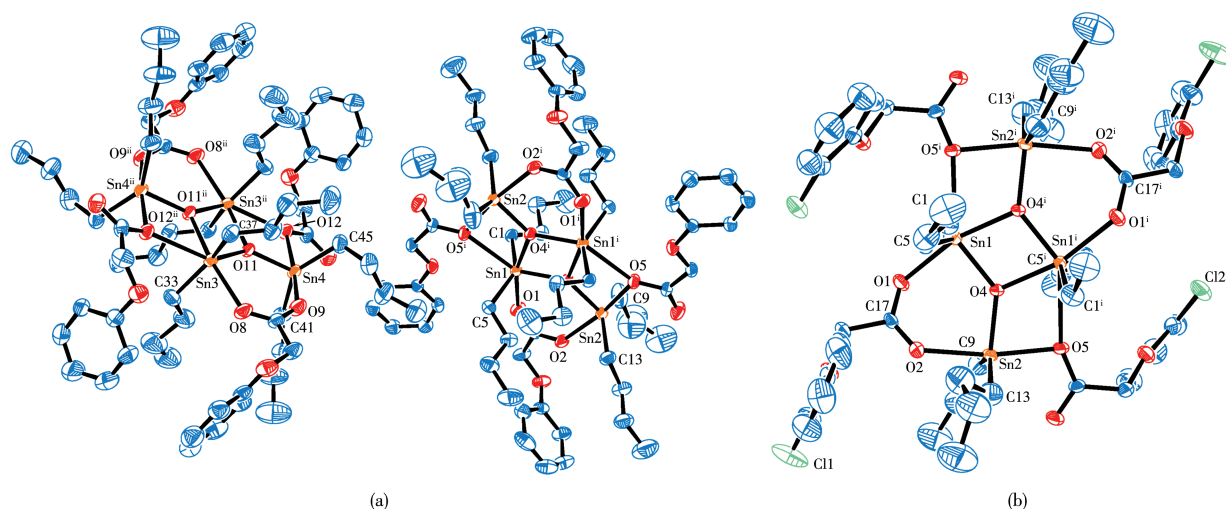
2.1 谱学表征

比较配体及配合物的红外谱图(图S1~S4, Supporting information)发现,配体**L1**羧基的—OH强吸收峰 $3\ 446\text{ cm}^{-1}$ 和**L2**的—OH强吸收峰 $3\ 365\text{ cm}^{-1}$,在配合物的红外谱图中消失,且**C1**和**C2**分别在 482 和 491 cm^{-1} 处出现Sn—O键的新吸收峰^[18-20],表明—OH去质子后与丁基锡发生配位。此外,配合物**C1**、**C2**分别在 578 和 516 cm^{-1} 出现振动吸收峰,归属为Sn—C的振动吸收峰^[18-19];在 $3\ 059\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的弱吸收峰,为芳环C—H伸缩振动吸收;在 $2\ 954\sim 2\ 956\text{ cm}^{-1}$ 出现的强吸收峰,归属为丁基C—H伸缩振动吸收。

在配合物的 ^1H NMR谱图(图S7和S8)中,各组峰的积分面积之比与相应的各组质子数之比吻合。在 $\delta\ 6.93\sim 7.29$ (**C1**)和 $\delta\ 6.81\sim 7.37$ (**C2**)范围内的吸收峰,归属为芳环质子吸收峰^[21-22]。在 $\delta\ 4.47$ (**C1**)和 $\delta\ 4.53$ (**C2**)处的吸收峰,分别归属为配合物中氧亚甲基上的质子吸收峰^[20-21], $\delta\ 1.54\sim 0.84$ (**C1**)和 $\delta\ 1.63\sim 0.91$ (**C2**)范围内的吸收峰,分别归属为配合物中丁基上甲基、亚甲基的质子吸收峰^[23]。在 ^{13}C NMR谱图(图S11和S12)中,羧基碳原子分别出现在 $\delta\ 174.08$ (**C1**)和 $\delta\ 182.04$ (**C2**);氧亚甲基上碳原子分别出现在 $\delta\ 66.28$ 和 $\delta\ 67.30$ ^[22]。

2.2 晶体结构

配合物的晶体结构见图2。从分子结构图和结构参数可知,配合物**C2**的不对称单元为一个单分子结构,而**C1**是由2个独立分子组成不对称单元结构,但是它们具有类似的配位形式,都是以2个氧原子(O4、O4ⁱ)和2个锡原子(Sn1、Sn1ⁱ)通过 μ -O桥联组



Symmetry codes: $i - x + 1, -y, 1 - z$; $ii - x + 2, -y, 2 - z$ for **C1**; $i - x, -y, 1 - z$ for **C2**

图2 配合物**C1** (a)和**C2** (b)的椭球率30%的分子结构图

Fig.2 Molecular structures of complexes **C1** (a) and **C2** (b) with 30% probability ellipsoids

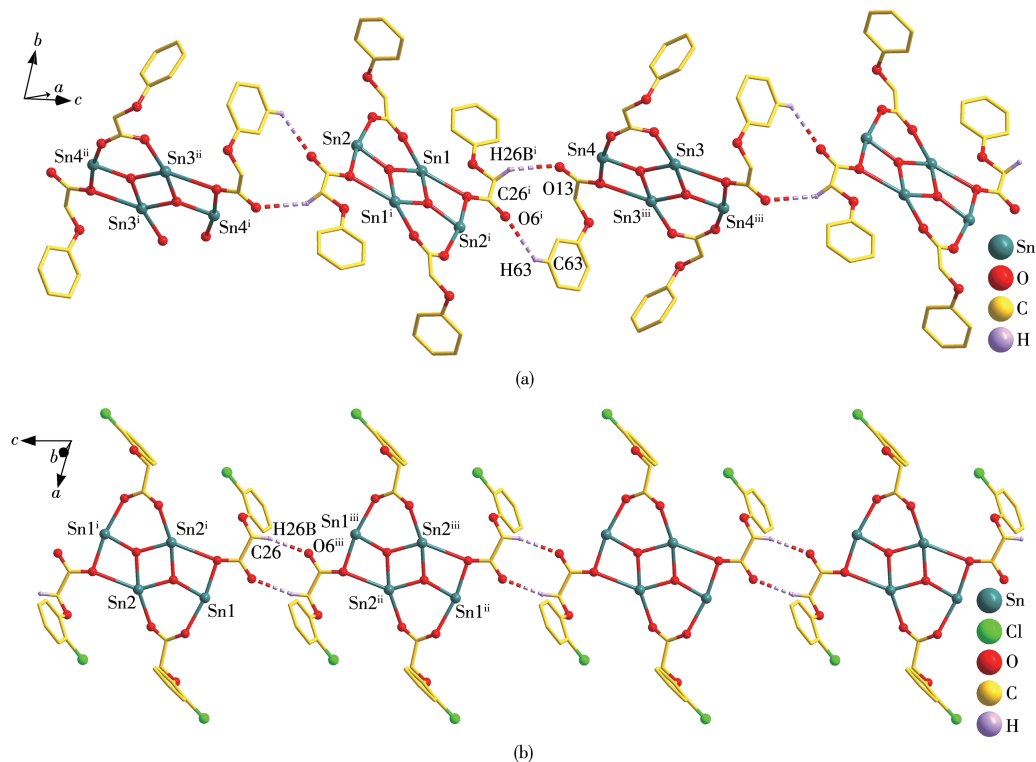
成1个 Sn_2O_2 平面中心四元环, $\text{Sn1}-\text{O4}$: 0.206 0(3) nm (**C1**)、0.205 0(2) nm (**C2**), $\text{Sn1}-\text{O4}^i$: 0.216 5(3) nm (**C1**)、0.216 5(3) nm (**C2**), 与文献报道差异不大^[24-25]。此外, $\text{Sn2}-\text{O5}$ 和 $\text{Sn1}^i-\text{O5}$ 、 $\text{Sn2}^i-\text{O5}^i$ 和 $\text{Sn1}-\text{O5}^i$ 分别与中心四元环的对边相耦合, 形成3个几乎共平面的四元稠环, 受与 O5 相连的苯氧乙酸基的影响, $\text{Sn1}^i-\text{O5}$ 键长分别变为0.264 4 nm (**C1**)和0.277 0 nm (**C2**), 均大于锡、氧原子的共价半径之和(0.216 nm), 小于锡、氧原子的范德华半径之和(0.373 nm)^[17], 表明配合物中的 $\text{O5}-\text{Sn1}^i$ 之间为弱作用, 成为畸变的三环梯状结构。梯的两侧分别由羧基的2个O原子与梯边的 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 链桥联成2个六元环, 构成一个骨架为 Sn_4O_8 的锡氧簇结构。中心四元环的氧原子以 μ_3 -O桥联3个锡原子, 梯端氧原子以 μ_2 -O桥联2个锡原子, 可能是4个苯氧乙酰基对骨架的影响或者锡-氧之间共价键与配位键的不同, 导致这3种 $\text{Sn}-\text{O}$ 键长存在明显的差异。梯边 $\text{Sn}-\text{O}$ 共价键长0.202~0.206 nm, 梯链的桥上 $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ 配位键长0.216~0.221 nm, 苯氧乙酰基氧与 $\text{Sn1}-\text{O4}-\text{Sn2}$ 链的锡形成的键长0.228~0.234 nm。例如, 在配合物**C1**中, $\text{Sn1}-\text{O1}$ 键长0.233 7(3) nm, $\text{Sn2}-\text{O2}$ 键长0.223 8(3) nm, 明显大于梯内的 $\text{Sn}-\text{O}$ 与 $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ 键长, 表明苯氧乙酰基的空间效应使得 $\text{Sn}-\text{O}$ 键都有拉长现象, 但是这2个键长数据只相差0.009 9 nm, 由此可见, 羧基上的2个氧原子分别与 Sn1 和 Sn2 形成的共价键和配位键的差异很小。推测其原因, 可能是与羧基的2个 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键长($\text{C17}-$

O1 0.124 0(5) nm, $\text{C17}-\text{O2}$ 0.12 36(5) nm)趋于平均化有关。另外, **C1**的 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动($\nu_{\text{as}} = 1\,649\text{ cm}^{-1}$)和对称伸缩振动($\nu_{\text{s}} = 1\,496\text{ cm}^{-1}$)的差值 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$ 为 153 cm^{-1} , 明显小于 200 cm^{-1} , 这也证明**C1**的羧基氧与锡发生双齿配位^[4,20], 使得其趋于平均化。

在配合物结构中, Sn 原子除与O原子相连外, 还分别连接着2个正丁基, 位于梯状平面的上、下两侧, 中心锡原子与配位原子形成2种配位模式: 梯端的锡与3个氧、2个丁基相连, 组成五配位的畸变三角双锥构型, O5 和 O2 原子占据了三角双锥的2个轴向位置, $\angle\text{O5}-\text{Sn2}-\text{O2}$ 分别为 $169.28(12)^\circ$ (**C1**)和 $169.03(10)^\circ$ (**C2**), 偏离线性的 180° 较大, 2个丁基碳原子和桥联 O4 原子占据了三角双锥的赤道平面上的3个位置, Sn 原子与赤道位置的3个原子之间的键角也略有差异; 与梯端的锡原子(Sn2 和 Sn2^i)相比, 中心 Sn1 和 Sn1^i 上多1个配位氧原子, 同理分析可得, 中心四元环上的 Sn 与配基原子组成六配位的畸变八面体构型。此外, 在晶体堆积中分子之间存在氢键作用, 通过分子间 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用构成一维链状结构(图3和表3)。

2.3 热稳定性分析

在空气氛下, 随温度升高, 配合物失重有类似的变化, 如图4所示, **C1**和**C2**分别在 $40\sim 220^\circ\text{C}$ 和 $40\sim 250^\circ\text{C}$ 范围内, 几乎没有失重; 在 $220\sim 470^\circ\text{C}$ 和 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 范围内, 配合物**C1**和**C2**分别出现62.4%和65.1%的明显失重, 在这一温度范围, 配合物失去



Butyl groups are omitted for clarity; Symmetry codes: i $1-x, -y, 1-z$; ii $-1+x, y, -1+z$; iii $2-x, -y, 2-z$ for **C1**;
 i $-x, -y, 1-z$; ii $x, y, -1+z$; iii $-x, -y, -z$ for **C2**

图3 配合物**C1** (a)和**C2** (b)的一维无限链状结构

Fig.3 One-dimensional infinite chain structures of complexes **C1** (a) and **C2** (b)

表3 配合物**C1**和**C2**的氢键参数

Table 3 Hydrogen bond parameters of complexes **C1** and **C2**

Complex	D—H···A	Distance / nm			$\angle\text{DHA} / (^\circ)$
		D—H	H···A	D···A	
C1	C26—H26B···O13 ⁱ	0.097 0	0.265 6	0.344 4	138.50
	C63—H63···O6 ⁱ	0.093 0	0.268 7	0.333 2	127.86
C2	C26—H26B···O6 ⁱ	0.097 0	0.245 2	0.339 7	164.55

Symmetry codes: i $1-x, -y, 1-z$ for **C1**; i $-x, -y, 1-z$ for **C2**.

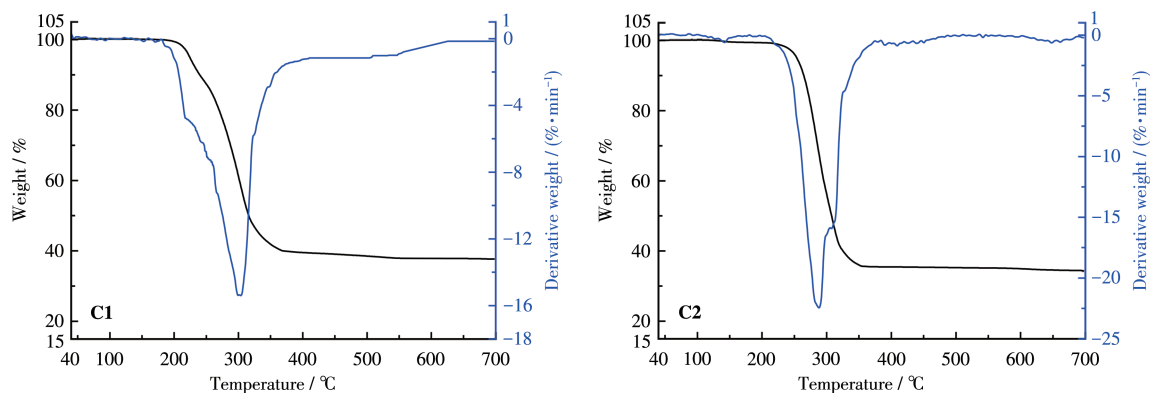


图4 配合物**C1**和**C2**的TG-DTG曲线

Fig.4 TG-DTG curves of complexes **C1** and **C2**

8个丁基和4个苯氧乙酸根/邻氯苯氧乙酸根;继续升高温度,几乎恒重在37.6% (**C1**)和34.9% (**C2**),设残余物以 SnO_2 计算,实验值与理论值38.3% (**C1**)和35.2% (**C2**)相吻合。表明配合物**C1**在220℃、**C2**在250℃以下能稳定存在。

2.4 配合物在不同溶剂中的稳定性测试

从图5中可以看出,配合物**C1**和**C2**在甲醇和DMF中测得的紫外吸收峰峰形基本一致,分别在273、278 nm处有一明显吸收带,对应于配合物的 π -

π^* 跃迁;溶液放置2和72 h后,所测得的紫外吸收峰峰形没有明显变化,且在2种溶剂中配合物的最大吸收峰基本一致。由此可见,配合物**C1**和**C2**能稳定存在于甲醇和DMF中。对比配合物**C1**和**C2**的最大吸收峰,配合物**C1**的最大吸收波长在273 nm,而配合物**C2**的最大吸收波长在278 nm,**C2**相比**C1**存在明显红移现象,这是由于配合物**C2**中苯环上卤素原子起到了助色基团的作用,使得**C2**最大吸收峰发生红移。

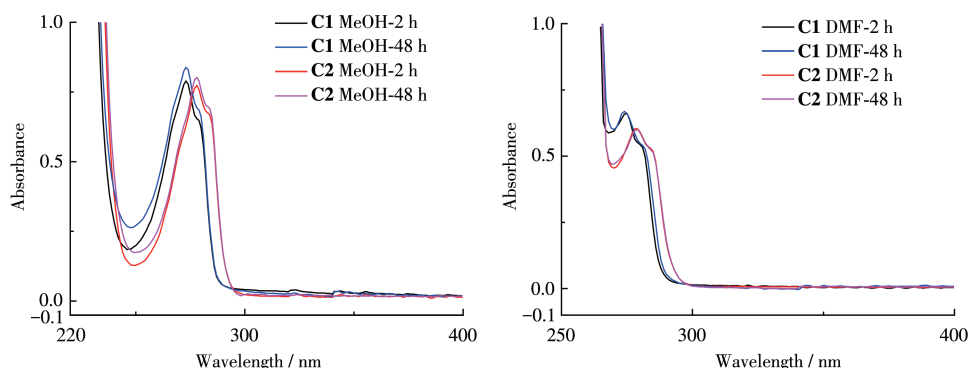


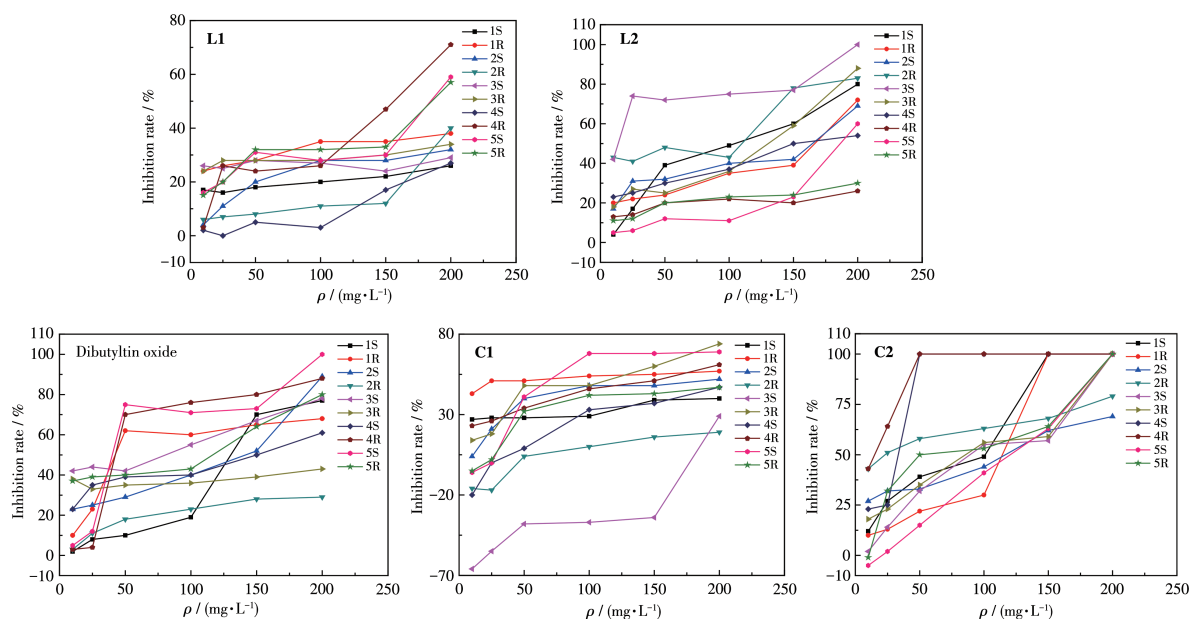
图5 配合物**C1**和**C2**分别在不同溶剂中的紫外吸收光谱图

Fig.5 UV absorption spectra of complexes **C1** and **C2** in different solvents

2.5 除草活性

初步试验表明,二丁基氧化锡、**L1**、**L2**、配合物**C1**和**C2**对马齿苋、反枝苋、决明、刺苋、紫苜蓿等农

作物杂草均显示出一定的生长调节作用,如图6所示。从图中可以看出,配合物**C1**和**C2**在50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度附近对大多数所测试的杂草根和茎都可达到



1: *Portulaca oleracea*, 2: *Amaranthus retroflexus*, 3: *Cassia tora* Linn., 4: *Amaranthus spinosus*, 5: *Medicago sativa* L.;

S represents stalk, R represents root

图6 二丁基氧化锡、配体及配合物对杂草生长抑制率随浓度变化

Fig.6 Herbicidal activity varied with concentration of dibutyltin oxide, the ligands, and the complexes

最大抑制率,比配体和二丁基氧化锡的最佳作用浓度均要小,由此说明将具有植物生长调节作用的芳氧乙酸与二丁基氧化锡配位生成的新配合物确实具有较高的生物活性。对比配合物 **C1** 和 **C2**,不难发现配合物 **C1** 对被测靶标的选择性不如配合物 **C2**,配合物 **C2** 对马齿苋和刺苋的茎和根的抑制作用均较明显,在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 较低浓度下对刺苋茎和根的抑制率均达 100%,在 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下对马齿苋茎和根的抑制率达 100%。有趣的是,在低浓度时,配合物 **C1** 对决明的根有抑制生长的作用,但是,对其茎却有促进生长的作用,在 $10 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,随浓度增加,促进作用呈线性减弱,说明配合物 **C1** 对决明具有更好的生长调节作用,这与其他文献中具有除草活性的先导化合物略有不同^[26-27]。初步构效关系表明:利用活性基团亚结构拼接原理,将具有植物生长调节作用的芳氧乙酸与具有除草、杀螨等作用的二丁基氧化锡配位,得到了抑制活性更强的二丁基锡芳氧乙酸酯配合物。本实验结果对设计、合成具有更高除草活性的该类化合物提供了思路,为进一步研究开发新农药奠定了基础。

3 结 论

合成了 2 个四核二丁基锡芳氧乙酸酯配合物 $[(o\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{COOSn}(n\text{-Bu})_2)_2\text{O}]_2(\text{R}=\text{H}(\text{C1})、\text{Cl}(\text{C2}))$ 。在配合物 **C1**、**C2** 的独立分子中,分别存在 1 个以 Sn_2O_2 平面四元环中心对称的梯形结构,并且梯形的两侧连接 2 个由羧基上 2 个 O 原子和 $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 单元桥联构成的六元外环。在空气氛下配合物有较好的热稳定性;配合物对马齿苋、反枝苋、决明、刺苋和紫苜蓿等农作物杂草显示出一定的生物活性,配合物 **C1** 对决明具有较好的生长调节作用,配合物 **C2** 在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下选择性且高效地抑制了刺苋的茎和根的生长,为刺苋的除草剂研究提供一种方法。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Kelly J A. Commercial herbicides, Present methods of formulation. *J. Agric. Food Chem.*, **1953**,**1**(3):254-257
- [2] Zelechowski K, Zakrzewski J, Huras B, Kielczewska A, Krawczyk M, Michalczyk A K, Hupko J, Jaszczuk K. Synthesis and herbicidal and fungistatic evaluation of Passerini adducts bearing phenoxyacetic moi-

- eties. *Chem. Pap.*, **2021**,**75**(7):3047-3059
- [3] Huras B, Zakrzewski J, Kielczewska A, Krawczyk M. Herbicidal and fungistatic properties of fluorine analogs of phenoxyacetic herbicides. *J. Fluorine Chem.*, **2017**,**202**:76-81
- [4] Peterson D J, Ohio C. Novel organotin herbicidal compounds: US4055413. 1977-10-25.
- [5] Cheshire R J S, Woodbridge W L H, Jr R E G. Tetrasubstituted organotin compounds: US4260552. 1981-04-07.
- [6] 谢庆兰, 杨志强, 谭素芬, 周秀中. 混合三烷基锡衍生物农药: CN931087090. 1995-01-25.
XIE Q L, YANG Z Q, TAN S F, ZHOU X Z. Mixed trialkyl tin derivatives pesticide: CN931087090. 1995-01-25.
- [7] 杨志强, 谢庆兰, 周秀中. 混合三烷基锡衍生物的研究—VI. 二环己基-甲基锡羧酸酯的结构及生物活性. 化学学报, **1995**,**53**: 721-728
YANG Z Q, XIE Q L, ZHOU X Z. Studies on mixed trialkyltin derivatives—VI. The structure and bioactivities of methyldicyclohexyltin carboxylates. *Acta Chim. Sinica*, **1995**,**53**:721-728
- [8] 尹汉东, 魏新庭, 李静. 一种二苯基二氯化锡配合物及其制备方法与应用: CN201010615065.9. 2011-07-20.
YIN H D, WEI X T, LI J. A diphenyl tin dichloride complex, The preparation method and application: CN201010615065.9. 2011-07-20.
- [9] Rehman A, Hussain M, Rehman Z, Ali S, Rauf A, Hassan Nasim F, Helliwell M. Self-assembled pentagonal bipyramidal and skew trapezoidal organotin(IV) complexes of substituted benzoic acids: Their antibacterial, antifungal, cytotoxic, insecticidal and urease inhibition activities. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**370**:27-35
- [10] Salam M A, Affan M A, Arafat M A, Saha R, Nasrin R. Synthesis, characterization, and antibacterial activities of organotin(IV) complexes with 2-acetylpyridine-*N*(4)-cyclohexylthiosemicarbazone (HAPCT). *Heteroat. Chem.*, **2013**,**24**(1):43-52
- [11] Syed Annuar S N, Kamaludin N F, Awang N, Chan K M. Cellular basis of organotin(IV) derivatives as anticancer metallodrugs: A review. *Front. Chem.*, **2021**,**9**:657599
- [12] Lagerström M, Strand J, Eklund B, Ytreberg E. Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environ. Pollut.*, **2017**,**220**:1333-1341
- [13] Rahman M M, Jusoh I, Affan M A, Husaini A, Hamdan S. Efficacy of novel organotin(IV) complexes on non-durable tropical wood against decay fungi. *Eur. J. Wood Prod.*, **2013**,**71**:463-471
- [14] 王崇臣, 王鹏, 刘阳春, 何颖, 汪长征. 原子荧光法测定二丁基二月桂酸锡中锡含量. 涂料工业, **2011**,**41**(9):70-72
WANG C C, WANG P, LIU Y C, HE Y, WANG C Z. Determination of stannum content in dibutyltin dilaurate by atomic fluorescence spectrometric method. *Paint & Coatings Industry*, **2011**,**41**(9):70-72
- [15] 梁英, 石小鹏. 苯氧乙酸的合成研究. 应用化工, **2001**,**30**(4):31-32
LIANG Y, SHI X P. Study on synthesis of phenoxyacetic acid. *Applied Chemical Industry*, **2001**,**30**(4):31-32
- [16] 王美怡, 郭万成, 兰峰, 李永红, 李正名. *N*-(4'-取代嘧啶-2'-基)-2-甲氧羰基-5-(取代)苯甲酰胺基苯磺酰脲化合物的合成及除草活性研究. 有机化学, **2008**,**28**(4):649-656

- WANG M Y, GUO W C, LAN F, LI Y H, LI Z M. Synthesis and herbicidal activity of *N*-(4'-substituted pyrimidin-2'-yl)-2-methoxycarbonyl-5-[(un)substituted benzamido]phenylsulfonylurea derivatives. *Chinese J. Org. Chem.*, **2008**,**28**(4):649-656
- [17] Xu X L, Hu F, Ma Y W, Gao J M, Shuai Q. Facile microwave synthesis, structural diversity and herbicidal activity of six novel alkaline-earth metal complexes (AECs) based on skeletal isomerization chlorophenoxyacetic acids. *New J. Chem.*, **2018**,**42**(6):4155-4166
- [18] Zubair M, Sirajuddin M, Haider A, Hussain I, Tahir M N, Ali S. Organotin(IV) complexes as catalyst for biodiesel formation: Synthesis, structural elucidation and computational studies. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**,**34**(1):e5305
- [19] Adeyemi J O, Onwudiwe D C, Ekennia A C, Okafor S N, Hosten E C. Organotin(IV) *N*-butyl-*N*-phenyldithiocarbamate complexes: Synthesis, characterization, biological evaluation and molecular docking studies. *J. Mol. Struct.*, **2019**,**1192**:15-26
- [20] 瓮诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析. 2版. 北京: 化学工业出版社, **2010**:305-306
- WENG S F. *Fourier transform infrared spectroscopy*. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, **2010**:305-306
- [21] Galván-Hidalgo J M, Roldán-Marchán D M, González-Hernández A, Ramírez-Apan T, Nieto-Camacho A, Hernández-Ortega S, Gómez E. Organotin(IV) complexes from Schiff bases ligands based on 2-amino-3-hydroxypyridine: Synthesis, characterization, and cytotoxicity. *Med. Chem. Res.*, **2020**,**29**(12):2146-2156
- [22] 包明, 贺庆林, 刘宝殿, 刑彦, 林永华. 三(2-甲基-2-苯基丙基)锡(IV)苯氧乙酸酯的合成和晶体结构. *无机化学学报*, **1998**,**14**(1):114-117
- BAO M, HE Q L, LIU B D, XING Y, LIN Y H. Synthesis and crystal structure of tris(2-methyl-2-phenyl propyl)tin(IV) phenoxyacetate. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **1998**,**14**(1):114-117
- [23] Jiang W J, Zhang Z J, Ni P H, Tan Y X. Self-assembly synthesis of diorganotin complexes based on arylformylhydrazone possessing ONO donor set: Anticancer activity and mechanism. *Metallomics*, **2022**,**14**(5):mfac021
- [24] 蒋伍玖, 邝代治, 庾江喜, 冯泳兰, 张复兴, 王剑秋. 双氧桥联四核二丁基锡(2,4,6-三甲基)苯甲酸酯配合物的合成、结构、量子化学及热稳定性研究. *无机化学学报*, **2012**,**28**(11):2363-2368
- JIANG W J, KUANG D Z, YU J X, FENG Y L, ZHANG F X, WANG J Q. Synthesis, crystal structure, quantum chemistry and thermal stability of the bis-oxygen-bridged tetranuclear dibutyltin (2,4,6-trimethyl)benzoate. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2012**,**28**(11):2363-2368
- [25] Li D M, Hu R T, Zhou W, Sun P P, Kan Y H, Tian Y P, Zhou H P, Wu J Y, Tao X T, Jiang M H. Synthesis, structures, and photophysical properties of two organostannoxanes from a novel acrylic acid derived from phenothiazine. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**(18):2664-2672
- [26] 郑广进, 曾振芳, 张海全. *N*-芳氧乙酰基-*N'*-异烟酰胺基硫脲的合成与除草活性. *农药*, **2020**,**59**(10):715-718
- ZHENG G J, ZENG Z F, ZHANG H Q. Synthesis and herbicidal activity of *N*-aryloxyacetyl-*N'*-isonicotinamido thiourea. *Agrochemicals*, **2020**,**59**(10):715-718
- [27] 刘克, 张帆, 杨辉斌, 李斌. 哌啶并咪唑啉二酮类化合物的除草活性研究. *世界农药*, **2022**,**44**(3):40-46
- LIU K, ZHANG F, YANG H B, LI B. Study on herbicidal activity of piperidine imidazolindiones. *World Pesticide*, **2022**,**44**(3):40-46