

甘二肽甲酯修饰的新型 4-酰基吡唑啉酮衍生物的 合成、结构和生物活性

朱华玲^{*,a} 班立桐^b 石 军^a 陈 晨^a 尉 震^a

(^a 天津农学院基础科学系 天津 300384)

(^b 天津农学院农学系 天津 300384)

摘要 合成了 4 种未见文献报道的甘二肽甲酯修饰的 4-酰基吡唑啉酮衍生物, 采用紫外、核磁、红外、元素分析对合成的化合物进行了结构表征, 采用 X 射线单晶衍射方法测定了化合物 **b3** 的晶体结构, 结果表明合成的化合物以烯胺酮式结构存在. 采用单片纸碟法测定了化合物对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌活性, 结果表明大部分的合成化合物都有较弱的抑菌活性, 且 4 位是芳基的化合物的抑菌效果较好. 采用平皿法测定了化合物对小麦和油菜的除草活性, 结果表明化合物对小麦和油菜的生长都有一定的抑制作用, 且对油菜的抑制作用更为明显, 尤其是对油菜胚根的生长几乎达到完全抑制.

关键词 吡唑啉酮; 甘二肽甲酯; 结构; 生物活性

Synthesis, Structure and Biological Activities of New 1-Phenyl-3-methyl-4-acyl-2-pyrazolin-5-one Derivatives Modified with Glycylglycine Methyl Ester

Zhu, Hualing^{*,a} Ban, Litong^b Shi, Jun^a Chen, Chen^a Wei, Zhen^a

(^a Department of Basic Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384)

(^b Department of Agricultural Science, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384)

Abstract Four new 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-2-pyrazolin-5-one derivatives modified with glycylglycine methyl ester were synthesized and characterized by UV, ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, elemental analysis. The molecular structure of compound **b3** was also characterized by single-crystal X-ray diffraction. The analytical results showed that new compounds existed in enamine-ketone forms. The antibacterial activity tests of the compounds at different concentrations against *E. coli* and *Bacillus subtilis* were performed using disc diffusion method. The results indicated that most compounds had weak abilities of inhibiting the growth of the two bacteria, and the inhibiting abilities of 4-aryl compounds were better. The herbicidal activity tests of the compounds against wheat and rape were performed by plate culture method. The results indicated that all compounds had the abilities of inhibiting the growth of the two plants, and the inhibiting abilities of the compounds against rape were better, especially the inhibiting abilities to the growth of rapeseed radicle almost reached completely suppressed.

Keywords pyrazolotone; glycylglycine ester; structure; biological activity

4-酰基吡唑啉酮席夫碱因具有良好的抑菌^[1~5]、抗炎抗病毒^[6,7]、抗癌^[8,9]、荧光^[10,12]、催化与配位性能^[13~15]以及光致变色^[16~18]等性质而被广大化学和药学研究者关注. 与游离的氨基酸相比, 甘二肽的转运能耗低, 转运快, 载体不易饱和, 能被完整吸收并以肽的形式进入血液循环^[19,20], 在吸收上具有更多的优越性, 在动物饲

料中适量添加的甘二肽有利于动物体内蛋白质的合成和沉积. 甘二肽衍生物具有助长^[21]、抗癌^[22]、抗菌^[23]、抗氧化、免疫调节等生物功能^[24,25], 在医药、化妆品、保健品、调味品、动物饲料添加剂等领域有着重要的应用^[26]. 利用活性基团叠加原理, 将甘二肽引入到 4-酰基吡唑啉酮分子中对功能性酰基吡唑啉酮化合物的开发和利

* E-mail: zhuhualing2004@126.com

Received June 17, 2013; revised July 17, 2013; published online August 12, 2013.

Project supported by the China Spark Program (No. 2010GA610009) and the Science Development Fund of Tianjin Agricultural College (No. 2011N06).

国家星火计划(No. 2010GA610009)和天津农学院科技发展基金(No. 2011N06)资助项目.

用有积极地帮助作用. 目前 4-酰基吡唑酮与胺类、酰肼类、硫脲类、氨基酸及氨基酸酯类化合物发生反应的研究和报道已经不少^[27~33], 而尚未见有关 4-酰基吡唑酮与甘二肽反应的报道. 本文合成了 4 种未见文献报道的甘二肽甲酯修饰的 4-酰基吡唑酮衍生物, 并对其进行了抑菌活性和除草活性的测试. 具体的合成路线见图 1.

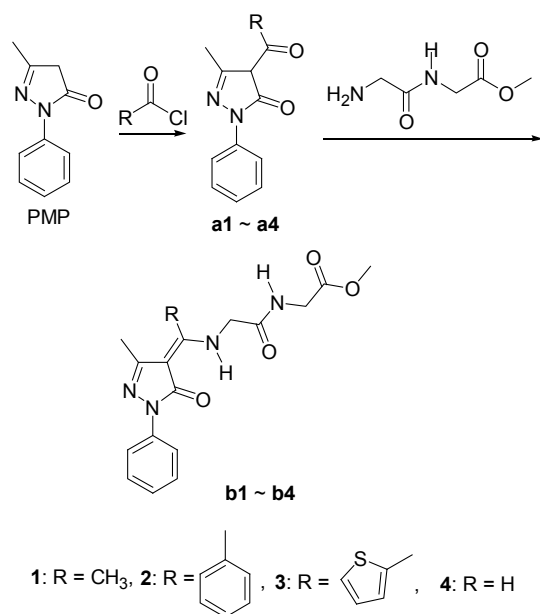


图 1 目标化合物的制备路线图

Figure 1 Preparation route of the title compounds

1 结果与讨论

1.1 化合物的红外、紫外光谱和 ¹H NMR 谱分析

在化合物 **b1**, **b2**, **b3** 和 **b4** 的 IR 谱图中, 3296~3354 cm⁻¹ 处弱吸收为 N—H 的伸缩振动峰, 且存在 δ(N—H)

(1537~1551 cm⁻¹), 1653~1607 cm⁻¹ 处吸收为吡唑啉环的 C=O 伸缩振动峰. 在 3000~3500 cm⁻¹ 之间没有明显的吸收峰, 表明化合物以烯胺酮式结构存在^[34]; 1745~1743 cm⁻¹ 为酰胺键羰基的伸缩振动峰, 1683~1662 cm⁻¹ 为酯羰基的伸缩振动峰, 1219~1211 和 1047~1027 cm⁻¹ 分别为 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动峰, 表明甘二肽甲酯的形成. 在化合物的 UV 图中, 237~255, 255~263 和 270~312 nm 的三个吸收峰分别属于化合物的共轭体系中的苯环的 π-π* 跃迁, π-π* 跃迁以及共轭体系的 n-π* 跃迁, 表明化合物分子内存在比较大的共轭体系. 在化合物的 ¹H NMR 图中, 在 δ 12.4~12.8 处没有吸收峰出现, 说明化合物中没有 OH, 同时在 δ 8.5~8.7 处出现了新生成的 N—H 的三重峰, 表明化合物以烯胺酮式结构存在, 这与 IR 的结论一致. δ 9.6~11.4 处的三重峰为酰胺键 N—H 的质子峰, δ 7.0~8.0 处的多重峰对应苯环上的 C—H, δ 3.8~4.3 之间的两个二重峰分别对应分子中的两个 CH₂, δ 3.6~3.3 之间的单重峰对应与酯基相连的 CH₃, δ 1.3~2.3 处的单峰对应与吡唑啉环相连的 CH₃. 以上红外、紫外以及 ¹H NMR 数据, 再加上元素分析和 ¹³C NMR 的结果, 可以确定实验所得化合物的结构与预期目标基本一致.

1.2 晶体结构分析

化合物 **b3** 的分子结构见图 2. 晶体结构分析表明: 噻吩甲酰基吡唑啉酮和甘二肽甲酯发生加成缩合反应生成了一种新型含氮化合物, 该化合物中 C(11)—N(3) 的键长为 1.323 Å, 介于 C—N 和 C=N 之间, C(11)—C(9) 的键长为 1.399 Å 介于 C—C 和 C=C 之间, C(10)—O(1) 的键长为 1.251 Å 为典型的 C=O, 这表明化合物为烯胺酮式结构^[34], 而不是理想的席夫碱(C=

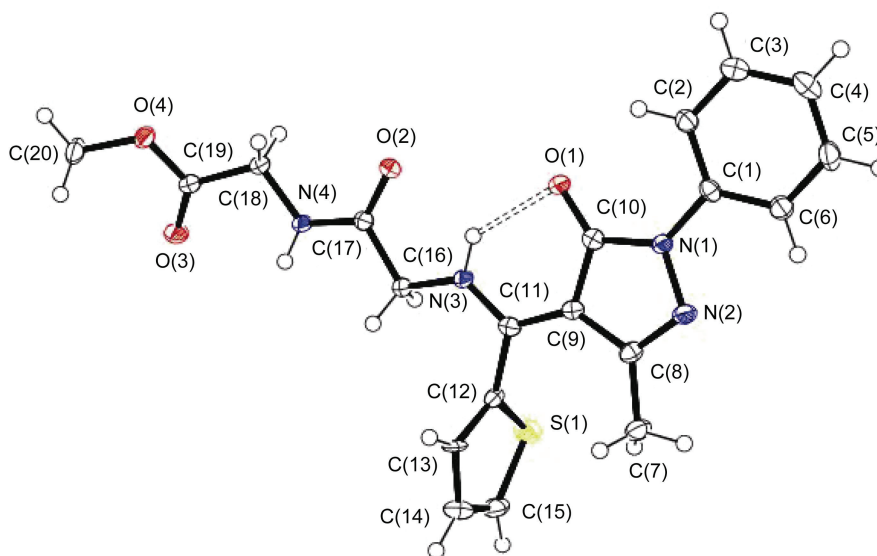


图 2 化合物 **b3** 的分子结构图

Figure 2 Molecular structure of compound **b3**

N)结构;同时,化合物分子中存在一个分子内氢键 N(3)⋯H(3)⋯O(1), 形成了一个稳定的六元环结构, 进一步稳定了化合物的烯胺酮式结构.

在化合物分子中, O(1), C(10), C(9), C(11), N(1), N(2), C(8), N(3), C(16), C(17)和 O(2)几乎共面, 最大偏离为 C(16) 0.1737 Å, 此平面分别与苯环和噻吩环形成 9.77(5)° 和 80.78(4)° 的二面角. O(1)—C(10), C(10)—C(9), C(9)—C(11)和 C(11)—N(3)的键长分别为 1.251, 1.442, 1.399 和 1.323 Å, 介于典型的单键和双键之间, 表明这些原子之间的电子具有一定的离域作用. 另外, 分子间氢键 N(4)⋯H(4)⋯O(3)进一步将分子连接成链状结构.

1.3 抑菌活性测定

被测化合物对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌环直径结果见表 1. 结果表明, 在测试浓度下, 化合物 **b1**~**b4** 对大肠杆菌(革兰氏阴性)和枯草芽孢杆菌(革兰氏阳性)都有一定的抑制效果; 但与对照化合物诺氟沙星的抑菌效果相比, 化合物的抑菌效果较差, 属于低敏.

对结果进行具体分析发现, 不同的菌株对化合物的敏感程度不一样. 对大肠杆菌而言, 四种化合物的抑制能力分别是 **b3**>**b2**>**b1**≈**b4**; 对枯草芽孢杆菌而言, 四种化合物的抑制能力分别是 **b2**>**b3**>**b1**>**b4**. 另外化合物的抑菌活性可能与取代基性质有关, 4 位是芳基的化合物的抑菌活性相对较好, 原因可能是芳环上电子密度较高, 易与吡唑环形成大的共轭体系, 脂溶性更强, 更易于通过细胞膜, 故而抑菌活性较高.

1.4 除草活性

被测化合物对小麦、油菜的根和芽的抑制率见表 2.

表 1 化合物的抑菌环直径(cm)

Table 1 Diameters of the inhibition zone of the compounds (cm)

化合物	浓度/ (mg·mL ⁻¹)	大肠杆菌		枯草芽孢杆菌	
		均值	标准差	均值	标准差
b1	1.0	0.93	0.06	0.87	0.06
	0.5	0.90	0.00	0.78	0.03
	0.25	0.77	0.03	0.77	0.10
b2	1.0	0.87	0.06	1.08	0.18
	0.5	0.78	0.08	0.83	0.06
	0.25	0.73	0.03	0.90	0.10
b3	1.0	1.13	0.13	1.05	0.15
	0.5	1.03	0.03	0.88	0.08
	0.25	1.13	0.06	0.73	0.06
b4	1.0	0.80	0.10	0.72	0.03
	0.5	1.10	0.10	0.64	0.02
	0.25	0.93	0.03	0.78	0.03
诺氟沙星	1.0	3.34	0.05	3.56	0.06
	0.5	3.02	0.15	3.70	0.11
	0.25	2.88	0.37	3.30	0.08

实验结果表明, 在测试浓度下, 化合物 **b1**~**b4** 具有较好的抑制小麦和油菜生长的活性, 且化合物对根长的抑制率明显大于对芽长的抑制率, 化合物对油菜的抑制率大于对小麦的抑制率. 化合物 **b1**~**b4** 对油菜根的抑制率近乎 100%, 具有较好的抑制效果, 甚至好于对照化合物甲基磺草酮; 对油菜茎长的抑制率也比较高, 都在 70%~80%以上, 有一些甚至能达到 95%以上, 故此类化合物有被进一步开发成高活性除草剂的可能. 虽然 4 种被测化合物的 4 位取代基不同, 但从除草活性的结果来看, 差别不大, 说明该类化合物的除草活性与 4-取代基没有太大关系, 是这类化合物共同的特征.

表 2 化合物对小麦和油菜的抑制率(%)

Table 2 Inhibition rates of the compounds to wheat and rape(%)

化合物	浓度/ (μg·mL ⁻¹)	油菜				小麦			
		根长	标准差	芽长	标准差	根长	标准差	芽长	标准差
b1	100	99.81	0.33	72.86	0.33	92.66	0.21	71.36	0.39
	50	99.49	0.56	89.65	0.20	73.70	0.20	60.00	0.21
	25	99.12	0.69	97.75	0.36	59.02	0.33	57.73	0.23
b2	100	99.96	0.20	96.92	0.42	86.24	0.16	41.36	0.50
	50	99.18	0.51	90.75	0.17	71.25	0.31	34.09	0.20
	25	98.95	0.46	81.72	0.63	56.27	0.45	35.91	0.16
b3	100	99.21	0.58	95.29	0.72	88.07	0.11	74.09	0.34
	50	99.01	0.59	78.63	0.75	75.54	0.20	59.09	0.33
	25	98.92	0.03	74.23	0.49	64.83	0.47	25.91	0.74
b4	100	99.95	0.41	99.96	0.03	86.85	0.21	63.64	0.44
	50	99.23	0.70	90.35	0.59	72.17	0.31	44.55	0.24
	25	98.85	0.05	86.34	0.26	55.35	0.29	32.73	0.32
Mesotrione	100	93.39	0.01	91.32	0.48	95.21	0.09	96.0	0.48
	50	90.45	0.16	89.64	0.44	91.47	0.27	90.3	0.44
	25	83.36	0.34	85.43	0.59	89.45	0.31	87.6	0.59

2 结论

合成了4种甘二肽甲酯修饰的4-酰基吡唑啉酮衍生物,紫外、核磁、红外、元素分析以及X射线单晶衍射分析的结果表明化合物以烯胺酮式结构存在. 抑菌活性的结果表明大部分化合物都有较弱的抑菌活性,4位是芳基的化合物的抑菌效果较好;除草活性的结果表明化合物对小麦和油菜的生长都有一定的抑制作用,且对油菜的抑制作用更为明显,尤其是对油菜胚根的生长几乎达到完全抑制.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

美国Bruker公司的400 MHz型核磁共振仪(TMS为内标,DMF- d_7 为溶剂);AVATAR 360 FT-IR型红外光谱仪;TCC-240A紫外分光光度计;CHN CORDER MF-3型元素分析仪;TOMY SX-500型高压灭菌锅;X-4数字显微熔点仪;LRH-250-S恒温培养箱.

1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(PMP)和1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮(PMBP)购自天津江天一统试剂公司;1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-5-吡唑啉酮(PMAP),1-苯基-3-甲基-4-噻吩甲酰吡唑啉酮(PMTP)和1-苯基-3-甲基-4-甲酰吡唑啉酮(PMFP)按照文献[35]方法制备;甘二肽购自阿拉丁试剂公司.

3.2 PMAP (PMBP, PMFP 及 PMTP)缩甘二肽甲酯席夫碱的合成

取3 mmol 甘二肽甲酯盐酸盐,用3 mL 无水乙醇溶解,加入二氯甲烷至微微浑浊,通入氨气 pH=7~8. 蒸馏出二氯甲烷,加入约30 mL 无水乙醇,逐滴滴加含有3 mmol PMAP (PMBP, PMTP 及 PMFP)的乙醇溶液,回流4~5 h,冷却析出固体,固体用无水乙醇重结晶2次.

1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-5-吡唑啉酮(PMAP)缩甘二肽甲酯(**b1**): 白色固体, m.p. 273~275 °C; UV-vis (DMF) $\lambda_{\max}$: 257, 270 nm; ^1H NMR (DMF- d_7 , 400 Hz) δ : 11.4 (t, $J=6.4$ Hz, 1H, H-24), 8.66 (t, $J=6.0$ Hz, 1H, H-23), 7.0~8.0 (m, 5H, H-18~H-22), 4.30 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, H-8A and H-8B), 3.9 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, H-6A and H-6B), 2.36 (s, 3H, H-16A, H-16B and H-16C), 2.32 (s, 3H, H-4A, H-4B and H-4C); ^{13}C NMR (75.45 MHz, DMF- d_7) δ : 170.2 (C-1), 160.9 (C-2), 96.9 (C-3), 19.4 (C-4), 152.2 (C-5), 43.9 (C-6), 172.7 (C-7), 42.1 (C-8), 172.0 (C-9), 63.4 (C-10), 17.5 (C-16), 137.5 (C-17), 122.5 (C-18 and C-22), 128.6 (C-19 and C-21), 125.7 (C-20); IR (KBr) ν : 3354, 3037, 2954~2854, 1743, 1683, 1653, 1583, 1537, 1492, 1346, 1219, 1182, 1047, 771 cm^{-1} . Anal. calcd for

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$: C 56.60, H 5.66, N 17.61; found C 56.54, H 5.85, N 17.72.

1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-5-吡唑啉酮(PMBP)缩甘二肽甲酯(**b2**): 浅黄色晶体, m.p. 263~265 °C; UV-vis (DMF) $\lambda_{\max}$: 263, 301 nm; ^1H NMR (DMF- d_7 , 400 MHz) δ : 11.2 (t, $J=3.6$ Hz, 1H, H-24), 8.5 (t, $J=3.6$ Hz, 1H, H-23), 7.6~8.0 (m, 5H, H-18~H-22), 7.1~7.5 (m, 5H, H-11~H-15), 3.90 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, H-8A and H-8B), 3.86 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, H-6A and H-6B), 3.20 (s, 3H, H-10A, H-10B and H-10C), 1.33 (s, 3H, H-4A, H-4B and H-4C); ^{13}C NMR (75.45 MHz, DMF- d_7) δ : 167.3 (C-1), 161.2 (C-2), 98.5 (C-3), 18.7 (C-4), 156.5 (C-5), 43.8 (C-6), 173.4 (C-7), 41.8 (C-8), 172.0 (C-9), 60.8 (C-10), 128.2 (C-11 and C-15), 130.1 (C-12 and C-14), 125.1 (C-13), 132.7 (C-16), 137.8 (C-17), 118.9 (C-18 and C-22), 125.6 (C-19 and C-21), 120.4 (C-20); IR (KBr) ν : 3348, 3059, 2918~2850, 1745, 1670, 1633, 1570, 1537, 1502, 1342, 1219, 1159, 1027, 756 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$: C 61.16, H 5.26, N 14.74; found C 61.21, H 5.15, N 14.70.

1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-5-吡唑啉酮(PMTP)缩甘二肽甲酯(**b3**): 浅黄色晶体, m.p. 259~261 °C; UV-vis (DMF) $\lambda_{\max}$: 248, 255 nm; ^1H NMR (DMF- d_7 , 400 MHz) δ : 11.15 (t, $J=4.6$ Hz, 1H, H-24), 8.55 (t, $J=4.7$ Hz, 1H, H-23), 7.9~8.0 (m, 3H, H-11~H-13), 7.1~7.5 (m, 5H, H-18~H-22), 4.00 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, H-8A and H-8B), 3.90 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, H-6A and H-6B), 3.20 (s, 3H, H-10A, H-10B and H-10C), 1.52 (s, 3H, H-4A, H-4B and H-4C); ^{13}C NMR (75.45 MHz, DMF- d_7) δ : 168.8 (C-1), 161.8 (C-2), 98.9 (C-3), 17.7 (C-4), 155.2 (C-5), 44.5 (C-6), 169.1 (C-7), 42.6 (C-8), 171.3 (C-9), 59.9 (C-10), 127.6 (C-11), 128.5 (C-12), 131.3 (C-13), 137.8 (C-14), 136.2 (C-17), 121.5 (C-18 and C-22), 129.0 (C-19 and C-21), 126.2 (C-20); IR (KBr) ν : 3342, 3088, 2954~2854, 1743, 1683, 1653, 1583, 1537, 1492, 1346, 1219, 1182, 1032, 771 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$: C 55.34, H 4.85, N 13.94; found C 55.32, H 4.90, N 13.92.

1-苯基-3-甲基-4-乙酰基-5-吡唑啉酮(PMFP)缩甘二肽甲酯(**b4**): 浅黄色晶体, m.p. 209~210 °C; UV-vis (DMF) $\lambda_{\max}$: 259, 291 nm; ^1H NMR (DMF- d_7 , 400 MHz) δ : 9.6 (t, $J=5.6$ Hz, 1H, H-24), 8.6 (t, $J=5.2$ Hz, 1H, H-23), 7.3~8.0 (m, 5H, H-18~H-22), 7.0 (d, $J=5.2$ Hz, 1H, H-16), 4.20 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, H-8A and H-8B), 3.9 (d, $J=5.2$ Hz, 2H, H-6A and H-6B), 3.37 (s, 3H, H-10A, H-10B and H-10C), 2.15 (s, 3H, H-4A, H-4B and H-4C);

^{13}C NMR (75.45 MHz, DMF- D_7) δ : 171.3 (C-1), 158.2 (C-2), 98.0 (C-3), 19.7 (C-4), 154.7 (C-5), 43.6 (C-6), 170.9 (C-7), 45.8 (C-8), 171.9 (C-9), 60.1 (C-10), 137.4 (C-17), 128.4 (C-18 and C-22), 128.2 (C-19 and C-21), 127.4 (C-20); IR (KBr) ν : 3296, 3068, 2947~2823, 1743, 1662, 1607, 1551, 1499, 1354, 1211, 1176, 1029, 748 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$: C 55.26, H 5.26, N 18.42; found C 55.34, H 5.35, N 18.36.

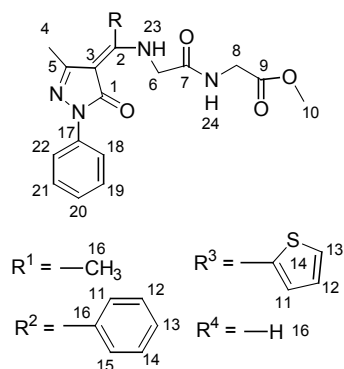


图3 化合物 NMR 数据的归属编号

Figure 3 Assignment position of NMR data of the compounds

3.3 晶体结构测定

常温下化合物 1-苯基-3-甲基-4-噻吩甲酰基-5-吡唑啉酮(PMTP)缩甘二肽甲酯(**3**)在无水乙醇中缓慢蒸发得到浅黄色单晶。选用 $0.20\text{ mm} \times 0.18\text{ mm} \times 0.12\text{ mm}$ 大小的单晶,用于 X 射线衍射实验。使用 SMART-1000CCD 衍射仪收集强度数据,采用 $\omega/2\theta$ 扫描方式,收集 $1.94^\circ \leq \theta \leq 27.89^\circ$ 范围内的独立衍射点 4516 个,其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 者 2603 个,所有数据经过半经验方法进行吸收校正,晶体结构用 Bruker SHELXTL 程序包求解,非氢原子坐标用直接法解出,最小二乘法对非氢原子进行各种异性温度因子修正。化合物分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$, $M_r = 412.46$, 三斜晶系,空间群为: P-1, $a = 0.9124(4)\text{ nm}$, $b = 1.0292(5)\text{ nm}$, $c = 1.0943(5)\text{ nm}$, $\alpha = 105.334(7)^\circ$, $\beta = 92.106(5)^\circ$, $\gamma = 102.700(5)^\circ$, $V = 0.9618(7)\text{ nm}^3$, $D_c = 1.424\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $Z = 2$, $F(000) = 432$, Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$), $\mu = 0.204\text{ mm}^{-1}$ 。最终偏离因子 $R_1 = 0.0417$, $wR_2 = 0.01091$, 温度 $113(2)\text{ K}$, 在最终差值电子密度图上最高和最低峰分别为: 501 和 $-526\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$ 。数据存于英国剑桥数据中心,CCDC 号为 942436。

3.4 抑菌活性测定

将化合物分别配成质量浓度为 1, 0.5, 0.25 mg/mL 的 DMF 的溶液,以 DMF 作空白对照,以商品诺氟沙星作为药品对照,采用单片纸碟法于 37°C 在恒温培养箱中测定了化合物对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌活性,通过测定抑菌圈的大小来反应化合物的抑菌能力的

高低。

3.5 除草活性测定

除草活性测定采用国家“八五”新农药创制的生物测定标准方法(平皿法)^[36,37],以测定除草活性常用的单子叶植物小麦和双子叶植物油菜为试材,测定目标化合物对其芽长与根长的抑制率。分别称取待测目标化合物 0.01 g,用 5 滴 DMF 溶液溶解,然后用水定容为 100 mL,配成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液,然后定量稀释成 50, 25 $\mu\text{g/mL}$ 的药液。取三个浓度的药液各 4 mL,加至垫有 2 张大小一致滤纸的 9 cm 培养皿中,在每个培养皿中加入颗粒均匀、刚露白的小麦、油菜种子各 10 粒,将培养皿盖上,在 $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下培养 48 h,培养结束后,测定根长和芽长,并以相同浓度的 N,N -二甲基甲酰胺的水溶液做空白对照,以商品除草剂甲基磺草酮作为对照药剂,最后计算平均值,按下式计算抑制率。

抑制率 = $[(\text{空白对照处理} - \text{药剂处理}) / \text{空白对照处理}] \times 100\%$

References

- [1] Rosu, T.; Pahontu, E.; Maxim, C.; Georgescu, R.; Stanica, N.; Al-majan, G. L.; Gulea, A. *Polyhedron* **2010**, 29(2), 757.
- [2] Jayarajan, R.; Vasuki, G.; Rao, P. S. *Org. Chem. Int.* **2010**, 7, 589.
- [3] Zhang, S. M.; Jia, Y. J.; Wang, J. L. *J. Tianjin Normal Univ. (Nat. Sci.)* **2003**, 23(2), 4 (in Chinese).
(张姝明, 贾永金, 王瑾玲, 缪方明, 天津师范大学学报(自然科学版), **2003**, 23(2), 4.)
- [4] Li, J. Z.; Jiang, L.; An, Y. M. *Chin. J. Rare Earth* **2004**, 22(2), 189 (in Chinese).
(李锦州, 蒋礼, 安郁美, 中国稀土学报, **2004**, 22(2), 189.)
- [5] Yu, Z. G.; Ma, J.; Cui, D. S.; Zhang, L. N. *Chem. Reag.* **2009**, 31(4), 241 (in Chinese).
(俞志刚, 马冀, 崔德生, 张丽娜, 化学试剂, **2009**, 31(4), 241.)
- [6] Ouyang, G. P.; Zhang, P. Q.; Xu, G. F.; Song, B. A.; Yang, S.; Jin, L. H.; Xue, W.; Hu, D. Y.; Lu, P.; Chen, Z. *Molecules* **2006**, 11, 383.
- [7] Farghaly, A. M.; Chaaban, I.; El. K.; El S. M.; Fahmy S. M. *J. Pharm. Sci.* **1989**, 3(2), 158.
- [8] Yang, Z. Y.; Wang, B. D.; Li, Y. H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4159.
- [9] Yang, Z. Y.; Yang, R. D.; Li, R. S.; Yu, K. B. *Polyhedron* **2000**, 19, 2599.
- [10] Li, J.; Zhang, L.; Liu, L.; Liu, G. F.; Guo, J. X.; Jia, D. Z. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3504.
- [11] Wang, Y.; Yang, Z. Y. *J. Lumin.* **2008**, 128, 373.
- [12] Li, H. G.; Yang, Z. Y.; Qin, D. D. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 494.
- [13] El-Hendawy, A. M.; Al-Kubaisi, A. H.; Shoaib, A. F. *Monatsh. Chem.* **1995**, 126(12), 1291.
- [14] Xu, G. C.; Zhang, L.; Liu, L.; Liu, G. F.; Jia, D. Z. *Polyhedron* **2008**, 27, 12.
- [15] Li, H. G.; Yang, Z. Y.; Wang, B. D.; Wu, J. C. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 415.
- [16] Liu, L.; Jia, D. Z.; Yu, K. B. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60(3), 493 (in Chinese).
(刘浪, 贾殿赠, 郁开北, 化学学报, **2002**, 60(3), 493.)

- [17] Guo, M.-X. *M.S. Thesis*, Xinjiang University, Wulumuqi, **2012** (in Chinese).
(郭明晰, 硕士论文, 新疆大学, 乌鲁木齐, **2012**.)
- [18] Chai, H.; Liu, L.; Liu, G. F.; Jia, D. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 327 (in Chinese).
(柴卉, 刘浪, 刘广飞, 贾殿赠, 有机化学, **2004**, *24*, 327.)
- [19] Agar, W. T.; Hird, F. J. R.; Sidhu, G. S. *J. Phys.* **1953**, *121*(2), 255.
- [20] Le, G. W.; Shi, Y. H. *Chin. J. Anim. Vet. Sci.* **1997**, *28*(6), 481 (in Chinese).
(乐国伟, 施用晖, 畜牧兽医学报, **1997**, *28*(6), 481.)
- [21] Zhang, Y. M.; Wang, X. C. *J. Xibei Normal Univ. (Nat. Sci.)* **1998**, *34*(4), 105 (in Chinese).
(张有明, 王秀春, 西北师范大学学报(自然科学版), **1998**, *34*(4), 105.)
- [22] Feng, X.; Liang, S. L.; Li, X. F. *J. Chem. Ind. Eng.* **2003**, *54*(2), 209 (in Chinese).
(冯霞, 梁世乐, 李晓峰, 化工学报, **2003**, *54*(2), 209.)
- [23] Lu, Z. P.; Wu, Z. S.; Yan, Z. H. *J. Huazhong Normal Univ. (Nat. Sci.)* **1992**, *2*, 013 (in Chinese).
(卢治平, 吴自慎, 严振寰, 华中师范大学学报(自然科学版), **1992**, *2*, 013.)
- [24] Tan, C. Y.; Zhang, X.; Jiang, Y. F.; Chen, J. H. *Chin. Pharmacol. Bull.* **2007**, *23*(2), 233 (in Chinese).
(谭婵媛, 张昕, 姜银凤, 张冬梅, 陈钧辉, 中国药理学通报, **2007**, *23*(2), 233.)
- [25] Wang, X. Y.; Fan, H.; Li, D. *J. Prev. Med. Inf.* **2009**, *25*(9), 730 (in Chinese).
(王兴涌, 范华, 李栋, 预防医学情报杂志, **2009**, *25*(9), 730.)
- [26] Zhang, Y. W.; Wang, Q. *China Oils Fats* **2007**, *32*(2), 69 (in Chinese).
(张宇昊, 王强, 中国油脂, **2007**, *32*(2), 69.)
- [27] Baruah, B.; Das, S.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4502.
- [28] Garcia-Raso, A.; Fiol, J. J.; Badenas, F.; Lago, E.; Molins, E. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2877.
- [29] Yang, C. T.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Vittal, J. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 880.
- [30] Du, H.; Li, J.-Z.; Li, L. *J. Mol. Sci.* **2006**, *22*(2), 105 (in Chinese).
(杜华, 李锦州, 李玲, 分子科学学报, **2006**, *22*(2), 105.)
- [31] Li, A.-X.; Yang, Y.; Wang, J. L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2004**, *21*(1), 49 (in Chinese).
(李爱秀, 杨云, 王瑾玲, 应用化学, **2004**, *21*(1), 49.)
- [32] Zhu, H. L.; Zhu, J. H.; Bu, L. X.; Shi, J.; Wang, J. *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, o1368.
- [33] Li, X. Y.; Wu, Y. Q.; Gu, D. H.; Gan, F. X. *Appl. Phys. A* **2011**, *102*, 719.
- [34] Zhang, X.; Zhu, H. L.; Xv, H. Z.; Wang, J. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*(2), 195 (in Chinese).
(张欣, 朱华玲, 徐海珍, 王瑾玲, 有机化学, **2004**, *24*(2), 195.)
- [35] Yu, W. J.; Li, J. Z.; Li, G. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1999**, *15*(5), 657 (in Chinese).
(于文锦, 李锦州, 李刚, 无机化学学报, **1999**, *15*(5), 657.)
- [36] Pan, L.; Chen, Y. W.; Liu, Z.; Li, Z. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 542 (in Chinese).
(潘里, 陈有为, 刘卓, 李永红, 李正名, 有机化学, **2013**, *33*, 542.)
- [37] Yao, M. X.; An, Y.; Yan, J.; Tian, X.; Wei, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1015 (in Chinese).
(姚明星, 安悦, 闫杰, 田星, 魏诗, 有机化学, **2013**, *33*, 1015.)

(Cheng, F.)