

具有复合性能的新型三脚架型多苯并咪唑季铵盐类化合物的合成、表征和应用

张成路* 孙丽杰 松布尔 国 阳 赵宝成 唐 杰 裘 焕

(辽宁师范大学化学化工学院 辽宁 大连 116029)

摘 要 合成了15种新型三脚架结构苯并咪唑季铵盐类化合物(3a~3o)。通过IR、NMR和HRMS等技术手段对目标产物(3a~3o)进行了结构表征。并对目标化合物调节植物生长活性进行了评价。结果表明,目标化合物浓度为10 mg/L时,化合物3a、3c、3f、3g、3h、3i和3j均具有优良的促细胞分裂活性,最高达88.3%,比参照物三唑酮(50.2%)的促细胞分裂活性更高,但生长素活性不明显;目标化合物均具有优异的除草活性,其中化合物3i效果最明显,可以达到95.6%。同时利用荧光光谱,探究了4种代表性目标分子对人体中常见的6种阴离子的荧光识别,结果发现目标化合物能较好的识别 I^- ,可作为 I^- 荧光识别探针。

关键词 苯并咪唑;生物活性;植物生长调节;阴离子识别

中图分类号:O626.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)08-0873-11

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.08.140402

在植物体生长、增殖、分化、衰老和休眠的过程中,新农药起着关键性的作用^[1-2]。新农药因能高效控制植物激素分泌,从而起到控制农作物的生长、发芽、分化和高效杀虫的作用,其中含氮杂环农药效果最佳,其毒性低、作用时间长和环境友好等特点已经成为绿色新农药研究发展的热点^[3-6]。在药物设计中苯并咪唑杂环可作为有力药效基团,更是得到了研究者的关注,现已被广泛的应用到农药的生产中。

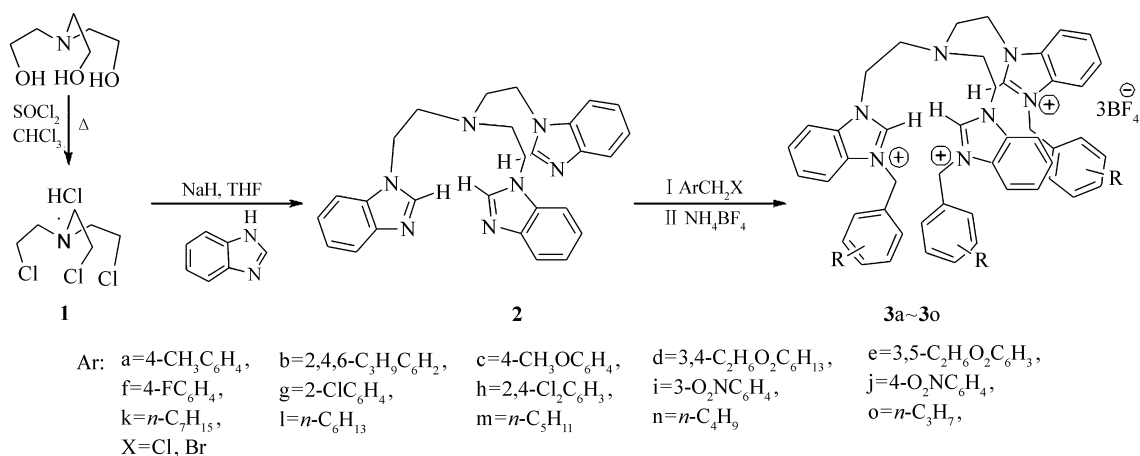
苯并咪唑衍生物因其特殊的分子结构,易与生物体中酶、DNA和RNA的有效成分形成氢键,具有多种医药用途^[7],如杀菌、抗癌、抗糖尿病、抗高血压和抗寄生虫等作用^[8-10],聚合苯并咪唑在力学和电学特征上也具有很好的应用。在农药方面的研究表明,以苯并咪唑为药效团的分子具有抗虫^[11-16]和除草活性^[17],由苯并咪唑衍生的季铵盐具有一定的植物生长调节活性^[18-22]。因此,我们以具有较好分子柔性的三氯三乙胺为模板,依据药效叠加原理,模板与3个苯并咪唑基元对接,并通过季铵化修饰苯并咪唑,构筑了具有三脚架结构特征的新型苯并咪唑季铵盐分子。通过黄瓜子叶生根法和小麦芽鞘法,评价了其细胞分裂素活性和植物生长素活性,通过对稗草种子的发芽抑制,评价了其除草活性,以期筛选性能优良的植物生长调节剂。

人体中存在大量的阴离子,特别是卤素阴离子,它们在生命活动中具有重要作用,因此相关阴离子的荧光识别在生物和医药等领域中的应用已成为学科研究的热点^[23]。研究表明,苯并咪唑衍生物对生物体和环境中的阴离子的荧光识别具有高效、便捷和灵敏度高的特点^[24],借助苯并咪唑的荧光性能变化,有望准确高效地检测人体和环境微量元素,给疾病诊治和环保提供重要参考。因此本文设计合成了系列具有复合功能的新型三脚架结构的苯并咪唑季铵盐类目标产物3a~3o,探究了其对人体中普遍存在的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $H_2PO_4^-$ 和 CH_3COO^- 6种重要阴离子的荧光识别。目标化合物的合成方法如Scheme 1所示。

2014-11-19 收稿,2015-04-14 修回,2015-05-05 接受

辽宁省教育厅科学技术项目(2009A426)资助

通讯联系人:张成路,教授;Tel:0411-82158329;E-mail:zhangchenglu@lnnu.edu.cn;研究方向:药物合成

Scheme 1 The synthetic method of target products **3a~3o**

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BRUKER Avance-500 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司);Accurate-Mass TOF LC/MS 型精确质量液相色谱飞行时间质谱联用仪(美国 Agilent 公司);Lambda 35 型紫外可见分光光度计(Perkin Elmer 公司);傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker AXS 公司);RF-540 型荧光光谱仪(日本岛津公司);X-5 型数字显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),温度计未经校正;WFH-203B 型三用紫外分析仪(上海精科实业有限公司)。所用的试剂均为市售的分析纯。化合物 **1** 收率为 85.1%,熔点 118.2 ~ 119.6 °C 与文献值相符^[25-26]。

1.2 实验方法

1.2.1 化合物 **2** 的合成 文献报道^[27],化合物 **2** 的合成的产率较低(52%),为提高产率,对此进行了进一步的研究,确定了合成的最优条件为物料比为 n (三氯化物): n (苯并咪唑) = 1:3.2, THF 作溶剂, NaH 作碱性条件,反应温度为 70 °C,反应时间 4 h,所得化合物 **2** 的收率由 52% 提高到了 88%,化合物 **2** 熔点值 176.5 ~ 177.9 °C 与文献值相符^[27],条件选择如表 1 所示。

表 1 中间体 **2** 合成条件的优化Table 1 Synthesis of intermediate **2** in optimal conditions

Entry	Base	Solvent	Temperature/°C	Material molar ratio	Yield/%
1	Na ₂ CO ₃	CH ₃ CN	60	1:3.1	32
2	NaOH	CH ₃ CN	60	1:3.1	55
3	NaH	CH ₃ CN	60	1:3.1	63
4	Na ₂ CO ₃ /NaOH	CH ₃ CN	60	1:3.1	9
5	NaH	C ₂ H ₅ OH	60	1:3.1	52
6	NaH	THF	60	1:3.1	84
7	NaH	CH ₃ COCH ₃	60	1:3.1	42
8	NaH	THF	25	1:3.1	30
9	NaH	THF	40	1:3.1	48
10	NaH	THF	55	1:3.1	63
11	NaH	THF	70	1:3.1	87
12	NaH	THF	70	1:2.8	65
13	NaH	THF	70	1:3.0	72
14	NaH	THF	70	1:3.2	88
15	NaH	THF	70	1:3.4	84

1.2.2 化合物 **3a~3o** 的合成通法 在 N₂ 气氛下,将 0.4492 g 化合物 **2** (1 mmol) 加到 100 mL 三口瓶

中,加入 20 mL DMF,充分搅拌使其溶解,加入 0.4097 g 的苄氯 (3.2 mmol) 或 0.5473 g 苄溴 (3.2 mmol),在 110 °C 的条件下反应 48 h,冷却至室温,减压蒸去溶剂,得到灰白色的固体,将固体溶解在 20 mL 的乙醇溶液中,加入 0.3151 g 的 NH_4BF_4 (3 mmol),有白色固体析出,减压过滤,固体用乙醇进行快速柱层析,得到白色的固体。

1.3 化合物的表征

4-甲基苄基-苯并咪唑季铵盐 (3a): 白色固体,收率 79.6%, mp 198.3 ~ 199.9 °C。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3048, 2922, 1648, 1532, 1032, 744; ^1H NMR (500 Hz, DMSO- d_6), δ : 9.89 (s, 1H, N—CH), 7.94 (d, J = 8.15 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.66 ~ 7.60 (m, 2H, PhH), 7.40 (d, J = 8.05 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.18 (d, J = 7.90 Hz, 2H, PhH), 5.68 (s, 2H), 4.52 (t, J = 6.65 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.29 (t, J = 6.65 Hz, 2H, —CH₂—N), 2.22 (s, 3H, Ph—CH₃); ^{13}C NMR (125 Hz, DMSO- d_6), δ : 142.17 (N—CH), 135.81 (Ph), 134.71 (Ph), 132.11 (苯并咪唑), 131.53 (苯并咪唑), 129.71 (Ph), 128.74 (Ph), 127.02 (苯并咪唑), 126.89 (苯并咪唑), 114.89 (苯并咪唑), 114.43 (苯并咪唑), 52.14 (Ph—CH₂—), 48.82 (N—CH₂—), 43.09 (N—CH₂—CH₂—), 21.83 (Ph—CH₃); HRMS (ESI), m/z : 254.8140 [$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{N}_{73+}$: 254.8141)。

2,4,6-三甲基苄基-苯并咪唑季铵盐 (3b): 白色固体,收率 81.2%, mp 187.8 ~ 188.9 °C。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3178, 2977, 1649, 1549, 1108, 725; ^1H NMR (500 Hz, DMSO- d_6), δ : 9.89 (s, 1H, N—CH), 8.13 (d, J = 8.20 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.93 (d, J = 8.20 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.78 ~ 7.70 (m, 2H, PhH), 6.97 (s, 2H, 苯并咪唑), 5.61 (s, 2H, —CH₂—Ph), 4.27 (s, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.01 (s, 2H, N—CH₂—), 2.20 (s, 3H, Ph—CH₃); ^{13}C NMR (125 Hz, DMSO- d_6), δ : 142.08 (N—CH), 139.83 (Ph), 137.42 (Ph), 136.52 (Ph), 131.17 (苯并咪唑), 130.48 (苯并咪唑), 126.80 (苯并咪唑), 126.71 (苯并咪唑), 113.80 (苯并咪唑), 113.60 (苯并咪唑), 52.12 (Ph—CH₂—), 49.94 (N—CH₂—), 44.17 (N—CH₂—CH₂—), 21.08 (Ph—CH₃), 19.82 (Ph—CH₃); HRMS (ESI), m/z : 282.8452 [$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{N}_7^{3+}$: 282.8454)。

对甲氧基苄基-苯并咪唑季铵盐 (3c): 白色固体,收率 78.5%, mp 180.9 ~ 181.7 °C。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3055, 2932, 1662, 1587, 1221, 1083, 744; ^1H NMR (500 Hz, DMSO- d_6), δ : 9.70 (s, 1H, N—CH), 7.98 (d, J = 8.05 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.92 (d, J = 8.05 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.66 ~ 7.61 (m, 2H, 苯并咪唑), 7.46 (d, J = 8.65 Hz, 2H, PhH), 6.94 (d, J = 8.65 Hz, 2H, PhH), 5.64 (s, 2H, —CH₂—Ph), 4.49 (t, J = 6.55 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.70 (s, 3H, Ph—OCH₃), 3.30 (t, J = 6.55 Hz, 2H, —CH₂—N); ^{13}C NMR (125 Hz, DMSO- d_6), δ : 157.63 (Ph—OCH₃), 141.03 (N—CH), 135.24 (Ph), 132.12 (苯并咪唑), 131.54 (苯并咪唑), 129.94 (Ph), 127.82 (苯并咪唑), 127.68 (苯并咪唑), 114.81 (苯并咪唑), 115.56 (Ph), 113.59 (苯并咪唑), 55.82 (—OCH₃), 50.13 (Ph—CH₂—), 47.74 (N—CH₂—), 43.39 (N—CH₂—CH₂—); HRMS (ESI), m/z : 270.6730 [$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{N}_7\text{O}_3^{3+}$: 270.6726)。

3,4-二甲氧基苄基-苯并咪唑季铵盐 (3d): 灰白色固体,收率 80.3%, mp 196.5 ~ 197.9 °C。IR (KBr) σ/cm^{-1} : 3093, 2927, 1639, 1597, 1213, 1102, 794; ^1H NMR (500 Hz, DMSO- d_6), δ : 9.68 (s, 1H, N—CH), 8.03 (d, J = 8.20 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.90 (d, J = 8.20 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.69 ~ 7.61 (m, 2H, PhH), 7.18 (d, J = 1.70 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.03 (q, J = 1.70 Hz, 1H, 苯并咪唑), 6.92 ~ 6.88 (m, 1H, PhH), 5.61 (s, 2H, CH₂—Ph), 4.48 (t, J = 6.45 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.72 (s, 3H, Ph—OCH₃), 3.69 (s, 3H, Ph—OCH₃), 3.29 (t, J = 6.45 Hz, 2H, —N—CH₂—); ^{13}C NMR (125 Hz, DMSO- d_6), δ : 154.83 (Ph—OCH₃), 153.54 (Ph—OCH₃), 143.05 (N—CH), 139.66 (Ph), 131.23 (苯并咪唑), 130.61 (苯并咪唑), 126.82 (苯并咪唑), 126.72 (苯并咪唑), 123.72 (Ph), 113.91 (苯并咪唑), 113.62 (苯并咪唑), 112.53 (Ph), 111.31 (Ph), 56.21 (—OCH₃), 55.11 (—OCH₃), 54.14 (Ph—CH₂—), 47.33 (N—CH₂—), 41.21 (N—CH₂—CH₂—); HRMS (ESI), m/z : 300.8190 [$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_7\text{O}_6^{3+}$: 300.8196)。

3,5-二甲氧基苄基-苯并咪唑季铵盐(**3e**):白色固体,收率80.9%,mp 172.8~173.4℃。IR(KBr), σ/cm^{-1} :3098,2931,1652,1537,1222,1108,762; ^1H NMR(500 Hz, DMSO- d_6), δ :9.82(s, 1H, N—CH), 7.98(d, J =8.10 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.92(d, J =8.15 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.68~7.61(m, 2H, PhH), 7.20(d, J =1.70 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.12(q, J =1.70 Hz, 1H, 苯并咪唑), 6.98~6.90(m, 1H, PhH), 5.64(s, 2H, —CH₂—Ph), 4.52(t, J =6.35 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.67(s, 3H, Ph—OCH₃), 3.62(s, 3H, Ph—OCH₃), 3.27(t, J =6.35 Hz, 2H, N—CH₂—); ^{13}C NMR(125 Hz, DMSO- d_6), δ :160.83(Ph—OCH₃), 142.37(N—CH), 135.81(Ph), 131.10(苯并咪唑), 130.54(苯并咪唑), 126.82(苯并咪唑), 126.61(苯并咪唑), 113.84(苯并咪唑), 113.53(苯并咪唑), 106.56(Ph), 99.60(Ph), 55.22(—OCH₃), 51.14(Ph—CH₂—), 49.84(N—CH₂—), 44.09(N—CH₂—CH₂—); HRMS(ESI), m/z : 300.8188[$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_7\text{O}_6^{3+}$:300.8196)。

对氟苄基-苯并咪唑季铵盐(**3f**):灰白色固体,收率80.4%,mp 192.6~194.1℃。IR(KBr), σ/cm^{-1} :3089,2906,1662,1582,1172,728; ^1H NMR(500 Hz, DMSO- d_6), δ :9.75(s, 1H, N—CH), 7.94(d, J =7.55 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.65(d, J =7.50 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.61(d, J =8.0 Hz, 2H, PhH), 7.44(d, J =7.95 Hz, 2H, PhH), 5.72(s, 2H, —CH₂—Ph), 4.50(t, J =6.50 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.30(t, J =6.50 Hz, 2H, N—CH₂—); ^{13}C NMR(125 Hz, DMSO- d_6), δ :142.06(N—CH), 134.83(Ph), 132.94(苯并咪唑), 132.83(苯并咪唑), 131.98(Ph—Cl), 130.47(Ph), 129.55(Ph), 128.49(苯并咪唑), 128.56(苯并咪唑), 115.72(苯并咪唑), 115.62(苯并咪唑), 47.98(N—CH₂—), 47.98(Ph—CH₂—), 44.03(N—CH₂—CH₂—); HRMS(ESI), m/z : 258.7895[$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{N}_7^{3+}$:258.7890)。

邻氯苄基-苯并咪唑季铵盐(**3g**):白色固体,收率78.5%;mp 216.5~218.0℃。IR(KBr), σ/cm^{-1} :3098,2937,1676,1542,1225,735; ^1H NMR(500 Hz, DMSO- d_6), δ :9.83(s, 1H, N—CH), 7.99~7.98(d, J =8.15 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.87~7.84(d, J =8.15 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.69~7.61(m, 2H, 苯并咪唑), 7.50~7.49(d, J =7.0 Hz, 1H, PhH), 7.32~7.39(t, J =7.6 Hz, 1H, PhH), 7.06~7.04(d, J =8.2 Hz, 1H, PhH), 6.95~6.92(t, J =7.55 Hz, J =7.15 Hz, 1H, PhH), 5.68(s, 2H, —CH₂—CH₂—Ph), 4.52~4.50(t, J =6.45 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.23~3.21(t, J =6.45 Hz, 2H, —N—CH₂—); ^{13}C NMR(125 Hz, DMSO- d_6), δ :141.73(N—CH), 139.26(Ph), 132.96(Ph), 131.03(苯并咪唑), 130.51(苯并咪唑), 129.23(Ph), 128.93(Ph), 127.63(Ph), 127.33(Ph), 126.52(苯并咪唑), 126.21(苯并咪唑), 112.84(苯并咪唑), 112.53(苯并咪唑), 55.22(—OCH₃), 51.14(Ph—CH₂—), 49.84(N—CH₂—), 44.09(N—CH₂—CH₂—); HRMS(ESI), m/z : 274.7591[$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{Cl}_3\text{N}_7^{3+}$:274.7595)。

2,4-二氯苄基-苯并咪唑季铵盐(**3h**):白色固体,收率75.8%,mp 205.9~207.1℃。IR(KBr), σ/cm^{-1} :3142,2998,1682,1602,1232,731; ^1H NMR(500 Hz, DMSO- d_6), δ :9.71(s, 1H, N—CH), 7.97(d, J =9.65 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.74(d, J =8.0 Hz, 3H, PhH), 7.49(s, 2H, 苯并咪唑), 5.82(s, 2H, —CH₂—Ph), 4.50(s, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.33(s, 2H, N—CH₂—); ^{13}C NMR(125 Hz, DMSO- d_6), δ :142.04(N—CH), 138.82(Ph), 136.71(Ph), 133.51(Ph), 132.11(苯并咪唑), 131.86(苯并咪唑), 130.21(Ph), 129.81(Ph), 128.71(Ph), 125.81(苯并咪唑), 125.25(苯并咪唑), 112.85(苯并咪唑), 111.83(苯并咪唑), 54.17(Ph—CH₂—), 48.24(N—CH₂—), 41.17(N—CH₂—CH₂—); HRMS(ESI), m/z :308.7210[$\text{M} - 3\text{BF}_4^-$] $^{3+}$, (计算值 $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{N}_7^{3+}$:308.7205)。

间硝基苄基-苯并咪唑季铵盐(**3i**):淡黄色固体,收率77.3%,mp 211.1~212.8℃。IR(KBr), σ/cm^{-1} :3142,2996,1662,1591,1535,1235,718; ^1H NMR(500 Hz, DMSO- d_6), δ :9.82(s, 1H, N—CH), 7.96~7.94(d, J =8.05 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.91~7.88(d, J =8.1 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.63~7.60(m, 2H, 苯并咪唑), 7.42~7.38(m, 4H, PhH), 5.90(s, 2H, —CH₂—Ph), 4.52~4.49(t, J =6.5 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.30~3.27(t, J =6.5 Hz, 2H, —N—CH₂—); ^{13}C NMR(125 Hz, DMSO- d_6), δ :

148.23 (Ph—NO₂), 141.63 (N—CH), 139.76 (Ph), 134.21 (Ph), 131.11 (苯并咪唑), 130.66 (苯并咪唑), 128.27 (Ph), 126.85 (苯并咪唑), 124.31 (苯并咪唑), 121.66 (Ph), 121.37 (Ph), 115.86 (苯并咪唑), 114.73 (苯并咪唑), 53.64 (Ph—CH₂—), 47.81 (N—CH₂—), 42.07 (N—CH₂—CH₂—); HRMS (ESI), m/z : 285.7828 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₄₈H₄₅N₁₀O₆³⁺: 285.7835)。

对硝基苄基-苯并咪唑季铵盐(3j): 淡黄色固体, 收率 77.8%, mp 205.7 ~ 206.6 °C。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3183, 2915, 1602, 1585, 1529, 1101, 721; ¹H NMR (500 Hz, DMSO-d₆), δ : 9.84 (s, 1H, N—CH), 7.94 (d, J = 8.15 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.66 ~ 7.60 (m, 2H, PhH), 7.40 (d, J = 8.05 Hz, 2H, 苯并咪唑), 7.18 (d, J = 7.90 Hz, 2H, PhH), 5.91 (s, 2H, —CH₂—Ph), 4.57 (t, J = 6.65 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 3.29 (t, J = 6.65 Hz, 2H, —CH₂—N); ¹³C NMR (125 Hz, DMSO-d₆), δ : 146.25 (Ph—NO₂), 144.12 (Ph), 142.15 (N—CH), 132.15 (苯并咪唑), 131.74 (苯并咪唑), 129.82 (Ph), 126.82 (苯并咪唑), 126.61 (苯并咪唑), 123.46 (Ph), 113.84 (苯并咪唑), 113.53 (苯并咪唑), 52.17 (Ph—CH₂—), 47.24 (N—CH₂—), 45.17 (N—CH₂—CH₂—); HRMS (ESI), m/z : 285.7830 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₄₈H₄₅N₁₀O₆³⁺: 285.7835)。

庚基-苯并咪唑季铵盐(3k): 灰色固体, 收率 71.2%, mp 183.2 ~ 184.9 °C。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3029, 2923, 1643, 1556, 1218, 729; ¹H NMR (500 Hz, DMSO-d₆), δ : 9.59 (s, 1H, N—CH), 8.04 (d, J = 7.95 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.95 (d, J = 7.95 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.70 ~ 7.63 (m, 2H, 苯并咪唑), 4.52 ~ 4.59 (t, J = 6.60 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 4.43 (t, J = 7.40 Hz, 2H, —CH₂—Ph), 3.27 (t, J = 6.60 Hz, 2H, —N—CH₂—), 2.84 ~ 2.80 (m, 2H, —CH₂—), 1.30 ~ 1.22 (m, 10H, —CH₂—), 0.86 ~ 0.81 (m, 3H, —CH₃); ¹³C NMR (125 Hz, DMSO-d₆), δ : 141.42 (N—CH), 132.07 (苯并咪唑), 131.84 (苯并咪唑), 126.82 (苯并咪唑), 126.71 (苯并咪唑), 113.74 (苯并咪唑), 113.23 (苯并咪唑), 56.27 (N⁺—CH₂—), 48.24 (N—CH₂—), 43.01 (N—CH₂—CH₂—), 29.62, 28.54, 27.81, 25.31, 22.18, 14.21; HRMS (ESI), m/z : 248.8606 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₄₈H₇₂N₇³⁺: 248.8611)。

己基-苯并咪唑季铵盐(3l): 灰色固体, 收率 71.6%, mp 181.6 ~ 182.7 °C; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3119, 2911, 1651, 1569, 1248, 722; ¹H NMR (500 Hz, DMSO-d₆), δ : 9.59 (s, 1H, N—CH), 8.04 (d, J = 7.95 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.95 (d, J = 7.95 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.70 ~ 7.63 (m, 2H, 苯并咪唑), 4.52 ~ 4.59 (t, J = 6.60 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 4.43 (t, J = 7.40 Hz, 2H, —CH₂—Ph), 3.27 (t, J = 6.60 Hz, 2H, —N—CH₂—), 2.78 (t, J = 7.60 Hz, 2H, —CH₂—), 1.76 ~ 1.70 (m, 6H, —CH₂—), 1.39 ~ 1.33 (m, 2H, —CH₂—), 0.91 ~ 0.88 (m, J = 7.00 Hz, 3H, —CH₃); ¹³C NMR (125 Hz, DMSO-d₆), δ : 141.72 (N—CH), 131.37 (苯并咪唑), 131.21 (苯并咪唑), 126.12 (苯并咪唑), 125.82 (苯并咪唑), 113.78 (苯并咪唑), 113.43 (苯并咪唑), 55.18 (N⁺—CH₂—), 47.89 (N—CH₂—), 43.19 (N—CH₂—CH₂—), 29.62, 27.34, 26.28, 22.47, 14.11; HRMS (ESI), m/z : 234.8444 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₄₅H₆₆N₇³⁺: 234.8454)。

戊基-苯并咪唑季铵盐(3m): 灰色固体, 收率 72.8%, mp 178.4 ~ 179.6 °C。IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3110, 2928, 1671, 1552, 1148, 726; ¹H NMR (500 Hz, DMSO-d₆), δ : 9.59 (s, 1H, N—CH), 8.04 (d, J = 7.95 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.95 (d, J = 7.95 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.70 ~ 7.63 (m, 2H, 苯并咪唑), 4.52 (t, J = 6.60 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 4.43 (t, J = 7.40 Hz, 2H, —CH₂—Ph), 3.27 (t, J = 6.60 Hz, 2H, —N—CH₂—), 2.74 (t, J = 7.60 Hz, 2H, —CH₂—), 1.77 ~ 1.70 (m, 2H, —CH₂—), 1.39 ~ 1.35 (m, 4H, —CH₂—), 0.90 (t, J = 7.00 Hz, 3H, —CH₃); ¹³C NMR (125 Hz, DMSO-d₆), δ : 141.83 (N—CH), 132.08 (苯并咪唑), 131.76 (苯并咪唑), 126.97 (苯并咪唑), 126.72 (苯并咪唑), 113.75 (苯并咪唑), 113.51 (苯并咪唑), 56.18 (N⁺—CH₂—), 48.78 (N—CH₂—), 42.17 (N—CH₂—CH₂—), 29.32, 29.02, 22.87, 14.32; HRMS (ESI), m/z : 220.8284 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₄₂H₆₀N₇³⁺: 220.8298)。

丁基-苯并咪唑季铵盐(3n): 灰色固体, 收率 69.2%, mp 172.4 ~ 173.6 °C; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3121, 2981, 1632, 1543, 1172, 721; ¹H NMR (500 Hz, DMSO-d₆), δ : 9.69 (s, 1H, N—CH), 8.11 (d, J = 7.75 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.97 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7.63 ~ 7.62 (m, 2H, 苯并咪唑), 4.62 (t, J =

6. 75 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 4. 53 (t, *J* = 7. 65 Hz, 2H, N⁺—CH₂—CH₂—), 3. 27 (t, *J* = 6. 75 Hz, 2H, —N—CH₂—), 2. 77 ~ 2. 74 (m, 2H, —CH₂—), 1. 38 ~ 1. 35 (m, 4H, —CH₂—), 0. 85 (t, *J* = 2. 55 Hz, 3H, —CH₃); ¹³C NMR (500 Hz, DMSO-*d*₆), δ: 141. 77 (N—CH), 132. 21 (苯并咪唑), 131. 86 (苯并咪唑), 126. 67 (苯并咪唑), 126. 42 (苯并咪唑), 113. 25 (苯并咪唑), 113. 03 (苯并咪唑), 56. 48 (N⁺—CH₂), 48. 78 (N—CH₂—), 42. 17 (N—CH₂—CH₂—), 29. 79, 20. 63, 13. 82; HRMS (ESI), *m/z*: 206. 8129 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₃₉H₅₄N₇³⁺: 206. 8141)。

丙基-苯并咪唑季铵盐 (**3o**): 灰色固体, 收率 72. 6%, mp 165. 3 ~ 166. 7 °C。IR (KBr), σ/cm⁻¹: 3120, 2912, 1638, 1554, 1175, 732; ¹H NMR (500 Hz, DMSO-*d*₆), δ: 9. 57 (s, 1H, N—CH), 8. 07 (d, *J* = 7. 85 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7. 99 (d, *J* = 7. 9 Hz, 1H, 苯并咪唑), 7. 72 ~ 7. 66 (m, 2H, 苯并咪唑), 4. 55 (t, *J* = 6. 65 Hz, 2H, N—CH₂—CH₂—), 4. 44 (t, *J* = 7. 35 Hz, 2H, N⁺—CH₂—CH₂—), 3. 30 (t, *J* = 6. 65 Hz, 2H, —N—CH₂—), 2. 78 ~ 2. 74 (m, 2H, —CH₂—), 1. 38 ~ 1. 35 (m, 2H, —CH₂—), 0. 88 (t, *J* = 2. 4 Hz, 3H, —CH₃); ¹³C NMR (125 Hz, DMSO-*d*₆), δ: 141. 72 (N—CH), 132. 35 (苯并咪唑), 131. 91 (苯并咪唑), 126. 81 (苯并咪唑), 126. 51 (苯并咪唑), 113. 16 (苯并咪唑), 113. 08 (苯并咪唑), 56. 41 (N⁺—CH₂), 48. 78 (N—CH₂—), 42. 26 (N—CH₂—CH₂—), 24. 26, 12. 81; HRMS (ESI), *m/z*: 192. 7995 [M - 3BF₄⁻]³⁺, (计算值C₃₆H₄₈N₇³⁺: 192. 7985)。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的细胞分裂素活性、生长素活性和除草活性的测试

利用经典的方法, 参照文献[6]对目标分子的细胞分裂素活性、生长素活性和除草活性进行了评价, 测试结果如表 2 所示。

表 2 化合物的生长调节活性
Table 2 Growth regulating activity of target compounds

Compound	R/Ar	Cytokinin activity		Auxin activity		Herbicidal activity	
		effect/%	grade	effect/%	grade	effect/%	grade
3a	4-CH ₃ C ₆ H ₄	66. 2	A	12. 0	C	86. 7	A
3b	2, 4, 6-C ₃ H ₉ C ₆ H ₂	38. 2	B	18. 0	C	68. 5	A
3c	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	72. 5	A	15. 4	C	92. 5	A
3d	3, 4-C ₂ H ₆ O ₂ CH ₃	37. 6	B	18. 3	C	91. 2	A
3e	3, 5-C ₂ H ₆ O ₃ C ₆ H ₃	25. 2	C	16. 7	C	88. 2	A
3f	4-FC ₆ H ₄	42. 3	A	32. 6	B	72. 4	A
3g	2-ClC ₆ H ₄	88. 3	A	19. 8	C	78. 1	A
3h	2, 4-Cl ₂ C ₆ H ₃	41. 8	A	25. 1	C	54. 3	A
3i	3-O ₂ NC ₆ H ₄	78. 1	A	35. 5	B	95. 6	A
3j	4-O ₂ NC ₆ H ₄	83. 6	A	38. 6	B	93. 3	A
3k	C ₇ H ₁₅	12. 1	C	—	—	50. 6	A
3l	C ₆ H ₁₃	22. 8	C	18. 1	C	40. 8	A
3m	C ₅ H ₁₁	35. 6	B	21. 4	C	48. 4	A
3n	C ₄ H ₉	38. 4	B	11. 2	C	56. 2	A
3o	C ₃ H ₇	22. 3	C	18. 3	C	60. 3	A
reference	—	Triadimefon (50. 2)	—	—	—	IpOHA (50. 21)	—

表格中的计算结果均为正值, 表明具有促进作用, 该结果可以作为药效评价标准: A 级为测试促进效果 ≥ 40 %; B 级为 25 % ≤ 效果 < 40 %; C 级为 10% ≤ 效果 < 25 %; 效果低于 10% 为 D 级。其中参照物分别为三唑酮 (Triadimefon) 和 *N*-羟基-*N*-异丙基草酰胺 (IpOHA)。

在细胞分裂素活性测试中, 与参照物三唑酮 (50. 2%) 相比, 发现目标产物均表现出优良的细胞分裂素活性, 其中化合物 **3a**、**3c**、**3f**、**3g**、**3h**、**3i** 和 **3j** 均表现为 A 级。构效关系表明, 苯并咪唑和邻羧苯基相连接的化合物 **3g** 的促进效果最佳, 可达 88. 3%; 结构中含有卤素的产物都具有较好的促进效果。

在生长素活性的测试中, 发现目标产物均表现出了一定的活性, 对小麦芽鞘具有一定的促进作用,

其中与苯并咪唑相连接为硝基的化合物 **3j** 的效果最为明显,可达 38.6%,表现为 B 级,其它的化合物的生长素活性相对较低,多为 C 级,其生长活性有了一定的提高。

在除草活性测试中,利用在农作物生长过程中容易滋生的稗草做为测试,研究了目标产物对稗草抑制活性。结果表明,所有目标产物均对稗草生长都具有优良的抑制作用。当抑制剂浓度为 10 mg/L 时,多数化合物均优于参照物 *N*-羟基-*N*-异丙基草酰胺 IpOHA(50.2%),特别是化合物 **3i** 表现出优秀的除草活性,抑制率达到 95.6%,作用效果非常明显,有望成为优秀的除草剂。

2.2 阴离子识别

2.2.1 目标化合物对不同阴离子的荧光猝灭 本文选择 6 种(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 H_2PO_4^- 、 CH_3COO^-) 人体中常见且重要的阴离子,以 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}) = 99:1$ 混合物为溶剂分别配制成浓度为 2×10^{-4} mol/L 溶液 A 备用。并将目标化合物 **3d**、**3e**、**3f** 和 **3h** 分别配制成浓度为 1×10^{-5} mol/L 的溶液 B 备用。将溶液 A 与溶液 B 等体积混合后进行荧光测试,结果如图 1 所示。

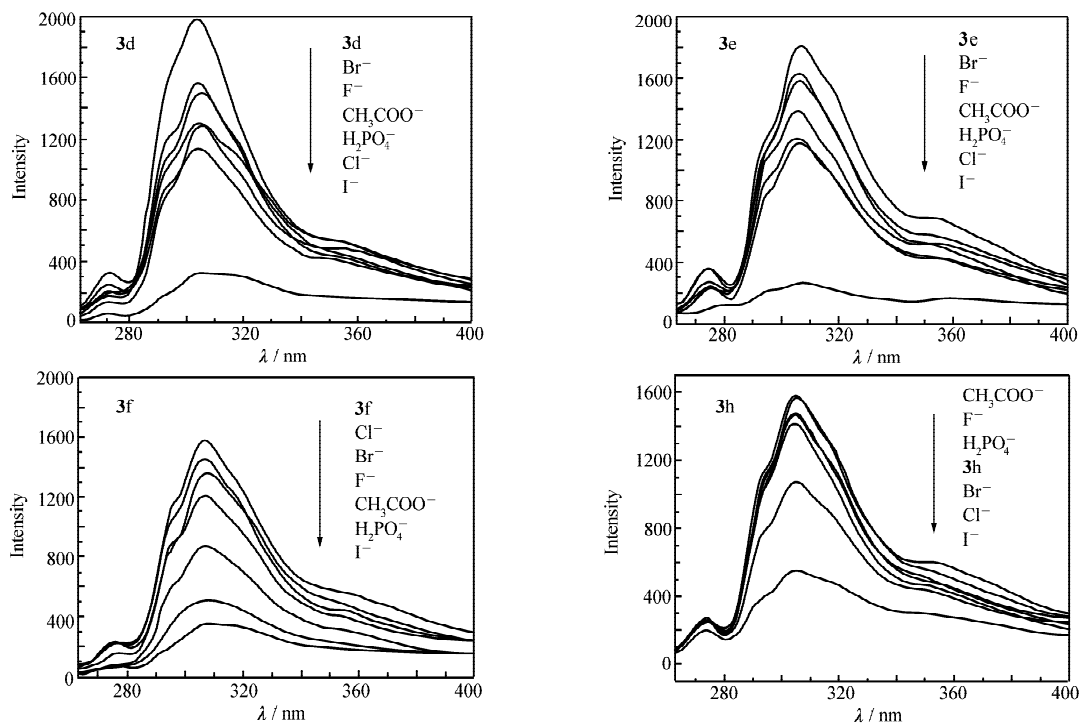


图 1 不同阴离子对发射光谱的影响(自左至右:化合物 **3d**、**3e**、**3f**、**3h**)

Fig. 1 Changes of emission spectra of compounds **3d**, **3e**, **3f** and **3h**(from left to right) with the different anions

测试结果表明,不同的配体对不同的阴离子具有不同的猝灭值,并且不同的配体对同一种阴离子的猝灭效果也有一定的变化。当阴离子浓度为目标化合物分子浓度 20 倍的条件下, I^- 对所有的目标化合物都表现出了优良的猝灭效果,而其它的阴离子的猝灭效果不明显或者是没有猝灭,表明该类目标分子对 I^- 可以达到专一识别作用,其最低检测限度可达到 10 mg/L,该目标分子可制成试纸用于检测水中的 I^- 。

为进一步验证目标分子对 I^- 的专一识别效果,由公式:猝灭率 = $(I_0 - I)/I_0$ (式中, I_0 为目标化合物溶液的最大荧光强度, I 为目标化合物与阴离子混合后的最大荧光强度) 计算荧光猝灭率,结果如图 2 所示,结果发现目标分子对 I^- 的专一识别效果明显。

2.2.2 目标化合物对阴离子的猝灭机理的讨论 因目标分子与阴离子间的相互作用,使目标分子的荧光发生了猝灭。通常猝灭的机理可分为动态猝灭和静态猝灭。为探究猝灭的机理,进一步说明猝灭的专一性,本文选取了对 I^- 具有最佳猝灭效果的化合物 **3e**,利用紫外分析光谱(UV)、变温荧光和 ^1H NMR 经典方法综合评价了猝灭机理。

以 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}) = 99:1$ 的溶剂配制 5 种不同浓度的 I^- 溶液: 1×10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 3×10^{-4} 、

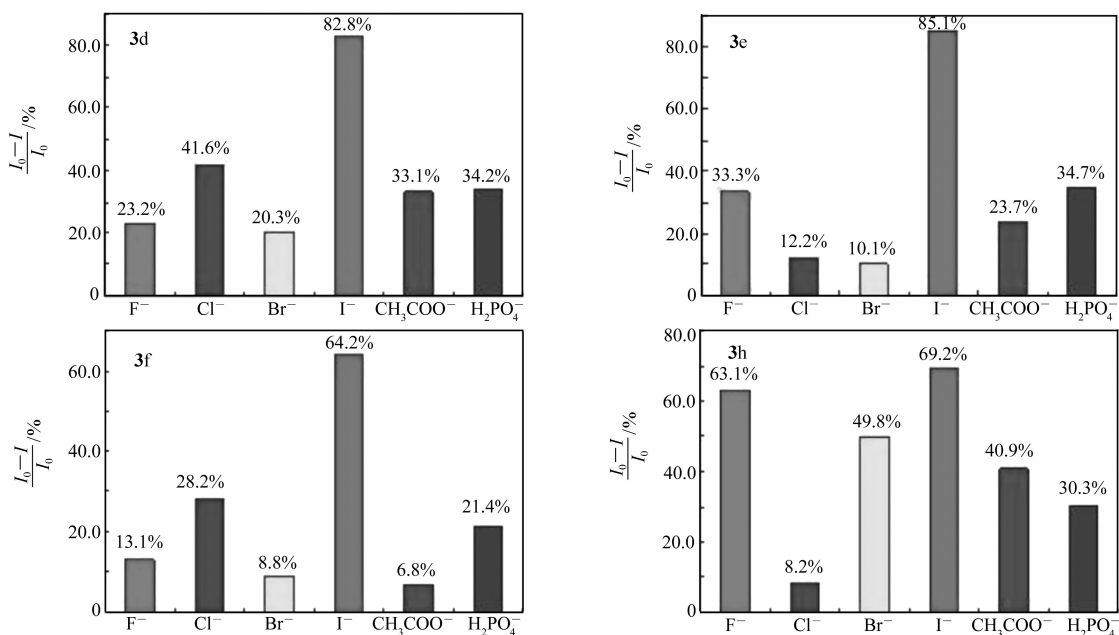


图 2 不同阴离子对化合物 **3d**、**3e**、**3f** 和 **3h** 的荧光淬灭作用

Fig. 2 Changes of fluorescent quenching of compounds **3d**, **3e**, **3f** and **3h** with the different anions

4×10^{-4} 和 5×10^{-4} mol/L, 并配制浓度为 1×10^{-5} mol/L 的化合物 **3e** 溶液。分别对目标化合物溶液和不同浓度 I⁻ 溶液进行体积比为 1:1 的混合, 并测试其紫外吸收, 结果如图 3 所示。

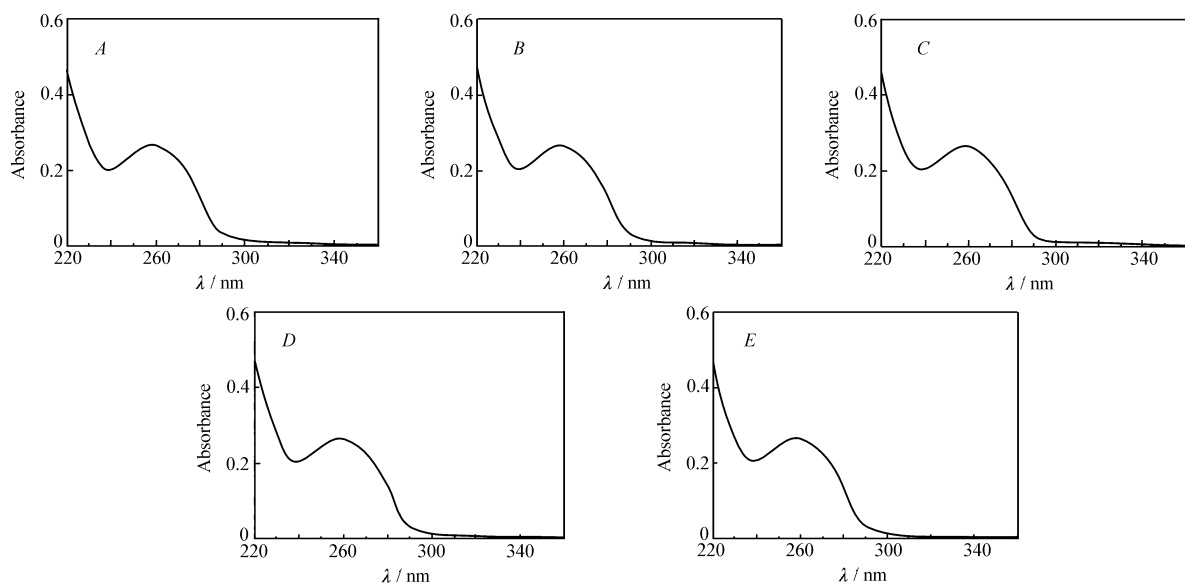


图 3 化合物 **3e** 和不同浓度 I⁻ 离子混合后的紫外光谱

Fig. 3 UV absorption of compound **3e** with different concentration of I⁻ ion

$c(\text{I}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: A. 1×10^{-4} ; B. 2×10^{-4} ; C. 3×10^{-4} ; D. 4×10^{-4} ; E. 5×10^{-4}

分别在 20、40 和 60 °C 对上述混合溶液进行变温荧光测试, 结果如图 4 所示。¹H NMR 的测试: 以 DMSO-d₆ 为溶剂, 分别进行单纯化合物 **3e** 和将 20 倍量 I⁻ 浓度与化合物 **3e** 混合的 ¹H NMR 测试, 结果如图 5 所示。

分析紫外吸收结果发现: 在浓度为 1×10^{-5} mol/L 的化合物 **3e** 溶液中加入含不同 I⁻ 浓度的溶液时, 紫外吸收峰未发生位移, 初步说明该类淬灭为动态淬灭。通过变温荧光测试发现: 淬灭系数随着温度的升高而升高, 符合动态淬灭的规律。¹H NMR 实验结果中发现, 加入 I⁻ 后, 各吸收峰未发生明显的

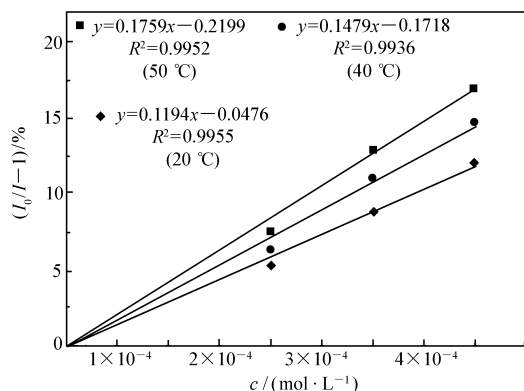


图 4 化合物 **3e** 在不同 I^- 离子浓度下淬灭系数与温度的关系

Fig. 4 Quenching coefficient curve of compound **3e** in different concentration of I^- ion and temperature

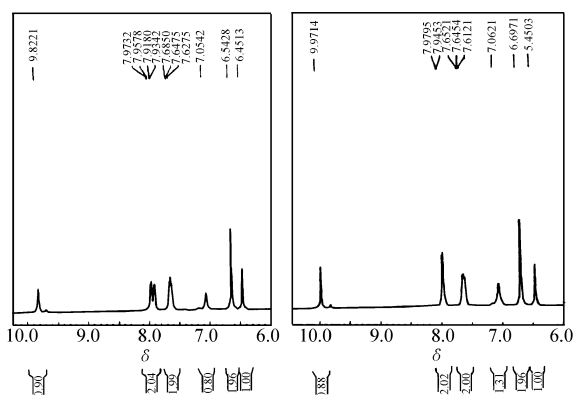


图 5 加入 I^- 离子化合物 **3e** 的 ^1H NMR 的影响

Fig. 5 Influence of I^- anion on compound **3e** by ^1H NMR

位移,进一步证明 I^- 对目标化合物的猝灭方式为动态猝灭。当动态猝灭发生时,其它离子的存在一般不会对识别离子产生干扰。

由荧光光谱图和猝灭数据图分析发现, I^- 对三脚架型苯并咪唑季铵盐类分子具有显著的动态猝灭作用,目标分子对 I^- 具有优良的荧光识别作用。当形成季铵盐的苯环上的取代基为甲氧基时,其猝灭的效果明显;而当取代基为卤素时具有一定的猝灭效果,但不如甲氧基明显,说明供电子基在阴离子猝灭中能增强猝灭的效果。上述结果可能由于苯并咪唑类阳离子受体具有独特的 π - π 堆积、苯并咪唑骨架中活跃的 2-H 的存在和目标分子独特的三脚架型结构产生的空间空穴,当其与阴离子相互作用时,发现只对与其匹配的 I^- 选择性荧光识别。

3 结 论

设计合成了 15 种新型三脚架型多苯并咪唑季铵盐类分子,其中 7 种目标分子具有较高的细胞分裂素活性,有望成为植物生长调节剂,9 种目标分子具有优良的除草活性,有望成为优良的除草剂。 I^- 对目标分子发生显著的动态猝灭,化合物 **3e** 效果最佳,猝灭率可以达到 85.1%,有望成为 I^- 荧光识别探针。

参 考 文 献

- [1] Buchanan B B, Gruissem W, Jones R L. Biochemistry & Molecular Biology of Plants[M]. USA: American Society of Plant Biologists, 2000.
- [2] Davies P J. Plant hormones: Physiology, Biochemistry and Molecular Biology and Edition[M]. USA: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [3] CHENG Zhiming, GU Baoquan, LI Haizhou. The Synthesis of Acetamiprid[J]. Pesticides, 1998, **37**(9): 12-14 (in Chinese).
程志明, 顾保权, 李海舟. 吡虫啉的合成[J]. 农药, 1998, **37**(9): 12-14.
- [4] Sandoz A G. Nouveaux Agents Regulateurs de la Croissance des Plantes a Base de Derives du Triazole; BR 8101239[P], 1981.
- [5] NI Qingling, TAO Jie, SHI Min, et al. Synthesis and Antibacterial Activity of 1-(Pyridine-3-methyl)-2-ethylbenzimidazole[J]. J Guangxi Normal Univ, 2009, **27**(2): 72-75 (in Chinese).
倪青玲, 陶杰, 石敏, 等. 1-(吡啶-3-甲基)-2-乙基苯并咪唑的合成及抑菌活性[J]. 广西师范大学学报, 2009, **27**(2): 72-75.
- [6] ZHANG Chenglu, ZHU Chang'an, WU Feiyu, et al. Synthesis, Biological Activity and Electrochemical Properties of Ferrocenyl 1,3,4-Triazoles Derivatives[J]. Chinese J Appl Chem, 2014, **31**(4): 455-461 (in Chinese).
张成路, 朱长安, 武飞宇, 等. 二茂铁基 1,3,4-三唑席夫碱衍生物合成及生物活性和电化学性质[J]. 应用化学,

- 2014, **31**(4):455-461.
- [7] Thies R W, Collins G R, Sekin T, *et al.* Synthesis of 2, 2-Bis[4-(3, 4-diaminophenoxy) phenyl] propane and Its Polymerization[J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(4):1207-1213.
- [8] Tebbe M J, Jensen C B, Spitzer W A, *et al.* The Effects of Antirhino- and Enteroviral Vinylacetylene Benzimidazoles on Cytochrome P450 Function and Hepatic Porphyrin Levels in Mice[J]. *Antiviral Res*, 1999, **42**(1):25-33.
- [9] ZHU Li, LIAO Zhanru, LONG Yunfei, *et al.* Syntheses and Crystal Structures of Zn(II) Complex Containing Benzimidazolyl[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2004, **20**(4):399-402 (in Chinese).
朱莉, 廖展如, 龙云飞, 等. 含苯并咪唑锌配合物的合成、表征及晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2004, **20**(4):399-402.
- [10] Spasov A A, Yozhitsa I N, Bugaeva L I, *et al.* Search for New Drugs Benzimidazole Derivatives: Spectrum of Pharmacological Activity and Toxicological Properties(A Review)[J]. *Pharm Chem*, 1999, **33**(5):232-243.
- [11] Assmann L, Marhold A, Dehne H W. Substituted Benzimidazoles for Pest Control:US,6103745[P], 2000.
- [12] WANG Luyao, LI Xiaojuan, CHEN Bang, *et al.* Synthesis, Crystal Structure and Antimicrobial Activity of Two Novel 2-Naphthalenemethyl Benzimidazole Derivatives[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, **22**(10):586-589 (in Chinese).
王陆瑶, 李小娟, 陈邦, 等. 苯并咪唑衍生物的合成、表征及其杀菌活性[J]. *应用化学*, 2005, **22**(10):586-589.
- [13] Mobinikhaledi A, Foroughifar N, Kalthor M. Synthesis and Antifungal Activity of Novel 2-Benzimidazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones[J]. *J Heterocycl Chem*, 2010, **47**(1):77-80.
- [14] CHEN Lan, WEI Ningning, GAO Jie, *et al.* Synthesis and Antifungal Activity of 2-Heterocyclicbenzimidazole Derivatives[J]. *Chinese J Pest Sci*, 2011, **13**(5):448-452 (in Chinese).
陈岚, 魏宁宁, 高洁, 等. 2-取代苯并咪唑类化合物的合成及其抑菌活性[J]. *农药学报*, 2011, **13**(5):448-452.
- [15] GAO Juanli. Synthesis and Antibacterial Activities of Bis-benzimidazole Derivatives[D]. Northwest Agriculture and Forest Science and Technology University, 2012 (in Chinese).
高娟丽. 双苯并咪唑类衍生物的合成及其抑菌活性研究[D]. 西北农林科技大学, 2012.
- [16] YAN Xuankai. Synthesis and Antifungal Activities of (1*H*-Benzo[d]imidazol-2-yl) Alkyl Amine Derivatives[D]. Northwest Agriculture and Forest Science and Technology University, 2012 (in Chinese).
阎宣凯. (1*H*-苯并咪唑-2-基) 烷胺衍生物的合成及抑菌活性研究[D]. 西北农林科技大学, 2012.
- [17] Pearson C J, Cramp M C, Luheshi A. Preparation of 2-(1-Sufamoyl benzimidazol 2-2 yl)pyridine-3-carboxylates and Related Compounds as Herbicides;EP,508800[P]. 1992.
- [18] YAN Yixin, HAN Xiuying, ZHAO Xiugai, *et al.* Synthesis and Application of Quaternary Ammonium Plant Growth Regulator[J]. *Fine Chem*, 2001, **18**(6):311-313 (in Chinese).
阎一新, 韩秀英, 赵秀改, 等. 季铵盐型植物生长调节剂的合成及应用研究[J]. *精细化工*, 2001, **18**(6):311-313.
- [19] YE Xiangyang, GUO Qizhen. Quaternary Ammonium Plant Growth Regulator[J]. *Pest Sci*, 1993, **15**(2):31-36 (in Chinese).
叶向阳, 郭奇珍. 季铵盐类植物生长调节剂[J]. *农药译丛*, 1993, **15**(2):31-36.
- [20] LIANG Zhicheng, DENG Libo, ZENG Zhaoqiong, *et al.* Quaternary Ammonium Synthesis and Biological Effects of Plants Growth Inhibitor Trials[J]. *J South China Normal Univ*(Nat Sci Edn), 1981, **1**:27-31 (in Chinese).
梁致诚, 邓礼波, 曾昭琼, 等. 季铵盐类植物生长抑制剂的合成及生物效应试验[J]. *华南师院学报(自然科学版)* 1981, **1**:27-31.
- [21] YAN Yixin, DU Huizhi, BO Gaimei, *et al.* Study on Synthesis of an Novel Growth Regulator for Plant and Its Application[J]. *J Shanxi Univ*(Nat Sci Edn), 2000, **23**(2):186-188 (in Chinese).
阎一新, 杜会枝, 薄改梅, 等. 一种新型植物生长调节剂的合成及应用研究[J]. *山西大学学报(自然科学版)*, 2000, **23**(2):186-188.
- [22] Hirano K, Kubota T, Tsuda M, *et al.* Pyrindemins B-D, Potent Cytotoxic Bis-Pyridine Alkaloids from Marine Sponge Amphimedon sp[J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, **48**(7):974-977.
- [23] Fujimoto Y. Insecticide for Agriculture and Horticulture Containing Sesquiterpene Pyridine Alkaloid Compound;JP, 2000256111[P], 2000.
- [24] Martínez-Muñoz R, Sancenón F. Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions[J]. *Chem Rev*, 2003, **103**(11):4419-4476.
- [25] Erion M D, Dang Q, Reddy M R, *et al.* Structure-Guided Design of AMP Mimics That Inhibit Fructose-1,6-bisphosphatase with High Affinity and Specificity[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(50):15480-15490.
- [26] Dang Q, Kasibhatla S R, Xiao W, *et al.* Design, Synthesis, and Structure-Activity Relationship of a Series of Phosphonic Acid Containing Benzimidazoles That Function as 5'-Adenosinemonophosphate(AMP) Mimics[J]. *J Med Chem*, 2010, **53**(1):441-451.

- [27] Das G, Kar C, Basu A. Benzimidazole Functionalized Tripodal Receptor for Selective Recognition of Iodide[J]. *Tetrahedron Lett*, 2012, **53**:4754-4757.

Synthesis and Application of Novel Tripod-type Benzimidazolium Compounds

ZHANG Chenglu^{*}, SUN Lijie, SONG Buer, GUO Yang, ZHAO Baocheng, TANG Jie, XI Huan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract Fifteen new tripod type benzimidazolium salts (**3a** ~ **3o**) were synthesized and characterized by IR, NMR and HRMS. The plant growth regulating activities of compound **3** were evaluated. Compounds **3a**, **3c**, **3f**, **3g**, **3h**, **3i** and **3j** exhibit excellent cytokinesis activities up to 88.3% at the concentration of 10 mg/L which are higher than that of the reference triadimefon (50.2%), but their auxin activities are not obviously effective. Nearly all the target compounds have excellent herbicidal activity, while compound **3i** is the best with 95.6%. The fluorescent identification of the four representative target molecules on six important anions was explored by fluorescence spectrum. The target compounds can be used as fluorescence probe for I⁻ identification.

Keywords benzimidazole; biological activity; plant growth regulator; anionic identification

Received 2014-11-19; Revised 2015-04-14; Accepted 2015-05-05

Supported by Science and Technology Project of the Liaoning Province Education Department (No. 2009A426)

Corresponding author: ZHANG Chenglu, professor; Tel: 0411-82158329; E-mail: zhangchenglu@lnnu.edu.cn; Research interests: pharmaceutical synthesis