

1-(水杨醛)-5-(香草醛)缩卡巴肼丁基锡配合物的合成、结构、谱学性质和除草活性

冯泳兰 张复兴 庾江喜 蒋伍玖 邝代治*

(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,
衡阳师范学院化学与材料科学学院, 衡阳 421008)

摘要: 卡巴肼分别与水杨醛和香草醛缩合制备 1,5-不对称二取代卡巴肼配体, 在甲醇溶剂热中, 正丁基三氯化锡与配体反应, 合成 1-(水杨醛)-5-(香草醛)缩卡巴肼丁基锡配合物(**B1**)和含 *N,N'*-双水杨醛缩连氮分子的丁基锡配合物(**B2**), 经元素分析, IR, ^1H 、 ^{119}Sn 、 ^{13}C NMR 和 X 射线衍射晶体结构表征, 配合物(**B1**)、(**B2**)晶体分别属单斜晶系、 $P2_1/n$ 空间群和三斜晶系、 $P\bar{1}$ 空间群, 中心锡与配基原子构成六配位畸形八面体构型, 配合物(**B1**)在 DMF- H_2O 溶剂体系中具有良好的荧光性质, 当含水 0~10%(V/V)时具有聚集荧光增强效应, 含水量大于 10%, 随含水体积分数增加荧光强度减弱, 以至最后淬灭。配体及其配合物(**B1**)对马齿苋、刺苋、决明子、四九菜心和苋菜 5 种靶标植物均具有一定生长抑制作用, 尤其是配体对马齿苋、刺苋的生长有良好的抑制作用, 配合物可以选择性抑制决明子的生长, 可作为决明子除草剂的候选化合物。

关键词: 1,5-不对称二取代卡巴肼; 丁基锡配合物; 晶体结构; 荧光性质; 除草活性

中图分类号: O614.43*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)10-1857-07

DOI: 10.11862/CJIC.2018.216

Syntheses, Structures, Spectroscopic Properties and Herbicidal Activity of 1-(2-Hydroxybenzylidene)-5-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene) Carbohydrazide Butyltin Complexes

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

Abstract: The 1,5-asymmetric disubstituted carbohydrazide ligands were prepared by condensation of carbohydrazide with salicylaldehyde and then with vanillin. The butyltin complex **B1** based on the 1,5-disubstituted carbohydrazide and the complex **B2** containing salicylaldehyde azine were obtained by solvothermal reaction of *n*-BuSnCl₃ with the ligand in methanol environments, which have been structurally characterized by elemental analysis, IR and ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn NMR spectra. The crystal of complex **B1** belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, and the crystal of complex **B2** belongs to triclinic system, space group $P\bar{1}$. The Sn atom is six-coordinated with distorted octahedral geometry by O, N atoms from ligand, C atom of butyl and two Cl atoms. The complex **B1** had good fluorescence properties in the DMF- H_2O solvents, and the water content in the 0~10%(V/V) range had aggregation induced emission enhancement (AIE). When the water content was more than 10%, the fluorescence intensity decreased with the increase of water volume fraction, and finally was quenched. The ligand

收稿日期: 2018-05-29。收修改稿日期: 2018-06-27。

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

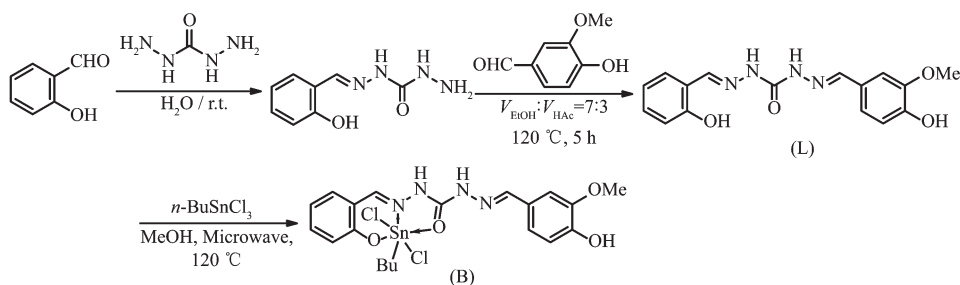
*通信联系人。E-mail: hnkccq@qq.com, Tel: 13973427155

and its butyltin complex **B1** have the effect of growth on the target plants, such as *Portulaca oleracea* L., *Amaranthus spinosus* L., *Cassia tora* L., *Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee and *Amaranthus tricolor* L. The ligand has a good inhibitory effect on the growth of *Portulaca oleracea* L. and *Amaranthus spinosus* L., and the complex has selective inhibition on the growth of *Cassia tora* L., which can be used as a candidate compound for *Cassia tora* L. herbicide. CCDC: 1511212, **B1**; 1845664, **B2**.

Keywords: asymmetrical 1,5-disubstituted carbohydrazide; butyltin complex; crystal structure; fluorescence property; herbicidal activity

卡巴肼的衍生物具有较强的生物活性^[1],既是一种重要的中间体^[2-3],用于医药、除草剂、植物生长调节剂、染料等行业;也是一种含 O、N 的良好配体。通过卡巴肼的氨基与醛酮缩合可制备 1,5 对称^[4-5]或 1,5 不对称^[6]的两类二取代卡巴肼化合物。不对称化合物的合成往往不同于对称化合物的合成,且用作配体与金属配位的反应性也往往不同。以 1:2 物质的量之比的卡巴肼与醛或酮反应制备出 1,5 对称二取代卡巴肼,它的 2 个亚胺(CH=N)与金属锡配位形成双锡核结构^[7],这种亚胺(CH=N)结构与过渡金属配位的研究较活跃,报道较多。天然存在的双亚胺大多为不对称结构的化合物^[8],但分离获得天然物比较困难,实验室合成不对称结构比对称的类似化合物相对复杂,不对称二取代卡巴肼与金属配位

研究报道较少。合成 1,5 不对称二取代卡巴肼金属配合物,对于研究其结构、了解天然生物物质的作用可以提供有益帮助。本文以卡巴肼与水杨醛反应合成水杨醛单取代卡巴肼,再与香草醛反应,合成 1,5 不对称二取代卡巴肼作为配体(L),在甲醇溶剂热环境下,配体(L)与正丁基三氯化锡反应,合成了 1-(水杨醛)-5-(香草醛) 不对称缩卡巴肼丁基锡配合物(Scheme 1),初步研究其结构和谱学性质,探索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.)、四九菜心(*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee)和苋菜(*Amaranthus tricolor* L.)的除草活性。



Scheme 1 Synthetic route of the ligand and 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);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);Bruker Avance 500 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司,¹H 和 ¹³C NMR 核磁共振波测定用 TMS 作内标,¹¹⁹Sn NMR 谱用 Me₄Sn 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);F-7000 荧光光谱仪(日本岛津

公司),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)。

正丁基三氯化锡,分析纯;卡巴肼、水杨醛、香草醛均为化学纯试剂;安耐吉化学试剂。其余所用试剂、溶剂均为化学纯。

1.2 1-(水杨醛)-5-(香草醛)不对称缩卡巴肼配体(L)的合成

参考文献^[6]合成方法,将 20 mmol 卡巴肼溶解在 100 mL 水中,室温搅拌下滴加 20 mmol 水杨醛,加完水杨醛后继续搅拌 12 h,析出固体,过滤,冷水洗涤固体 2 次,减压过滤,真空干燥,得 1-(2-羟基苯

亚甲基) 单取代卡巴肼, 熔点和红外光谱数据与文献^[6]一致, 直接用于配体(L)的合成。

将以上制得的1-(2-羟基苯亚甲基)单取代卡巴肼、20 mmol 香草醛, 加入含有50 mL混合溶剂($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{冰醋酸}}=7:3$)的反应瓶中, 于120℃的油浴搅拌回流5 h, 反应结束后, 冷却, 减压旋转蒸发出大部分溶剂, 然后加入少许冷水, 过滤得到固体, 干燥后用EtOH-DMF-H₂O混合溶剂重结晶, 得配体(L)。白色粉末4.831 g, 产率73.6%; m.p. 192~193℃; IR(KBr, cm⁻¹): 3 169(s, $\nu_{\text{O-H}}$), 2 978(s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1 670(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 560(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 560、1 494、1 460和1 400(s, $\nu_{\text{C=C}}$, 苯环C-C骨架振动), 1 041(s, $\nu_{\text{C-H}}$, 苯环平面内C-H弯曲扭动), 1 281(s, $\nu_{\text{C-O}}$), 578(s, $\delta_{\text{Ar-H}}$, 苯环平面上下C-H弯曲扭动); 元素分析C₁₆H₁₆N₄O₄, 计算值(实测值)/%: C 58.53(58.51), H 4.91(4.91), N 17.06(17.07)。

1.3 1-(水杨醛)-5-(香草醛)缩卡巴肼丁基锡配合物(B)的合成

向微波反应瓶中, 加入1 mmol配体(L)、2 mmol正丁基三氯化锡和15 mL甲醇。搅拌反应物混合均匀, 放入微波消解炉中, 设置功率800 W, 反应温度120℃, 微波辐射加热反应2 h, 反应结束后自然冷却至室温, 减压旋转蒸发除去大部分溶剂, 过滤, 用少量甲醇重结晶, 得黄色晶体(B1) 0.467 g, 产率78.9%(基于L量计算); m.p. 144~145℃; ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 11.41(s, 3H, OH, H₂O), 8.75(s, 2H, -CH=N), 7.00~7.42(m, 7H, Ar-H), 4.14~4.15(m, 2H, C=N-N-H), 3.51(s, 3H, OCH₃), 0.02(s, 3H, CH₃), 1.27~1.61(m, 6H, SnCH₂CH₂CH₃); ¹³CNMR(CDCl₃, 125 MHz): δ 166.98(C=O), 164.71, 162.74(-C=N), 159.79, 157.69, 143.73, 135.22, 133.89, 130.93, 129.95, 121.51, 119.35, 117.94, 117.05, 116.81(Ar-C), 77.28~76.77(CDCl₃), 50.84(-OCH₃), 27.51, 27.39, 27.39, 27.26, 26.51, 26.23(-CH₂-), 13.62(-CH₃); ¹¹⁹Sn(500 MHz, CDCl₃): δ 77.05; IR(KBr, cm⁻¹): 3 416(m, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{O-H}}$), 3 063(m, $\nu_{\text{N-H}}$), 2 961(m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1 647(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 624(s, $\nu_{\text{C=N}}$), 567(s, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 523(s, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 444(s, $\nu_{\text{Sn-C}}$); 元素分析C₂₀H₂₆Cl₂N₄O₅Sn, 计算值(实测值)/%: C 40.57(40.57), H 4.43(4.44), N 9.46(9.47)。

以甲醇溶剂热替代B1合成的微波辐射加热, 120℃反应48 h, 得黄色晶体(B2) 0.189 g, 产率52.1%(基于L量计算); m.p. 108~109℃; ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 11.43(s, 3H, OH), 8.75(s, 3H, -CH=N), 7.00~7.44(m, 11H, Ar-H), 4.02(m, 2H, C=N-N-H), 3.52(s,

6H, OCH₃), 0.02(s, 3H, CH₃), 1.27~1.61(m, 6H, SnCH₂CH₂CH₃); ¹³CNMR(CDCl₃, 125 MHz): δ 164.77(C=O), 160.77, 160.35, 160.22(-C=N), 159.88, 159.81, 157.08, 153.37, 152.54, 148.40, 133.49, 132.60, 127.39, 127.32, 126.90, 124.53, 123.90, 123.78, 121.92, 119.78, 117.30, 117.18(Ar-C), 77.31~76.80(CDCl₃), 50.97(-OCH₃), 28.86, 25.79, 25.57, 24.63, 24.08, 23.90(-CH₂-), 13.22(-CH₃); ¹¹⁹Sn(500 MHz, CDCl₃): δ 98.41; IR(KBr, cm⁻¹): 3 415.9(vs, $\nu_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{O-H}}$), 3 050(m, $\nu_{\text{N-H}}$), 2 961(s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1 642(vs, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 624(vs, $\nu_{\text{C=N}}$), 567(m, $\nu_{\text{Sn-O}}$), 525(m, $\nu_{\text{Sn-N}}$), 444(w, $\nu_{\text{Sn-C}}$); 元素分析C₂₈H₃₄Cl₂N₅O₆Sn, 计算值(实测值)/%: C 46.31(46.46), H 4.72(4.65), N 9.64(9.59)。

1.4 配合物晶体结构的测定

选取尺寸合适的晶体, 在Bruker SMART APEX II CCD衍射仪上, 采用经石墨单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 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, 配合物B1由混合加氢法、配合物B2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SHELXTL-97程序完成^[9]。

CCDC: 1511212, B1; 1845664, B2。

1.5 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^[6-7]方法, 采用室内平皿法测定配体及其配合物的除草活性, 测量植物根和茎的生长长度, 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)的差除以 l_0 计算靶标植物的生长抑制率(I)。若 I 为正值说明配合物对靶标植物具有抑制作用, 若 I 为负值说明配合物对靶标植物具有促进作用。

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

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

从1-(水杨醛)-5-(香草醛)缩卡巴肼的结构看出, 配体具有8个可配位的N、O原子, 这种含酰胺链与亚胺基苯的1,5-二取代卡巴肼, 往往发生酮式(I)与

续表 1

Unique reflection (R_{int})	5 658 (0.021 4)	5 591 (0.014 9)
Completeness to θ / %	99.2	99.7
Data, restraint, parameter	5 658, 0, 289	5 591, 0, 385
Goodness-of-fit on F^2	1.041	1.051
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.025\ 4, wR_2=0.056\ 4$	$R_1=0.018\ 5, wR_2=0.046\ 6$
R_1, wR_2 (all data)	$R_1=0.036\ 2, wR_2=0.060\ 6$	$R_1=0.020\ 1, wR_2=0.047\ 4$
Largest diff. peak and hole / ($e \cdot nm^{-3}$)	367 and -252	280 and -433

表 2 化合物的部分键长和键角

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

B1			B2		
Sn(1)-O(1)	0.202 03(15)	0.202 03(12)	N(3)-C(8)	0.132 2(3)	0.132 6(2)
Sn(1)-O(2)	0.214 83(15)	0.217 51(11)	N(2)-C(1)	0.129 1(3)	0.128 8(2)
Sn(1)-Cl(1)	0.246 53(6)	0.245 26(5)	N(4)-C(9)	0.126 7(3)	0.127 4(2)
Sn(1)-Cl(2)	0.255 50(6)	0.250 40(5)	C(1)-C(2)	0.143 7(3)	0.143 5(2)
Sn(1)-N(2)	0.221 78(16)	0.222 48(13)	C(9)-C(10)	0.145 7(3)	0.145 2(2)
Sn(1)-C(16)	0.212 2(2)	0.213 28(17)	O(1)-C(3)	0.133 1(3)	0.133 1(2)
N(1)-N(2)	0.137 7(2)	0.137 61(19)	O(4)-C(13)	0.136 7(3)	0.135 8(2)
N(3)-N(4)	0.138 5(2)	0.139 00(19)	O(2)-C(8)	0.125 6(2)	0.125 9(2)
N(1)-C(8)	0.134 9(3)	0.134 8(2)	O(3)-C(12)	0.136 3(3)	0.136 4(2)
O(1)-Sn(1)-O(2)	157.62(6)	157.70(5)	O(2)-Sn(1)-C(16)	101.05(8)	97.00(6)
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	92.48(5)	90.58(4)	Cl(1)-Sn(1)-Cl(2)	163.89(2)	165.635(17)
O(1)-Sn(1)-Cl(2)	92.43(5)	88.52(4)	N(2)-Sn(1)-Cl(1)	85.26(5)	83.08(4)
O(1)-Sn(1)-N(2)	84.25(6)	85.29(5)	C(16)-Sn(1)-Cl(1)	99.80(7)	98.81(6)
O(1)-Sn(1)-C(16)	101.22(8)	105.17(6)	N(2)-Sn(1)-Cl(2)	79.99(5)	82.56(4)
O(2)-Sn(1)-Cl(1)	85.85(5)	88.39(4)	C(16)-Sn(1)-Cl(2)	94.27(7)	95.26(6)
O(2)-Sn(1)-Cl(2)	83.79(5)	87.04(4)	C(16)-Sn(1)-N(2)	172.30(8)	169.31(6)
O(2)-Sn(1)-N(2)	73.37(6)	72.47(4)			

个氯原子形成六配位结构,由于 Sn(1)与 6 个配基原子所组成的键长键角各不相等,因此,中心锡原子与周围配基原子构成畸变八面体构型。

配合物存在 N-H、O-H 和 C-H 键,在配合物 **B1** 中还有 1 个水分子参与结晶,晶体堆积中存在多种 C(O,N)-H $\cdots$ O(Cl) (Symmetry codes: ⁱ x, y, z ; ⁱⁱ $1+x, -1+y, z$; ⁱⁱⁱ $2-x, 2-y, -z$; ^{iv} $x, -1+y, z$) 的弱作用:由结晶水分子形成(H(5A) $\cdots$ Cl(2) 0.274 2 nm, $\angle$ O(5)-H(5A) $\cdots$ Cl(2)=167.77 $^\circ$; H(5B) $\cdots$ O(3ⁱ) 0.239 3 nm, $\angle$ O(5)-H(5B) $\cdots$ O(3ⁱ)=162.19 $^\circ$);由 N-H 键形成(H(1) $\cdots$ Cl(1ⁱⁱ) 0.263 3 nm, $\angle$ N(1)-H(1) $\cdots$ Cl(1ⁱⁱ)=151.64 $^\circ$; H(3) $\cdots$ O(5ⁱⁱⁱ) 0.192 0 nm, $\angle$ N(3)-H(3) $\cdots$ O(5ⁱⁱⁱ)=168.25 $^\circ$);由 C-H 键形成(H(1A) $\cdots$ Cl(1ⁱⁱ) 0.284 5 nm, $\angle$ C(1)-H(1A) $\cdots$ Cl(1ⁱⁱ)=147.63 $^\circ$; H(7) $\cdots$ Cl(2^{iv}) 0.286 0 nm, $\angle$ C(7)-H(7) $\cdots$ Cl(2^{iv})=147.89 $^\circ$; H(20C) $\cdots$ Cl(1ⁱⁱ) 0.288 2 nm,

$\angle$ C(20)-H(20C) $\cdots$ Cl(1ⁱⁱ)=167.65 $^\circ$);由 O-H 键形成(H(4) $\cdots$ Cl(2^{iv}) 0.235 5 nm, $\angle$ O(4)-H(4) $\cdots$ Cl(2^{iv})=155.42 $^\circ$)。通过这些弱作用,相邻分子间连成三维超分子结构。

在实验条件下,1-(水杨醛)-5-(香草醛)缩卡巴胍可能发生脱羰基反应,形成裂片重新自组装,产生一个对称的 N, N' -双水杨醛缩连氮^[11],但 N, N' -双水杨醛缩连氮未与锡配位,在晶体中, N, N' -双水杨醛缩连氮的 C(22)-H(22)和 Cl(1)形成氢键(H(22) $\cdots$ Cl(1) 0.289 7 nm, $\angle$ C(22)-H(22) $\cdots$ Cl(1)=158.06 $^\circ$),类似于在 **B1** 配合物晶体中插入 1 个 N, N' -双水杨醛缩连氮分子和 1 个甲醇分子,三者堆积形成 **B2** 配合物,比较 **B1** 和 **B2** 中 1-(水杨醛)-5-(香草醛)缩卡巴胍丁基二氯化锡的键参数,发现键长不尽相同,特别是中心锡与周围配基原子的键角变化较明显,如表 2

所示。

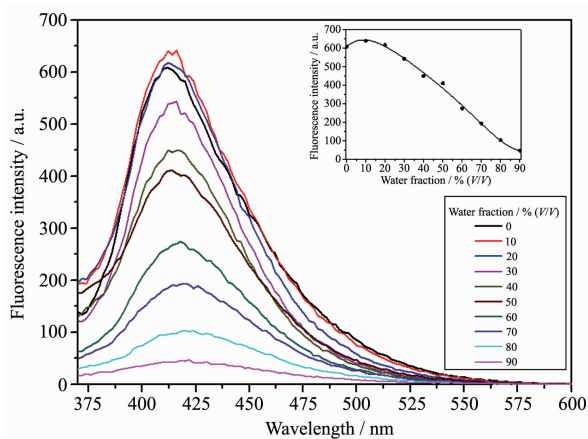
2.2 红外光谱与核磁共振谱

配体及其配合物具有多个的红外光谱特征峰,其中羰基伸缩振动($\nu_{C=O}$)特征峰在配体的光谱中位于 $1\,670\text{ cm}^{-1}$,而配合物仍出现该羰基伸缩振动特征峰: $1\,647\text{ cm}^{-1}$ (**B1**), $1\,642\text{ cm}^{-1}$ (**B1**),羰基的存在表明未发生酮式转化为烯醇式结构。此外,配合物的羰基伸缩振动特征峰比配体分别发生红移 23、28 cm^{-1} ,证明羰基氧向锡原子配位转移电子而削弱羰基。此外,配合物的红外光谱在 444 cm^{-1} ($\nu(\text{Sn}-\text{C})$)^[12]、 567 cm^{-1} ($\nu(\text{Sn}-\text{O})$)的特征峰和 $523, 525\text{ cm}^{-1}$ 出现 $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ ^[13-14]弱特征峰,进一步佐证了 X 射线晶体衍射实验获得的配合物结构。

受与锡相连的烃基和配体的影响^[15],在较低场分别出现 ^{119}Sn 77.05(**B1**)、98.41(**B2**)的特征谱线。羰基($>\text{C}=\text{O}$)氧的拉电子作用,在 ^{13}C NMR 低场 166.98 (**B1**)和 164.77 (**B2**)处分别出现羰基碳的特征谱信号。配合物在 ^1H NMR 谱中的质子峰化学位移信号及其氢原子数与其积分面积比相吻合。

2.3 B1-DMF-H₂O 体系的荧光性质

配制配合物 **B1** 的浓度为 $1.689\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DMF-H₂O 体系,在室温下测定溶液的荧光发射光谱,探索水对 DMF 溶液中 **B1** 的荧光强度的影响。结果如图 2 所示,当激发波长为 308 nm 时,配合物 **B1** 在 412 nm 处有一个荧光发射峰。随着水的量增加,荧光强度增加,当体系中含水量达 10% 时,荧光强度最大,表明该体系在含水量 0~10%(V/V)浓度范



$\lambda_{\text{ex}}=308\text{ nm}$, $c_{\text{B1}}=1.689\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Inset: plot of maximum fluorescence intensity vs volume fraction of water

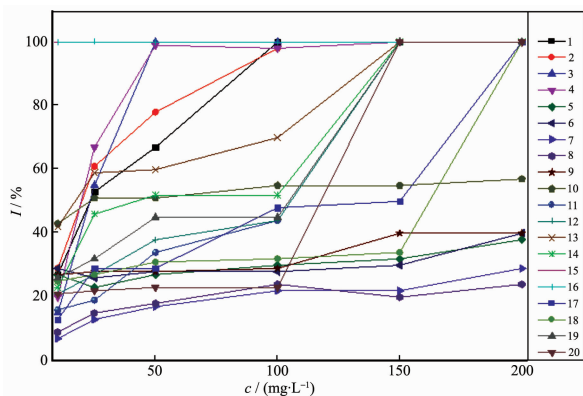
图 2 在不同含水量下 **B1**-DMF-H₂O 体系的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of **B1** in DMF-H₂O mixtures with different volume fractions of water

围具有聚集荧光增强(AIE)效应^[16]。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 10% 后, **B1**-DMF-H₂O 体系不稳定导致失去聚集荧光增强效应。从图 2 还可以看出,随着体系含水量的增加,荧光光谱的最大峰从 412 nm 向 422 nm 长波移动,水还可能影响了 **B1**-DMF-H₂O 作用方式。

2.4 除草活性

实验结果表明,配体(L)及其配合物(**B1**)对马齿苋、刺苋、决明子、四九菜心和苋菜 5 种靶标植物的生长均具有一定的抑制作用(图 3),且随着试液质量浓度 $c(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 增加对靶标植物的生长抑制作用增大。值得指出的是,配体(L)及其配合物(**B1**)对这 5 种靶标植物的生长抑制作用有良好的选择性:(1) 配体(L)对马齿苋、刺苋的根和茎的生长抑制作用明显大于对其它 3 种植物的作用,如试液质量浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,能 100% 抑制刺苋生长;(2) 配体(L)对决明子的生长抑制作用较小,但配体(L)与丁基锡配位形成的配合物(**B1**),在试验的试液质量浓度 10~200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围,均 100% 抑制决明子的生长,表现出特有的选择性,可作为决明子除草剂的候选配合物研究。



Target plant: *Portulaca oleracea* L., *Amaranthus spinosus* L., *Cassia tora* L., *Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis* Tsen et Lee and *Amaranthus tricolor* L.; Effects of ligand on plants: (1)~(10), effects of complex on plants: (11)~(20); where odd number represents root (R), and even number represents stalk (S)

图 3 杂草生长抑制率随配体(L)及其配合物(**B1**)浓度变化

Fig.3 Herbicidal activity of the ligand and complex **B1**

3 结 论

基于 1-(水杨醛)-5-(香草醛) 缩卡巴肼配体构筑

的丁基三氯化锡配合物具有单核锡六配位畸变八面体构型。配合物 **B1** 在 DMF-H₂O 溶剂体系中,具有良好的荧光性质,当体系含水量在 10% 时荧光强度最大,含水量大于 10% 后,随含水体积分数增加荧光强度减弱最后淬灭。这为进一步研究 **B1** 的聚集诱导荧光材料奠定了基础。配体及其丁基锡配合物 **B1** 均对马齿苋、刺苋、决明子、四九菜心和苋菜 5 种靶标植物的生长有一定抑制作用,且配体具有良好的抑制马齿苋、刺苋生长的作用,配合物具有选择性抑制决明子的生长作用,可作为决明子除草剂的候选配合物研究。

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.*, **1928**: 1257-1261
- [4] Rubčić M, Galić N, Halasz I, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2014**, **14**(6):2900-2912
- [5] Sutradhar M, Barman T R, Rentschle E. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**,**39**:140-143
- [6] 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**(6):1975-1980
- [7] 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
- [8] Tan S F, Ang K P, Jayachandran H. *Transition Met. Chem.*, **1988**,**13**:64-68
- [9] Sheldrick G M. *SHELXTL, Version 5.03*, Madison, Wisconsin, USA, **1994**.
- [10] 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
- [11] 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**:219-221
- [12] Chandrasekhar V, Thirumoorthi R, Metre R K, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2011**,**696**:600-606
- [13] Ruan B, Tian Y, Zhou H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**365**: 302-308
- [14] Xiao X, Du D, Tian M, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, **715**:54-63
- [15] Yoder C H, Margolis L A, Horne J M. *J. Organomet. Chem.*, **2001**,**633**:33-38
- [16] Tang W X, Xiang Y, Tong A J. *J. Org. Chem.*, **2009**,**74**:2163-2166