



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113677685 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 04

(21) 申请号 202080024312.X

(22) 申请日 2020.01.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113677685 A

(43) 申请公布日 2021.11.19

(30) 优先权数据
62/796,981 2019.01.25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2020/050083 2020.01.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/150831 EN 2020.07.30

(73) 专利权人 桑科能源股份有限公司
地址 加拿大艾伯塔省

(72) 发明人 M·费费尔 J·刘 K·吴
Y·特拉佐诺 B·纳什
I·泰什勒 W·库什莫娃
M·A·布鲁克 Y·陈

(74) 专利代理机构 北京汇知杰知识产权代理有
限公司 11587

专利代理师 杨巍 柴春玲

(51) Int.Cl.
C07D 487/22 (2006.01)
A01N 3/00 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01)
A01N 59/20 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
A01P 21/00 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2013192521 A1, 2013.12.27
Hui Chen, 等. Chlorin e6 131:152-
Anhydride: A Key Intermediate in
Conjugation Reactions of Chlorin
e6. European Journal of Organic
Chemistry. 2015, 第2015卷 (第17期), 第3663页
表1化合物8、9, 左栏化合物5.

审查员 蒋金均

权利要求书4页 说明书88页 附图5页

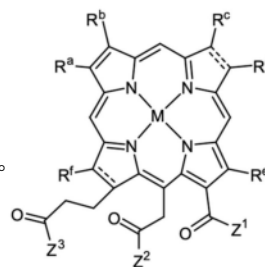
(54) 发明名称

光敏剂化合物、制备方法和在植物中的应用

(57) 摘要

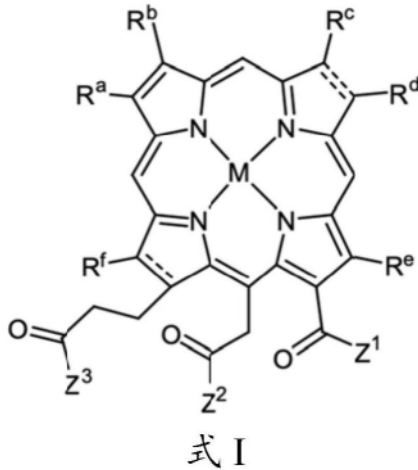
本发明提供了通式I化合物或其农业上可接受的盐。式I化合物可以用于改善植物的健康。例如,式I化合物可以用于抑制植物的微生物病原体,或提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性。还提供了制备通式I化合物以及合成中间体的方法。

的方法。



式 I

1. 式I的化合物或其农业上可接受的盐:



其中:

Z^1 是 OR^1 ;

Z^2 是 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、或 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$;以及

Z^3 是 OR^{12} ;或

$Z^3=Z^2$;

R^1 为H;

R^2 为H;

R^4 为H或具有1-20个碳原子的烷基;

R^5 是具有1-20个碳原子的烷基;

R^6 是具有1-20个碳原子的烷基;

R^7 为O(三取代甲硅烷基);

R^8 为H或具有1-20个碳原子的烷基;

R^9 为具有1-20个碳原子的烷基;

R^{10} 为具有1-20个碳原子的烷基;

R^{12} 为H;

R^{13} 是H、具有1-20个碳原子的烷基、具有2-20个碳原子的烯基、或其中烯基具有2-20个碳原子的CO(烯基);

W^+ 是农业上可接受的阳离子;

Y^- 是农业上可接受的阴离子;

n 是选自2到4的整数;

p 是选自2到4的整数;

q 是选自0到16的整数;

m 是选自1到20的整数;

R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^f 为甲基;

R^b 为乙烯基;

R^d 为乙基;

-----是单键或双键；

-----是单键或双键；以及

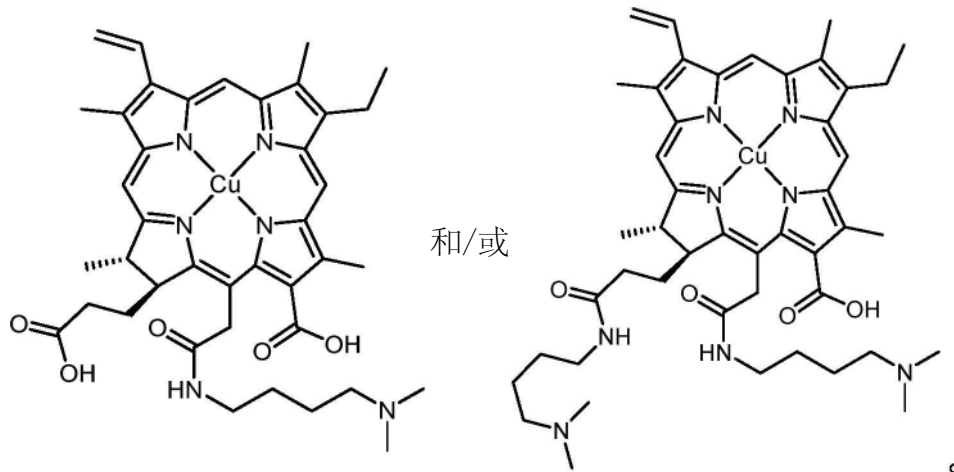
M为2H或金属种类。

2. 根据权利要求1所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中:

-----是单键;以及

-----是双键。

3. 根据权利要求1所述的化合物或其农业上可接受的盐,所述化合物是:



4. 根据权利要求1或2所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中,M是2H。

5. 根据权利要求1或2所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中,M是选自由以下组成的组的金属种类:Cu(II)、Co(II)、Fe(II)、Mn(II)、Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)和In(III)。

6. 根据权利要求5所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中,M是选自由以下组成的组的金属种类:Cu(II)、Pd(II)和Zn(II)。

7. 根据权利要求5所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中,M是Cu(II)。

8. 根据权利要求1或2所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中, W^+ 选自由以下组成的组:钠、钾、镁和铵阳离子。

9. 根据权利要求1或2所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中,Y选自由以下组成的组:氯离子、溴离子、磷酸根、二甲基磷酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、醋酸根和乳酸根。

10. 根据权利要求1或2所述的化合物或其农业上可接受的盐,其中 $Z^3=Z^2$ 。

11. 一种组合物,包含:

至少一种权利要求1至10中任一项所定义的化合物或其农业上可接受的盐;以及载液。

12. 根据权利要求11所述的组合物,其还包含螯合剂。

13. 根据权利要求12所述的组合物,其中,所述螯合剂包含至少一个羧酸基团或其农业上可接受的盐。

14. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂包含至少两个羧酸基团或其农业上可接受的盐。

15. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂包含至少一个氨基或其农业上可接受的盐。

16. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂包括氨基-羧酸化合物或其农业上可接受的盐。

17. 根据权利要求16所述的组合物,其中,所述氨基-羧酸化合物包括氨基多羧酸化合物或其农业上可接受的盐。

18. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂选自自由以下组成的组:乙二胺四乙酸(EDTA)或其农业上可接受的盐、乙二胺-N,N'-二琥珀酸(EDDS)或其农业上可接受的盐、亚氨基二琥珀酸(IDS)或其农业上可接受的盐、以及其混合物。

19. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂包括聚天冬氨酸或其农业上可接受的盐。

20. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂是金属化的。

21. 根据权利要求12或13所述的组合物,其中,所述螯合剂是无金属的。

22. 根据权利要求11至13中任一项所述的组合物,其还包含表面活性剂。

23. 根据权利要求22所述的组合物,其中,所述表面活性剂选自自由以下组成的组:乙氧基化醇、聚合物表面活性剂、脂肪酸酯、聚(乙二醇)、乙氧基化烷基醇、甘油单酯、烷基甘油单酯、及其混合物。

24. 根据权利要求22所述的组合物,其中,所述表面活性剂包括式 $R^{15}-O-(CH_2CH_2O)_f-R^{16}$ 的聚(乙二醇),

其中:

R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、CO(烷基)或CO(取代烷基);以及

f是选自1至100的整数;

其中,所述取代烷基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、烯基、CN和 N_3 取代。

25. 根据权利要求24所述的组合物,其中,所述取代烷基是甲基、乙烯基或CO(甲基)。

26. 根据权利要求11至13中任一项所述的组合物,还包含选自自由矿物油、精油、植物油及其混合物组成的组的油。

27. 根据权利要求26所述的组合物,其中,所述油包括选自自由以下组成的组的植物油:椰子油、芥花油、大豆油、菜籽油、葵花油、红花油、花生油、棉籽油、棕榈油、米糠油及其混合物。

28. 根据权利要求26所述的组合物,其中,所述油包括选自自由石蜡油、支链石蜡油、环烷油、芳香油及其混合物组成的组的矿物油。

29. 根据权利要求26所述的组合物,其中,所述油包含聚- α -烯烃(PAO)。

30. 根据权利要求11至13中任一项所述的组合物,其中,所述载液包含水。

31. 根据权利要求11至13中任一项所述的组合物,其中,所述载液包含水包油乳液。

32. 一种用于促进植物健康的方法,包括:

将权利要求1至10中任一项所定义的化合物或其农业上可接受的盐、或权利要求11至31中任一项所定义的组合物施用于植物;以及

使所述植物暴露于光。

33. 根据权利要求32所述的方法,其中,促进植物健康包括预防或抑制所述植物的微生物病原体的生长。

34. 根据权利要求32所述的方法,其中,促进植物健康包括抑制所述植物的微生物病原体的生长。

35. 根据权利要求33或34所述的方法,其中,所述微生物病原体包括真菌病原体。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中,所述真菌病原体包括葡萄孢菌 (*Botrytis cinerea*)、茄链格孢 (*Alternaria solani*) 和斑病菌 (*Sclerotinia homoeocarpa*) 中的至少一种。

37. 根据权利要求33或34所述的方法,其中,所述微生物病原体包括细菌病原体。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中,所述细菌病原体包含革兰氏阴性细菌。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中,所述细菌病原体包括梨火疫病菌 (*Erwinia amylovora*)、地毯草黄单胞菌 (*Xanthomonas axonopodis*) 和大肠杆菌 (*E. Coli*) 中的至少一种。

40. 根据权利要求33或34所述的方法,其中,所述微生物病原体包括病毒、类病毒、类病毒有机体、或植原体。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中,所述微生物病原体包括病毒。

42. 根据权利要求41所述的方法,其中,所述病毒是黄瓜花叶病毒 (CMV)。

43. 根据权利要求32所述的方法,其中,促进植物健康包括提高所述植物对一种或多种非生物胁迫的抗性。

44. 根据权利要求43所述的方法,其中,所述一种或多种非生物胁迫选自以下组成的组:低温胁迫、高温胁迫、水分胁迫、移植休克胁迫、弱光胁迫、光氧化胁迫、干旱胁迫和盐胁迫。

45. 根据权利要求43或44所述的方法,其中,在一种或多种所述非生物胁迫开始时或之前将所述化合物施用于所述植物。

46. 根据权利要求43或44所述的方法,其中,在所述非生物胁迫开始之后将所述化合物施用于所述植物。

47. 根据权利要求32所述的方法,其中,促进植物健康包括控制所述植物的害虫。

48. 根据权利要求47所述的方法,其中,所述植物的所述害虫选自昆虫和昆虫幼虫组成的组。

49. 根据权利要求47或48所述的方法,其中,在所述植物被所述害虫污染时或之前将所述化合物施用于所述植物。

50. 根据权利要求47或48所述的方法,其中,在所述植物被所述害虫污染之后将所述化合物施用于所述植物。

51. 根据权利要求32到34中任一项所述的方法,其中,所述植物是非木本作物、木本植物或草坪草。

52. 根据权利要求51所述的方法,其中,所述植物是木本植物。

53. 根据权利要求52所述的方法,其中,所述木本植物是树。

光敏剂化合物、制备方法和在植物中的应用

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求于2019年1月25日提交的美国临时申请No. 62/796,981的优先权,出于所有目的将其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

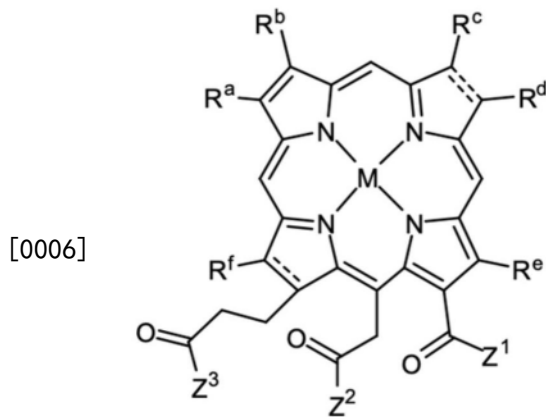
[0003] 本技术领域一般涉及光敏剂四吡咯化合物及其用于促进植物健康的用途。更具体地,本技术领域涉及经修饰的二氢卟吩e6化合物及其用于光动力抑制植物中的微生物病原体(例如真菌或细菌病原体)的用途。经修饰的二氢卟吩e6化合物也可以用于提高植物的非生物胁迫抗性或耐受性和/或用作杀虫剂以保护植物免受植物害虫的侵害。

背景技术

[0004] 微生物病原体的光动力抑制涉及使光敏剂暴露于光以产生活性氧(ROS),例如单线态氧,这会对微生物病原体产生不利影响。现有的光动力抑制技术和应用具有各种缺点。

发明内容

[0005] 在本说明书的一个方面,提供了式I的化合物或其农业上可接受的盐:



式 I

[0007] 其用于促进植物健康,

[0008] 其中:

[0009] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自独立地为 OR^1 或 NR^2R^3 ;

[0010] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基,其中如果 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自是 OR^1 ,则至少一个 R^1 不是H,以及如果 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自为 NR^2R^3 ,则至少一个 R^3 不是H;

[0011] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基;

[0012] ----- 是单键或双键;

[0013] ===== 是单键或双键;以及

[0014] M为2H或金属种类,

[0015] 其中,所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基独立地被以下一个或多个基团取代: $-X$ 、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B_2$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-OR^B$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-SR^B$ 、 $-O-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-O-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-O-(Alk)-OR^B$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-O-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-O-(Alk)-SR^B$ 、 $=NR^B$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)R^B$ 、 $-OC(=O)R^B$ 、 $-NHC(=O)NR^B_2$ 、 $-S(=O)_2^-$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R^B$ 、 $-OS(=O)_2OR^B$ 、 $-S(=O)_2NR^B_2$ 、 $-S(=O)R^B$ 、 $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-C(=O)R^B$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R^B$ 、 $-C(O)OR^B$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR^B$ 、 $-C(O)SR^B$ 、 $-C(S)SR^B$ 、 $-C(O)NR^B_2$ 、 $-C(S)NR^B_2$ 或 $-C(=NR^B)NR^B_2$;

[0016] X各自独立地为卤素:F、Cl、Br或I;

[0017] R^B 各自独立地是H、烷基、芳基、芳烷基、杂环、烷氧基例如聚(亚乙氧基)、PEG或聚(亚甲氧基)、封端的聚(亚乙氧基)、封端的PEG、或封端的聚亚甲氧基、或保护基团;

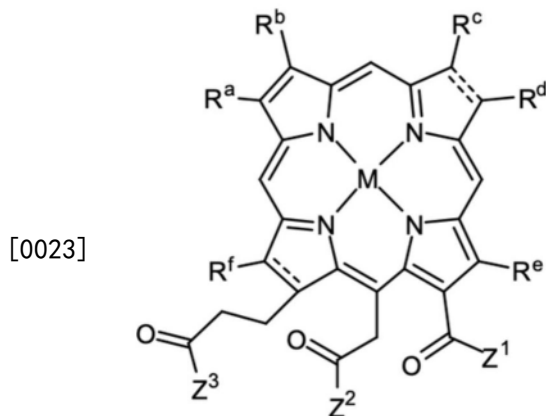
[0018] 所述封端的聚(亚乙氧基)、封端的PEG和封端的聚(亚甲氧基)基团各自独立地被烷基、芳基、芳烷基、烯基、炔基、CO(烷基)、CO(芳基)、CO(芳烷基)、CO(烯基)、或CO(炔基)封端;

[0019] R^C 各自独立地是烷基、芳基、芳烷基、O(烷基)、O(芳基)、O(芳烷基)、或O(三取代甲硅烷基);

[0020] 所述三取代甲硅烷基各自独立地被选自烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基的三个官能团取代;以及

[0021] Alk各自独立地是亚烷基、亚烯基、或亚炔基。

[0022] 在本说明书的另一个方面,提供了式I的化合物或其农业上可接受的盐:



式 I

[0024] 其用于促进植物健康,

[0025] 其中:

[0026] Z^1 是 OR^1 ;

[0027] Z^2 和 Z^3 之一是 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-$ 、 W^+ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-$

$(\text{CH}_2)_p - \text{N}^+ \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{R}^{11} \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{SR}^8$ 、 OR^3 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 \text{R}^5$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{N}^+ \text{R}^4 \text{R}^5 \text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $(\text{CH}_2)_n - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{NR}^9 \text{R}^{10}$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{N}^+ \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{R}^{11} \text{Y}^-$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 或 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ ；以及

[0028] Z^2 和 Z^3 之中另一个是 OR^{12} ；

[0029] 或

[0030] Z^2 是 $\text{NR}^2 \text{R}^3$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 \text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{N}^+ \text{R}^4 \text{R}^5 \text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{NR}^9 \text{R}^{10}$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{N}^+ \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{R}^{11} \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{SR}^8$ 、 OR^3 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 \text{R}^5$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{N}^+ \text{R}^4 \text{R}^5 \text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{SR}^8$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{NR}^9 \text{R}^{10}$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{N}^+ \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{R}^{11} \text{Y}^-$ 、 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{O} (\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 或 $\text{O} (\text{CH}_2)_n - \text{NR}^4 - (\text{CH}_2)_p - \text{Si} (\text{R}^7)_3$ ；以及

[0031] $Z^3 = Z^2$ ；

[0032] R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(\text{CH}_2)_q - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{R}^{13}$ ；

[0033] R^3 和 R^5 各自独立地为烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(\text{CH}_2)_q - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{R}^{13}$ ；

[0034] R^7 为烷基、O(烷基)、或O(三取代甲硅烷基)；

[0035] R^{13} 是H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、CO(烷基)或CO(取代烷基)、烯基、取代烯基、CO(烯基)或CO(取代烯基)、炔基、取代炔基、CO(炔基)、或CO(取代炔基)；

[0036] W^+ 是农业上可接受的阳离子；

[0037] Y^- 是农业上可接受的阴离子；

[0038] n 是选自1到16的整数；

[0039] p 是选自1到16的整数；

[0040] q 是选自0到16的整数；

[0041] m 是选自1到100的整数；

[0042] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基；

[0043] ----- 是单键或双键；

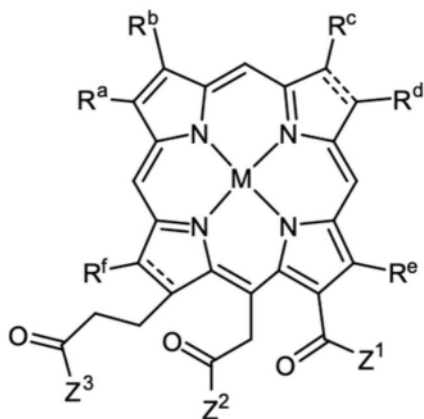
[0044] ----- 是单键或双键；以及

[0045] M 为2H或金属种类，

[0046] 其中，所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基各自独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0047] 在本说明书的又一个其他方面，提供了式I的化合物或其农业上可接受的盐：

[0048]



式 I

[0049] 其中:

[0050] Z^1 是 OR^1 ;

[0051] Z^2 和 Z^3 之一是 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$;以及

[0052] Z^2 和 Z^3 之中另一个是 OR^{12} ;

[0053] 或

[0054] Z^2 是 NR^2R^3 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-SR^8$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$ 、 $NR^2-(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n-N^+R^4R^5R^6Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$ 、 $O(CH_2)_n-Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n-SR^8$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-N^+R^9R^{10}R^{11}Y^-$ 、 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-O(PO_3H)^-W^+$ 或 $O(CH_2)_n-NR^4-(CH_2)_p-Si(R^7)_3$;以及

[0055] $Z^3=Z^2$;

[0056] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基;

[0057] R^3 是烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基;

[0058] R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、和 R^{11} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;

[0059] R^5 是烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;

[0060] R^7 为烷基、O(烷基)、或O(三取代甲硅烷基);

[0061] R^{13} 是H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO(烷基)、CO(取代烷基)、CO(烯基)、CO(取代烯基)、CO(炔基)、或CO(取代炔基);

[0062] W^+ 是农业上可接受的阳离子;

[0063] Y⁻是农业上可接受的阴离子；

[0064] n是选自1到16的整数；

[0065] p是选自1到16的整数；

[0066] m是选自1到100的整数；

[0067] q是选自0到16的整数；

[0068] R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基；

[0069] --- 是单键或双键；

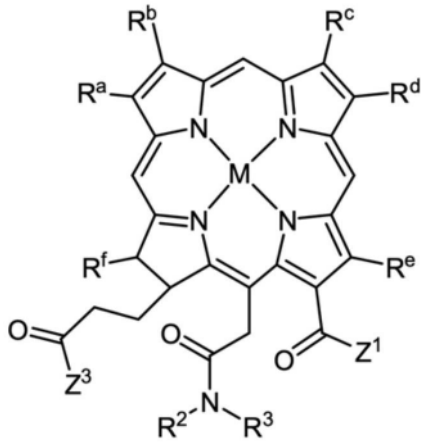
[0070] = 是单键或双键；以及

[0071] M为2H或金属种类，

[0072] 其中，所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基各自独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0073] 在本说明书的又一个其他方面，提供了式I-B1的化合物或其农业上可接受的盐：

[0074]



式 I-B1

[0075] 其中：

[0076] Z¹是OR¹；

[0077] R²是H、烷基或取代烷基；

[0078] R³是烷基或取代烷基；

[0079] Z³是OR¹²或Z³=NR²R³；

[0080] R¹和R¹²各自独立地为H、烷基或取代烷基；

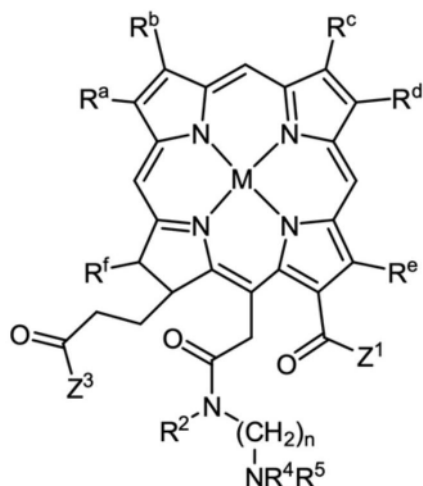
[0081] R^a、R^b、R^c、R^d、R^e和R^f各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基；以及

[0082] M为2H或金属种类，

[0083] 其中，所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、CN和N₃取代。

[0084] 在本说明书的又一个其他方面，提供了式I-B2的化合物或其农业上可接受的盐：

[0085]



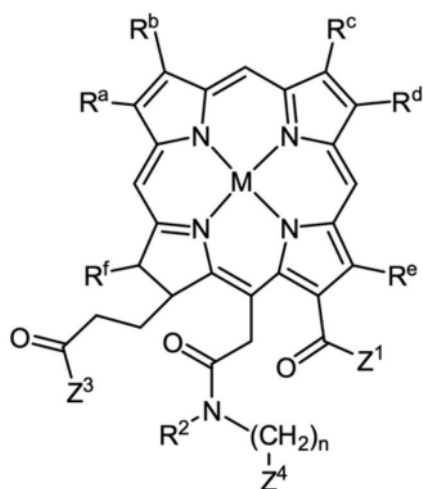
式 I-B2

[0086] 其中:

[0087] Z^1 是 OR^1 ;[0088] R^5 是烷基、取代烷基、或 $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$;[0089] R^2 、 R^4 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;[0090] n 是选自1到16的整数;[0091] p 是选自1到16的整数;[0092] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$;[0093] R^1 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;[0094] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基;以及[0095] M 为2H或金属种类,[0096] 其中,所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0097] 在本说明书的又一个其他方面,提供了式I-B3的化合物或其农业上可接受的盐:

[0098]

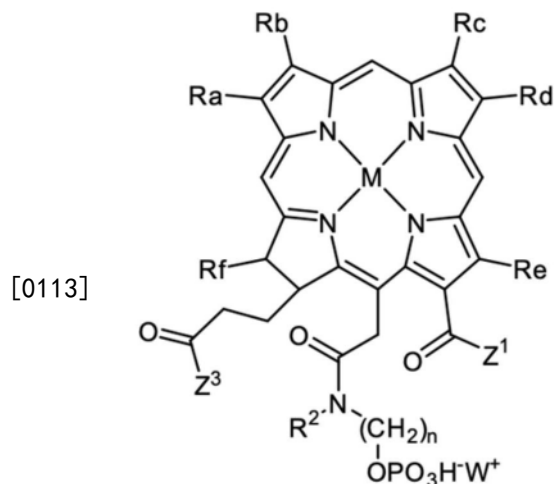


式 I-B3

[0099] 其中:

- [0100] Z^1 是 OR^1 ;
- [0101] Z^4 是 $Si(R^7)_3$ 或 SR^8 ;
- [0102] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-Z^4$;
- [0103] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;
- [0104] R^7 为烷基、O(烷基)、或O(三取代甲硅烷基);
- [0105] R^8 是H、烷基、取代烷基、或 $-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;
- [0106] R^{13} 是H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO(烷基)、CO(取代烷基)、CO(烯基)、CO(取代烯基)、CO(炔基)、或CO(取代炔基);
- [0107] n 是选自1到16的整数;
- [0108] m 是选自1到100的整数;
- [0109] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;以及
- [0110] M 为2H或金属种类,
- [0111] 其中,所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

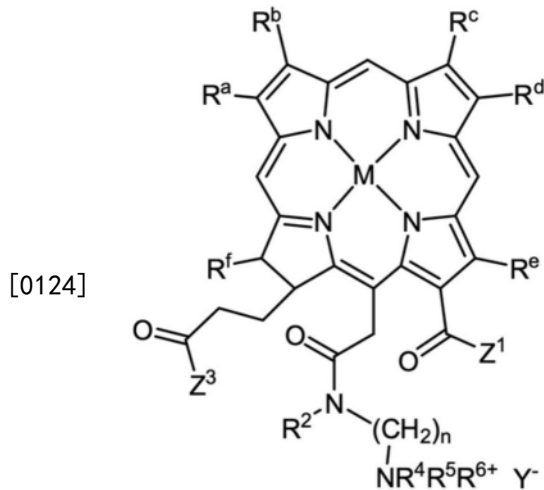
[0112] 在本说明书的又一个其他方面,提供了式I-B4a的化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-B4a

- [0114] 其中:
- [0115] Z^1 是 OR^1 ;
- [0116] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=NR^2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$;
- [0117] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;
- [0118] n 是选自1到16的整数;
- [0119] W^+ 是农业上可接受的阳离子;
- [0120] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;以及
- [0121] M 为2H或金属种类,
- [0122] 其中,所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0123] 在本说明书的又一个其他方面,提供了式I-B4c的化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-B4c

[0125] 其中:

[0126] Z^1 是 OR^1 ;

[0127] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=NR_2-(CH_2)_n-NR^4R^5R^6Y^-$;

[0128] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;

[0129] R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基或取代烷基;

[0130] n 是选自1到16的整数;

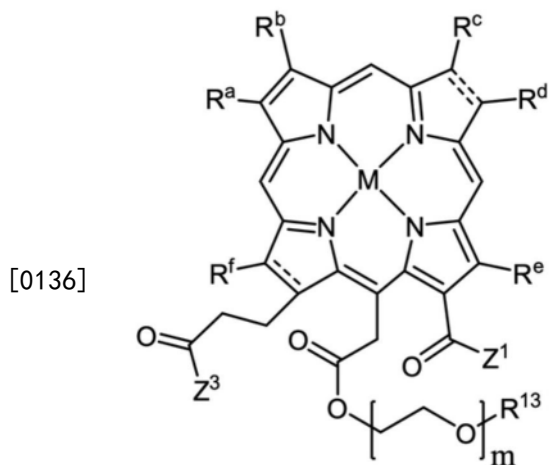
[0131] Y 是农业上可接受的阴离子;

[0132] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;以及

[0133] M 为2H或金属种类,

[0134] 其中,所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0135] 在本说明书的又一个其他方面,提供了式I-C化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-C

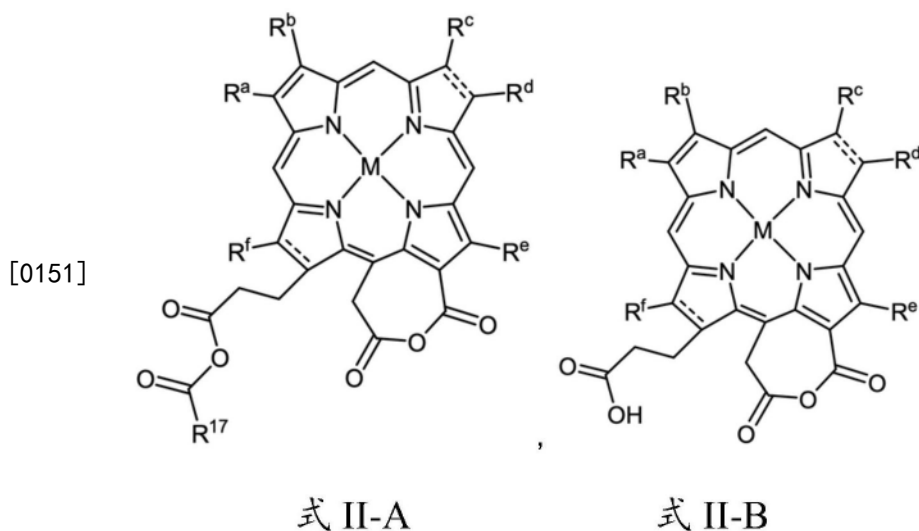
[0137] 其中:

- [0138] Z^1 是 OR^1 ;
- [0139] $Z^3=OR^{12}$,且 m 是选自1到100的整数;或
- [0140] $Z^3=O(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$,且 m 是选自5到100的整数;
- [0141] R^1 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;
- [0142] R^{13} 是H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO(烷基)、CO(取代烷基)、CO(烯基)、CO(取代烯基)、CO(炔基)、或CO(取代炔基);
- [0143] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基;
- [0144] ----- 是单键或双键;
- [0145] ----- 是单键或双键;以及
- [0146] M为2H或金属种类,
- [0147] 其中,所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0148] 本说明书还提供了一种组合物,其包含至少一种如本文所定义的化合物或其农业上可接受的盐,和载液。

[0149] 本说明书还提供了一种用于促进植物健康的方法。所述方法包括将本文定义的化合物、或其农业上可接受的盐、或本文定义的组合物施用于植物;以及使所述植物暴露于光。促进植物健康可以包括以下至少一种:预防或抑制植物的微生物病原体(例如真菌或细菌病原体)的生长、提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性、以及控制植物的害虫(例如,有害的昆虫或相应的幼虫)。

[0150] 本说明书还提供了一种制备式II-A和/或式II-B的化合物或其盐的方法:



[0152] 其中:

[0153] R^{17} 是H、烷基、芳基、或烷氧基;

[0154] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;

[0155] ----- 是单键或双键;

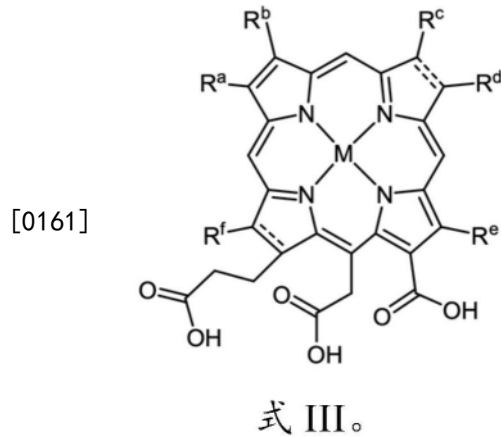
[0156] ----- 是单键或双键;以及

[0157] M为2H或金属种类,

[0158] 其中,所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基各自独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和N₃取代;

[0159] 所述方法包含:

[0160] 使式III的化合物或其盐与通式(R¹⁷CO)₂O的酸酐反应:



附图说明

[0162] 图1是显示使用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺使梨火疫病菌 (*Erwinia amylovora*) 革兰氏阴性菌相对失活的图;

[0163] 图2是显示使用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺使地毯草黄单胞菌 (*Xanthomonas axonopodis*) 革兰氏阴性菌相对失活的图;

[0164] 图3是显示使用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺使带化红球菌 (*Rhodococcus fascians*) 革兰氏阴性菌相对失活的图;

[0165] 图4是显示在光照条件下的烟草野火病菌 (*Pseudomonas syringae* pv. *Tabaci*) 样品中Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺和Ce6Na3的比较剂量响应的图。

[0166] 图5是显示了抑制本氏烟 (*Nicotiana benthamiana*) 宿主植物上的炭疽菌 (*Colletotrichum orbiculare*) ATC20767真菌病灶形成的图。

具体实施方式

[0167] 一些微生物病原体 (例如革兰氏阴性菌和某些类型的真菌) 具有难以通透的细胞膜。更具体地说,这些微生物病原体有时具有不可通透的外细胞膜,该膜含有内毒素,并且可以阻挡小分子例如抗生素、染料和清洁剂,从而保护敏感的内膜和细胞壁。因此,使用光动力疗法来抑制植物中某些微生物病原体的生长可能具有挑战性,因为光敏剂化合物往往无法很好的通透至细胞壁内。提高植物对非生物胁迫造成的损害的抗性也具有挑战。

[0168] 在某些情况下,可以通过应用光敏剂化合物来实现对存在于植物上的微生物病原体的光动力抑制。光敏剂化合物通过产生活性氧 (ROS) 与光发生反应。在其他情况下,光敏剂化合物可以用于提高植物对由一种或多种非生物胁迫引起的损害的抗性。

[0169] 本说明书的一些化合物是可以衍生自二氢卟吩e6 (以下称为“Ce6”) 骨架的光敏剂化合物。衍生自Ce6的化合物也可以称为“改性Ce6”。本说明书的一些化合物是具有类似于Ce6的骨架的光敏剂化合物,但不一定衍生自Ce6。在一些情况下,这些化合物可以用于改善

植物健康。即,根据化合物和/或应用方式,本发明的化合物可以用于植物以光动力抑制植物上的微生物病原体,以提高植物对由一种或多种非生物胁迫造成的损害的抗性和/或用作杀虫剂。

[0170] 定义

[0171] 除非另有说明,本文中使用的以下术语和短语旨在具有以下含义。

[0172] 当本文使用商品名时,旨在独立地包括商品名产品和该商品名产品的活性成分。

[0173] 如本文所用,短语“式I的化合物”是指式I的化合物或其农业上可接受的盐。关于可分离的中间体,短语“式(编号)的化合物”是指该式的化合物及其盐,以及任选地农业上可接受的盐。

[0174] 如本文所用,术语“烷基”是指含有伯、仲、叔或环状碳原子的烃。例如但非限制,烷基可以具有1至20个碳原子(即, C_1-C_{20} 烷基)、1至8个碳原子(即, C_1-C_8 烷基)、1至6个碳原子(即, C_1-C_6 烷基)、或1至4个碳原子(即, C_1-C_4 烷基)。合适的烷基基团的实例包括但不限于:甲基(Me, $-CH_3$)、乙基(Et, $-CH_2CH_3$)、1-丙基(n-Pr, 正丙基, $-CH_2CH_2CH_3$)、2-丙基(i-Pr, 异丙基, $-CH(CH_3)_2$)、1-丁基(n-Bu, 正丁基, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-甲基-1-丙基(i-Bu, 异丁基, $-CH_2CH(CH_3)_2$)、2-丁基(s-Bu, 仲丁基, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$)、2-甲基-2-丙基(t-Bu, 叔丁基, $-C(CH_3)_3$)、1-戊基(正戊基, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-戊基($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$)、3-戊基($-CH(CH_2CH_3)_2$)、2-甲基-2-丁基($-C(CH_3)_2CH_2CH_3$)、3-甲基-2-丁基($-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$)、3-甲基-1-丁基($-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$)、2-甲基-1-丁基($-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$)、1-己基($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)、2-己基($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$)、3-己基($-CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$)、2-甲基-2-戊基($-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$)、3-甲基-2-戊基($-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$)、4-甲基-2-戊基($-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$)、3-甲基-3-戊基($-C(CH_3)(CH_2CH_3)_2$)、2-甲基-3-戊基($-CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$)、2,3-二甲基-2-丁基($-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$)、3,3-二甲基-2-丁基($-CH(CH_3)C(CH_3)_3$)、和辛基($-(CH_2)_7CH_3$)。

[0175] 如本文所用,术语“烯基”是指含有伯、仲、叔或环状碳原子且具有至少一个不饱和位点(即碳-碳 sp^2 双键)的烃。例如但非限制,烯基可以具有2至20个碳原子(即, C_2-C_{20} 烯基)、2至8个碳原子(即, C_2-C_8 烯基)、2至6个碳原子(即, C_2-C_6 烯基)、或2至4个碳原子(即, C_2-C_4 烯基)。合适的烯基的实例包括但不限于乙烯或乙烯基($-CH=CH_2$)、烯丙基($-CH_2CH=CH_2$)、环戊烯基($-C_5H_7$)和5-己烯基($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$)。

[0176] 如本文所用,术语“炔基”是指含有伯、仲、叔或环状碳原子且具有至少一个不饱和位点(即碳-碳 sp 三键)的烃。例如但非限制,炔基可以具有2至20个碳原子(即, C_2-C_{20} 炔基)、2至8个碳原子(即, C_2-C_8 炔基)、2至6个碳原子(即, C_2-C_6 炔基)、或2至4个碳原子(即, C_2-C_4 炔基)。合适的炔基的实例包括但不限于乙炔基($-C\equiv CH$)和炔丙基($-CH_2C\equiv CH$)。

[0177] 如本文所用,术语“烷氧基”可以与术语“O(烷基)”互换,其中如上定义的“烷基”基团经由氧原子连接至母体分子。例如但非限制,O(烷基)基团的烷基部分可以具有1至20个碳原子(即, C_1-C_{20} 烷基)、1至8个碳原子(即, C_1-C_8 烷基)、1至6个碳原子(即, C_1-C_6 烷基)、或1至4个碳原子(即, C_1-C_4 烷基)。合适的烷氧基或O(烷基)基团的实例包括但不限于:甲氧基($-OCH_3$ 或-OMe)、乙氧基($-OCH_2CH_3$ 或-OEt)和叔丁氧基($-O-C(CH_3)_3$ 或-OtBu)。类似地,本领域技术人员将理解“O(烯基)”、“O(炔基)”和相应的取代基团。

[0178] 如本文所用,术语“酰基”是指包括若干官能部分,例如“ $C=O$ (烷基)”、“ $C=O$ (烯

基) ”、“C=O (炔基)”及其相应的取代基团,其中“烷基”、“烯基”和“炔基”基团如上文所定义,并通过C=O基团连接到母体分子的O、N、S。例如但非限制,C=O (烷基)基团的烷基部分可以具有1至20个碳原子(即,C₁-C₂₀烷基)、1至8个碳原子(即,C₁-C₈烷基)、1至6个碳原子(即,C₁-C₆烷基)、或1至4个碳原子(即,C₁-C₄烷基)。合适的酰基的实例包括但不限于甲酰基(即羧醛基团)、乙酰基、三氟乙酰基、丙酰基和丁酰基。本领域技术人员将理解相应的定义适用于“C=O (烯基)”和“C=O (炔基)”部分。在本说明书中,“C=O (烷基)”、“C=O (烯基)”、“C=O (炔基)”也可以分别写成“CO (烷基)”、“CO (烯基)”和“CO (炔基)”。

[0179] 如本文所用,术语“亚烷基”是指饱和、带支链的或直链、或环状的烃基,其具有通过从母体烷烃的同一或两个不同碳原子上去除两个氢原子而衍生的两个单价基团中心。例如但非限制,亚烷基可以具有1至20个碳原子、1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。典型的亚烷基包括但不限于亚甲基(-CH₂-)、1,1-乙基(-CH(CH₃)-)、1,2-乙基(-CH₂CH₂-)、1,1-丙基(-CH(CH₂CH₃)-)、1,2-丙基(-CH₂CH(CH₃)-)、1,3-丙基(-CH₂CH₂CH₂-)和1,4-丁基(-CH₂CH₂CH₂CH₂-)。

[0180] 如本文所用,术语“亚烯基”是指不饱和、带支链的或直链、或环状的烃基,其具有通过从母体烯烃的同一或两个不同碳原子上去除两个氢原子而衍生的两个单价基团中心。例如但非限制,亚烯基可以具有1至20个碳原子、1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。典型的亚烯基包括但不限于1,2-乙烯基(-CH=CH-)。

[0181] 如本文所用,术语“亚炔基”是指不饱和、带支链的或直链、或环状的烃基,其具有通过从母体炔烃的同一或两个不同碳原子上去除两个氢原子而衍生的两个单价基团中心。例如但非限制,亚炔基可以具有2至20个碳原子、2至10个碳原子、2至6个碳原子或2至4个碳原子。典型的亚炔基包括但不限于乙炔基(-C≡C-)、炔丙基(-CH₂C≡C-)和4-戊炔基(-CH₂CH₂CH₂C≡C-)。

[0182] 如本文所用,术语“芳基”是指通过从母体芳环系统的单个碳原子去除一个氢原子而衍生的芳烃基团。例如但非限制,芳基可以具有6至20个碳原子、6至14个碳原子或6至10个碳原子。典型的芳基包括但不限于衍生自苯的基团(例如苯基)、衍生自取代苯、萘、蒽和联苯的基团。

[0183] 如本文所用,术语“芳烷基”是指其中与碳原子(通常为末端碳原子或sp³碳原子)键合的氢原子之一被芳基取代的非环烷基基团。典型的芳烷基包括但不限于苄基、2-苯基乙-1-基(2-phenylethan-1-yl)、萘基甲基、2-萘基乙-1-基、萘基苄基、2-萘基苯基乙-1-基等。例如但非限制,芳烷基可以包括7至20个碳原子,例如烷基部分为1至6个碳原子且芳基部分为6至14个碳原子。

[0184] 如本文所用,术语“芳基烯基”是指其中与碳原子(通常是末端碳原子或sp³碳原子,但也有sp²碳原子)键合的氢原子之一被芳基取代的非环烯基基团。芳基烯基的芳基部分可以包括例如本文所述的任何芳基,并且芳基烯基的烯基部分可以包括例如本文所述的任何烯基。芳基烯基可以包括8至20个碳原子,例如烯基部分为2至6个碳原子且芳基部分为6至14个碳原子。

[0185] 如本文所用,术语“芳基炔基”是指其中与碳原子(通常是末端碳原子或sp³碳原子,但也有sp碳原子)键合的氢原子之一被芳基取代的非环炔基基团。芳基炔基的芳基部分可以包括例如本文所公开的任何芳基,并且芳基炔基的炔基部分可以包括例如本文所公开

的任何炔基。例如但非限制,芳基炔基可以包括8至20个碳原子,例如炔基部分为2至6个碳原子且芳基部分为6至14个碳原子。

[0186] 如本文所用,术语“杂环”是指包括共价闭合环的基团,其中形成环的至少一个原子是杂原子。例如但不限于,杂环可以由三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或多于九个原子形成。任何数量的这些原子均可以是杂原子(即,杂环可以包括一个、二个、三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个或多于九个杂原子)。在包含两个或更多个杂原子的杂环中,这两个或更多个杂原子可以彼此相同或不同。杂环可以被取代。与杂环的结合可以在杂原子处或通过碳原子。还应当理解,在本说明书中,术语“杂环”还包括“杂芳基”基团。

[0187] 如本文所用,术语“保护基团”是指掩蔽或改变官能团的性质或化合物作为整体的性质的化合物的部分。保护基团的化学亚结构可以有很大的不同。保护基团的一个功能是作为合成母体活性物质的中间体。化学保护基团和保护/脱保护的策略是本领域公知的。参见“Protective Groups in Organic Chemistry”,Theodora W.Greene(John Wiley&Sons, Inc.,New York,1991)。

[0188] 如本文所用,术语“取代”涉及烷基、亚烷基、烷氧基、烯基、炔基、亚烯基、芳基、亚炔基等时,例如“取代烷基”、“取代亚烷基”、“取代烷氧基”-“或取代O(烷基)”、“取代烯基”、“取代炔基”、“取代亚烯基”、“取代芳基”和“取代亚炔基”,除非另有说明,分别表示烷基、亚烷基、烷氧基、烯基、炔基、亚烯基、芳基和亚炔基中的一个或多个氢原子各自独立地被非氢取代基取代。

[0189] 典型的非氢取代基包括但不限于: $-X$ 、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B_2$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B$ 、 $-NR^B-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-OR^B$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-(Alk)-SR^B$ 、 $-O-(Alk)-NR^B_2$ 、 $-O-(Alk)-N^+R^B_3$ 、 $-O-(Alk)-OR^B$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-O-(Alk)-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-O-(Alk)-Si(R^C)_3$ 、 $-O-(Alk)-SR^B$ 、 $=NR^B$ 、 $-CX_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NCS$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NHC(=O)R^B$ 、 $-OC(=O)R^B$ 、 $-NHC(=O)NR^B_2$ 、 $-S(=O)_2$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-S(=O)_2R^B$ 、 $-OS(=O)_2OR^B$ 、 $-S(=O)_2NR^B_2$ 、 $-S(=O)R^B$ 、 $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(OR^B)_2$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-C(=O)R^B$ 、 $-C(=O)X$ 、 $-C(S)R^B$ 、 $-C(O)OR^B$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(S)OR^B$ 、 $-C(O)SR^B$ 、 $-C(S)SR^B$ 、 $-C(O)NR^B_2$ 、 $-C(S)NR^B_2$ 或 $-C(=NR^B)NR^B_2$;其中,X各自独立地为卤素:F、Cl、Br或I; R^B 各自独立地是H、烷基、芳基、芳烷基、杂环、烷氧基(例如,聚(亚乙氧基)、PEG或聚(亚甲氧基))、或保护基团; R^C 各自独立地是烷基、O(烷基)或O(三取代甲硅烷基);以及Alk各自独立地是亚烷基、取代亚烷基、亚烯基、取代亚烯基、亚炔基或取代亚炔基。除非另有说明,当术语“取代”与具有两个或多个能够取代的部分的基团(如芳烷基)结合使用时,取代基可以连接到芳基部分、烷基部分或两者。

[0190] 还应理解,术语“三取代甲硅烷基”是指独立地被选自烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基的三个官能团取代的甲硅烷基。三取代甲硅烷基的非限制性实例包括三甲基甲硅烷基和二甲基苯基甲硅烷基。

[0191] 如本文所用,术语“PEG”或“聚(乙二醇)”意在涵盖任何水溶性聚(环氧乙烷)。通常,基本上所有或所有单体的亚基都是环氧乙烷亚基,尽管PEG可以包含不同的封端部分或官能团。本说明书的PEG链可以包括以下结构之一: $-(CH_2CH_2O)_m-$ 或 $-(CH_2CH_2O)_{m-1}CH_2CH_2-$,这取决于末端氧是否被取代,其中m为整数,任选地选自1至100、1至50、1至30、5至30、5至20、

或5至15。PEG可以用“封端基团”封端,该“封端基团”通常是连接到PEG的末端氧或其他末端原子的非反应性含碳基团。封端基团的非限制性实例可以包括烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO(烷基)、CO(取代烷基)、CO(烯基)、CO(取代烯基)、CO(炔基)或CO(取代炔基)。

[0192] 本领域技术人员将认识到,应选择本说明书的化合物的取代基和其他部分以提供农业上有用的化合物,其可以配制为可施用于植物的稳定程度可接受的农业组合物。本文描述和说明了本说明书的化合物的各类和亚类的定义和取代基。本领域技术人员应当理解,本文描述的定义和取代基的任何组合不应产生无法操作的物质或化合物。还应理解,短语“无法操作的物质或化合物”是指违反相关科学原理的化合物结构(例如,连接超过四个共价键的碳原子)或太不稳定而不能分离和配制成农业上可接受的组合物的化合物。

[0193] 本说明书的化合物所选择的取代基可以递归存在。在此上下文中,“递归取代基”是指取代基可引用其自身的另一实例。由于此类取代基的递归性质,理论上,在任何给定的实施方案中都可以存在大量化合物。例如, R^x 包括 R^y 取代基。 R^y 可以是R。 R 可以是 W^3 。 W^3 可以是 W^4 ,并且 W^4 可以是R或包括含有 R^y 的取代基。有机化学领域的技术人员理解,此类取代基的总数将受到预期化合物的所需性质的合理限制。举例来说,这些性质包括但不限于物理性质(例如分子量、溶解度或 $\log P$),应用性质(例如针对预期目标的活性、施用于植物的可能性),以及实用性质(例如合成的容易性)。通常,在给定的实施方案中,每个递归取代基可以独立地出现20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3、2、1或0次。例如,在给定的实施方案中,每个递归取代基可以独立地出现3次或更少次。递归取代基是本说明书的化合物的预期方面。有机化学领域的技术人员理解这类取代基的多功能性。

[0194] 如本文所用,术语“农业上可接受的盐”是指显示出杀虫活性(即,对一种或多种生物胁迫具有活性)或可以提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性的盐。该术语还指在植物、水或土壤中转化或可以转化为具有杀虫活性或可以提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性的化合物或盐的盐。“农业上可接受的盐”可以是农业上可接受的阳离子或农业上可接受的阴离子。农业上可接受的阳离子的非限制性实例可以包括衍生自碱金属或碱土金属的阳离子和衍生自氨和胺的阳离子。例如,农业上可接受的阳离子可以包括钠阳离子、钾阳离子、镁阳离子、烷基铵阳离子和铵阳离子。农业上可接受的阴离子的非限制性实例可以包括卤化物阴离子、磷酸根阴离子、烷基硫酸根阴离子和羧酸根阴离子。例如,农业上可接受的阴离子可以包括氯阴离子、溴阴离子、甲基硫酸根阴离子、乙基硫酸根阴离子、乙酸根阴离子、乳酸根阴离子、二甲基磷酸根阴离子、或聚烷氧基化磷酸根阴离子。

[0195] 如本文所用,术语“任选取代”涉及本说明书的化合物的特定部分时,该术语是指该部分中所有取代基均为氢,或该部分的一个或多个氢可以被诸如那些在术语“取代”的定义下列出的或另有说明的取代基取代。

[0196] 应当理解,本文所述的化学式和组合物及其农业上可接受的盐的范围内的所有对映异构体、非对映异构体和外消旋混合物、互变异构体、多晶型物和假多晶型物都包含在本说明书中。这些对映异构体和非对映异构体的所有混合物也在本说明书的范围内。

[0197] 本说明书的化合物及其农业上可接受的盐可作为不同的多晶型物或假多晶型物存在。如本文所用,结晶多态性是指结晶化合物以不同晶体结构存在的能力。结晶多态性可能是由于晶体堆积的差异(堆积多态性)或同一分子的不同构象异构体之间堆积的差异(构

象多态性)造成的。如本文所用,结晶假多态性是指化合物的水合物或溶剂化物以不同晶体结构存在的能力。由于晶体堆积的差异(堆积假多态性)或由于同一分子的不同构象异构体之间堆积的差异(构象假多态性),本发明化合物的假多态性可能存在。本说明书的化合物的描述和说明旨在包括化合物及其农业上可接受的盐的所有多晶型物和假多晶型物。

[0198] 本说明书的化合物及其农业上可接受的盐也可作为无定形固体存在。如本文所用,无定形固体是其中原子在固体中的位置并非长程有序(long-range order)的固体。本说明书化合物的描述和说明旨在包括化合物及其农业上可接受的盐的所有无定形形式。

[0199] 与数量相关的修饰语“约”包括所述的值,并具有由上下文指定的含义。例如,修饰语“约”可以包括与数量测量相关联的误差度。

[0200] 对于农业用途(即施用于植物),本发明化合物的盐是农业上可接受的盐。然而,农业上不可接受的盐也可用于制备或纯化例如农业上可接受的化合物。因此,所有盐都应理解为在本说明书的范围内,无论它们是否是农业上可接受的盐。

[0201] 应当理解,本文所述的化合物可以是它们的未离子化形式、离子化形式和两性离子形式,并且可以与各种量的水(例如化学计量的水)结合,例如以水合物的形式。

[0202] 每当本文所述的化合物被一个以上相同的指定基团(例如“R¹”或“R²”)取代时,将理解这些基团可以相同或不同,即,每个基团被独立选择。例如,在表述“Si(OR⁷)₃”中每个R⁷独立地为烷基或芳基”中,应当理解,每个R⁷可以独立地选自烷基和芳基。Si(OR⁷)₃因此包括全部三个R⁷都相同的对称基团,以及其中至少一个R⁷基团与另外两个R⁷基团不同的不对称基团,或每个R⁷基团都不同的不对称基团。还应理解,这适用于本文定义的所有R^q或Z^q基团(例如,q选自1至17、a至f或A至C)。仅当明确声明“Z¹=Z²”时,“Z¹”基团将被理解为必然与另一“Z²”基团相同。

[0203] 在某些情况下,本文所述的化合物也可作为互变异构形式存在。尽管通常仅描绘一种离域共振结构,但所有此类形式均被设想在本说明书的范围内。例如,本文所述的四吡咯环系统可以存在各种互变异构体,并且它们所有可能的互变异构形式都在本说明书的范围内。

[0204] 如本文所用,术语“生长基质(growing medium)”是指适合生长和栽培植物的任何土壤(具有任何成分)或无土(例如,水培)基质。生长基质可以进一步包括适合于生长和栽培植物的任何天然存在的和/或合成的物质。如本文所用,短语“生长基质的任何表面”或“生长基质的表面”是指直接暴露于自然光和/或模拟光和/或天气的表面。

[0205] 如本文所用,术语“施用”是指通过本领域已知的任何方式(例如,倾倒、根浴、土壤浸润、滴灌等),使生长基质的表面与至少一种本发明的化合物(例如,包括至少一种本发明的化合物的组合、组合物、溶液、乳液)接触,或使生长基质的表面下方的区域与至少一种本发明的化合物或其任何组合接触(例如,通过土壤注入),或使植物与至少一种本发明的化合物直接接触(例如,喷洒)。

[0206] 如本文所用,术语“作物植物”是指作为食物和/或能量来源以一年或更短的周期生长、照料和收获的非木本植物。作物植物的非限制性实例包括甘蔗、小麦、水稻、玉米(玉蜀黍)、马铃薯、甜菜、大麦、甘薯、木薯、大豆、西红柿和豆类(菜豆和豌豆)。

[0207] 如本文所用,术语“木本植物”是指具有单一的茎干或树干并在距地面一定距离处具有侧枝的多年生木本植物(例如,树)。木本植物可以是落叶树、常绿树(例如针叶树)或灌

木。木本植物的非限制性实例包括枫树、柑橘树、苹果树、梨树、橡树、白蜡树、松树和云杉树。

[0208] 如本文所用,术语“草坪草”是指提供地面覆盖的栽培草,例如定期割草或刈草以保持一致高度的草皮或草坪。草属于禾本(Poaceae)科,其被细分为六个亚科,其中三个亚科包括常见的草坪草:冷季型草坪草的羊茅亚科(Festucoideae);以及暖季型草坪草的黍亚科(Panicoideae)和画眉草亚科(Eragrostoideae)。有限数量的物种被广泛用作草坪草,其通常满足形成均匀的土壤覆盖和耐受割草和交通的标准。通常,草坪草具有被压平的冠部,便于割草而不会切断生长点。在本文中,术语“草坪草”包括其中栽培一种或多种草种以形成相对均匀的土壤覆盖的区域,包括由相同物种的不同栽培品种组合的混合品种,或由不同物种和/或不同栽培品种组合的混合品物。

[0209] 草坪草的非限制性实例包括:早熟禾(例如,肯塔基早熟禾)、翦股颖(例如,匍匐翦股颖)、小糠草、羊茅(例如,紫羊茅)、黑麦草(例如,一年生黑麦草)、冰草(例如,扁穗冰草)、沙滩草、雀麦草(例如,Arizona Brome)、香蒲(例如,沙香蒲)、碱茅草(Puccinellia distans)、狗尾草(Cynosurus cristatus)、狗牙根(狗牙根属Cynodon spp.,例如,Cynodon dactylon)、杂交狗牙草(例如,tifdwarf bermudagrass)、结缕草(例如,Zoysia japonica)、圣奥古斯汀(例如,Bitter Blue St. Augustinegrass)、百足草(Eremochloa ophiuroides)、近缘地毯草(Axonopus fissifolius)、百喜草(Paspalum notatum)、克育草(Pennisetum clandestinum)、野牛草(Buchloe dactyloids)、海滨雀稗(Paspalum vaginatum)、格兰马草(Bouteloua gracilis)、刺果垂穗草(Bouteloua eriopoda)、Sideoats Grama(Bouteloua curtipendula)、毛蟹草(例如,碱地鼠尾粟)、沙鼠尾粟(Sporobolus cryptandrus)、草原鼠尾粟(Sporobolus heterolepis)、大麦属(例如,加利福尼亚大麦)、普通大麦、草甸大麦、看麦娘属(例如,爬行狐尾和草场狐草)、针茅属(例如,Needle&Thread)、披碱草属(例如,Blue Wildrye)、纤毛狼尾草(Cenchrus ciliaris)、大凌风草(Briza maxima)、大须芒草(Andropogon gerardii)、小须芒草(Schizachyruim scoparium)、砂生须芒草(Andropogon hallii)、大丛乱子草(Muhlenbergia rigenss)、鸭茅状磨擦禾(Tripsacum dactyloides)、牧草(Hilaria jamesii)、丛生毛草(Deschampsia caespitosa)、印度稻草(Oryzopsis hymenoides)、印度草(Sorghastrum nutans)、沙画眉草(Eragrostis trichodes);弯叶画眉草(Eragros mellica)、California Melic(Melica californica)、Prairie Junegrass(Koeleria pyramidata)、Prairie Sandreed(Calamovilfa longifolia)、小糠草(Agrostis alba)、藨草(Phalaris arundinacea)、茵草(Spartina pectinata)、绿千金子(Leptochloa dubia)、裂颖草(Sitanion hystrix)、黍柳枝稷(virgatum)和紫三芒草(Aristida purpurea)。

[0210] 如本文所用,短语“促进植物健康”包括控制由植物害虫引起的疾病、病况或损伤和提高植物对非生物胁迫抗性或耐受性中的至少一种。换言之,短语“促进植物健康”包括“控制一种或多种生物因子对植物的感染”、“控制一种或多种虫害对植物的侵扰”和“提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性”中的至少一项。

[0211] 如本文所用,短语“通过生物因子控制植物感染”是指降低、减轻或稳定由虫害的侵染或微生物病原体的关联引起的感染和/或任何其他现有的不想要的状况或副作用。微生物病原体可以包括真菌、细菌(革兰氏阳性或革兰氏阴性)、病毒、类病毒、病毒样生物、植

原体等。

[0212] 如本文所用,术语“非生物胁迫”是指对作物和其他植物的生长、发育、产量和产量质量产生负面影响使其低于最佳水平的环境条件。非生物胁迫的非限制性实例包括例如:光氧化条件、干旱(水分亏缺)、过量浇水(淹水和浸没)、极端温度(寒冷、冰冻和热)、极端光照水平(高和低)、辐射(UV-B和UV-A)、过量 Na^+ (碱度)导致的盐度、化学因素(例如pH)、矿物质(金属和类金属)毒性、必需营养素的缺乏或过量、气态污染物(臭氧、二氧化硫)、风、机械因素和其它胁迫源。

[0213] 如本文所用,术语“提高胁迫抗性”(等)是指提高植物在胁迫条件下存活或茁壮成长的能力。提高的抗性或耐受性可以针对特定压力源,例如干旱、过量水、营养缺乏、盐、低温、阴凉、或高温、或多种压力源。在一些情况下,与经受相同胁迫的未处理植物相比,提高对一种或多种非生物胁迫的抗性可以通过植物质量退化的减少来例证。在其他情况下,与经受相同胁迫的未处理植物相比,提高对一种或多种非生物胁迫的抗性可以通过保持或改善植物质量来例证。

[0214] 光敏剂化合物

[0215] 如上所述,光敏剂化合物可以用于实现植物上存在的生物因子(即微生物病原体和/或虫害)的光动力抑制。光敏剂化合物通过产生活性氧(ROS)对光起反应。

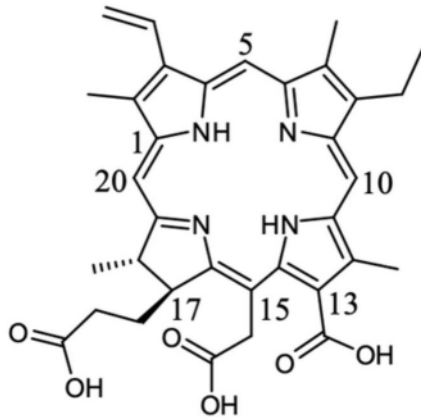
[0216] 根据产生的ROS的类型,光敏剂可以分为两类,即I型光敏剂和II型光敏剂。一方面,I型光敏剂在氧存在的条件下以适当的波长激发时,通过从底物提取或转移电子形成短寿命自由基。另一方面,II型光敏剂形成称为“单线态氧”的高活性氧状态,本文也称为“活性单线态氧”。单线态氧通常寿命相对较长,并且作用半径较大。

[0217] 应当理解,光敏剂化合物可以是金属化的或非金属化的。当金属化时,如与金属络合的各种含氮大环化合物的情况一样,可以选择金属以产生响应光暴露的I型或II型光敏剂。例如,当二氢卟吩类化合物用铜进行金属化时,产生的ROS通常是I型光敏剂。当相同的二氢卟吩类化合物用镁金属化时,产生的ROS通常是II型光敏剂。I型和II型光敏剂均可以用于实现对植物上存在的生物因子的光动力抑制或保护植物免受非生物胁迫。

[0218] 应当理解,本文所用的术语“单线态氧光敏剂”是指被光激发时产生活性单线态氧物质的化合物。换言之,术语“单线态氧光敏剂”是指其中以上定义的II型过程相比与I型过程占优势的光敏剂。

[0219] 二氢卟吩e6(Ce6)也称为“植物二氢卟吩(phytyochlorin)”,如下所示。Ce6是具有20个碳原子的大环的四吡咯,每个吡咯通过单碳桥与大环的两个其他吡咯连接。应当理解,“四吡咯”是指四个类吡咯环。如本文所用,“类吡咯(pyrrole-like)”环是具有四个碳原子和一个氮原子的五原子环。在下面对Ce6的描述中,大环的碳从1到20计数。在Ce6的化学结构中,在C13(COOH)、C15(CH_2COOH)和C17($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)位置提供了三个带有羧酸的基团。

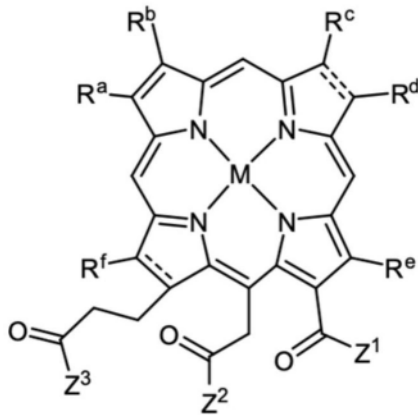
[0220]



二氢卟吩 e6 (Ce6)

[0221] 本说明书的化合物包括基于或类似于上述Ce6骨架的光敏剂化合物,其具有以下表示的通式I,或其农业上可接受的盐。在下文中,术语“光敏剂化合物”是指一种或多种式I化合物。换言之,术语“光敏剂化合物”可以指一种式I化合物、或两种或多种式I化合物的组合或混合物。

[0222]



式 I

[0223] 在一个方面,提供了式I化合物或其农业上可接受的盐,其中:

[0224] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自独立地为 OR^1 或 NR^2R^3 ;

[0225] R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、或取代炔基,其中如果 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自是 OR^1 ,则至少一个 R^1 不是H,并且如果 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自为 NR^2R^3 ,则至少一个 R^3 不是H;

[0226] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;

[0227] =====是单键或双键;

[0228] =====是单键或双键;以及

[0229] M为2H或金属种类,

[0230] 其中,所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基独立地被以下一个或多个基团取代: $-X$ 、 $-R^B$ 、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^B$ 、 $-SR^B$ 、 $-S^-$ 、 $-NR^B_2$ 、 $Si(R^C)_3$ 、 $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-NR^B_2$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-N^+R^B_3$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-OR^B$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-OP(=O)(OR^B)(O^-)$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-OP(=O)(OR^B)_2$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-Si(R^C)_3$ 、 $-NR^B-$ (A1k) $-SR^B$ 、 $-O-$ (A1k) $-NR^B_2$ 、 $-O-$ (A1k) $-N^+R^B_3$ 、 $-O-$ (A1k) $-OR^B$ 、 $-O-$

(Alk) -OP(=O) (OR^B) (O⁻)、-O- (Alk) -OP(=O) (OR^B)₂、-O- (Alk) -Si (R^C)₃、-O- (Alk) -SR^B、=NR^B、-CX₃、-CN、-OCN、-SCN、-N=C=O、-NCS、-NO、-NO₂、=N₂、-N₃、-NHC(=O)R^B、-OC(=O)R^B、-NHC(=O)NR^B₂、-S(=O)₂⁻、-S(=O)₂OH、-S(=O)₂R^B、-OS(=O)₂OR^B、-S(=O)₂NR^B₂、-S(=O)R^B、-OP(=O) (OR^B) (O⁻)、-OP(=O) (OR^B)₂、-P(=O) (OR^B)₂、-P(=O) (O⁻)₂、-P(=O) (OH)₂、-P(O) (OR^B) (O⁻)、-C(=O)R^B、-C(=O)X、-C(S)R^B、-C(O)OR^B、-C(O)O⁻、-C(S)OR^B、-C(O)SR^B、-C(S)SR^B、-C(O)NR^B₂、-C(S)NR^B₂或-C(=NR^B)NR^B₂;

[0231] X各自独立地为卤素:F、Cl、Br或I;

[0232] R^B各自独立地是H、烷基、芳基、芳烷基、杂环、烷氧基例如聚(亚乙氧基)、PEG或聚(亚甲氧基)、封端的聚(亚乙氧基)、封端的PEG、或封端的聚亚甲氧基、或保护基团;

[0233] 封端的聚(亚乙氧基)、封端的PEG和封端的聚(亚甲氧基)基团各自独立地被烷基、烯基、炔基、CO(烷基)、CO(烯基)或CO(炔基)封端;

[0234] R^C各自独立地是烷基、芳基、芳烷基、O(烷基)、O(芳基)、O(芳烷基)、或O(三取代甲硅烷基);

[0235] 所述三取代甲硅烷基各自独立地被选自烷基、烯基、炔基、芳基和芳烷基的三个官能团取代;并且

[0236] Alk各自独立地是亚烷基、亚烯基、或亚炔基。

[0237] 在一些实施方案中,Z¹是OR¹,Z²和Z³之一是NR²R³,且Z²和Z³之中另一个是OR¹。在其他实施方案中,Z¹是OR¹,Z²是NR²R³,且Z³=Z²。在一些实施方案中,R¹是H,和/或R²是H,和/或R³是烷基或取代烷基。

[0238] 在一些实施方案中:

[0239] Z¹是OR¹;

[0240] Z²和Z³中的一个为NR²R³、NR²-(CH₂)_n-NR⁴R⁵、NR²-(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、NR²-(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-SR⁸、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-SR⁸、O(CH₂)_n-NR⁴R⁵、O(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、O(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、O(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、O(CH₂)_n-SR⁸、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺或O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃;并且

[0241] Z²和Z³之中另一个是OR¹²;

[0242] 或

[0243] Z²是NR²R³、NR²-(CH₂)_n-NR⁴R⁵、NR²-(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、NR²-(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-SR⁸、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃、NR²-(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-SR⁸、O(CH₂)_n-NR⁴R⁵、O(CH₂)_n-N⁺R⁴R⁵R⁶Y⁻、O(CH₂)_n-O(PO₃H)⁻W⁺、O(CH₂)_n-Si(R⁷)₃、O(CH₂)_n-SR⁸、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-N⁺R⁹R¹⁰R¹¹Y⁻、O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-O(PO₃H)⁻W⁺或O(CH₂)_n-NR⁴-(CH₂)_p-Si(R⁷)₃;和

[0244] Z³=Z²;

[0245] R¹、R²和R¹²各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;

[0246] R³是烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;

[0247] R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;

[0248] R^5 是烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(CH_2)_q-(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$;

[0249] R^7 为烷基、O(烷基)、或O(三取代甲硅烷基);

[0250] R^{13} 是H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO(烷基)、CO(取代烷基)、CO(烯基)、CO(取代烯基)、CO(炔基)、或CO(取代炔基);

[0251] W^+ 是农业上可接受的阳离子;

[0252] Y^- 是农业上可接受的阴离子;

[0253] n 是选自1到16的整数;

[0254] p 是选自1到16的整数;

[0255] q 是选自0到16的整数;

[0256] m 是选自1到100的整数;

[0257] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;

[0258] ----- 是单键或双键;

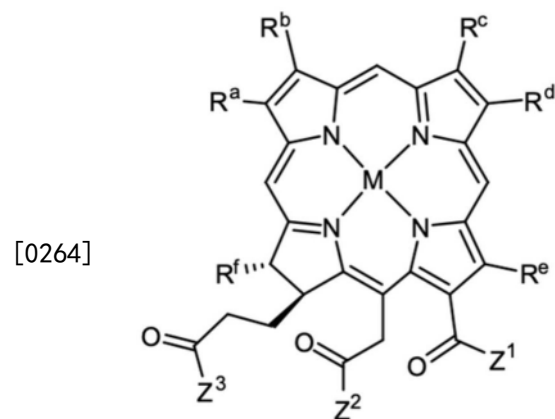
[0259] ===== 是单键或双键;和

[0260] M 为2H或金属种类,

[0261] 其中,所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基各自独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、CN和 N_3 取代。

[0262] 在一些实施方案中, ----- 是单键;以及 ===== 是双键。

[0263] 在一些实施方案中,式I化合物是式I-A1*化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-A1*。

[0265] 在一些实施方案中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为烷基或烯基。在一个非限制性的实例中, R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^f 是甲基; R^b 是乙烯基;以及 R^d 是乙基。

[0266] 在一些实施方案中, M 是2H。在一些实施方案中, M 是选自由以下组成的组的金属种类:Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)和In(III)。

[0267] 在另一个方面,提供了式I化合物或其农业上可接受的盐,其中:

[0268] Z^1 是 OR^1 ;

[0269] Z^2 和 Z^3 之一是 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{SR}^8$ 、 OR^3 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 或 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ；并且

[0270] Z^2 和 Z^3 之中另一个是 OR^{12} ；

[0271] 或

[0272] Z^2 是 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{SR}^8$ 、 OR^3 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^-$ 或 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ；并且

[0273] $Z^3=Z^2$ ；

[0274] R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(\text{CH}_2)_q-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^{13}$ ；

[0275] R^3 和 R^5 各自独立地为烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、或 $-(\text{CH}_2)_q-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}^{13}$ ；

[0276] R^7 为烷基、O(烷基)、或O(三取代甲硅烷基)；

[0277] R^{13} 是H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、CO(烷基)或CO(取代烷基)、烯基、取代烯基、CO(烯基)或CO(取代烯基)、炔基、取代炔基、CO(炔基)、或CO(取代炔基)；

[0278] W^+ 是农业上可接受的阳离子；

[0279] Y^- 是农业上可接受的阴离子；

[0280] n 是选自1到16的整数；

[0281] p 是选自1到16的整数；

[0282] q 是选自0到16的整数；

[0283] m 是选自1到100的整数；

[0284] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；

[0285] ----- 是单键或双键；

[0286] ----- 是单键或双键；和

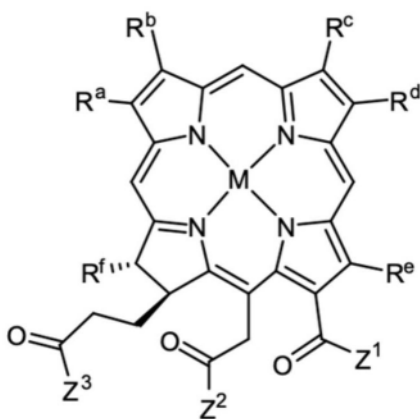
[0287] M 为2H或金属种类，

[0288] 其中，所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基各自独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0289] 在一些实施方案中， ----- 是单键；以及 ----- 是双键。

[0290] 在一些实施方案中，式I化合物是式I-A1*化合物或其农业上可接受的盐：

[0291]



式 I-A1*。

[0292] 在一些实施方案中, R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为烷基或烯基。例如但非限制性地, R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^f 可以是甲基; R^b 可以是乙烯基; 以及 R^d 可以是乙基。

[0293] 在一些实施方案中, M 是2H。在一些实施方案中, M 是选自由以下组成的组的金属种类: Mg、Zn、Pd、Sn、Al、Pt、Si、Ge、Ga和In。应该理解的是, 当提及金属种类而不提及其氧化程度时, 要考虑金属种类的所有合适的氧化态, 这是本领域技术人员理解的。在一些实施方案中, M 是选自由以下组成的组的金属种类: Mg (II)、Zn (II)、Pd (II)、Sn (IV)、Al (III)、Pt (II)、Si (IV)、Ge (IV)、Ga (III)和In (III)。在又一其他实施方案中, M 是选自由以下组成的组的金属种类: Cu (II)、Co (II)、Fe (II)和Mn (II)。

[0294] 在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基、或取代烷基。在一些实施方案中, R^3 和 R^5 各自独立地为烷基或取代烷基。在一些实施方案中, R^{13} 是H、烷基、取代烷基、CO(烷基)、或CO(取代烷基)。

[0295] 在一些实施方案中, 选择化合物, 使得以下至少一种是真: R^1 为H, R^2 为H, R^3 为烷基, R^4 为H或烷基, R^5 为烷基, R^6 为烷基, R^7 为O(三取代甲硅烷基), R^8 为 $-(CH_2)_q - (CH_2CH_2O)_m - R^{13}$, R^9 为烷基, R^{10} 为烷基, R^{11} 为烷基, R^{12} 为H, R^{13} 为H、烷基、烯基、CO(烷基)、或CO(烯基)。

[0296] 在一些实施方式中, W^+ 选自由钠、钾、镁和铵阳离子组成的组。在一些实施方式中, Y^- 选自由氯离子、溴离子、磷酸根、二甲基磷酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、醋酸根和乳酸根组成的组。

[0297] 在一些实施方案中, n 是选自1至16、或1至12、或1至8、或1至6、或1至4、或2至4的整数。类似地, 在一些实施方案中, p 是选自1至16、或1至12、或1至8、或1至6、或1至4、或2至4的整数。关于PEG部分, m 是可以选自1至100、或1至80、或1至60、或1至50、或1至30、或1至20、或1至10、或5至30、或5至20、或5至10的整数。类似地, 在一些实施方案中, q 是选自0至16、或0至12、或0至8、或0至6、或0至4的整数。在一些实施方案中, $q=1$ 。在又一些其他实施方案中, $q=0$ 。

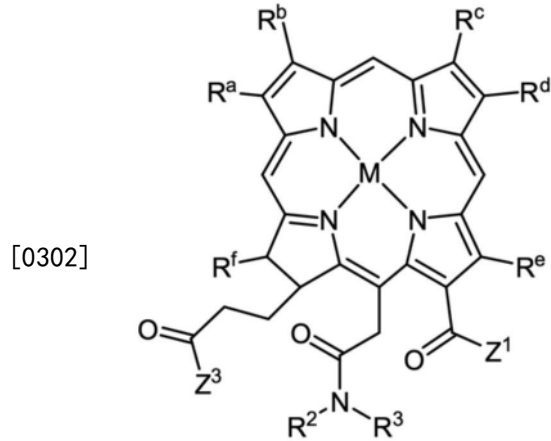
[0298] 在一些实施方案中, Z^2 是 NR^2R^3 、 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4R^5$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - O(PO_3H)^- W^+$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - Si(R^7)_3$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - SR^8$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4 - (CH_2)_p - NR^9R^{10}$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4 - (CH_2)_p - N^+R^9R^{10}R^{11} Y^-$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4 - (CH_2)_p - O(PO_3H)^- W^+$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4 - (CH_2)_p - Si(R^7)_3$ 、 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4 - (CH_2)_p - SR^8$ 、 OR^3 、 $O(CH_2)_n - NR^4R^5$ 、 $O(CH_2)_n - N^+R^4R^5R^6 Y^-$ 、 $O(CH_2)_n - O(PO_3H)^- W^+$ 、 $O(CH_2)_n - Si(R^7)_3$ 、 $O(CH_2)_n - SR^8$ 、 $O(CH_2)_n - NR^4 - (CH_2)_p - NR^9R^{10}$ 、 $O(CH_2)_n - NR^4 -$

$(\text{CH}_2)_p-\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11} \text{Y}^-$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 或 $\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ；以及 Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=Z^2$ 。

[0299] 在一些实施方案中， Z^2 是 NR^2R^3 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6 \text{Y}^-$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}(\text{PO}_3\text{H})^- \text{W}^+$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SR}^8$ 、 $\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}^4-(\text{CH}_2)_p-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ ；以及 Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=Z^2$ 。

[0300] 在一些实施方案中， Z^3 是 OR^{12} 。例如， Z^3 可以是 OH 。在其他实施方案中， $Z^3=Z^2$ 。

[0301] 在其他方面，提供了式I-B1化合物或其农业上可接受的盐：



式 I-B1

[0303] 其中：

[0304] Z^1 是 OR^1 ；

[0305] R^2 是 H 、烷基或取代烷基；

[0306] R^3 是烷基或取代烷基；

[0307] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=\text{NR}^2\text{R}^3$ ；

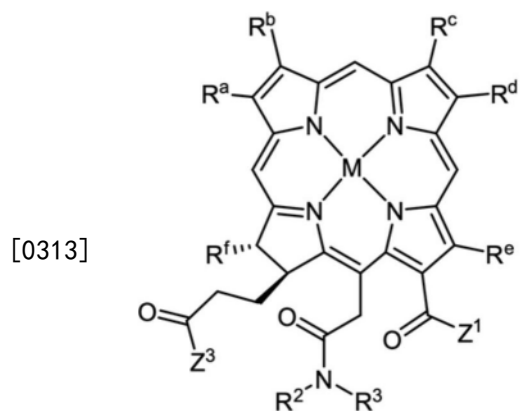
[0308] R^1 和 R^{12} 各自独立地为 H 、烷基或取代烷基；

[0309] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为 H 、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；以及

[0310] M 为 2H 或金属种类，

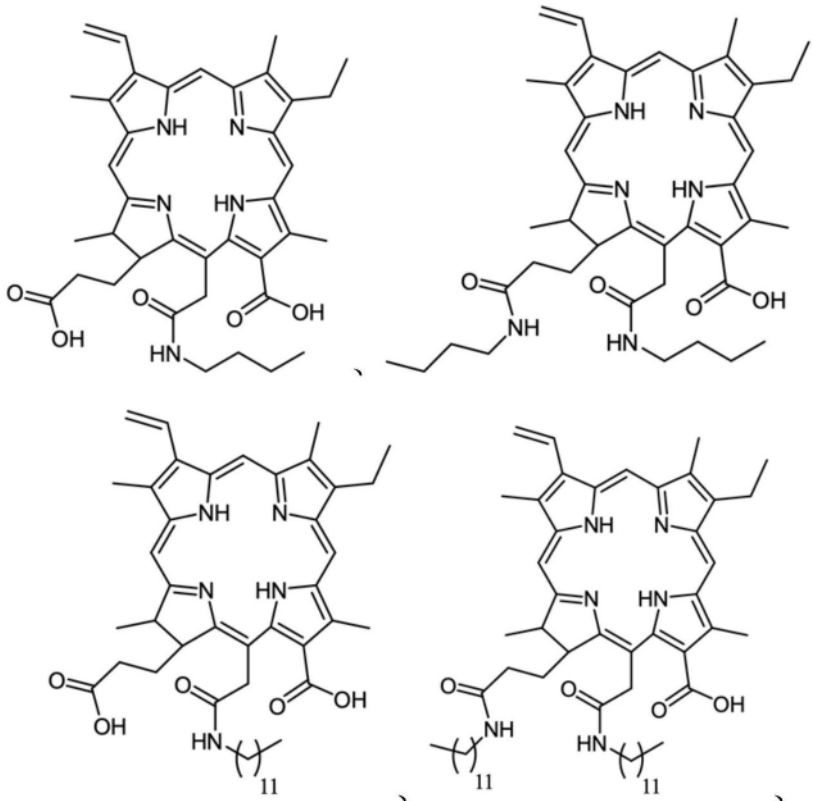
[0311] 其中，所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 和 N_3 取代。

[0312] 在一些实施方案中，式I-B1化合物是式I-B1*化合物或其农业上可接受的盐：

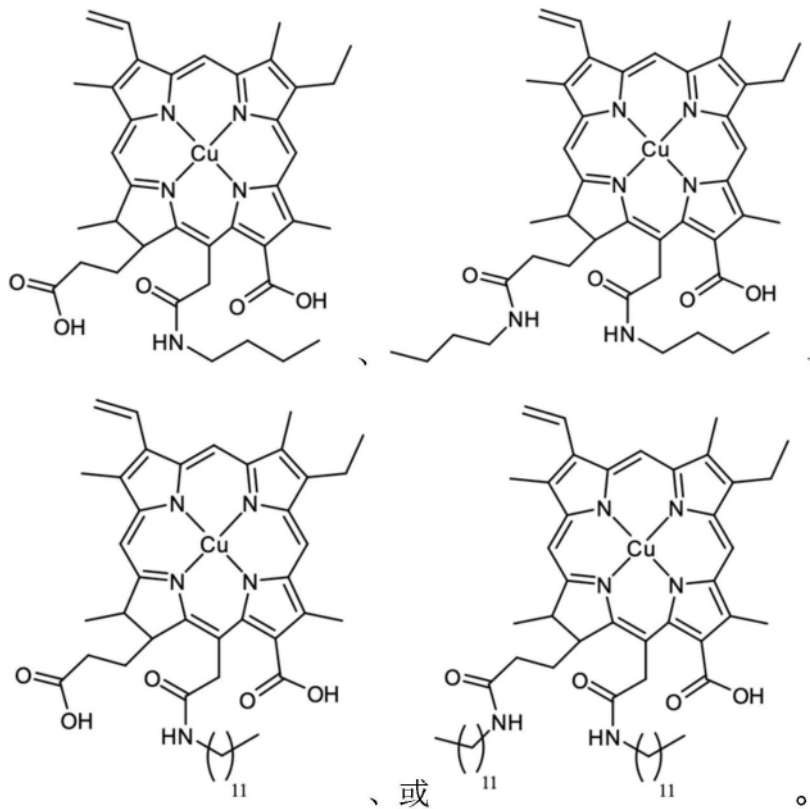


[0314] 在一些实施方案中, R^1 是 H, R^2 是 H, 和/或 R^3 是烷基。例如, R^3 可以是 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_8) 烷基、或 (C_1-C_4) 烷基。在一些实施方案中, Z^3 是 OR^{12} , 且 R^{12} 可以是 H。在其他实施方案中, $Z^3 = NR^2R^3$ 。

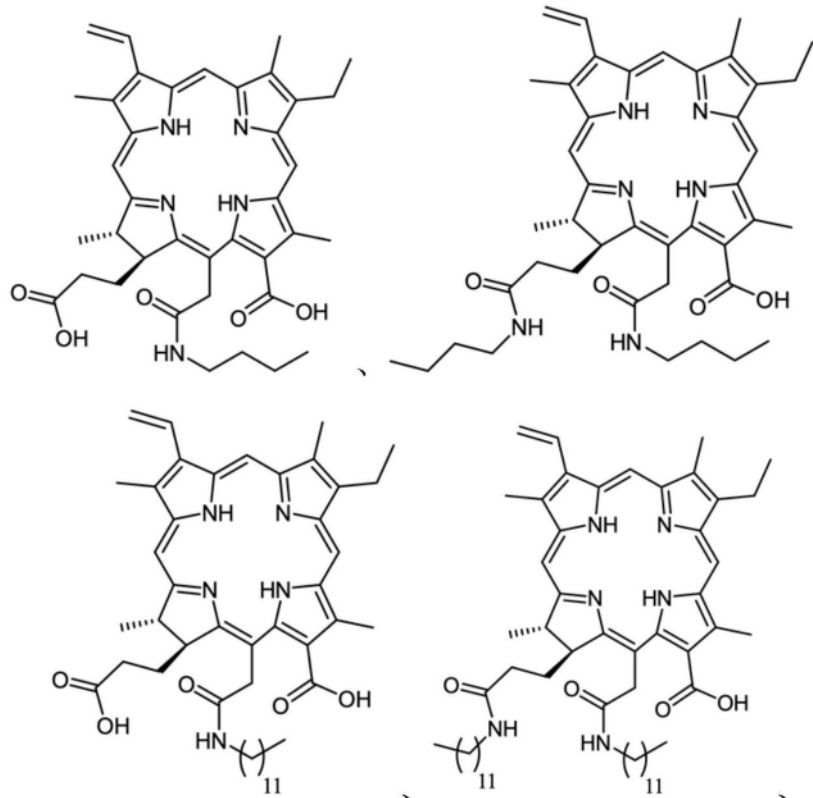
[0315] 在一些实施方案中, 式 I-B1 化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



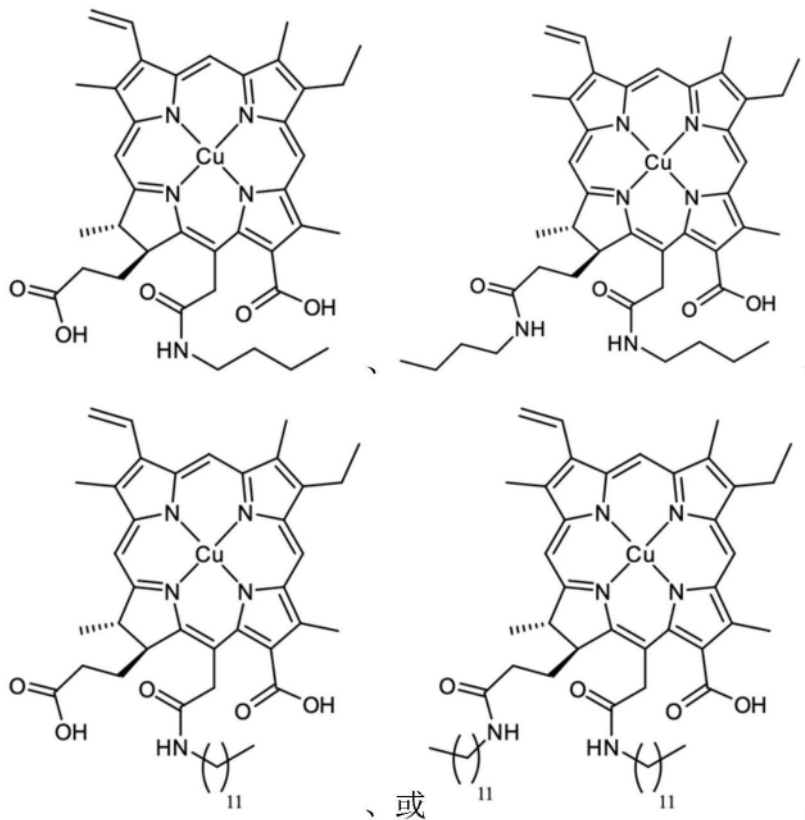
[0316]



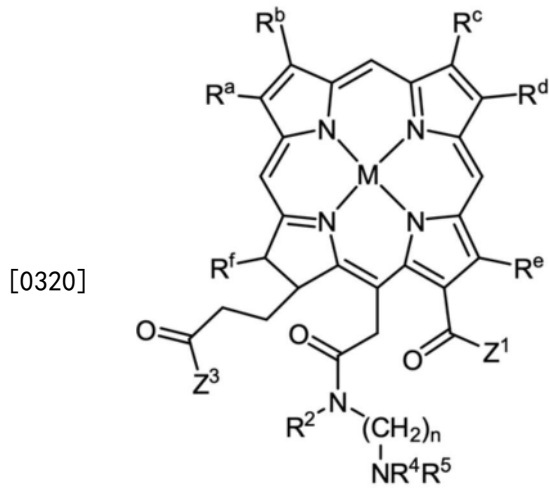
[0317] 在一些实施方案中,式I-B1*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



[0318]



[0319] 在其他方面,提供了式I-B2化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-B2

[0321] 其中：

[0322] Z^1 是 OR^1 ；

[0323] R^5 是烷基、取代烷基、或 $-(CH_2)_p-NR^9R^{10}$ ；

[0324] R^2 、 R^4 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地为 H、烷基或取代烷基；

[0325] n 是选自 1 到 16 的整数；

[0326] p 是选自 1 到 16 的整数；

[0327] Z^3 是 OR^{12} ，或 $Z^3 = NR^2-(CH_2)_n-NR^4R^5$ ；

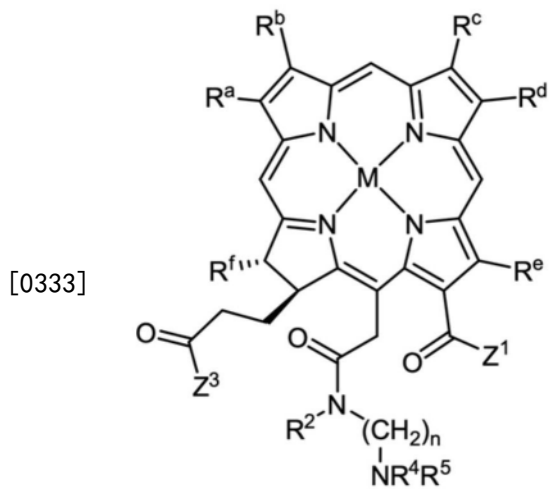
[0328] R^1 和 R^{12} 各自独立地为 H、烷基或取代烷基；

[0329] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；和

[0330] M 为 2H 或金属种类，

[0331] 其中，所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个 F、Cl、Br、I、羟基、CN 和 N_3 取代。

[0332] 在一些实施方案中，式 I-B2 化合物是式 I-B2* 化合物或其农业上可接受的盐：



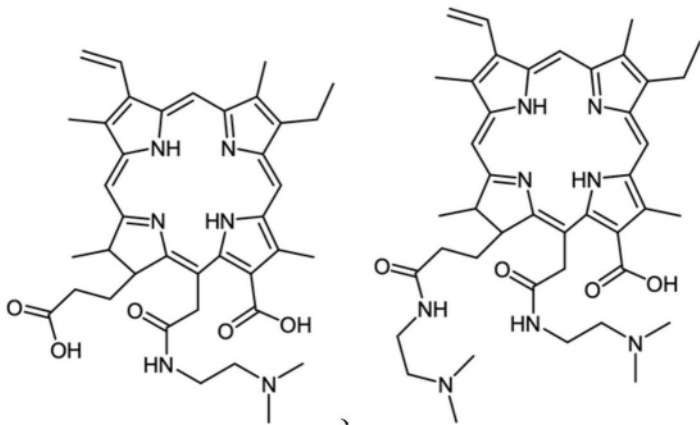
式 I-B2*。

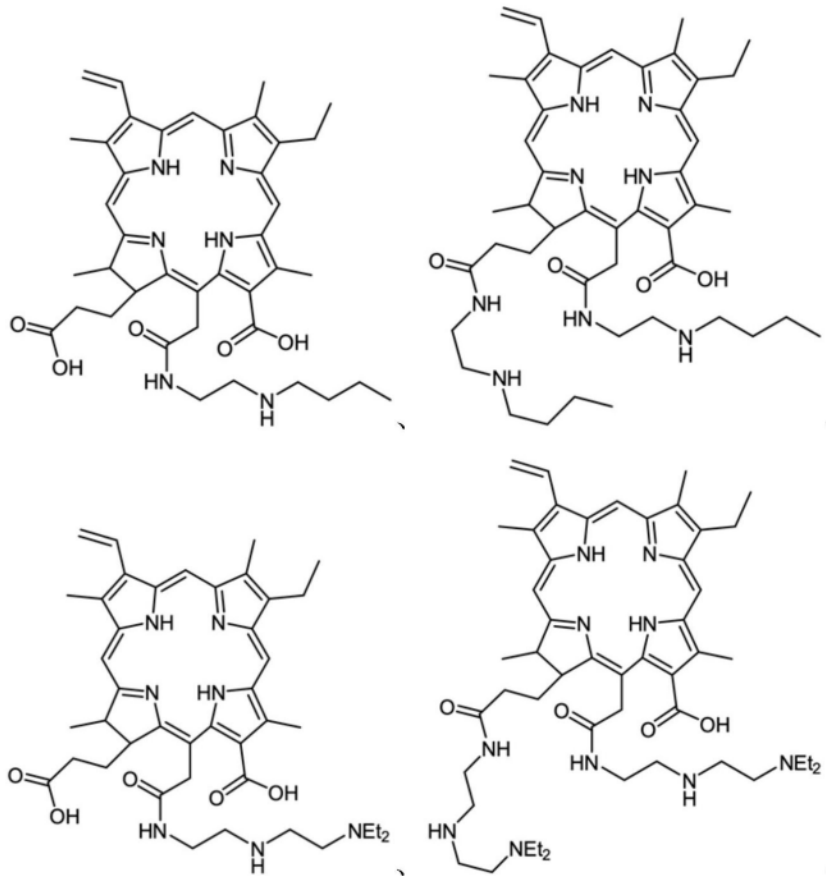
[0334] 在一些实施方案中， R^1 是 H， R^2 是 H，和/或 R^4 是 H 或烷基。在一些实施方案中， R^4 是 H，

且R⁵是烷基。在一些实施方案中,R⁴和R⁵是烷基。例如,R⁴和/或R⁵可以是(C₁-C₁₂)烷基、(C₁-C₈)烷基、或(C₁-C₄)烷基。在一些实施方案中,R⁵是-(CH₂)_p-NR⁹R¹⁰。在一些实施方案中,R⁹和R¹⁰是烷基,或R⁹是H且R¹⁰是烷基。例如,R⁹和/或R¹⁰可以是(C₁-C₁₂)烷基、(C₁-C₈)烷基、或(C₁-C₄)烷基。在一些实施方案中,n是选自1至16、或1至12、或1至8、或1至6、或1至4、或2至4的整数。

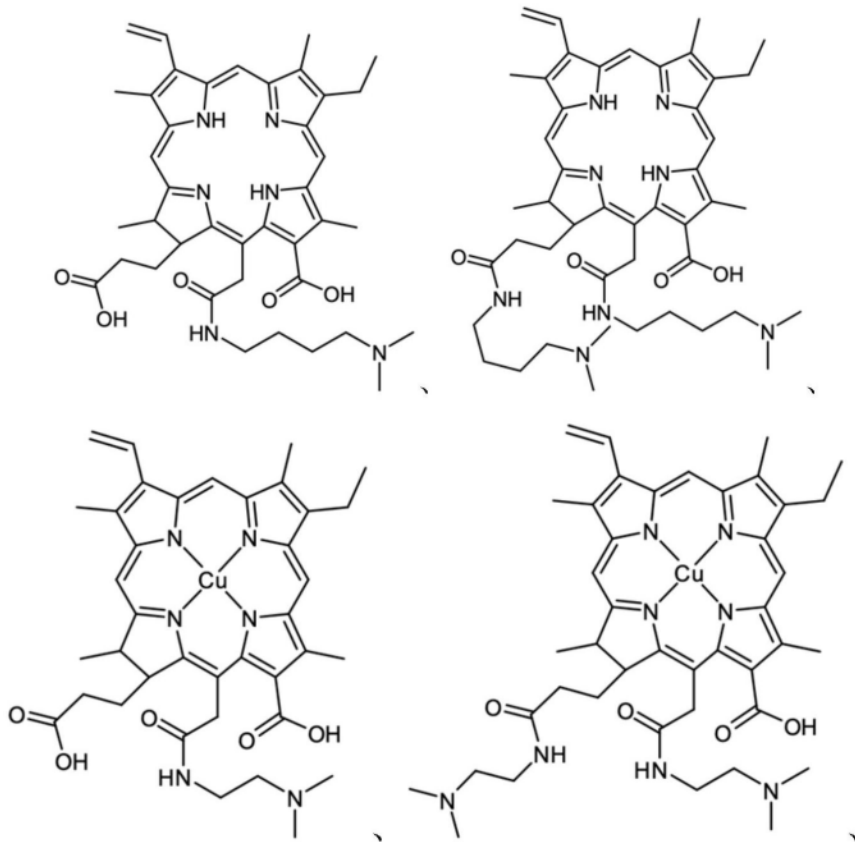
[0335] 在一些实施方案中,式I-B2*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

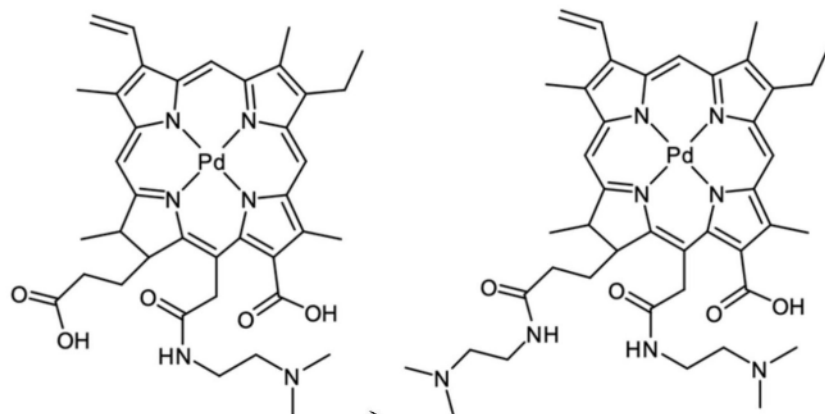
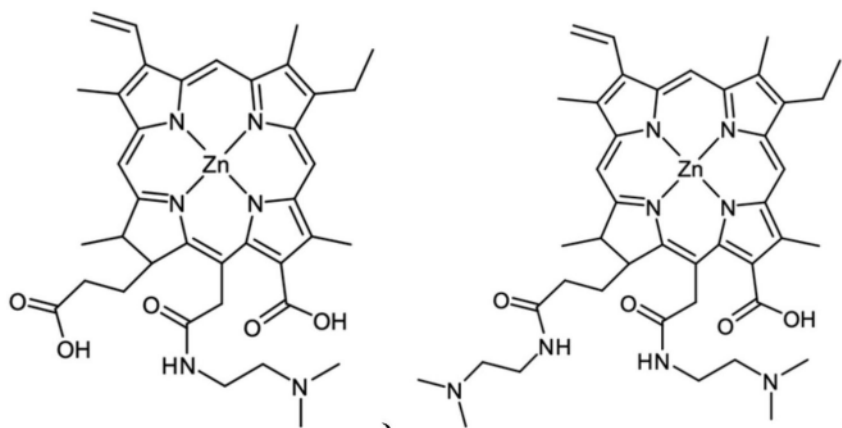
[0336]



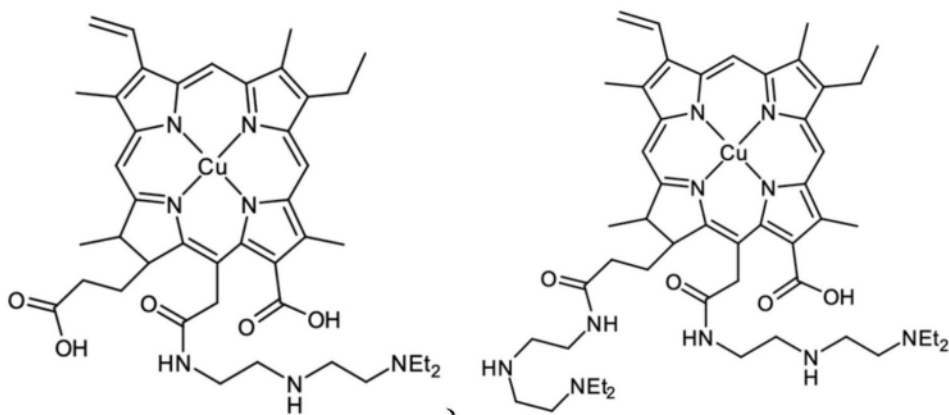
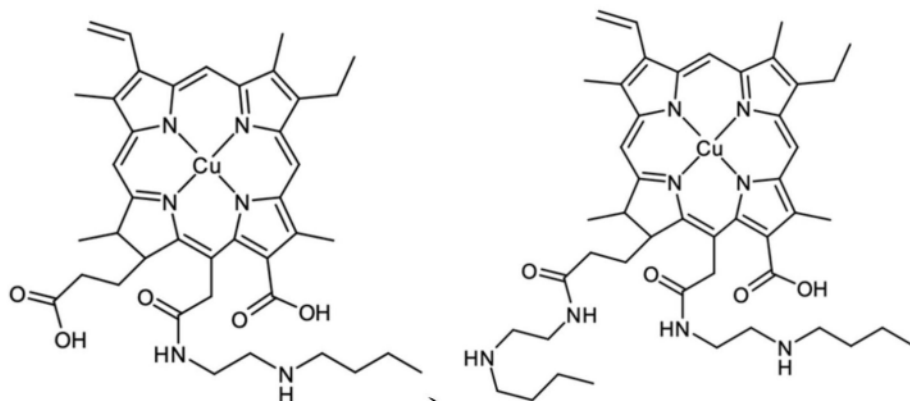


[0337]

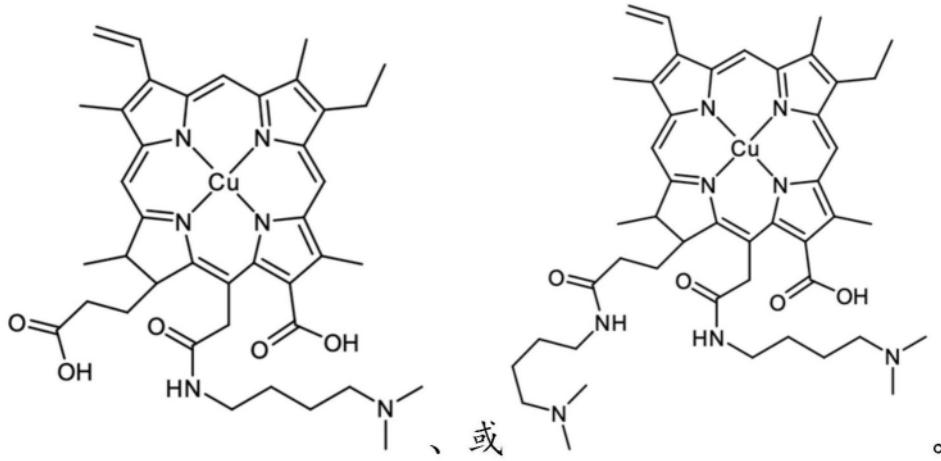




[0338]

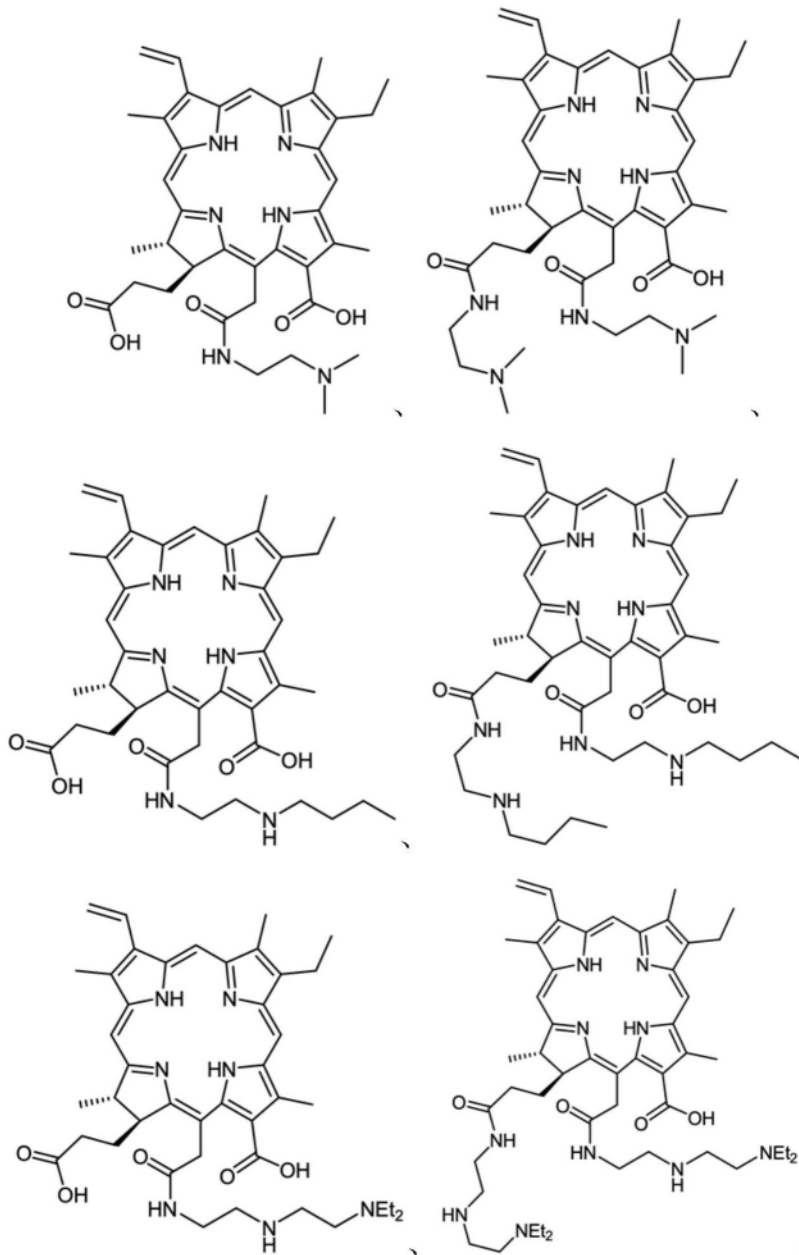


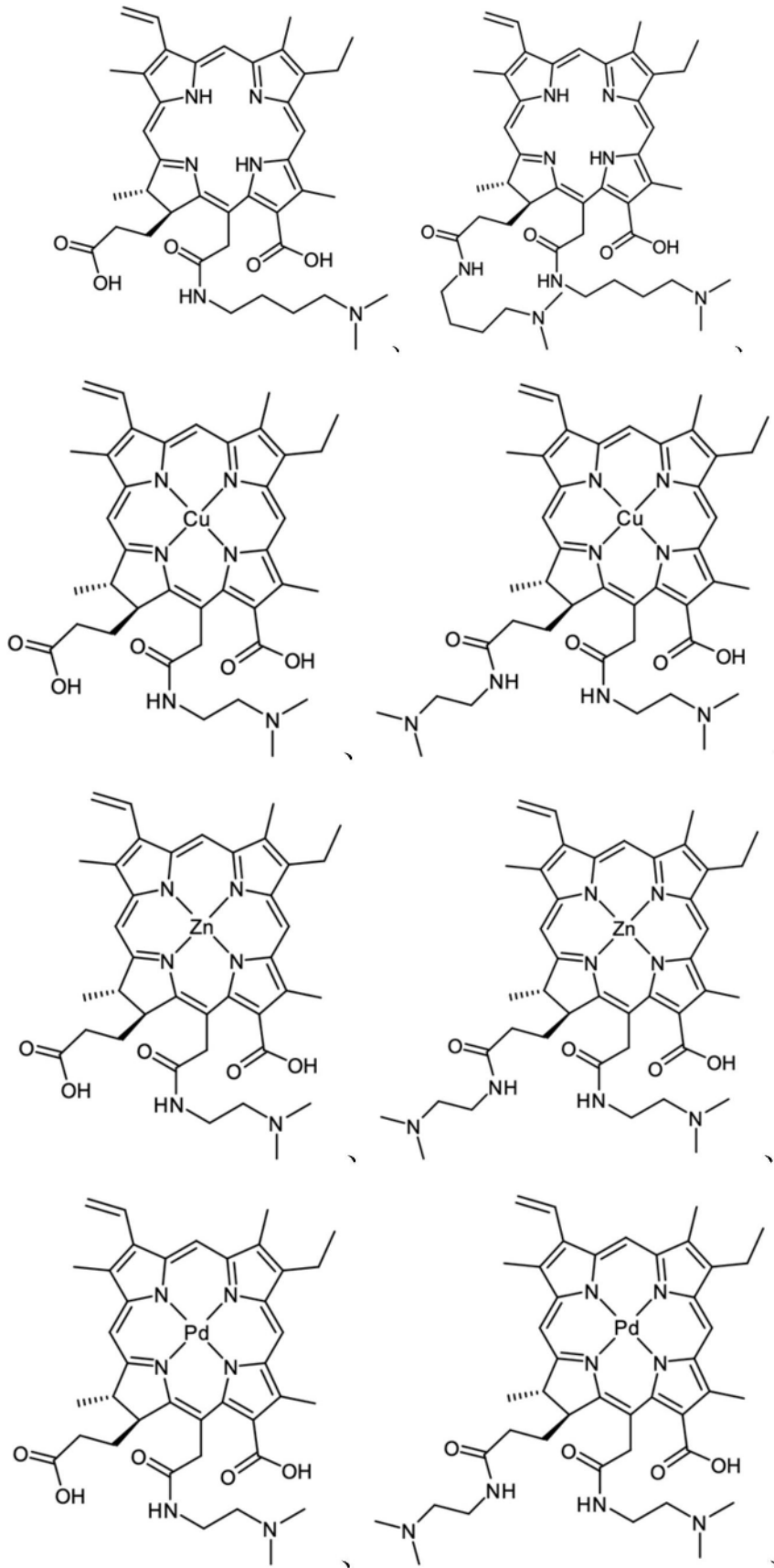
[0339]

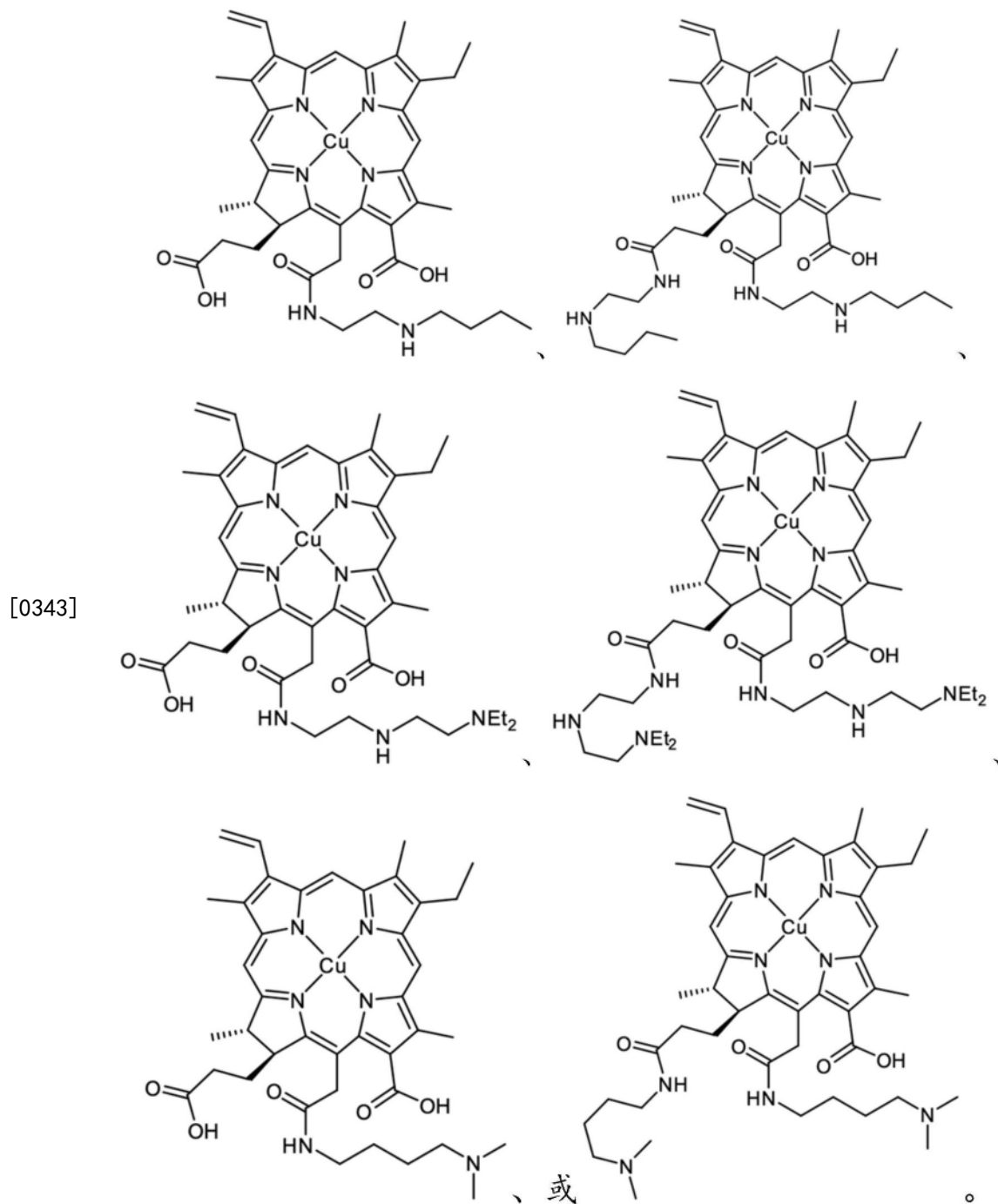


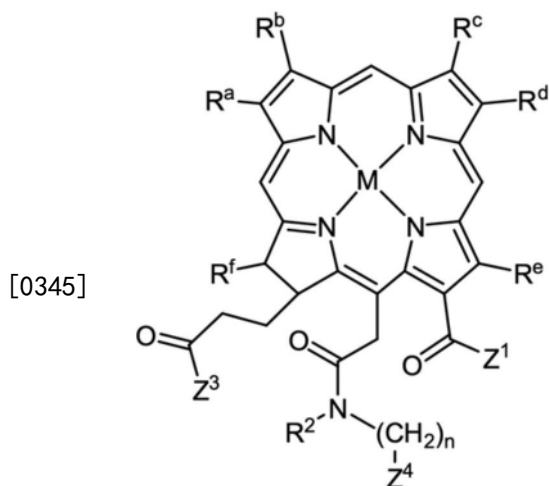
[0340] 在一些实施方案中,式I-B2*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

[0341]









式 I-B3

[0346] 其中：

[0347] Z^1 是 OR^1 ；

[0348] Z^4 是 $Si(R^7)_3$ 或 SR^8 ；

[0349] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3 = NR^2 - (CH_2)_n - Z^4$ ；

[0350] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为 H、烷基或取代烷基；

[0351] R^7 为烷基、O(烷基)、或 O(三取代甲硅烷基)；

[0352] R^8 是 H、烷基、取代烷基、或 $NR^2 - (CH_2)_n - NR^4R^5$ ；

[0353] R^{13} 是 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO(烷基)、CO(取代烷基)、CO(烯基)、CO(取代烯基)、CO(炔基)、或 CO(取代炔基)；

[0354] n 是选自 1 到 16 的整数；

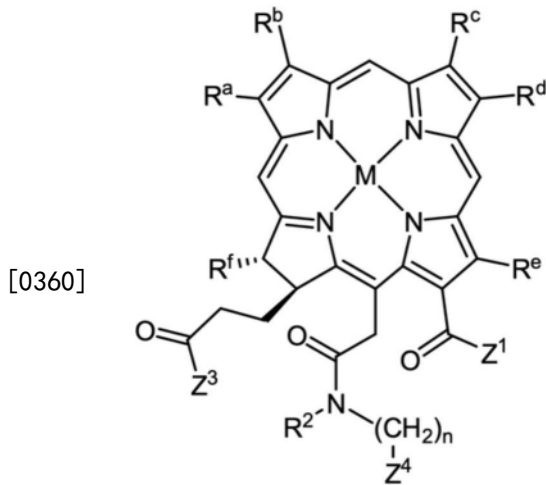
[0355] m 是选自 1 到 100 的整数；

[0356] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；和

[0357] M 为 2H 或金属种类，

[0358] 其中，取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个 F、Cl、Br、I、羟基、CN 和 N_3 取代。

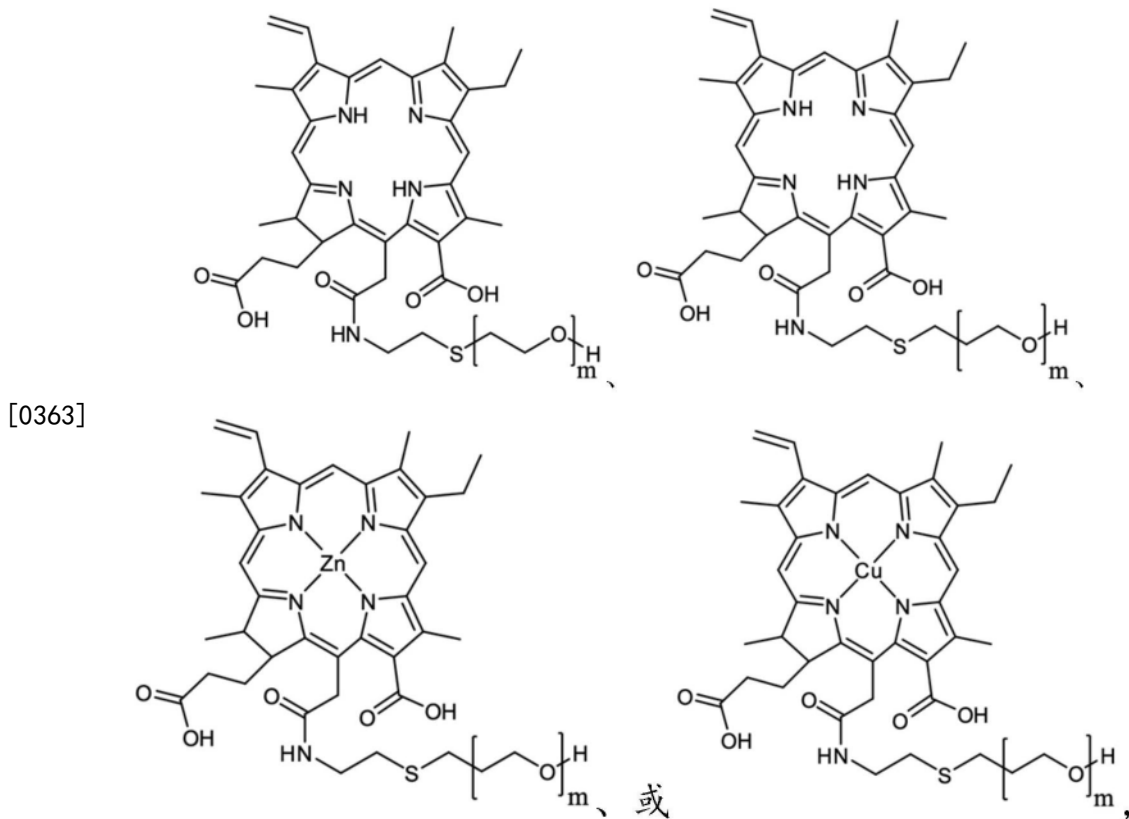
[0359] 在一些实施方案中，式 I-B3 化合物是式 I-B3* 化合物或其农业上可接受的盐：



式 I-B3*。

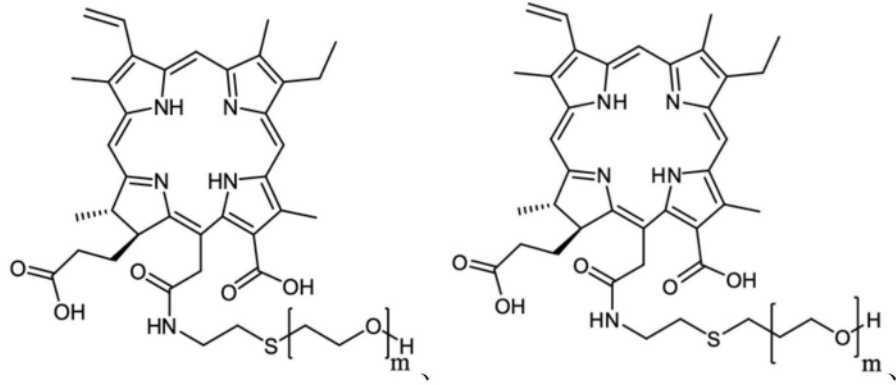
[0361] 在一些实施方案中, R^1 是 H, R^2 是 H, 和/或 R^{12} 是 H 或烷基。在一些实施方案中, R^7 是烷基、O(烷基) 或 O(三取代甲硅烷基), 其中烷基是 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_8) 烷基、或 (C_1-C_4) 烷基。在一些实施方案中, n 是选自 1 至 16、或 1 至 12、或 1 至 8、或 1 至 6、或 1 至 4、或 2 至 4 的整数。在一些实施方案中, Z^3 是 OR^{12} 。在其他实施方案中, $Z^3 = NR^2 - (CH_2)_n - Z^4$ 。

[0362] 在一些实施方案中, 式 I-B3 化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

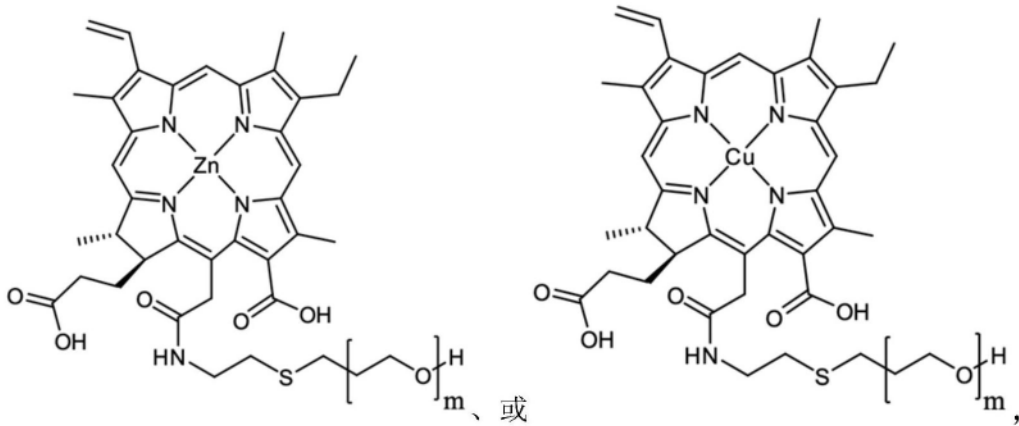


[0364] 其中, m 是选自 4 到 15 的整数。

[0365] 在一些实施方案中, 式 I-B3* 化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

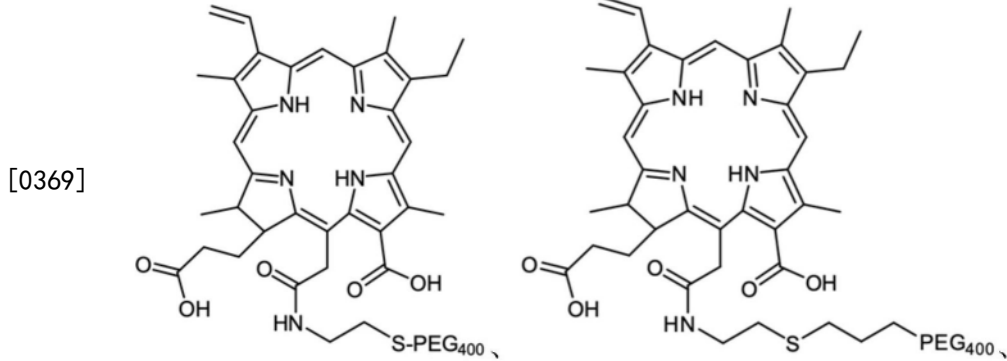


[0366]

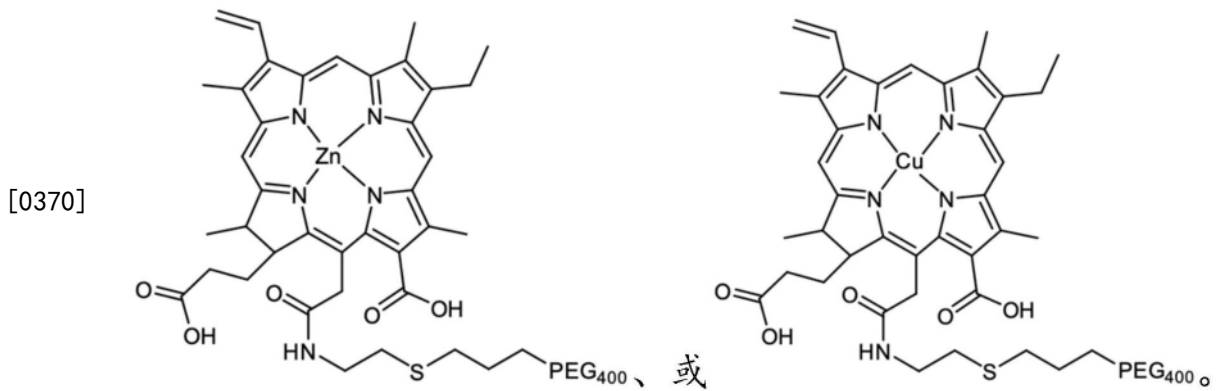


[0367] 其中,m是选自4到15的整数。

[0368] 在一些实施方案中,式I-B3化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

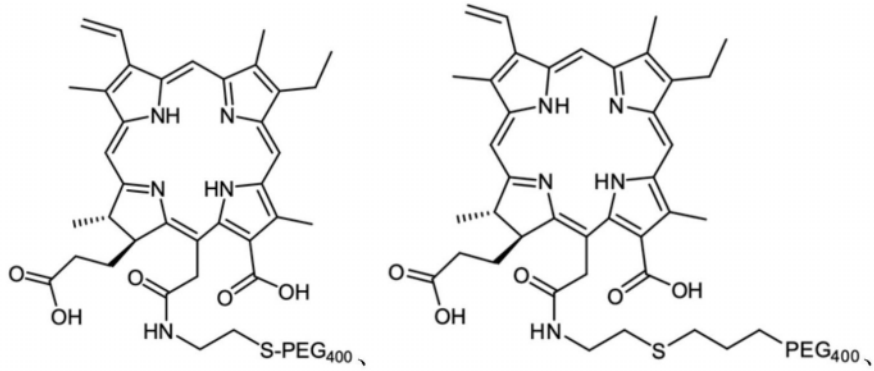


[0369]

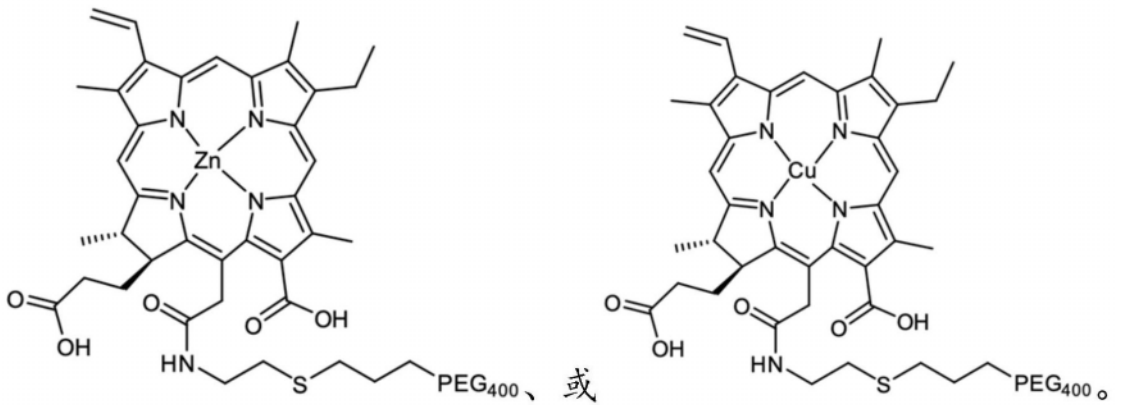


[0370]

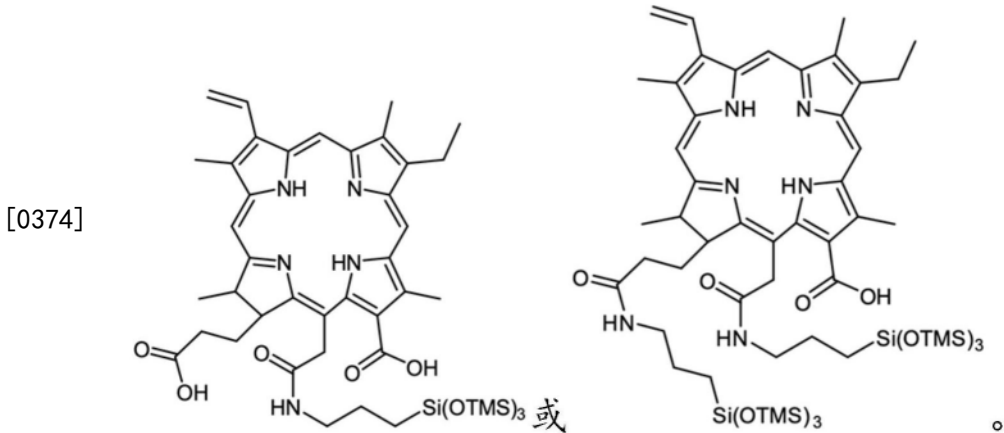
[0371] 在一些实施方案中,式I-B3*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



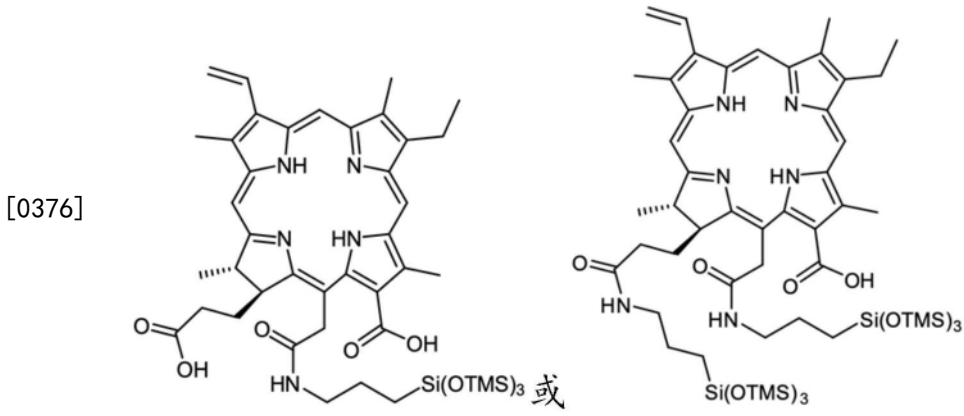
[0372]



[0373] 在一些实施方案中,式I-B3化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

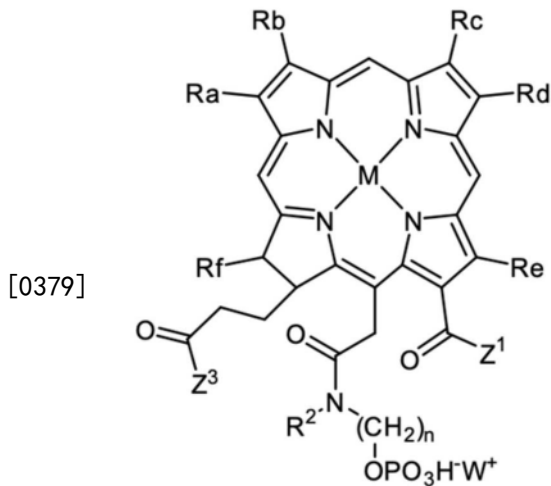


[0375] 在一些实施方案中,式I-B3*化合物是:



[0377] 或其农业上可接受的盐。

[0378] 在其他方面,提供了式I-B4a化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-B4a

[0380] 其中:

[0381] Z^1 是 OR^1 ;

[0382] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3=NR_2-(CH_2)_n-O(PO_3H)^-W^+$;

[0383] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基;

[0384] n 是选自1到16的整数;

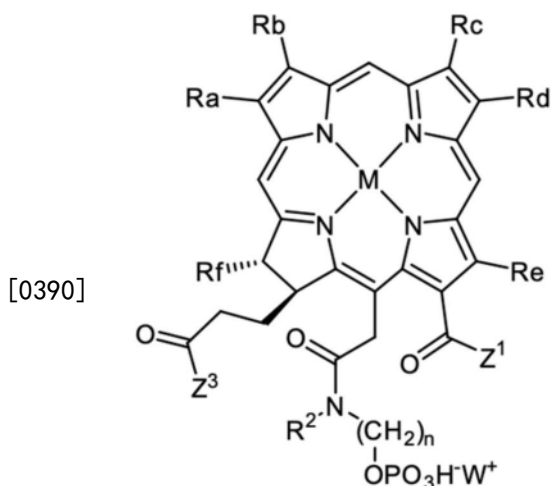
[0385] W^+ 是农业上可接受的阳离子;

[0386] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基;和

[0387] M 为2H或金属种类,

[0388] 其中,取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

[0389] 在一些实施方案中,式I-B4a化合物是式I-B4a*化合物或其农业上可接受的盐:

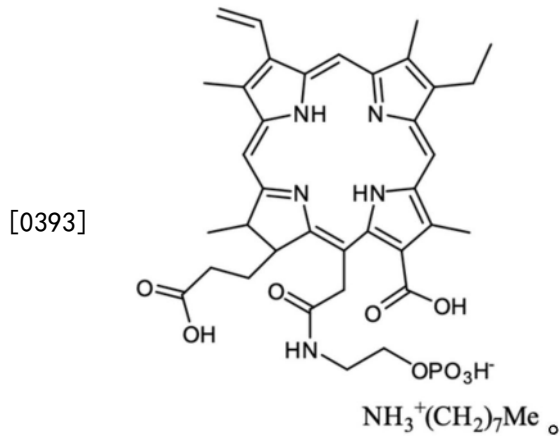


式 I-B4a*。

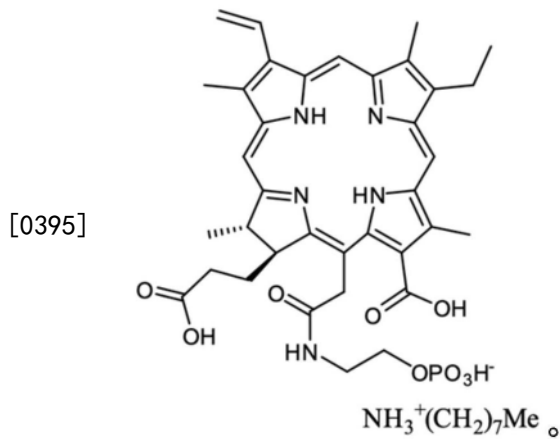
[0391] 在一些实施方案中, R^1 是H, R^2 是H,和/或 R^{12} 是H或烷基。在一些实施方案中, n 是选自1至16、或1至12、或1至8、或1至6、或1至4、或2至4的整数。 W^+ 选自由以下组成的组:钠阳离

子、钾阳离子、镁阳离子、和铵阳离子。在一些实施方案中, Z^3 是 OR^{12} 。在其他实施方案中, $Z^3 = NR_2^- (CH_2)_n - O(PO_3H) W^+$ 。

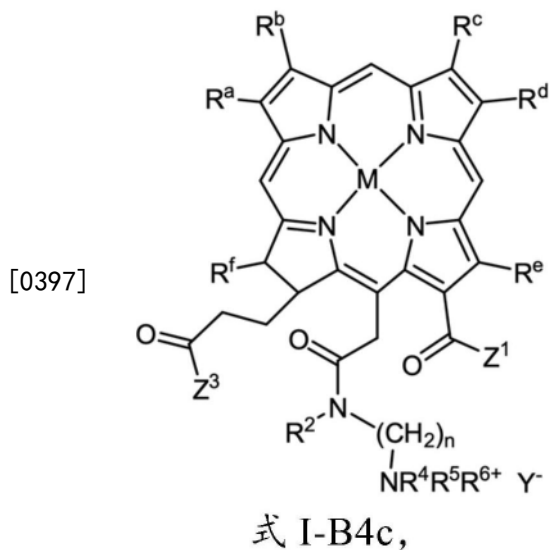
[0392] 在一些实施方案中, 式 I-B4a 化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



[0394] 在一些实施方案中, 式 I-B4a* 化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



[0396] 在其他方面, 提供了式 I-B4c 化合物或其农业上可接受的盐:



[0398] 其中:

[0399] Z^1 是 OR^1 ;

[0400] Z^3 是 OR^{12} 或 $Z^3 = NR_2^- (CH_2)_n - NR^4R^5R^6 Y^-$;

[0401] R^1 、 R^2 和 R^{12} 各自独立地为H、烷基或取代烷基；

[0402] R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基或取代烷基；

[0403] n 是选自1到16的整数；

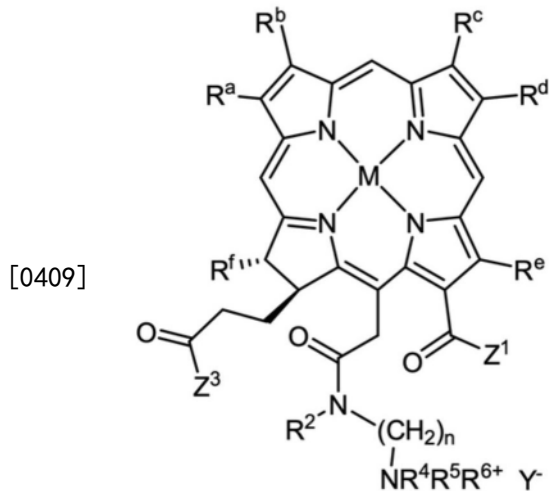
[0404] Y^- 是农业上可接受的阴离子；

[0405] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；和

[0406] M 为2H或金属种类，

[0407] 其中，取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、CN和 N_3 取代。

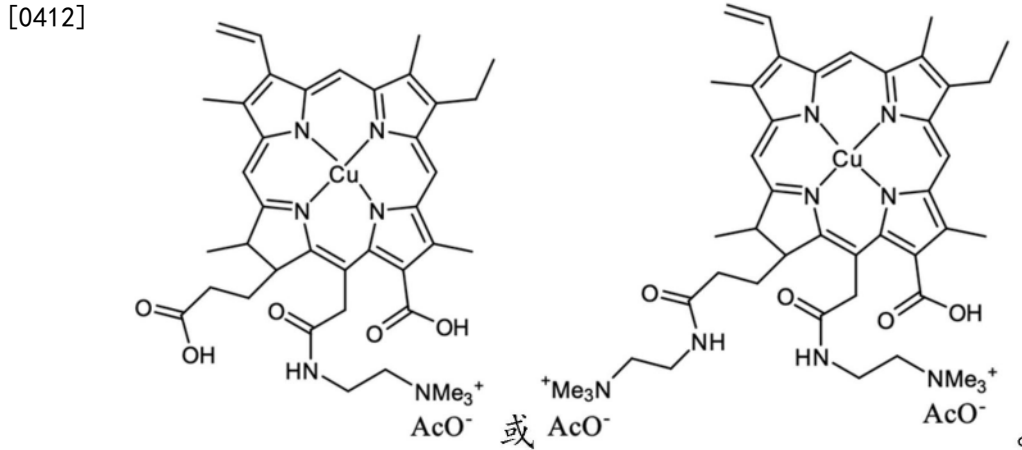
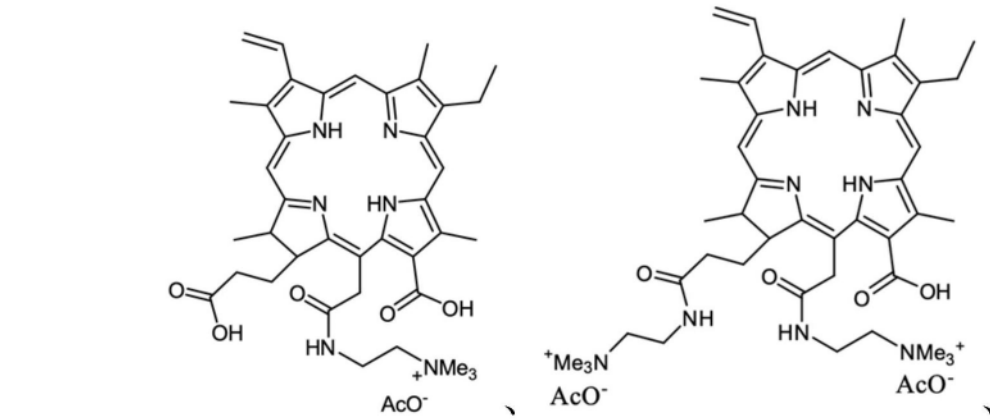
[0408] 在一些实施方案中，式I-B4c化合物是式I-B4c*化合物或其农业上可接受的盐：



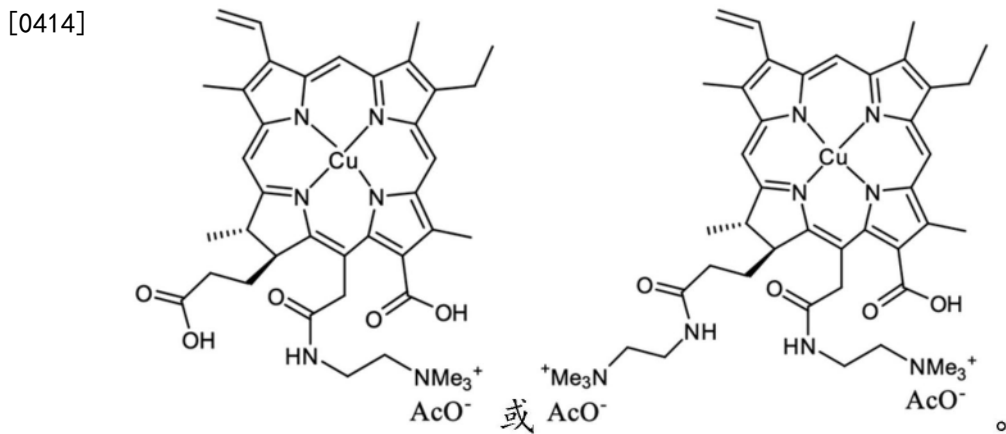
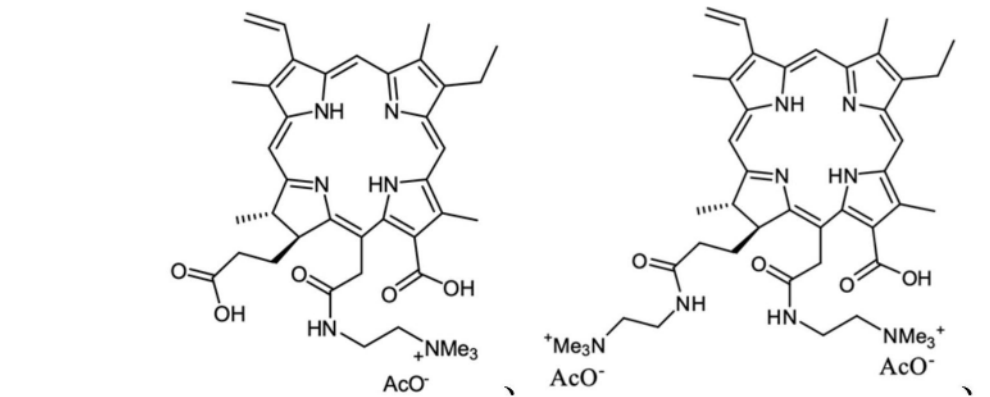
式 I-B4c*。

[0410] 在一些实施方案中， R^1 是H， R^2 是H，和/或 R^{12} 是H或烷基。在一些实施方案中， n 是选自1至16、或1至12、或1至8、或1至6、或1至4、或2至4的整数。在一些实施方案中， R^4 、 R^5 和 R^6 是烷基，且任选地 $R^4 = R^5 = R^6$ 。 Y^- 选自氯离子、溴离子、磷酸根、二甲基磷酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、醋酸根和乳酸根。在一些实施方案中， Z^3 是 OR^{12} 。在其他实施方案中， $Z^3 = NR_2 - (CH_2)_n - NR^4R^5R^6Y^-$ 。

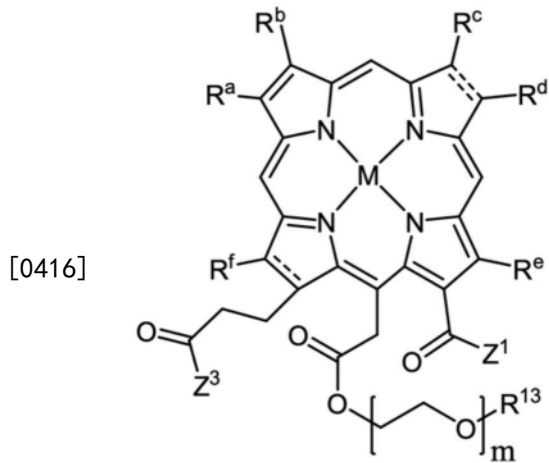
[0411] 在一些实施方案中，式I-B4c化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐：



[0413] 在一些实施方案中,式I-B4c*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



[0415] 在其他方面,提供了式I-C化合物或其农业上可接受的盐:



式 I-C

[0417] 其中：

[0418] Z^1 是 OR^1 ；

[0419] $Z^3 = OR^{12}$ ，且 m 是选自 1 到 100 的整数；或

[0420] $Z^3 = O(CH_2CH_2O)_m - R^{13}$ ，且 m 是选自 5 到 100 的整数；

[0421] R^1 和 R^{12} 各自独立地为 H、烷基或取代烷基；

[0422] R^{13} 是 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基、取代炔基、CO (烷基)、CO (取代烷基)、CO (烯基)、CO (取代烯基)、CO (炔基)、或 CO (取代炔基)；

[0423] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为 H、烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；

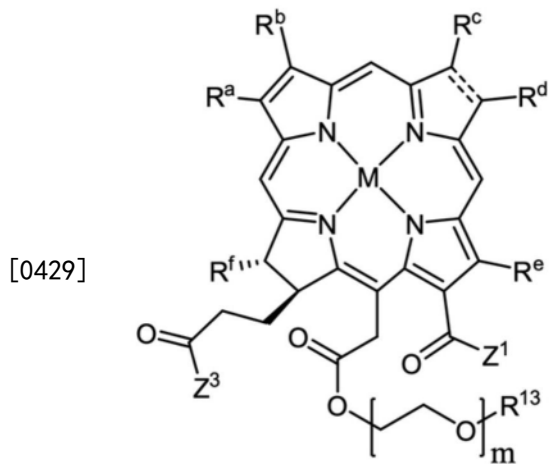
[0424] ----- 是单键或双键；

[0425] ===== 是单键或双键；以及

[0426] M 为 2H 或金属种类，

[0427] 其中，所述取代烷基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个 F、Cl、Br、I、羟基、CN 和 N_3 取代。

[0428] 在一些实施方案中，式 I-C 化合物是式 I-C* 化合物或其农业上可接受的盐：

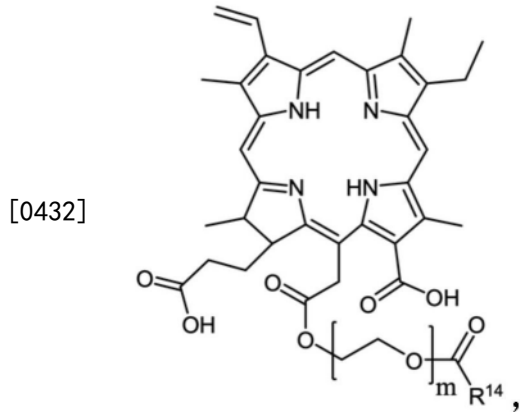


式 I-C*。

[0430] 在一些实施方案中， R^1 是 H，和/或 R^{12} 是 H。在一些实施方案中， m 是选自 5 至 100、或 5

至80、或5至50、或5至20、或5至10的整数。在一些实施方案中, Z^3 是 OR^{12} 。在其他实施方案中, $Z^3=O(CH_2CH_2O)_m-R^{13}$ 。在一些实施方案中, R^{13} 是H、烷基、炔基、CO(烷基)、或CO(炔基)。

[0431] 在一些实施方案中,式I-C化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

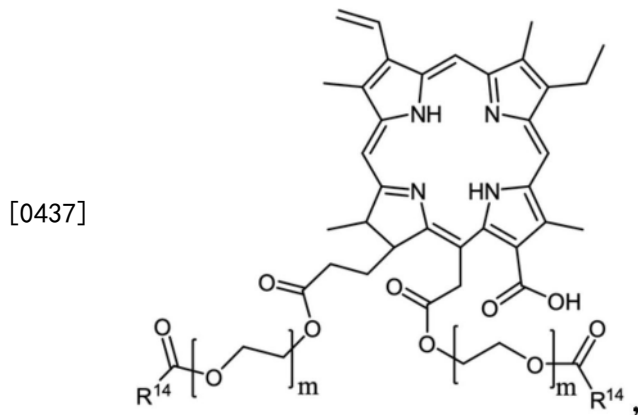


[0433] 其中:

[0434] m 是选自1到100的整数;以及

[0435] R^{14} 是芳基、烷基、取代芳基或取代烷基。

[0436] 在一些实施方案中,式I-C化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

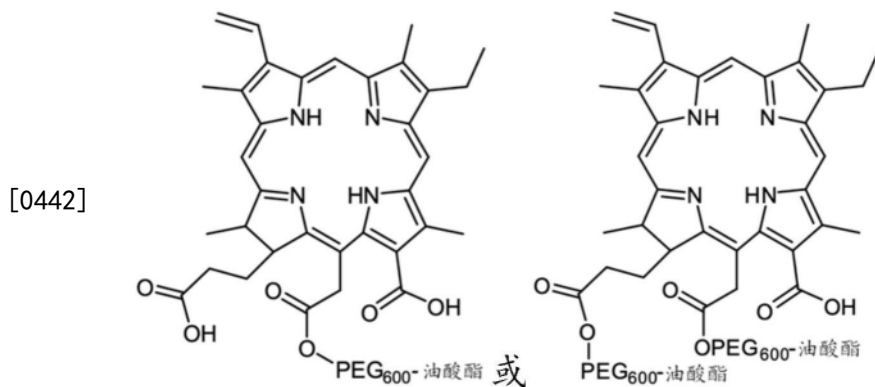


[0438] 其中:

[0439] m 是选自5到100的整数;以及

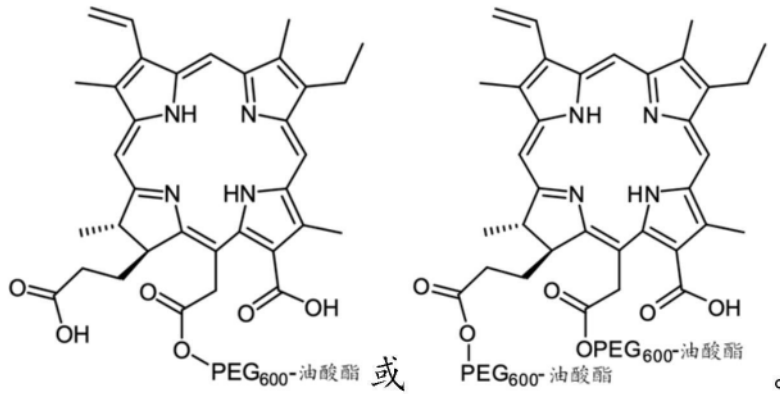
[0440] R^{14} 是烷基或取代烷基。

[0441] 在一些实施方案中,式I-C化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:



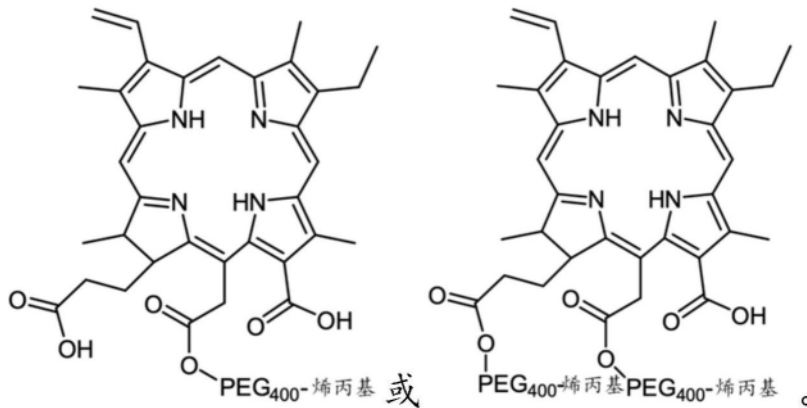
[0443] 在一些实施方案中,式I-C*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

[0444]



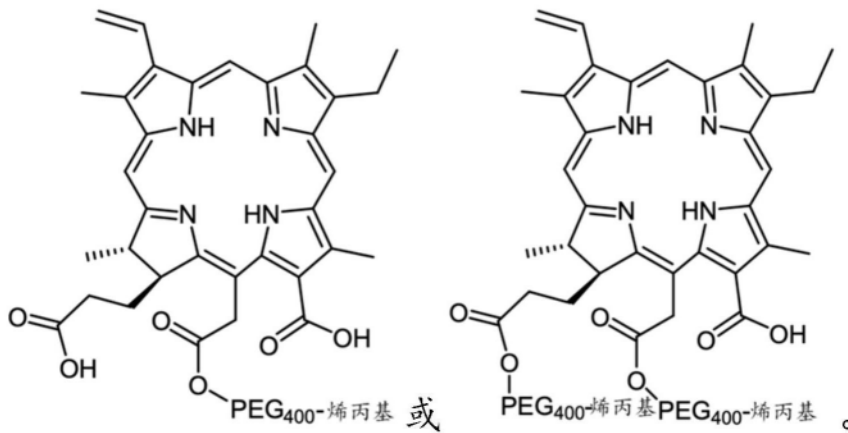
[0445] 在一些实施方案中,式I-C化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

[0446]



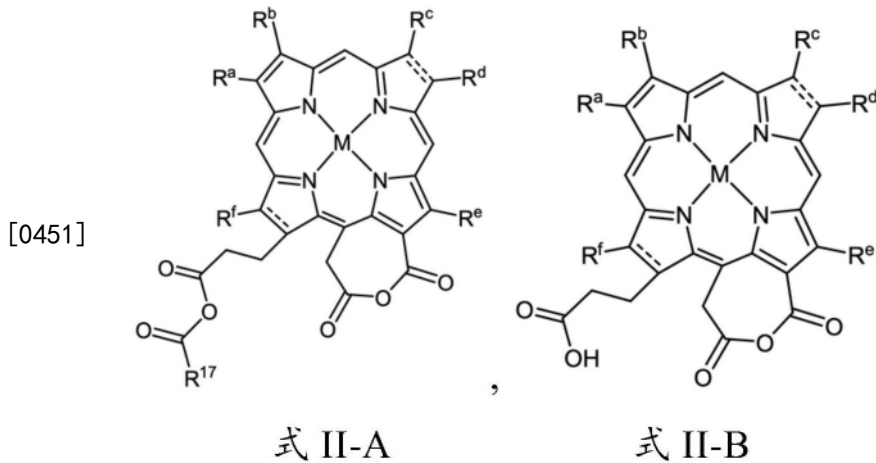
[0447] 在一些实施方案中,式I-C*化合物是下式化合物或其农业上可接受的盐:

[0448]



[0449] 合成中间体和制造方法

[0450] 一方面,提供了式II-A和/或式II-B化合物,其可以用于合成本文描述的式I、I-A1、I-B1、I-B2、I-B3、I-B4a、I-B4c和/或I-C化合物或其盐:



[0452] 其中：

[0453] R^7 是H、烷基、芳基、或烷氧基；

[0454] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；

[0455] ----- 是单键或双键；

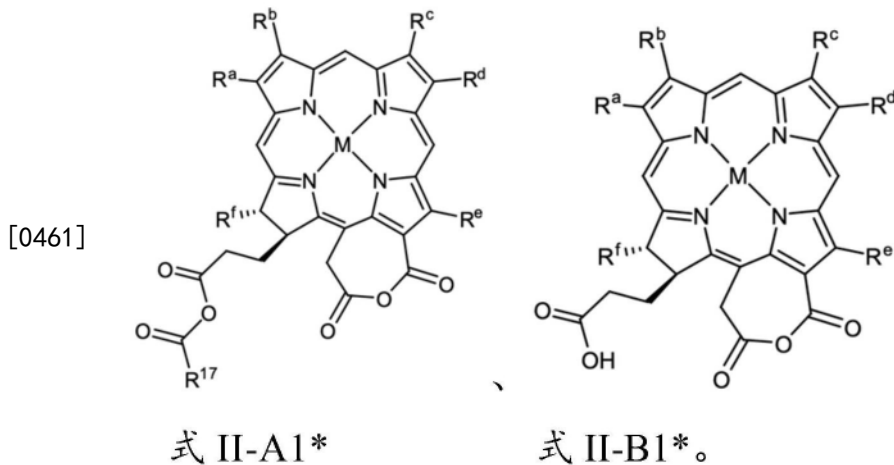
[0456] ----- 是单键或双键；以及

[0457] M为2H或金属种类，

[0458] 其中，所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、烯基、CN和 N_3 取代。

[0459] 在一些实施方案中， ----- 是单键；以及 ----- 是双键。

[0460] 在一些实施方案中，式II-A化合物和式II-B化合物是式II-A1*化合物或式II-B1*化合物或其盐：

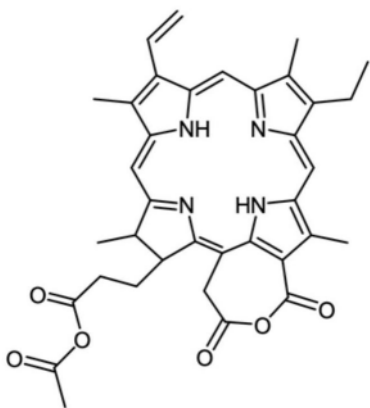


[0462] 在一些实施方案中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为烷基或烯基。例如但非限制性地， R^a 、 R^c 、 R^e 和 R^f 可以是甲基； R^b 可以是乙烯基；以及 R^d 可以是乙基。

[0463] 在一些实施方案中，M是2H。在一些实施方案中，M是选自由以下组成的组的金属种类：Mg(II)、Zn(II)、Pd(II)、Sn(IV)、Al(III)、Pt(II)、Si(IV)、Ge(IV)、Ga(III)和In(III)。

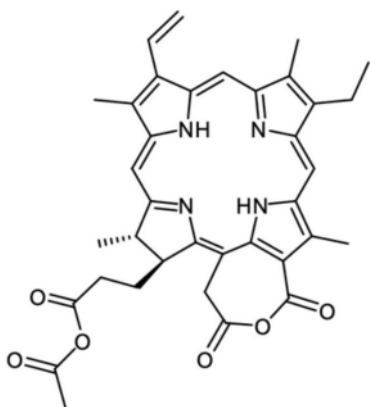
[0464] 例如，式II-A化合物可以是下式化合物或其盐：

[0465]



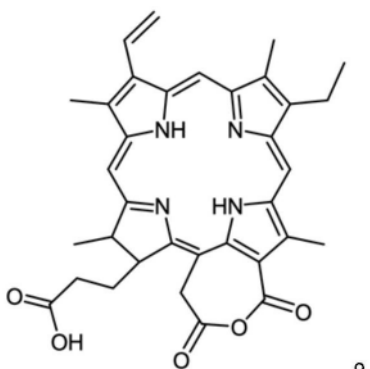
[0466] 例如,式II-A1*化合物可以是下式化合物或其盐:

[0467]



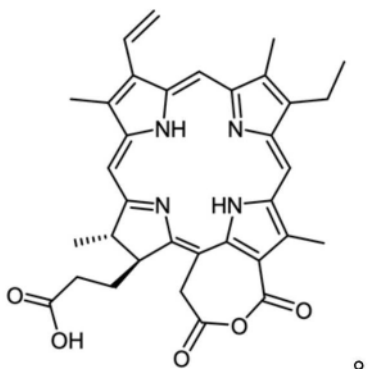
[0468] 例如,式II-B化合物可以是下式化合物或其盐:

[0469]

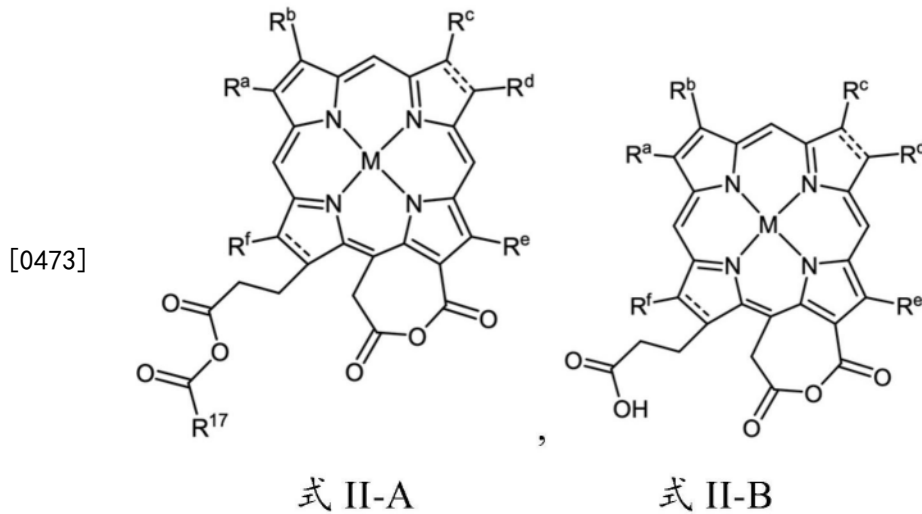


[0470] 例如,式II-B1*化合物可以是下式化合物或其盐:

[0471]



[0472] 在另一个方面,提供了一种制备式II-A和/或式II-B化合物或其盐的方法:



[0474] 其中：

[0475] R^{17} 是H、烷基、芳基、或烷氧基；

[0476] R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 和 R^f 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、烯基、取代烯基、炔基或取代炔基；

[0477] ----- 是单键或双键；

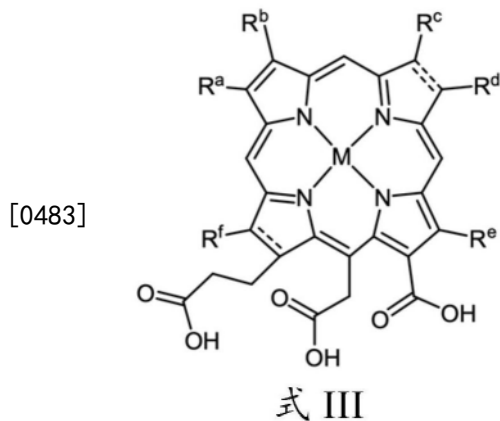
[0478] ===== 是单键或双键；和

[0479] M为2H或金属种类，

[0480] 其中，所述取代烷基、取代芳基、取代烯基和取代炔基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、烯基、CN和 N_3 取代；

[0481] 所述方法包括：

[0482] 使式III化合物或其盐与通式 $(R^{17}CO)_2O$ 的酸酐反应，



[0484] M^1 为2H或金属种类， M^1 与M不同或相同。

[0485] 在一些实施方案中，M是2H并且 M^1 是2H。在其他实施方式中，M是金属种类并且 $M^1 = M$ 。

[0486] 在其他实施方案中，M是金属种类并且 M^1 是2H。在这种情况下，该方法可以进一步包括式II-A或式II-B化合物的金属化反应，所述化合物中 $M = 2H$ 。

[0487] 在其他实施方式中，M是2H并且 M^1 是金属种类。在这种情况下，该方法可以进一步包括式II-A或式II-B化合物或其中 $M = M^1$ 的式III化合物的脱金属反应，以获得其中 $M = 2H$ 的相应化合物。

[0488] 在其他实施方式中, M^1 是第一金属种类并且M是第二金属种类。在这种情况下,该方法可以包括转移金属化反应(trans-metalation reaction)以转化式II-A或式II-B化合物或式III化合物,以取代所述第一金属种类并插入第二金属种类。

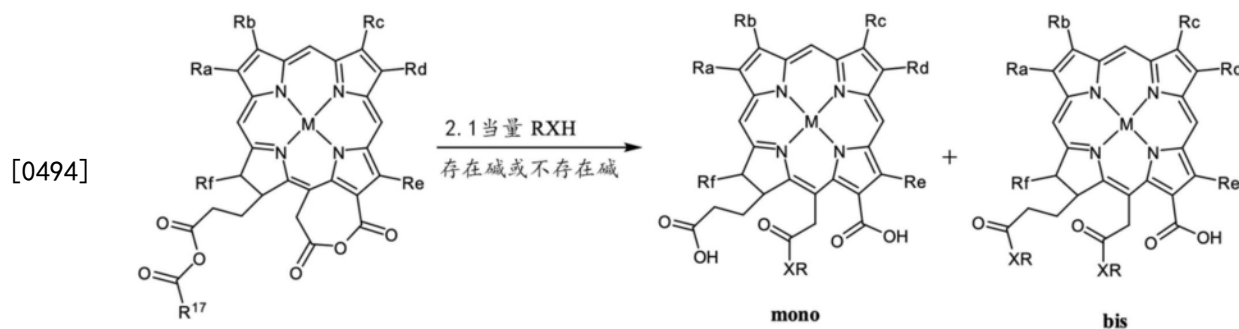
[0489] 在一些实施方式中,式III化合物与通式 $(R^{17}CO)_2O$ 的酸酐的反应在最高达50°C、或最高达40°C、或在约15°C至约40°C之间的温度进行。在一些实施方式中,温度是环境温度。式III化合物与通式 $(R^{17}CO)_2O$ 的酸酐的反应可以在溶剂中进行。任选地,溶剂可以是 $(R^{17}CO)_2O$ (即,反应可以在“洁净(neat)”条件下进行)。

[0490] 根据 R^{17} 基团的性质,II-A:II-B的摩尔比可以变化。例如,当 R^{17} 为甲基时,得到式II-A化合物。在另一个例子中,当 R^{17} 是叔丁氧基时,得到式II-B化合物。

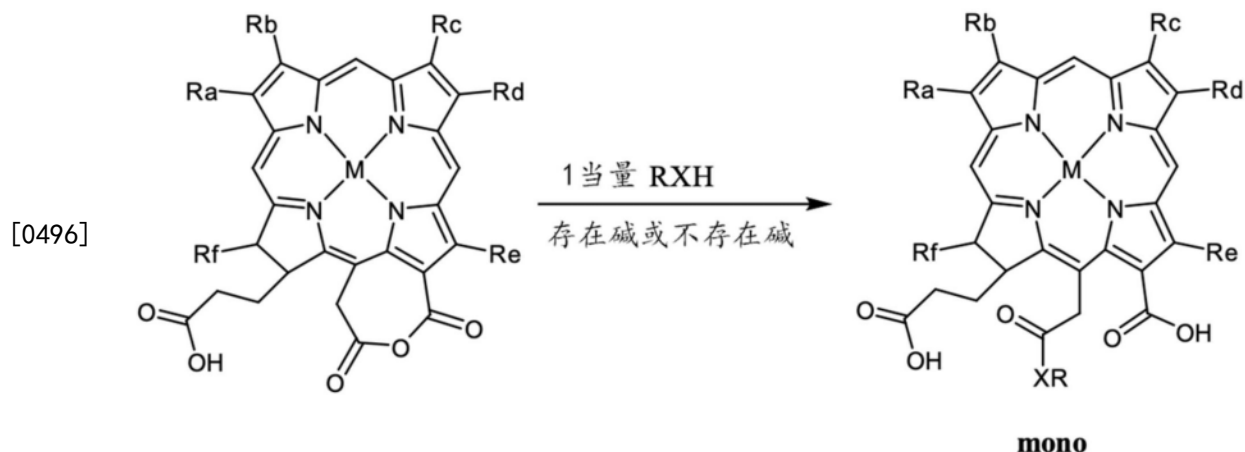
[0491] 光敏剂化合物的合成

[0492] 另外,提供了一种制备本文所述的式I、I-A1、I-B1、I-B2、I-B3、I-B4a、I-B4c和/或IC化合物的方法,包括使一种式II-A或式II-B的化合物或其盐与相应的亲核试剂(例如胺、醇等)的反应。该反应可以在存在碱或不存在碱的情况下进行(所述碱例如碳酸氢钠)。

[0493] 例如,式II-A化合物可以与2当量或更多的亲核试剂RXH ($X=O$ 或 $X=NH$) 在存在碱或不存在碱的情况下反应,如下式所示,以得到单取代(mono)和双取代(bis)反应化合物的混合物。



[0495] 在另一个实例中,式II-B化合物可以与亲核试剂RXH ($X=O$ 或 $X=NH$) 在存在碱或不存在碱的情况下反应,如下式所示,以得到单取代(mono)的化合物。



[0497] 此类反应的实例可在实施例部分中找到。

[0498] 螯合剂

[0499] 在一些实施方案中,光敏剂化合物可以与螯合剂(本文也称为透化剂)组合施用于植物。在一些情况下,光敏剂化合物通过产生ROS与光进行反应,而螯合剂可以增强抑制微

生物病原体生长的整体效果,例如通过增加微生物病原体外膜对光敏剂的渗透性。应当理解,本文所用的术语“螯合剂”通常是指可以与一种或数种金属或离子形成多种螯合键的化合物。

[0500] 在一些实施方案中,螯合剂可以包括至少一个羧基、至少一个羟基、至少一个酚基和/或至少一个氨基,或其农业上可接受的盐。在一些实施方案中,螯合剂可以包括氨基羧酸化合物或其农业上可接受的盐。所述氨基羧酸或其农业上可接受的盐可以包括氨基多羧酸或其农业上可接受的盐。例如,所述氨基多羧酸可以包括两个氨基和与每个氨基结合的两个烷基羧基。烷基羧基可以是甲基羧基。

[0501] 在一些实施方案中,所述螯合剂选自氨基多羧酸、芳香族羧酸或脂肪族羧酸、氨基酸、膦酸和羟基羧酸或其农业上可接受的盐组成的组。

[0502] 在一些实施方案中,本文所述的方法和组合物包括一种或多种氨基多羧酸螯合剂。氨基多羧酸螯合剂的实例包括但不限于乙二胺四乙酸(EDTA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、羟基乙二胺三乙酸(HEDTA)和乙二胺二琥珀酸(EDDS)、环己二胺四乙酸(CDTA)、N-(2-羟乙基)乙二胺三乙酸(EDTA-OH)、乙二醇醚二胺四乙酸(GEDTA)、丙氨酸二乙酸(ADA)、烷酰基乙二胺三乙酸(例如月桂酰基乙二胺三乙酸(LED3A))、天冬氨酸二乙酸(ASDA)、天冬氨酸单乙酸、二氨基环己烷四乙酸(CDTA)、1,2-二氨基丙烷四乙酸(DPTA-OH)、1,3-二氨基-2-丙醇四乙酸(DTPA)、二亚乙基三胺五亚乙基膦酸(DTPMP)、二甘醇酸、吡啶二羧酸(DPA)、乙醇胺二乙酸、羟乙基亚氨基二乙酸(EDG)、乙二胺二戊二酸(EDDG)、乙二胺二(羟基苯乙酸(EDDHA))、乙二胺二丙酸(EDDP)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、乙二胺单琥珀酸(EDMS)、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺四丙酸(EDTP)和乙二醇氨基乙基酯四乙酸(EGTA)及其农业上可接受的盐(例如钠盐、钙盐和/或钾盐)。

[0503] 螯合剂的一个非限制性实例是乙二胺四乙酸(EDTA)或其农业上可接受的盐。氨基羧酸盐可以例如是钠盐或钙盐。

[0504] 螯合剂的另一个非限制性实例是聚天冬氨酸或其农业上可接受的盐(即聚天冬氨酸盐),例如聚天冬氨酸钠。聚天冬氨酸盐的分子量可以为例如2,000至3,000。

[0505] 因此,螯合剂可以是聚合物化合物,其可以包括天冬氨酸单元、羧基、和聚天冬氨酸中出现的其它特征。聚天冬氨酸可以是具有 α 键和 β 键的共聚物,该 α 键和 β 键可以是各种比例(例如,30% α ,70% β ,沿聚合物链随机分布)。聚天冬氨酸钠的一个非限制实例是 **Baypure®DS100**。

[0506] 螯合剂的其它非限制性实例包括EDDS(乙二胺-N,N'-二琥珀酸)、IDS(亚氨基二琥珀酸(N-1,2-二羧乙基)-D,L-天冬氨酸)、异丙胺、三乙醇胺、三乙胺、氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、六胺、GLDA(L-谷氨酸N,N-二乙酸)或其农业上可接受的盐。螯合剂可以是金属化的或非金属化的。在一些实施方案中,IDS可以作为IDS的四钠盐(例如,亚氨基二琥珀酸四钠)使用,其可以是 **Baypure®CX100**。在一些实施方案中,EDDS可以作为EDDS的三钠盐使用。在一些实施方案中,GLDA可以作为GLDA的四钠盐使用。

[0507] 在一些实施方案中,螯合剂可以包括一种或多种氨基酸螯合剂。氨基酸螯合剂的实例包括但不限于丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、甲硫氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸、缬氨酸或其盐(例如钠盐、钙盐和/或钾盐)及其组合。

[0508] 在一些实施方案中,螯合剂可以包括一种或多种芳香族羧酸螯合剂或脂肪族羧酸螯合剂。芳香族羧酸螯合剂或脂肪族羧酸螯合剂的实例包括但不限于草酸、琥珀酸、丙酮酸、苹果酸、丙二酸、水杨酸和邻氨基苯甲酸及其盐(例如钠盐、钙盐和/或钾盐)。在一些实施方案中,本文所述的方法和组合物包括一种或多种多酚螯合剂。多酚螯合剂的一个非限制性实例是鞣酸类,例如鞣酸。

[0509] 在一些实施方案中,螯合剂可以包括一种或多种羟基羧酸螯合剂。羟基羧酸型螯合剂的实例包括但不限于苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、庚酸、酒石酸及其盐(例如钠盐、钙盐和/或钾盐)。

[0510] 应当理解,一种或多种螯合剂可以游离酸、农业上可接受的盐或其组合的形式施用。在一些实施方案中,一种或多种螯合剂中的每一种都以游离酸的形式施用。在其它实施方案中,螯合剂可以以盐的形式施用。示例性的盐包括钠盐、钾盐、钙盐、铵盐、胺盐、酰胺盐及其组合。在其它实施方案中,当存在一种以上的螯合剂时,至少一种螯合剂以游离酸的形式施用,而至少一种螯合剂以盐的形式施用。

[0511] 添加剂和助剂

[0512] 在一些实施方案中,光敏剂化合物可以与一种或多种农业上合适的助剂组合施用于植物。一种或多种农业上合适的助剂中的每一种可以独立地选自以下组成的组:一种或多种活化剂助剂(例如,一种或多种表面活性剂;例如,一种或多种油性助剂,例如,一种或多种渗透剂)和一种或多种效用助剂(例如,一种或多种润湿剂或分散剂;一种或多种湿润剂;一种或多种乳化剂;一种或多种漂移控制剂;一种或多种增稠剂;一种或多种沉积剂;一种或多种水质改善剂;一种或多种缓冲剂;一种或多种消泡剂;一种或多种UV阻断剂;一种或多种抗氧化剂;一种或多种肥料、营养素和/或微量营养素;和/或一种或多种除草安全剂)。Hazen, J.L. Weed Technology 14: 773-784 (2000) 中提供了示例性的助剂,其全部内容通过引用并入本文。

[0513] 在一些实施方案中,光敏剂化合物可以与油组合施用于植物。该油可以选自自由矿物油(例如石蜡油)、植物油、精油及其混合物组成的组。在一些情况下,将光敏剂化合物与油组合可以改善光敏剂化合物与植物接触时的溶解性。在有载液(如水)或没有载液的情况下,油可以与光敏剂化合物一起添加或分别添加。

[0514] 植物油的非限制性实例包括含有中链甘油三酯(MCT)的油,或从坚果中提取的油。植物油的其它非限制性实例包括椰子油、芥花油、大豆油、菜籽油、葵花油、红花油、花生油、棉籽油、棕榈油、米糠油及其混合物。矿物油的非限制性实例包括石蜡油、带支链的石蜡油、环烷油、芳烃油及其混合物。

[0515] 石蜡油的非限制性实例包括各种等级的聚 α -烯炔(PAO)。例如,石蜡油可以包括HT60TM、HT100TM、High Flash Jet、LSRDTM和N65DWTM。石蜡油可以包括碳原子数范围为约12至约50个或约16至35个的链烷烃。在一些情况下,链烷烃的平均碳原子数可以为23。在一些实施方案中,油可以具有至少80重量%、或至少90重量%或至少99重量%的链烷烃含量。

[0516] 光敏剂化合物和油可以顺序加入或同时加入。当同时加入时,光敏剂化合物和油可以作为同一组合物的部分或作为两个单独组合物的部分来添加。在一些实施方案中,光敏剂化合物和油可以以水包油乳液组合。也就是说,该组合可以包括与油和水组合的含氮大环化合物,以便将组合物配制成水包油乳液。水包油乳液还可以包括其它添加剂,例如螯

合剂、表面活性剂或其组合。

[0517] 如本文中所述的,术语“水包油乳液”是指其中油(例如,石蜡油)和水中的一种以液滴形式分散在另一种(例如,水)中的混合物。在一些实施方案中,水包油乳液通过包括以下的方法来制备:将石蜡油、水和任何其它组分组合,并施加剪切直至获得乳液。在其它实施方案中,水包油乳液通过包括以下的方法来制备:将石蜡油、水和任何其它组分在混合罐中组合,并通过喷枪的喷嘴喷洒。

[0518] 在一些实施方案中,光敏剂化合物是包括载液的组合物的一部分。合适的载液可以允许在载液中获得组合物的组分稳定的溶液、悬浮液和/或乳液。在一些实施方案中,载液是水。在其它实施方案中,载液是水和不可混溶的或仅部分可溶于水中的其他溶剂或油的混合物。

[0519] 在一些实施方案中,光敏剂化合物和油的组合可以用于提高植物对非生物胁迫的抗性。该组合可以是水包油乳液,其中选择表面活性剂以使得光敏剂化合物保持分散在水包油乳液中以递送至植物。

[0520] 该组合可以包括表面活性剂(也称为乳化剂)。所述表面活性剂可以选自由以下组成的组:乙氧基化醇、聚合物表面活性剂、脂肪酸酯、聚乙二醇、乙氧基化烷基醇、单甘油酯、烷基单甘油酯、两亲性糖苷及其混合物。例如,脂肪酸酯可以是山梨聚糖脂肪酸酯。表面活性剂可以包括植物来源的糖苷,如皂苷。表面活性剂可以作为助剂来帮助覆盖植物叶片。表面活性剂可以是可接受的聚山梨酯型的表面活性剂(例如,Tween 80)、非离子表面活性剂共混物(例如Atlox™ 3273)、或其它合适的表面活性剂。

[0521] 在一些实施方案中,聚乙二醇可以包括式 $R^{15}-O-(CH_2CH_2O)_f-R^{16}$ 的聚乙二醇,其中, R^{15} 和 R^{16} 各自独立地为H、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、CO(烷基)、或CO(取代烷基); f 为选自1至100的整数;其中,所述取代烷基独立地被一个或多个F、Cl、Br、I、羟基、烯基、CN和 N_3 取代。

[0522] 包括光敏剂化合物的组合物

[0523] 还应该理解,光敏剂化合物和其它试剂(例如螯合剂、油、表面活性剂等)可以分别提供给植物或作为同一组合物的一部分一起提供给植物。在一些实施方案中,组合物的组分可以以没有载液的浓缩形式包装,并且操作者可以直接添加载液(例如,水)以形成组合物,然后将组合物施用于植物。

[0524] 当组分作为单个组合物的一部分提供时,可以提供具有一定浓度和相对比例的组分的组合物。例如,组合物可以具有约100nM至约50mM、约5 μ M至约10mM、约1 μ M至约1000 μ M、约5 μ M至约200 μ M的光敏剂化合物,约10 μ M至约150 μ M的含氮大环化合物,约25 μ M至约100 μ M的含氮大环化合物,或约50 μ M至约75 μ M的光敏剂化合物。

[0525] 例如但并非限定,所述组合物还可以包含约2 μ M至约10,000 μ M的螯合剂、约5 μ M至约5,000 μ M的螯合剂、约10 μ M至约1,000 μ M的螯合剂、约25 μ M至约500 μ M的螯合剂、约50 μ M至约100 μ M的螯合剂。

[0526] 例如但并非限定,含氮大环化合物和螯合剂在组合物中的相对比例按重量计可以为约50:1至约1:1000、约20:1至约1:500、约10:1至约1:100、或约1:1至约1:10。

[0527] 例如但并非限定,光敏剂化合物和油按重量计可以以约50:1至约1:1000,约20:1至约1:500,约10:1至约1:100,或约1:1至约1:10的相对比例施用。

[0528] 包括光敏剂化合物的组合物可以多种方式施用于植物。例如,组合物可以制备为包括光敏剂化合物、螯合剂以及递送流体(例如水或水-油乳液)。该组合物可以通过喷洒、喷雾、喷射、倾倒或任何其他合适的方法施用于植物。抗微生物组合物可以施用于植物的叶、种子、根和/或茎。抗微生物组合物中还可以包括其他添加剂,并且还可以进行其他施用方法。

[0529] 施用组合物的植物可以在室外或室内(例如温室)暴露在自然阳光下,或在室内暴露在人造光下的位置。提供对入射光的暴露使得光敏剂化合物可以产生ROS,进而促进对微生物生长的破坏。

[0530] 在一些实施方案中,光敏剂化合物可以用于处理种子或幼苗。在一些情况下,种子或幼苗的处理可以刺激发芽和生长,和/或可以提高植物对非生物胁迫的抗性。在一些实施方案中,种子或幼苗可以在种植到生长基质中之前用光敏剂化合物处理。在一些实施方案中,种子或幼苗可以在种植到生长基质中后用光敏剂化合物处理。

[0531] 光敏剂化合物可以直接表面涂覆在种子上,施用于幼苗根部或幼苗叶子(叶面施用于幼苗)。在一些实施方案中,可以将含有光敏剂化合物的溶液或乳液直接喷洒到种子或幼苗上。在一些实施方案中,可以将种子或幼苗浸入含有光敏剂化合物的溶液或乳液中。在一些实施方案中,可以将幼苗的根浸入含有光敏剂化合物的溶液或乳液中。在一些实施方案中,可以将种子放入容器中,并且可以将含有光敏剂化合物的溶液引入容器中。然后将容器摇动适当的时间(例如,约1分钟至数分钟),使得溶液接触种子。然后可以在种植前干燥(例如,风干)摇动的种子。

[0532] 可以使用各种施用模式将光敏剂化合物一次、两次或两次以上施用于种子或幼苗。例如,种子可以在种植到生长基质中后进行处理。在另一个实例中,种子和/或幼苗可以在种植之前和种植之后进行处理(例如,在犁沟中处理和/或叶面施用)。在又一个实例中,可以在种植之前和/或种植之后处理种子,并且可以进一步处理随后的幼苗(例如,根处理和/或叶处理)。

[0533] 微生物病原体

[0534] 可以向其施用包括光敏剂化合物的组合物的微生物病原体包括真菌病原体和细菌病原体。在这种情况下,组合物可以被称为“抗微生物组合物”。

[0535] 可以向其施用抗微生物组合物的真菌病原体包括可以感染番茄和土豆等植物的茄链格孢(*Alternaria solani*);可以感染葡萄、浆果类和鳞茎作物的灰葡萄孢菌(*Botrytis cinerea*);或通常可以感染草坪草的核盘菌(*Sclerotinia homoeocarpa*)。链格孢菌属、葡萄孢菌属或菌核菌属中的其他真菌病原体也可以接受抗微生物组合物的施用。所述抗微生物组合物可以施用于受影响或易感于引起多种植物病害的病原体的植物,所述病原体例如炭疽菌(*Colletotrichum*)、镰孢菌(*Fusarium*)、柄锈菌(*Puccinia*)、白粉菌(*Erysiphaceae*)、尾孢菌(*Cercospora*)、丝核菌(*Rhizoctonia*)、双极霉菌(*Bipolaris*)、微座孢(*Microdochium*)、星病菌(*Venturia inaequalis*)、桃褐腐病菌(*Monilinia fructicola*)、胶锈菌(*Gymnosporangium juniperi-virginianae*)、芸苔根肿菌(*Plasmodiophora brassicae*)、玉米黑粉菌(*Ustilago zaeae*)、疫病菌(*Phytophthora*)、腐霉菌(*Pythium*)、尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)、致病疫霉(*Phytophthora infestans*)、畸形外囊菌(*Taphrina deformans*)、白粉菌(Powdery Mildew)、多胞锈菌属

(*Phragmidium* spp.)、或其他真菌病原体。

[0536] 可以向其施用抗微生物组合物的细菌病原体包括革兰氏阴性细菌(例如,解淀粉欧文氏菌)或欧文氏菌属中可以感染木本植物的其他细菌病原体。解淀粉欧文氏菌对包括梨、苹果和其他蔷薇科(*Rosaceae*)作物在内的多种植物造成火疫病。该抗微生物组合物可以施用于受影响或易感于引起多种植物病害的病原体的植物,所述病原体例如是假单胞菌(*Pseudomonas*)、黄单胞菌(*Xanthomonas*)、农杆菌(*Agrobacterium*)、弯杆菌(*Curtobacterium*)、链霉菌(*Streptomyces*)、大肠杆菌(*E. Coli*)、苛养木杆菌(*Xylella fastidiosa*,引起橄榄快速衰退综合征(OQDS)的病害)、或其他细菌性病原体。

[0537] 还应注意,取决于植物和病原体的类型以及微生物感染的状态,本文所述的抗微生物组合物可以对微生物病原体具有多种抑制作用。尽管本文描述了抗微生物组合物可以抑制植物上的微生物病原体生长,但是这种表达不应是限制性的,而应理解为包括抑制微生物病原体、预防微生物病原体、破坏微生物病原体、或普遍提高对微生物病原体的毒性。

[0538] 非生物胁迫

[0539] 如上所述,在一些实施方案中,本发明的光敏剂化合物和组合物可以用于提高植物对一种或多种非生物胁迫的抗性,所述非生物胁迫例如:光氧化条件、干旱(水分亏缺)、过量浇水(淹水和浸没)、极端温度(寒冷、冰冻和热)、极端光照水平(高和低)、辐射(UV-B和UV-A)、过量 Na^+ (碱度)导致的盐度、化学因素(例如pH)、矿物质(金属和类金属)毒性、必需营养素的缺乏或过量、气态污染物(臭氧、二氧化硫)、风、机械因素和其它胁迫源。

[0540] 耐寒性

[0541] 当非生物胁迫是低温胁迫时,单独施用光敏剂化合物或与添加剂(如油、表面活性剂和/或螯合剂)组合施用光敏剂化合物可以改善植物的耐寒性。也就是说,施用光敏剂化合物可以允许植物经受比在植物的最佳生长条件或天然生长条件下通常所经历的温度条件更冷的温度条件。各种类型的低温胁迫是可能的,例如意外的霜冻(例如当健康作物、果实、谷物、种子或叶子仍在植物上时的早秋霜冻,或春季植物生长已经开始后发生的晚春霜冻)、比平均生长季节更冷的季节、比自然冬季条件更冷的条件、最少的冬季雪盖层、积冰等。

[0542] 应当注意,对一种植物构成低温胁迫的条件可能不是另一种植物的低温胁迫条件。参考USDA地域图,地域9的植物的低温胁迫条件实际上可能是地域8的植物的天然生长条件。同样地,一种类型的植物存活所需的雪盖层厚度对第二种类型的植物可能是不需要的。因此,应当理解,根据所讨论的植物的类型,各种类型的低温胁迫都是可能的。

[0543] 本文描述的光敏剂化合物、组合物或组合可以用于保护植物(包括木本植物、非木本植物和草坪草)免受霜冻损伤。霜冻可以是早期霜冻,例如在收获前、收获后和休眠前。霜冻可以是晚期霜冻,例如在出芽之后。低温损害也可以是由冬季温度引起的冻死,这可能带来活的枝或芽的损失,并导致植物死亡。通过本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合处理的植物可以是霜冻敏感性植物或低温敏感性植物,因为它们天然容易受到霜冻的、冰冻的或低温的经济上或美学上显著量的损害或损伤。

[0544] 对低温胁迫的抗性的提高可以通过休眠开始的延迟来证明。可以通过温度下降(例如低温胁迫的开始)来触发植物休眠。通过提高植物对低温胁迫的抗性,植物的休眠可以被延迟直到由温度的进一步下降而触发。

[0545] 本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以定期(例如从春季打破休眠开始以2周或3周的间隔)使用和/或通过一次或多次处理(例如,秋季2次)使用,以提供缩短或延迟某些植物休眠期的响应。

[0546] 如本文所用,术语“减少休眠期”是指植物相对于对照(例如未经处理的植物),具有减少的休眠期或延长的生长期。

[0547] 在一些实施方案中,收获步骤可以在最后一次施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合之后一周、一个月、两个月或更长时间进行,其中活性剂在中间时期仍然对减少低温胁迫对植物的影响有效。

[0548] 在一些情况下,对低温胁迫的抗性包括对早期霜冻或晚期霜冻或冬季损害的抗性。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以用于保护早期生长在温度波动期间(例如,在早春)免受寒冷。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以用于保护植物在低温月份(例如,在冬季)免受寒冷。

[0549] 在一些情况下,当树木具有完全健康和旺盛的叶子时,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在开始暴露于低温(例如,深秋)时或暴露于低温之前通过土壤浸透和/或叶面施用(例如,喷洒直至流下)来施用。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在深秋和冬季(例如在温暖气候下)期间通过土壤浸透和/或叶面施用(例如,喷洒直至流下)来施用。在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在深秋通过土壤浸透来施用,随后在冬季通过叶面施用(例如,喷洒直至流下)以达到最大的耐性。

[0550] 在一些情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以以1个月至6个月的间隔(例如,每2个月至3个月)施用1次至4次。可以在春季和/或生长季节期间进行进一步处理,以提高对随后的低温胁迫条件的抗性。

[0551] 耐热性

[0552] 当非生物胁迫是高温胁迫时,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合的施用可以改善在生长季节期间对高温的耐受性。也就是说,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以允许植物经受比在植物的最佳生长条件或天然生长条件下通常所经历的温度条件更高的温度条件。高温胁迫可以有各种原因,例如通常需要遮荫的生长条件的植物缺乏遮荫,或高于正常夏季温度。

[0553] 应当注意,构成一种植物高温胁迫的条件可能不是另一种植物的高温胁迫条件。

[0554] 耐光氧化性

[0555] 当非生物胁迫是光氧化胁迫时,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在活性氧生成增加的期间改善对胁迫性光照条件的耐受性。也就是说,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合的施用允许植物经受比在植物的最佳生长条件或天然生长条件下通常所经历的更强的光暴露条件(例如,紫外照射条件)。光氧化胁迫可以有各种原因,例如强光条件或某些类型的诱导自由基形成的光照。

[0556] 应当注意,构成一种植物光氧化胁迫的条件可能不是另一种植物的光氧化胁迫条件。

[0557] 耐荫性

[0558] 遮荫胁迫或“弱光(LL)胁迫”可能成为影响植物生长和质量的问题。当非生物胁迫

是遮荫胁迫时,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以改善植物的耐荫性。也就是说,施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以允许最佳生长条件或天然生长条件通常需要部分日照或充分日照的植物耐受遮荫条件。各种类型的遮荫胁迫是可能的,例如长时间多云的天气、相邻植物或树的过度生长将阴影投射到植物上、或缺少阳光充足的种植位置。

[0559] 遮荫可能是周期性的问题。例如,在一年的某些月份中,位于植物附近的建筑物可能会将阴影投射到植物上,从而导致遮荫胁迫。随着地球在一年中移动,该建筑物可能在另几个月内不再将阴影投射到植物上,然后在下一年周期中该情况可能重复。在这种情况下,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在遮荫胁迫期开始之前施用于植物,并且也可以在遮荫胁迫期间施用。可以防止或减少遮荫胁迫期通常导致的对植物的损害。

[0560] 对于许多类型的植物,遮荫条件不被认为是非生物胁迫条件,因为一些植物需要遮荫作为其最佳生长条件的一部分。还应注意,构成一个植物的遮荫胁迫的条件可能不是另一植物的遮荫胁迫条件。

[0561] 耐旱性

[0562] 干旱可以定义为在足以耗尽土壤水分和伤害植物的一段时间内没有降雨或灌溉。当植物的水分流失超过植物根部吸收水分的能力和/或当植物的含水量降低到足以干扰正常种植过程时,就会产生干旱胁迫。干旱条件的影响的严重性可能因植物而不同,因为植物对水的需求可以随植物类型、植物年龄、根深度、土壤质量等而不同。

[0563] 本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在干旱开始之前和/或在干旱期间施用于植物。施用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以提高植物对干旱胁迫的抗性。与经受相同干旱胁迫的未经处理的植物相比,提高抗性可以包括维持或提高植物的质量。与经受相同干旱胁迫的未经处理的植物相比,提高抗性可以包括减少植物质量的退化。如果植物没有获得足够的降雨或灌溉,则所产生的干旱胁迫对生长的减慢可能比所有其它环境胁迫加在一起更多。

[0564] 还应注意,构成一种植物的干旱胁迫的条件可能不是另一种植物的干旱胁迫条件。

[0565] 防止盐损害

[0566] 盐可以天然存在于植物的生长环境中。盐度胁迫是指当植物在盐沼中或在其他盐分过高的条件下生长时,施加在植物上的渗透力。例如,在盐水体附近生长的植物可能暴露于空气中存在的盐或暴露于用于浇灌植物的水中存在的盐。在另一个实例中,在冬季期间施加到道路、人行道和车道表面用于改善驾驶条件的盐可能会转移和/或渗入到附近生长植物的土壤中。植物生长环境中这种增加的盐含量会导致盐度胁迫,从而可以损害植物。

[0567] 将本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合施用到植物中可以提高植物对盐度胁迫的抗性,并且防止或减少如果不处理将导致的植物质量的劣化。该组合可以在盐度胁迫之前或期间施用。

[0568] 还应注意,构成一种植物的盐度胁迫的条件可能不是另一种植物的盐度胁迫条件。

[0569] 耐移植休克性

[0570] 从一种生长环境移植到另一种生长环境(例如从花盆到花坛或花园)的植物,可能

由于暴露于新的环境条件(如风、直射阳光或新的土壤条件)而受到移植休克(transplant shock)胁迫。将本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合施用于植物的根部可以减少由移植引起的对植物的影响。在一些情况下,可以通过应用本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合减少或预防对移植植物的植物生长和/或发育的障碍。

[0571] 应当注意,构成一种植物的移植休克胁迫(transplant shock stress)的条件可能不是另一种植物的移植休克胁迫条件。

[0572] 对过量水分的耐性或耐涝性

[0573] 尽管植物需要一定量的水以用于健康的植物生长和发育,但是植物暴露于过量的水(“水分胁迫”)则会损害植物。在过量水分条件开始之前将本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合施用于植物可以提高植物对水分胁迫的抗性。本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合可以在水分胁迫期间施用,然而,本文所述的光敏剂化合物、组合物或组合的可能由于过量水分发生稀释。因此,在过量水分时期之前的预处理可以更有效。

[0574] 应当注意,构成一个植物的过度水分胁迫条件可能不是另一个植物的过度水分胁迫条件。

[0575] 杀虫活性

[0576] 在一些实施方式中,本说明书的化合物和组合可用于保护植物免受昆虫植物害虫的侵害。应理解,如本文所用,术语“植物害虫”或“害虫”是指已知或有可能对植物造成损害的昆虫和/或其幼虫。在一些实施方式中,本说明书的化合物和组合可以在害虫中诱导光致死亡。

[0577] 在一些实施方式中,害虫选自半翅目(蚜虫类、粉虱类、鳞类、粉蚧类、椿象类)、鞘翅目(甲虫类)、鳞翅目(蝴蝶类、飞蛾类)、双翅目(苍蝇类)、缨翅目(蓟马类)、直翅目(蚱蜢类、蝗虫类)、膜翅目(黄蜂类、蚂蚁类)、蜚蠊目(蟑螂类和白蚁类)和螨类害虫(蜘蛛螨)。

[0578] 害虫的非限制性实例包括:鳞翅目幼虫,如夜蛾科的粘虫(例如,甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua*))、糖蛾、尺蠖(例如,粉纹夜蛾(*Trichoplusia ni*))和棉铃虫(*heliolithines*) (例如,秋夜蛾(*Spodoptera fugiperda* J.E.Smith)、甜菜夜蛾(*Spodoptera exigua* Hübner)、小地老虎(*Agrotis ipsilon* Hufnagel)、和烟草夜蛾幼虫(*Heliothis virescens* Fabricius));来自螟蛾科的螟虫、箱虫、网虫、圆锥虫、卷心菜虫和骨架虫粉色蛀茎虫(例如,欧洲玉米螟(*Ostrinia nubilalis* Hübner)、脐橙螟(*Amyeloistransitella* Walker)、玉米根结网虫(*Crambuscaliginosellus* Clemens)、草地螟(螟蛾科:草螟亚科)如草地螟(*Herpetogramma licarsisalis* Walker));来自卷叶蛾科的卷叶虫、蚜虫、种实虫和果实虫(例如,冬虫夏草蛾(*Cydia pomonella* Linnaeus)、葡萄小卷叶蛾(*Endopiza viteana* Clemens)、梨小食心虫(*Grapholita molesta* Busck);和许多其他经济上重要的鳞翅目(例如,小菜蛾(*Plutella xylostella* Linnaeus)、棉红铃虫(*Pectinophoragossypiella* Saunders)、舞毒蛾(*Lymantria dispar* Linnaeus);以叶面为食的鞘翅目幼虫和成虫,包括来自长角象虫科、豆象科和象鼻虫科的象鼻虫(例如,棉铃象虫(*Anthonomusgrandis* Boheman)、稻水象虫(*Lissorhoptrusoryzophilus* Kuschel)、谷虫(*Sitophilus granarius*Linnaeus)、米虫(*Sitophilus oryzae* Linnaeus)、早熟禾象鼻虫(*Listronotus maculicollis* Dietz)、早熟禾谷象甲(*Sphenophorus parvulus* Gyllenhal)、狩猎谷象(*Sphenophorus venatus vestitus*)、丹佛谷象(*Sphenophorus*

cicatristriatus Fahraeus));来自叶甲科的跳甲、黄瓜叶甲、根虫、叶甲、马铃薯甲虫 (*Leptinotarsa decemlineata*) 和潜叶虫 (例如,西部玉米根虫 (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte));来自金龟子科的金龟子和其他甲虫 (例如,日本丽金龟 (*Popillia japonica* Newman)、东方丽金龟 (*Anomala orientalis* Waterhouse)、北方独角仙 (*Cyclocephala borealis* Arrow)、南方独角仙 (*Cyclocephala immaculata* Olivier) 或 *C. lurida* Bland)、蜣螂 (dung beetle) 和白蛴 (white grub) (蜣金龟属 (*Aphodius*) 物种)、草皮黑金龟 (*Ataenius pretulus* Haldeman)、绿色六月金龟 (*Cotinis nitida* Linnaeus)、亚洲花园甲虫 (*Maladera castanea* Arrow)、五月/六月鳃金龟 (*Phyllophaga* spp.) 和欧洲金龟子 (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky));来自皮蠹科 (*Dermestidae*) 的皮蠹;来自叩头甲科 (*Elateridae*) 的金针虫;来自小蠹科 (*Scolytidae*) 的树皮甲虫和来自拟步甲科 (*Tenebrionidae*) 的面粉甲虫;直翅目的成虫和若虫包括蚱蜢、蝗虫和蟋蟀 (例如,迁徙蚱蜢 (例如,血黑蝗 (*Melanoplus sanguinipes* Fabricius)、殊种蝗 (*M. differentialis* Thomas))、美洲蚱蜢 (例如,美洲沙漠蝗 (*Schistocerca americana* Drury)、荒地蚱蜢 (*Schistocerca gregaria* Forskal)、飞蝗 (*Locusta migratoria* Linnaeus)、灌木蝗 (*Zonocerus* spp.));双翅目的成虫和若虫包括潜叶蝇、蠓、果蝇 (*Tephritidae*)、麦秆蝇 (例如,瑞典麦秆蝇 (*Oscinella frit* Linnaeus));半翅目和同翅目的成虫和若虫例如来自盲蝽科的植物昆虫,来自叶蝉科的叶蝉 (例如, *Empoasca* spp.);来自蜡蝉科和飞虱科的蜡蝉 (例如,玉米飞虱 (*Peregrinus maidis*));来自角蝉科的角蝉;来自长蝽科的麦长蝽 (例如,多毛长蝽 (*Blissus leucopterus hirtus* Montandon) 和南部麦长蝽 (*Blissus insularis* Barber)) 以及其他种子蝽;来自沫蝉科的吹沫虫;来自缘蝽科的南瓜蝽;来自红蝽科的红蝽和棉红蝽;来自粉蚧科的粉蚧 (例如 *Planicoccus citri* Risso);来自蝉科的蝉;来自木虱科的木虱 (例如,柑橘木虱 (*Citrus psyllid* *Diaphorina citri*));来自粉虱科的粉虱 (银叶粉虱 (*Bemisia argentifolii*));来自蚜科的蚜虫,例如棉瓜蚜虫 (*Aphis gossypii*)、豌豆蚜虫 (*Acyrtosiphon pisum* Harris)、豇豆蚜虫 (*Aphis craccivora* Koch)、黑豆蚜虫 (*Aphis fabae* Scopoli)、甜瓜或棉花蚜虫 (*Aphis gossypii*)、苹果蚜 (*Aphis pomi* De Geer)、绣线蚜虫 (*Aphis spiraeicola* Patch)、毛地黄蚜虫 (*Aulacorthum solani* Kaltenbach)、草莓蚜 (*Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell)、俄罗斯小麦蚜 (*Diuraphis noxia* Kurdjumov/Plant Paaserini)、苹粉红劣蚜 (*Dysaphis plantaginea* Paaserini)、苹果绵蚜 (*Eriosoma lanigerum* Hausmann)、桃大尾蚜 (*Hyalopterus pruni* Geoffroy)、萝卜蚜 (*Lipaphis erysimi* Kaltenbach)、麦蚜虫 (*Metopolophium dirrhodum* Walker)、马铃薯蚜 (*Macrosipum euphorbiae* Thomas)、桃蚜 (*Myzus persicae* Sulzer)、莴苣蚜 (*Nasonovia ribisnigri* Mosley)、根蚜和瘦蚜、玉米叶蚜 (*Rhopalosiphum maidis* Fitch)、乌樱桃燕麦蚜 (*Rhopalosiphum padi* Linnaeus)、麦二叉蚜 (*Schizaphis graminum* Rondani)、英国粮食蚜虫 (*Sitobion avenae* Fabricius)、斑点苜蓿蚜虫 (*Therioaphis maculata* Buckton)、黑柑橘蚜虫 (*Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe)、桔二叉蚜 (*Toxoptera citricida* Kirkaldy) 和桃蚜 (桃蚜);来自根瘤蚜科的根瘤蚜;来自粉蚧科的粉蚧;来自瓢虫科、硬蛛科和玛格蛛科的 scales;来自网蝽科的网蝽;来自蝽科的椿象;缨翅目的成虫和幼虫包括洋葱蓟马 (*Thrips tabaci* Lindeman)、西花蓟马 (*Frankliniella* spp.) 和其他以叶为食的蓟马。。农艺害虫还包括无脊椎动物节肢

动物,例如来自叶螨科的螨类:双斑叶螨(例如,二点叶螨(*Tetranychus urticae* Koch))、来自芸香科的扁螨(例如,柑橘扁螨(*Brevipalpus lewisi* McGregor));来自瘿螨科的锈螨和芽螨以及其他以叶为食的螨。经济上重要的农业害虫线虫(例如,根结线虫属(*Meloidogyne*)的根结线虫,短体线虫属(*Pratylenchus*)的病斑线虫,和毛状线虫属(*Trichodorus*)的粗根线虫)和来自线虫目、蛔虫目、蛲虫目、小杆目、旋尾目和嘴刺目的线虫纲、绦虫纲、吸虫纲和棘头目纲的成员。

[0579] 植物的类型

[0580] 本发明的组合可以用于受非生物胁迫影响的各种类型的植物。所述植物可以是非木本作物、木本植物或草坪草。该植物可以选自由以下组成的组的植物:作物、观果植物、蔬菜植物、豆科植物、谷类植物、饲料植物、油料种子植物、田间植物、园林植物、温室植物、室内植物、花卉植物、草坪植物、草坪草、树(例如果树)和其它可能受微生物病原体和/或一种或多种非生物胁迫影响的植物。在无光或有光的情况下,本说明书的一些化合物会显示出对各种有害植物害虫的一定程度的毒性。

[0581] 在一些实施方案中,植物是选自由以下组成的组的作物:甘蔗、小麦、水稻、玉米(玉蜀黍)、马铃薯、甜菜、大麦、甘薯、木薯、大豆、番茄和豆类(菜豆和豌豆)。

[0582] 在其它实施方案中,植物是选自由落叶树和常绿树组成的组的树。树的实例包括但不限于枫树、果树(诸如柑橘树、苹果树和梨树)、橡树、白蜡树、松树和云杉树。

[0583] 在其它实施方案中,植物是灌木。

[0584] 在其他实施方案中,植物是水果植物或坚果植物。所述植物的非限制性实例包括:针叶樱桃(acerola,巴巴多斯樱桃)、释迦凤梨(atemoya)、杨桃(星果)、红毛丹、杏仁、杏、櫻桃、油桃、桃、开心果、苹果、鳄梨、香蕉、芭蕉(platain)、蓝莓、灌木浆果、蔓越莓、树莓、无花果、葡萄、芒果、橄榄、木瓜、梨、菠萝、李子、草莓、葡萄柚、柠檬、莱檬、橙子(例如,脐橙和柳橙(Valencia))、橘柚(tangelo)、橘子(tangerine)、柑和浆果植物和小果植物群(小果植物群)。

[0585] 在其他实施方案中,植物是蔬菜植物。所述植物的非限制性实例包括:芦笋、豆类、甜菜、西兰花、芥兰(Chinese broccoli)、束球花甘蓝(broccoli raab)、孢子甘蓝、卷心菜、菜花、大白菜(例如小白菜和纳帕(napa))、中国芥菜(Chinese mustard cabbage)(芥菜)、卡瓦卢西兰花(Cavalo broccoli)、羽衣甘蓝、无头甘蓝(kale)、球茎甘蓝(kohlrabi)、水菜(mizuna)、芥菜(mustard greens)、芥末菠菜(mustard spinach)、油菜(rape greens)、芹菜、佛手瓜、冬瓜(Chinese waxgourd)、枸橼西瓜(citron melon)、黄瓜、小黄瓜、hyotan、cucuzza、丝瓜、中国秋葵、胶苦瓜(balsam apple)、苦瓜(balsam pear)、苦瓜(bitter melon)、中国黄瓜、真哈密瓜(true cantaloupe)、哈密瓜、卡萨巴甜瓜(casaba)、克伦肖瓜(crenshaw melon)、黄金培肖瓜(golden pershaw melon)、白兰瓜、蜜瓜(honey galls)、柑瓜(mango melon)、波斯香瓜(Persian melon)、南瓜、西葫芦、笋瓜(winter squash)、西瓜、芋头(芋艿)、茄子、姜、人参、草药和香料(例如卷叶罗勒、香蜂叶、芫荽、墨西哥牛至,薄荷)、日本萝卜(白萝卜)、生菜、秋葵、辣椒、土豆、水萝卜、甘薯、中国洋蓐(日本洋蓐)、玉米和番茄。

[0586] 在其它实施方案中,植物是花卉植物,例如玫瑰、观花灌木或观赏植物。这种植物的非限制性实例包括:花卉植物和观叶植物(包括玫瑰和其它观花灌木、观叶植物和花坛植

物),果树(如苹果树、樱桃树、桃树和梨树),非果树,庭荫树,观赏树和灌木(例如针叶林、落叶阔叶常绿植物和木质观赏植物)。

[0587] 在一些实施方案中,植物是室内植物。这种植物的非限制性实例包括:菊花(chrysanthemum)、万年青(dieffenbachia)、龙血树(dracaena)、蕨类植物(ferns)、梔子(gardenias)、天竺葵(geranium)、玉树(jade plant)、棕榈、喜林芋(philodendron)和鹅掌柴(schefflera)。

[0588] 在一些实施方案中,植物是在温室中生长的植物。这种植物的非限制性实例包括:霍香(ageratum)、麒麟花(crown of thorns)、花叶万年青属(dieffenbachia)、山茱萸(dogwood)、龙血树(dracaena)、蕨类(ferns)、榕属类(ficus)、冬青(holly)、桔梗(lisianthus)、木兰(magnolia)、兰花、棕榈、矮牵牛花(petunia)、一品红(poinsettia)、鹅掌柴(schefflera)、向日葵、粗肋草属(aglaonema)、紫菀属(aster)、杜鹃花属(azaleas)、秋海棠属(begonias)、紫水晶属(browallia)、山茶花(camellias)、康乃馨、青葙属(celosia)、菊属(chrysanthemum)、鞘蕊花属(coleus)、大波斯菊(cosmos)、紫薇(crepe myrtle)、银叶菊(dusty miller)、复活节百合(easter lilies)、倒挂金钟属(fuchsia)、梔子属(gardenias)、非洲菊(gerbera)、蜡菊属(helichrysum)、木槿属(hibiscus foliage)、绣球花属(hydrangea)、凤仙花属(impatiens)、玉树(jade plant)、金盏花(marigold)、新几内亚属(new guinea)、凤仙花属(impatiens)、烟草属(nicotiana)、喜林芋(philodendron)、马齿苋属(portulaca)、丽格海棠(rieger begonias)、金鱼草(snapdragon)和百日草属(zinnias)。

[0589] 组合的协同效应

[0590] 在一些实施方式中,所述组合可以表现出抑制植物中微生物病原菌生长的协同响应。应当理解,本文中所用的术语“协同”或“协同的”是指组合(或组合物)中的两种或多种组分的相互作用,使得它们的组合效应大于它们的个体效应的总和。本说明书的上下文中,这可以包括含氮大环化合物、油和螯合剂中的两种或多种的作用。在一些情况下,含氮大环化合物和油可以以协同有效的量存在。在一些情况下,含氮大环化合物和螯合剂可以以协同有效的量存在。在一些情况下,油和螯合剂可以以协同有效的量存在。在一些情况下,含氮大环化合物、油和螯合剂可以以协同有效的量存在。

[0591] 在一些情况下,可以用S.R.Colby,“Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations”,Weeds 15,20-22(1967)中提出的方法来评估协同作用。预期功效(E)可以表示为: $E = X + Y(100 - X) / 100$,其中X是组合中第一组分的功效,以未处理的对照的%表示,而Y是组合中第二组分的功效,以未处理的对照的%表示。当观察到的功效高于预期功效时,这两种组分被认为以协同有效量存在。

[0592] 实施例

[0593] 在以下实验步骤和实施例的描述中使用了一些缩写和首字母缩略词。尽管这些缩写词和首字母缩略词中的大多数将被本领域技术人员理解,表A包含这些缩写词和首字母缩略词中的大多数的列表。

[0594] 表A:缩写词和首字母缩略词列表

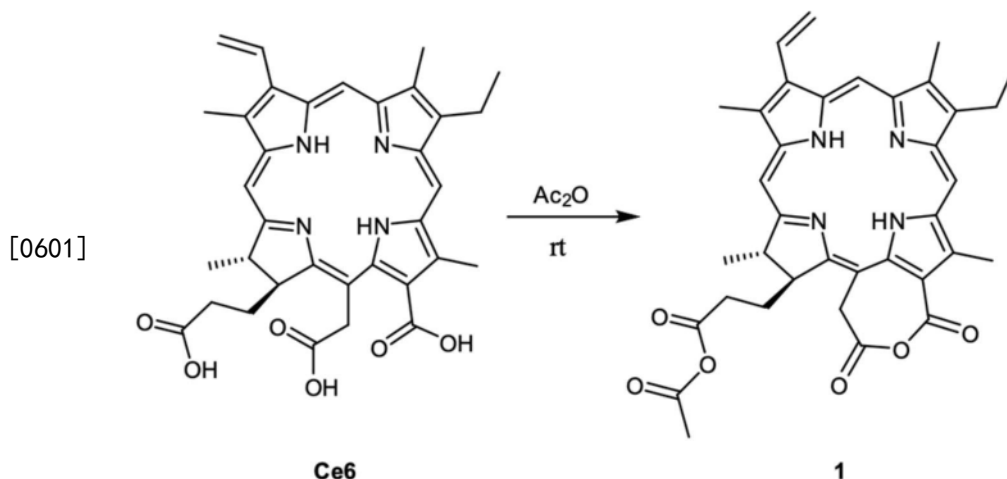
缩写	含义
Ac ₂ O	醋酸酐
DCM	二氯甲烷
rt	室温
DMAE	二甲氨基乙基
BAE	丁基氨基乙基
DMAB	二甲氨基丁基
DEAEAE	二乙氨基乙基氨基乙基
[0595] C ₄	正丁基
C ₁₂	正十二烷基
Tf	三氟甲磺酸盐
TMEA	三甲基乙基铵
EP OA	乙基磷酸辛基铵
T(TMS)SP	三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基丙基
3TP	3-硫戊烷
4-DMAP	4-二甲氨基吡啶
[0596] Boc ₂ O	二碳酸二叔丁酯
AcN	乙腈

[0597] 化合物的制备

[0598] 二氢卟吩e6(Ce6) 购自Frontier Scientific; 醋酸酐购自Caledon; 二叔丁基二碳酸酯、乙酸铜(II)、乙酸锌(99.99%)、乙酸钡(II)、三甲基氯硅烷、MeI、碳酸钾、碳酸氢钠、N-(正丁基)乙二胺(97%)、N,N-二甲基丁二胺(98%)、N,N-二乙基二亚乙基三胺(98%)、正丁胺、十二胺、(2-氨基乙基)三甲基氯化铵盐酸盐(DMAE·HCl)、聚(乙二醇)单油酸酯(MW 860)和三氟甲烷磺酸镧(III) 购自Sigma-Aldrich; (3-氨基丙基)三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷购自Gelest; 聚乙二醇单烯丙基醚购自Clariant; α -羟基-聚(乙二醇)- ω -(乙硫基)乙胺购自Enroute Interfaces。所有化学品均按原样使用。本研究中使用的溶剂购自Caledon, 并在使用前在氮气流下通过活性氧化铝柱进行干燥。报告的产率是假设单功能和双功能产物为1:1混合物的质量平衡。

[0599] ¹H和¹³CNMR光谱在室温在Bruker AV-600上记录(分别为质子600.13MHz, 碳150.9MHz)。使用Agilent 6340离子阱质谱仪进行电喷雾电离质谱(ESI-MS)。

[0600] 化合物1 (Ce6-Ac¹⁷-Cycl^{13,15}二酐)



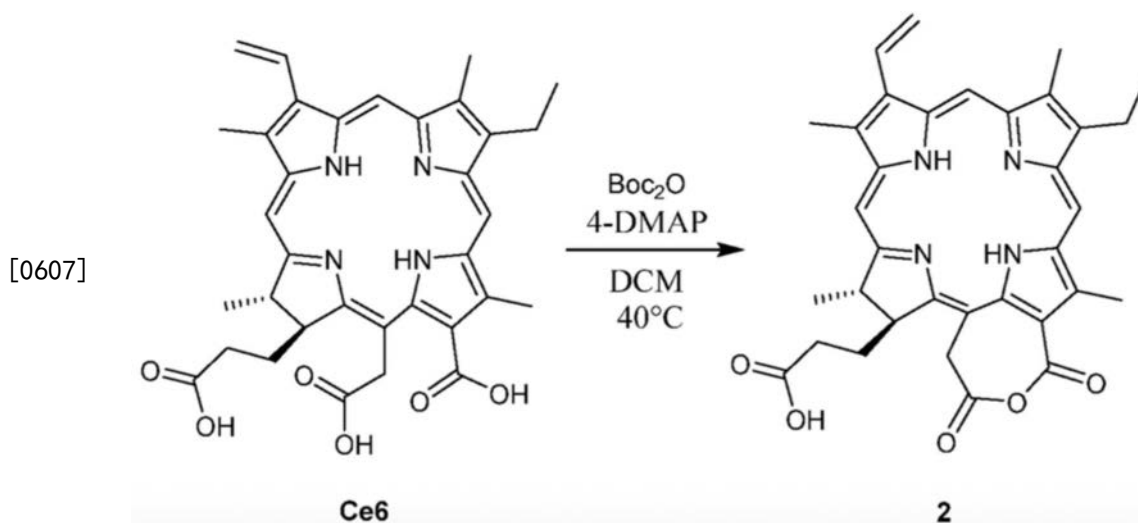
[0602] 使二氢卟吩e6(Ce6) (0.261g, 0.44mmol) 悬浮于无水乙酸酐 (44mL) 中。在没有环境光的情况下, 将反应混合物在室温搅拌20小时。在45℃和减压下除去乙酸和挥发性有机物。使残余物悬浮于二氯甲烷 (DCM, 20mL) 中并过滤。减压除去DCM后, 得到0.250g化合物1, 为深紫色固体 (产率91%)。

[0603] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, CD₂Cl₂): -0.65 (br, 1H), -0.53 (br, 1H), 1.24 (m, 3H), 1.57 (m, 3H), 1.66 (d, 3H, J=7.0Hz), 2.00 (s, 2H), 2.02 (m, 1H), 2.28 (m, 1H), 2.57 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 3.07 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 3.56 (m, 2H), 3.59 (s, 3H), 4.10 (m, 1H), 4.32 (m, 1H), 4.45 (m, 1H), 5.27 (m, 2H), 6.06 (d, 1H, J=11.6Hz), 6.23 (d, 1H, J=17.8Hz), 7.85 (m, 1H), 8.49 (s, 1H), 9.20 (s, 1H) 和 9.48 (s, 1H) ppm。

[0604] ¹³C NMR (δ, 150.9MHz, CD₂Cl₂): 11.1, 11.2, 12.1, 17.5, 19.6, 22.4, 23.4, 24.2, 29.4, 30.8, 32.3, 39.2, 40.7, 49.4, 52.3, 94.1, 99.0, 99.1, 104.7, 117.1, 122.9, 128.9, 129.1, 129.4, 131.3, 132.8, 125.5, 136.4, 136.5, 137.8, 141.4, 142.7, 146.4, 149.7, 157.6, 160.9, 165.7, 166.3, 166.8, 168.0 和 174.3 ppm。

[0605] MS-ESI (HRMS) m/z, C₃₆H₃₇N₄O₆ (M+H⁺), 计算值: 621.2635; 实测值: 621.2708。

[0606] 化合物2 (Ce6-Cycl^{13,15}酸酐)

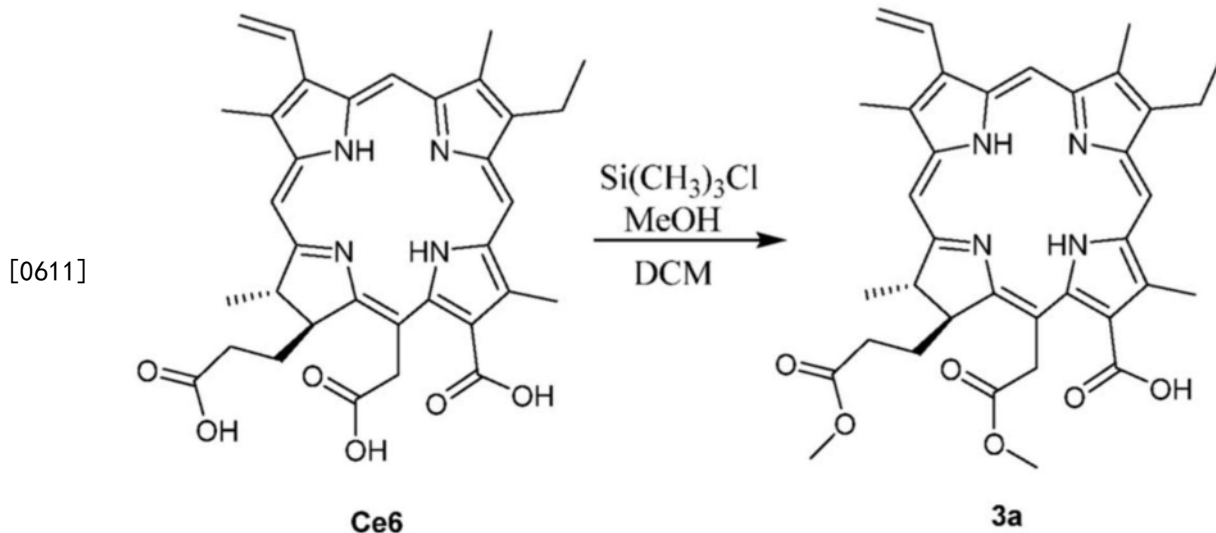


[0608] 将Ce6 (0.255g, 0.427mmol)、二碳酸二叔丁酯 (0.099g, 0.441mmol) 和4-二甲基氨基

基吡啶 (0.004g, 0.036mmol) 在 DCM (30mL) 中的混合物在 40℃ 加热 2 小时。过滤反应混合物, 在 40℃ 减压下除去溶剂和挥发物, 所得固体用己烷 (3 × 10mL) 洗涤, 然后真空干燥, 得到化合物 2, 0.253g, 产率 89%。

[0609] MS-ESI (HRMS) m/z, C₃₄H₃₅N₄O₅ (M+H⁺), 计算值: 579.2602; 实测值: 579.2600。

[0610] 化合物 3a (Ce6-二甲基^{15,17}酯)



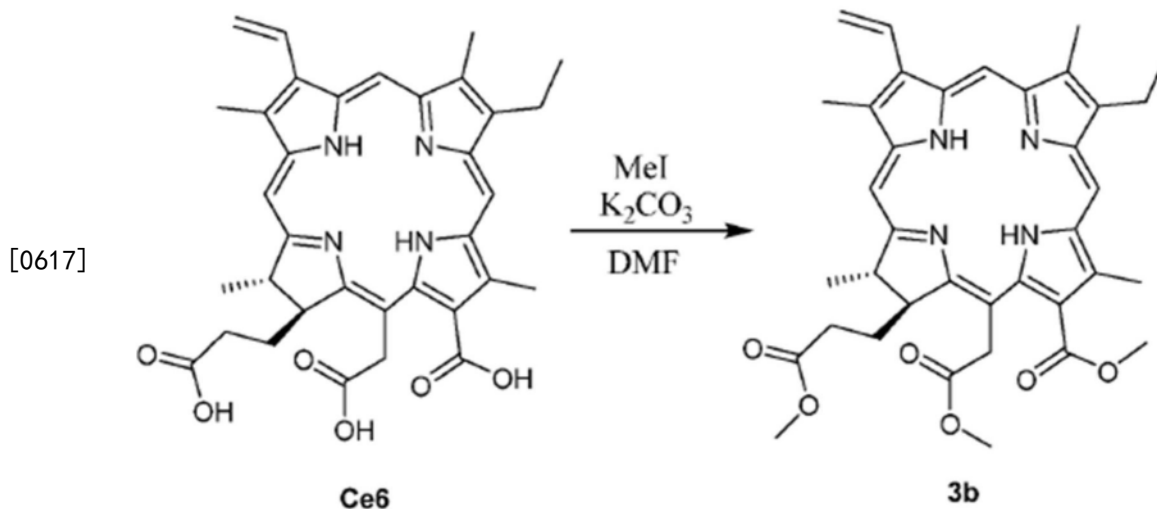
[0612] 在室温向 Ce6 (1.001g, 1.678mmol) 的 DCM (20mL) 悬浮液中缓慢加入三甲基氯硅烷 (1.185g, 10.906mmol), 将混合物在室温搅拌 5 分钟, 然后缓慢加入甲醇 (7mL)。在室温搅拌过夜后, 使混合物减压浓缩至约 5mL, 在乙醚 (20mL) 中沉淀。沉淀物用乙醚 (10mL × 3) 洗涤, 真空干燥, 得到化合物 3a (Ce6-二甲基^{15,17}酯) (0.946g, 90% 产率)。

[0613] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, CDCl₃): 1.50 (m, 6H), 2.13 (m, 2H), 2.32 (m, 1H), 3.06-3.32 (m, 12H), 3.38 (m, 2H), 3.57 (m, 3H), 3.66 (s, 3H), 4.14 (m, 3H), 4.65 (br, 2H), 4.96 (br, 2H), 6.05 (m, 2H), 7.61 (m, 1H), 8.35 (s, 1H), 9.33 (s, 1H), 9.55 (s, 1H) ppm。

[0614] ¹³C NMR (δ, 150.9MHz, CDCl₃): ¹³C NMR (δ, 150.9MHz, CDCl₃): 11.3, 12.3, 13.17, 16.6, 19.6, 23.2, 27.4, 30.4, 39.9, 47.9, 49.8, 51.9, 52.8, 93.1, 101.1, 108.0, 122.1, 125.5, 128.0, 133.1, 133.2, 133.8, 134.4, 136.7, 139.0, 141.3, 143.8, 168.0, 169.6, 169.7, 172.0, 173.3 ppm。

[0615] MS-ESI (HRMS) m/z, C₃₆H₄₁N₄O₆ (M+H⁺), 计算值: 625.3021; 实测值: 625.3031。

[0616] 化合物 3b (Ce6-三甲基^{13,15,17}酯)



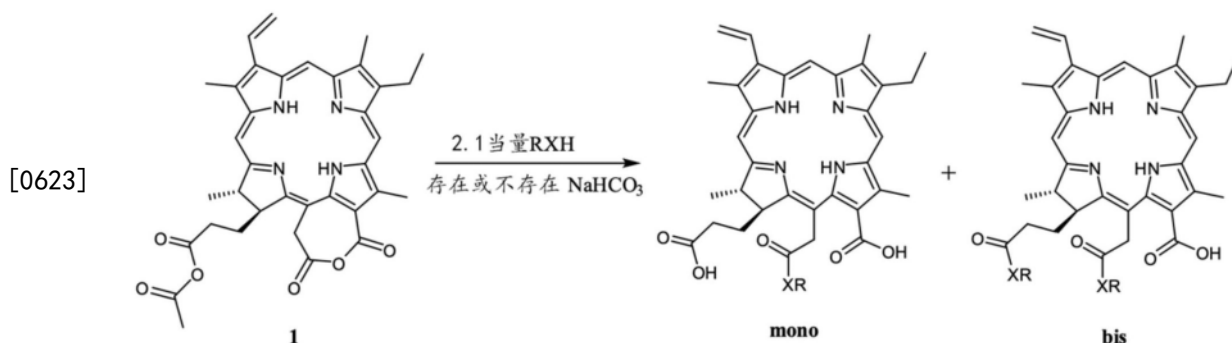
[0618] 向二氢卟吩e6 (1.990g, 3.34mmol) 的DMF (40mL) 溶液中加入碳酸钾 (23.070g, 166.92mmol); 滴加MeI (4.739g, 33.38mmol)。将反应混合物在室温在N₂中在没有环境光的情况下搅拌过夜后, 加入饱和的NH₄Cl水溶液 (30mL)。然后用DCM (20mL × 3) 萃取所得混合物, 合并的有机层用盐水 (5mL) 洗涤, 经Na₂SO₄干燥, 过滤, 真空浓缩, 并在MeOH中沉淀。过滤所得沉淀物并真空干燥, 得到纯化合物3b (Ce6-三甲酯) (1.753g, 82%产率)。

[0619] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, CDCl₃): -1.56 (s, 1H), -1.42 (s, 1H), 1.58 (m, 3H), 1.67 (m, 3H), 2.12 (m, 2H), 2.47 (m, 1H), 3.15 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 3.63 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 4.16 (s, 3H), 4.33 (m, 2H), 5.15 (d, 1H, J=18.9Hz), 5.26 (d, 1H, J=19.0Hz), 6.00 (d, 1H, J=14.5Hz), 6.20 (d, 1H, J=17.9Hz), 7.90 (m, 1H), 8.64 (s, 1H), 9.41 (s, 1H), 9.57 (s, 1H) ppm。

[0620] ¹³C NMR (δ, 150.9MHz, CDCl₃): 11.3, 12.2, 12.4, 17.7, 19.7, 23.0, 29.6, 31.1, 49.4, 51.7, 52.2, 53.0, 53.1, 93.6, 102.2, 102.3, 121.8, 123.6, 129.4, 130.6, 134.8, 135.4, 135.5, 135.9, 136.5, 139.5, 145.0, 148.9, 154.8, 167.0, 169.5, 169.6, 173.1, 173.6。

[0621] MS-ESI (HRMS) m/z, C₃₇H₄₃N₄O₆ (M+H⁺), 计算值: 639.3177; 实测值: 639.3169。

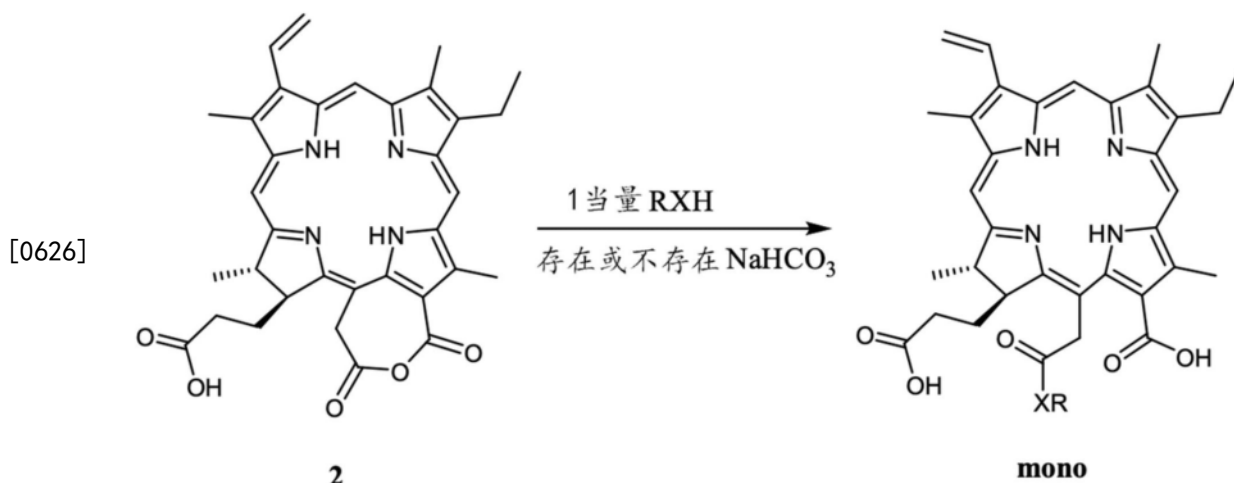
[0622] 一般步骤A



[0624] 按照Ce6-双酸酐(化合物1)的合成步骤, 真空除去乙酸酐和挥发性有机物后, 将所得Ce6-双酸酐(深色固体)重新溶解在DCM中并过滤, 加入相应的胺或醇化合物RXH (X=NH或O, 2.1当量)。在没有环境光的情况下, 将混合物在室温搅拌过夜。过滤反应混合物, 浓缩并在乙醚中沉淀。沉淀步骤重复两次, 所得沉淀物通过过滤分离, 用乙醚 (5mL × 2) 洗涤, 然后

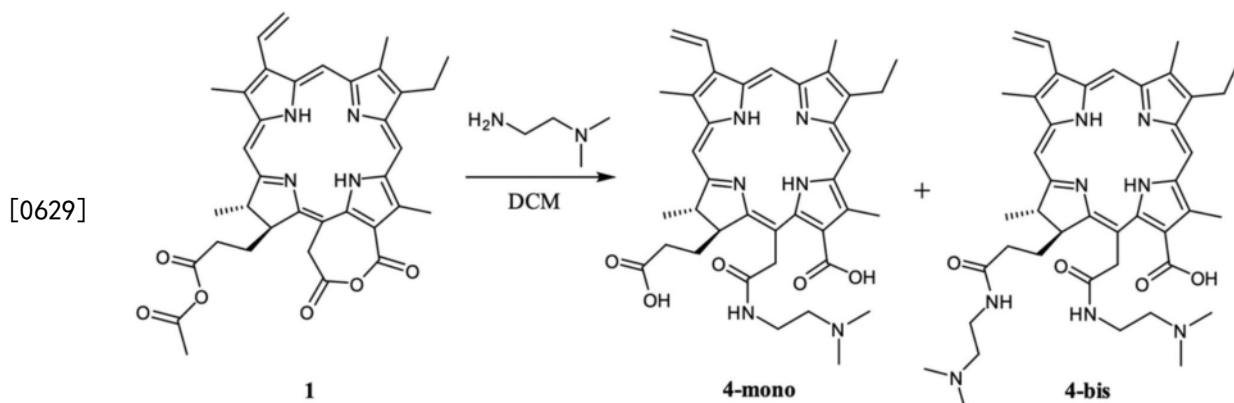
真空干燥。

[0625] 一般程序B



[0627] 按照Ce6-单酸酐(化合物2)的合成步骤,用己烷洗涤后,将所得Ce6-单酸酐重新溶解在DCM(20mL)中,加入相应的胺或醇(RXH,X=NH或O,1当量)。在没有环境光的情况下,将混合物在室温搅拌4小时。浓缩反应混合物并在乙醚中沉淀,过滤分离沉淀物,用乙醚(5mL×2)洗涤,将沉淀物溶解在DCM(10mL)中,过滤DCM溶液,将沉淀物用DCM(5mL)洗涤两次。将合并的DCM溶液在减压下蒸发,然后真空干燥。

[0628] 化合物4-混合(Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺)



[0630] 按照通用步骤A,Ce6(4.9447g,8.30mmol)、乙酸酐(60mL,634.7mmol)、N,N-二甲基乙二胺(3.0712g,33.2mmol)用作反应物。化合物4-混合是通过化合物4-单(Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺)和化合物4-双(Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺)(产率94%)以1.46:1比例的混合物基于LC-UV-HRMS(ESI)的结果获得。

[0631] ¹H NMR(δ,600.13MHz,CDCl₃):-2.14(br,1H),-1.90(br,1H),1.67-1.73(m,6H),1.93-2.11(m,9H),2.25-2.33(m,5H),2.60-2.75(m,5H),3.35(m,3H),3.46(m,3H),3.60(m,3H),3.82(m,2H),4.47-4.50(m,2H),6.15(d,1H,J=11.6Hz),6.37(d,1H,J=17.8Hz),8.13(m,1H),8.82,8.85(s,1H),9.66,9.67,9.70(s,2H)ppm。

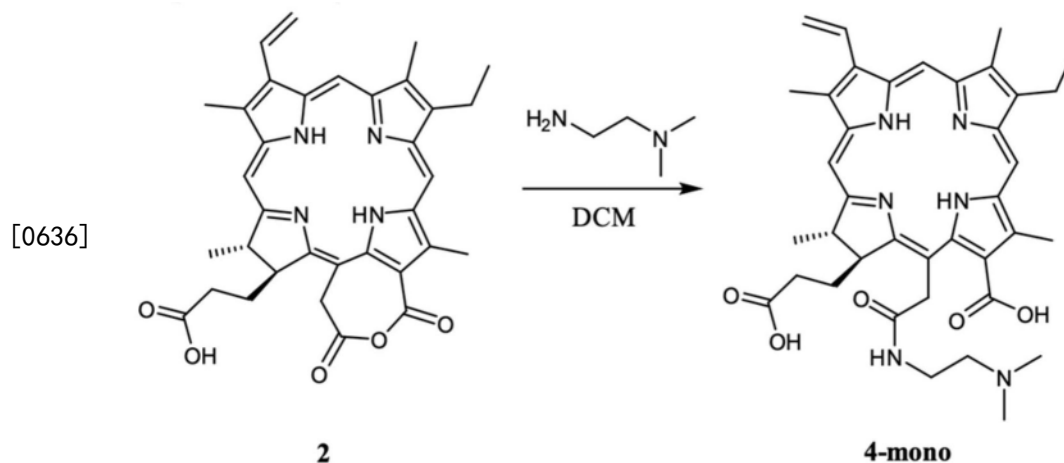
[0632] ¹³C NMR(δ,150.9MHz,CDCl₃):11.39,12.16,15.29,17.79,19.71,23.03,23.29,23.33,30.76,31.06,37.40,39.25,39.83,42.71,43.29,43.88,44.75,45.35,49.05,49.21,53.22,56.55,58.06,93.65,93.66,98.80,100.0,100.3,103.4,121.3,129.33,129.5,129.7,131.0,132.5,132.8,133.7,133.8,133.9,134.0,134.3,134.5,135.5,

136.06, 136.13, 137.8, 137.9, 144.1, 144.2, 149.1, 152.9, 153.0, 168.5, 172.8, 175.4, 177.0, 179.2 ppm。

[0633] Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C38 H47 N6 O5 (M+H⁺),计算值:667.3602;实测值:667.3604。

[0634] Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C42 H57 N8 O4 (M+H⁺),计算值:737.4497;实测值:737.4495。

[0635] 化合物4-单(Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺)

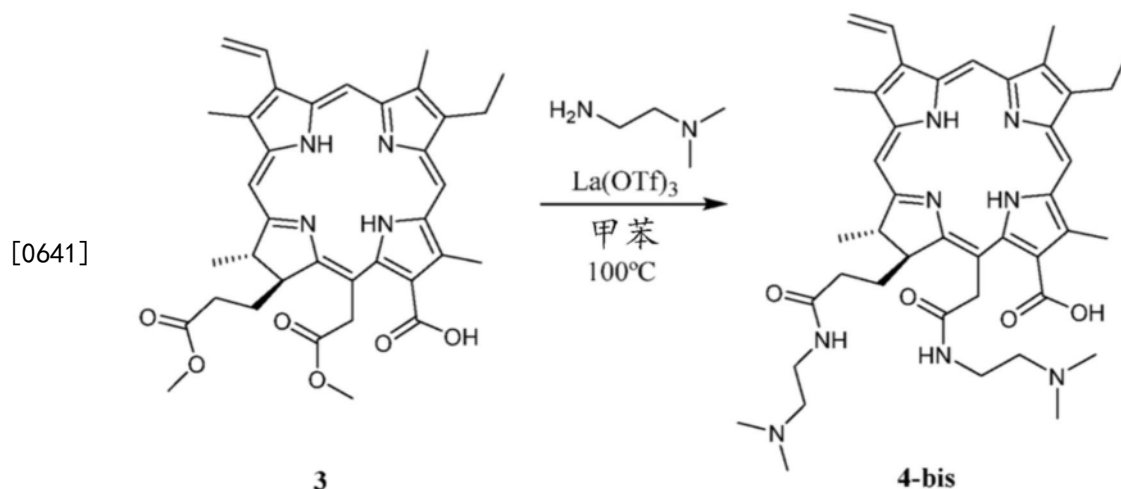


[0637] 按照通用步骤B,使用Ce6 (0.254g, 0.427mmol)、二碳酸二叔丁酯(0.099g, 0.441mmol)、4-二甲基氨基吡啶(0.004g, 0.036mmol)和N,N-二甲基乙二胺(0.040g, 0.42mmol)。获得呈深绿色固体的Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺(0.264g, 93%产率)。

[0638] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, CDCl₃): -2.37 (s, 1H), -1.99 (br, 1H), 1.67 (m, 6H), 1.93-2.11 (m, 6H), 2.22 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 2.51 (m, 2H), 2.74 (br, 2H), 3.30 (s, 3H), 3.50 (m, 6H), 3.75 (s, 2H), 4.46 (br, 2H), 5.33 (br, 1H), 5.86 (br, 1H), 6.14 (d, 2H, J=11.2Hz), 6.35 (d, 2H, J=17.8Hz), 8.11 (m, 1H), 8.23 (s, 1H), 9.59 (s, 1H), 9.65 (s, 1H) ppm。

[0639] Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺,MS-ESI (HRMS)m/z,C38 H47 N6 O5, (M+H⁺) 计算值:667.3602;实测值:667.3600。

[0640] 化合物4-双(Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺)



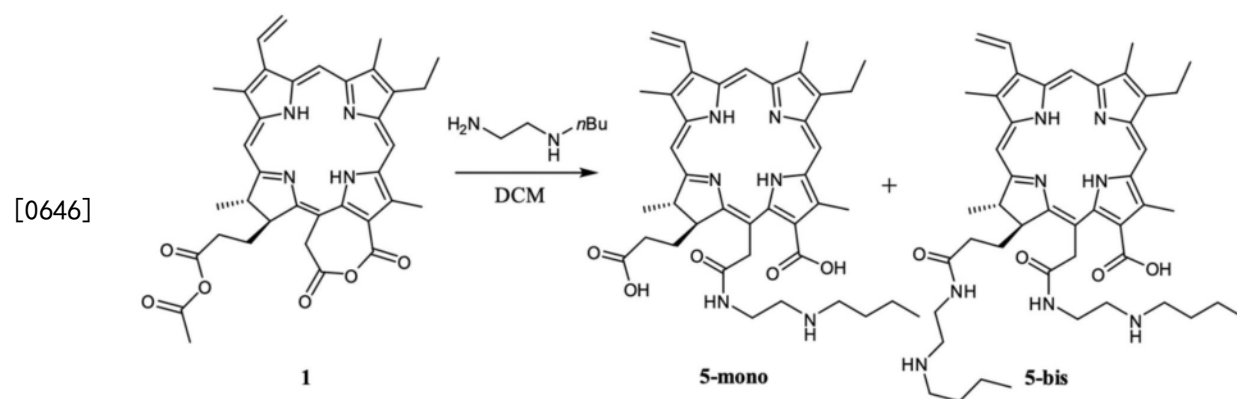
[0642] 化合物3Ce6-二甲基^{15,17}酯(0.200g, 0.320mmol)、N,N-二甲基乙二胺(0.0612g,

0.65mmol)和三氟甲磺酸镧(III)(0.0192g,0.032mmol)的甲苯溶液(50mL)在100℃加热24小时。在减压下浓缩反应混合物至约5mL,并冷却至室温,过滤收集所得沉淀,用甲苯(2mL×2)洗涤,并在室温真空中干燥得到深绿色固体的Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺(0.215g,91%)。

[0643] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, DMSO) : -2.30 (s, 1H) , -1.90 (s, 1H) , 1.69-1.72 (m, 6H) , 2.19 (m, 12H) , 2.23 (m, 2H) , 2.45 (m, 4H) , 2.67 (m, br, 2H) , 2.88 (m, 4H) , 3.34 (s, 3H) , 3.52 (s, 3H) , 3.56 (s, 3H) , 3.83 (m, 2H) , 4.49 (m, 1H) , 4.60 (m, 1H) , 6.18 (d, 1H, J=11.6Hz) , 6.47 (d, 1H, J=17.9Hz) , 8.36 (m, 1H) , 9.10 (s, 1H) , 9.69 (s, 1H) , 9.78 (s, 1H) ppm。

[0644] Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺:MS-ESI (HRMS) m/z, C42 H57 N8 O4 (M+H⁺) 计算值:737.4497。实测值:737.4504。

[0645] 化合物5-混合 (Ce6-混合-BAE^{15,17}酰胺)



[0647] 按照通用步骤A,使化合物1(0.300g,0.484mmol)溶解于DCM(20mL)中,并加入N-(正丁基)乙二胺(0.115g,0.967mmol)。化合物5-混合是以5-单(Ce6-单-BAE¹⁵酰胺)和5-双(Ce6-二-BAE^{15,17}酰胺)的混合物获得,呈深绿色固体(0.324g,90%产率)。

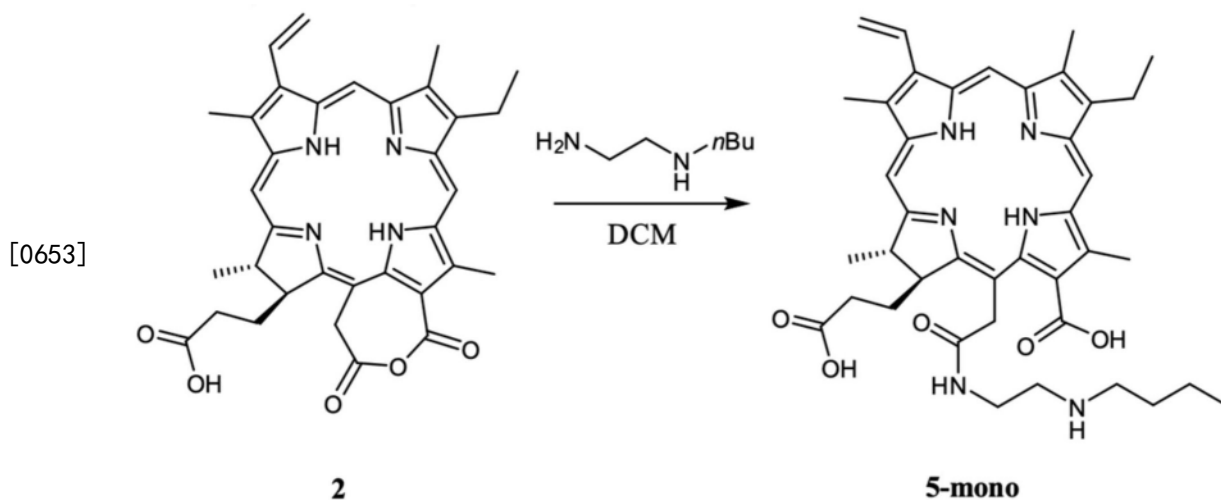
[0648] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, CDCl₃) : -2.26 (br, 1H) , -1.95 (br, 1H) , 0.76 (m, 3H) , 1.20-1.37 (m, 4H) , 1.64 (m, 6H) , 2.07-2.30 (m, 2H) , 2.40-2.77 (m, 6H) , 3.22 (m, 3H) , 3.39 (m, 3H) , 3.48 (m, 3H) , 3.71 (m, 2H) , 4.41 (m, br, 2H) , 5.52 (br, 2H) , 6.01 (d, 1H, J=10.7) , 6.24 (m, 1H) , 8.00 (m, 1H) , 8.85 (s, 1H) , 9.60 (br, 2H) ppm。

[0649] ¹³C NMR (δ, 150.9MHz, CDCl₃) : 11.4, 12.1, 12.2, 13.4, 13.7, 17.8, 19.8, 20.2, 22.7, 23.2, 23.5, 27.6, 27.8, 30.9, 31.3, 34.2, 36.5, 39.6, 39.9, 45.0, 46.8, 47.0, 47.5, 48.1, 48.8, 53.5, 94.1, 99.0, 100.4, 102.3, 121.3, 129.4, 129.7, 131.2, 132.5, 133.9, 134.0, 134.2, 135.2, 136.2, 138.1, 144.2, 149.3, 153.1, 168.7, 169.4, 175.8, 176.0, 177.4, 180.7 ppm。

[0650] Ce6-单-BAE¹⁵酰胺,MS-ESI (HRMS) m/z, C40 H51 N6 O5 (M+H⁺) ,计算值:695.3915;实测值:695.3916。

[0651] Ce6-双-BAE^{15,17}酰胺,MS-ESI (HRMS) m/z, C46 H65 N8 O4 (M+H⁺) ,计算值:793.5123;实测值:793.5121。

[0652] 化合物5-单 (Ce6-单-BAE¹⁵酰胺)



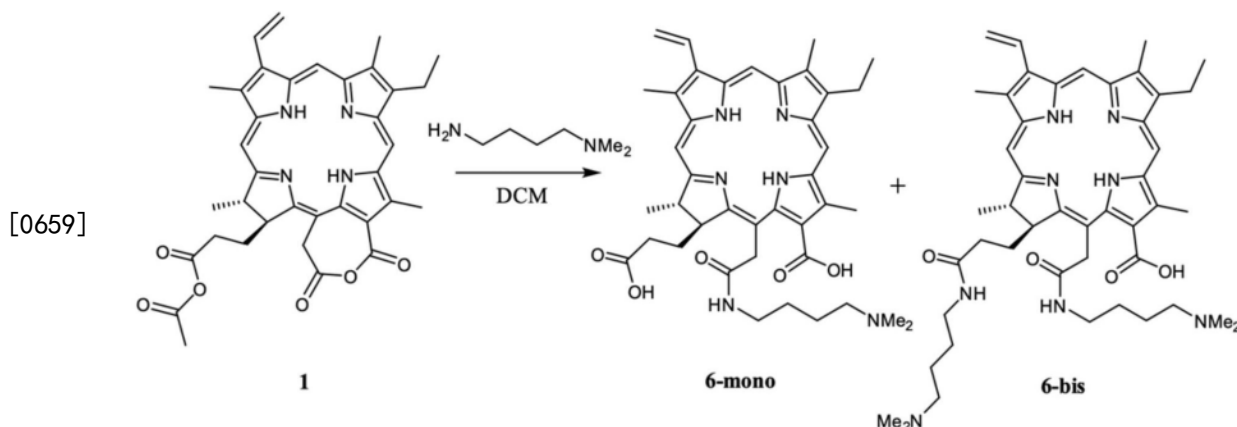
[0654] 按照通用步骤B,使用Ce6 (0.318g, 0.533mmol)、二碳酸二叔丁酯 (0.118g, 0.540mmol)、4-二甲基氨基吡啶 (0.003g, 0.025mmol) 和N-(正丁基)乙二胺 (0.064g, 0.533mmol)。获得呈深绿色固体的Ce6-单-BAE¹⁵酰胺 (0.322g, 87%产率)。

[0655] ¹H NMR (δ , 600.13MHz, CDCl₃): -2.33 (s, 1H), -1.99 (br, 1H), 0.68 (m, 3H), 1.20 (br, 2H), 1.37 (br, 2H), 1.61 (br, 6H), 2.19 (m, 2H), 2.41 (m, 2H), 2.76 (m, 4H), 3.22 (m, 3H), 3.38 (m, 3H), 3.48 (m, 3H), 3.70 (m, 2H), 4.37 (br, 1H), 4.44 (br, 1H), 5.49 (br, 2H), 6.01 (d, 1H, J = 10.7), 6.23 (m, 1H, J = 17.4), 8.01 (m, 1H), 8.78 (s, 1H), 9.59 (br, 2H) ppm。

[0656] ¹³C NMR (δ , 150.9MHz, CDCl₃): 11.4, 12.0, 12.2, 13.2, 13.7, 17.7, 19.5, 19.7, 20.1, 23.5, 27.5, 30.4, 32.9, 36.6, 39.6, 44.7, 46.7, 47.6, 48.8, 53.3, 94.0, 99.0, 100.3, 102.4, 121.2, 128.6, 129.3, 129.7, 131.4, 132.5, 133.7, 133.9, 134.3, 135.3, 136.1, 137.9, 144.1, 149.4, 153.0, 168.2, 169.0, 175.5, 175.9, 180.2 ppm。

[0657] Ce6-单-BAE¹⁵酰胺, MS-ESI (HRMS) m/z, C₄₀ H₅₁ N₆ O₅ (M+H⁺), 计算值: 695.3915; 实测值: 695.3916。

[0658] 化合物6-混合 (Ce6-混合-DMAB^{15,17}酰胺)



[0660] 按照通用步骤A,使Ce6-双-酸酐 (0.306g, 0.493mmol) 溶解于DCM (20mL) 中,并加入N,N-二甲基丁烷乙二胺 (0.117g, 0.988mmol)。化合物6-混合是以6-单 (Ce6-单-DMAB¹⁵酰胺) 和6-双 (Ce6-二-DMAB^{15,17}酰胺) 的混合物获得,呈深绿色固体 (0.345g, 94%产率)。

[0661] ¹H NMR (δ , 600.13MHz, CDCl₃): 1.533-1.82 (m, 18H), 1.91 (m, 4H), 2.15 (m, 2H), 2.28 (m, 3H), 2.25-3.02 (m, 5H), 3.21 (s, 3H), 3.37-3.52 (m, 6H), 3.66 (m, 2H), 4.32-4.53 (m, 2H),

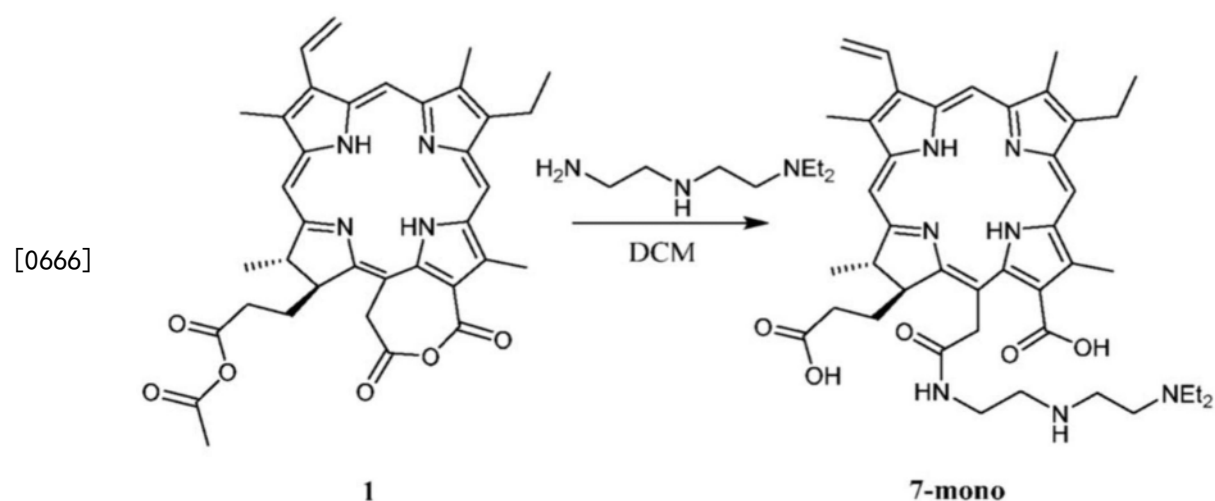
6.05 (d, 1H, J=11.6Hz) , 6.25 (d, 1H, J=17.6Hz) , 8.02 (m, 1H) , 8.79 (s, 1H) , 9.55 (s, 1H) , 9.59 (s, 1H) ppm。

[0662] ^{13}C NMR (δ , 150.9MHz, CDCl_3) : 11.2, 12.1, 17.7, 19.5, 21.5, 21.7, 22.2, 22.3, 23.4, 23.5, 23.6, 24.5, 26.0, 26.3, 31.2, 34.6, 38.3, 38.7, 39.2, 41.8, 42.2, 42.7, 42.8, 48.5, 49.2, 53.3, 55.8, 56.6, 57.0, 94.1, 98.7, 99.6, 99.9, 103.5, 121.3, 129.2, 129.5, 131.0, 132.6, 132.8, 133.4, 133.5, 133.7, 133.8, 134.9, 135.2, 136.2, 137.5, 144.0, 149.0, 152.6, 152.8, 168.3, 173.8, 175.3, 177.5, 179.5 ppm。

[0663] Ce6-单-DMAB 15 酰胺, MS-ESI (HRMS) m/z, C40 H51 N6 O5 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值: 695.3915; 实测值: 695.3913。

[0664] Ce6-双-DMAB 15,17 酰胺, MS-ESI (HRMS) m/z, C46 H65 N8 O4 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值: 793.5123; 实测值: 793.5125。

[0665] 化合物7-单 (Ce6-单-DEAEAE 15 酰胺)



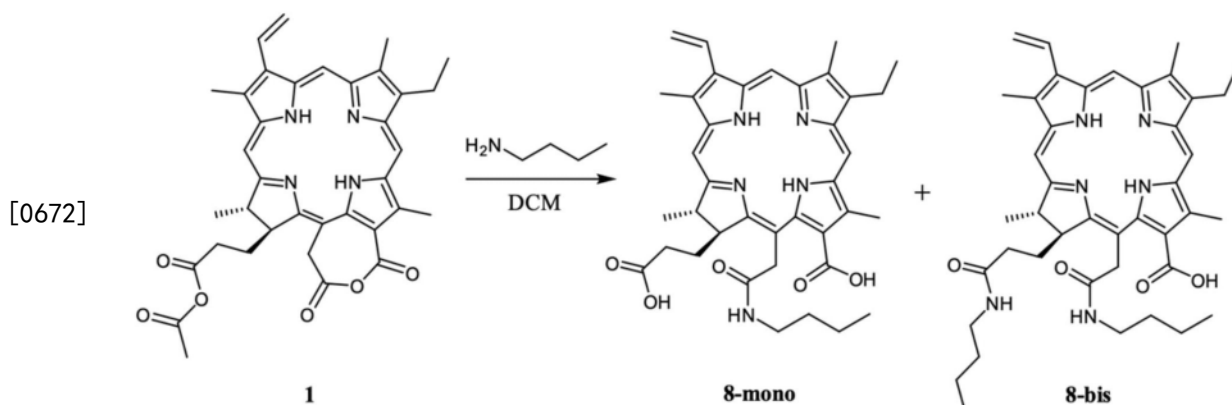
[0667] 按照通用步骤A, 使用化合物1 (0.578g, 0.932mmol) 的DCM (20mL) 溶液和N,N-二乙基二亚乙基三胺 (98%) (0.303g, 1.865mmol)。对获得的粗化合物7-混合 (Ce6-单-DEAEAE 15 酰胺和Ce6-双-DEAEAE 15,17 酰胺的混合物) 进行后处理。化合物7-单 (Ce6-单-DEAEAE 15 酰胺) 是后处理后分离的唯一产物。分离得到深绿色固体的化合物7-单 (0.422g, 56% 产率)。

[0668] ^1H NMR (δ , 600.13MHz, CDCl_3) : -2.36 (br, 1H) , -2.02 (br, 1H) , 1.04 (m, 6H) , 1.64-1.73 (m, 6H) , 1.98-2.27 (m, 2H) , 2.37-2.80 (m, 6H) , 2.53 (m, 2H) , 3.09-3.55 (13H) , 3.66 (br, 4H) , 4.38 (m, 2H) , 5.30 (br, 2H) , 6.01 (m, 2H) , 6.23 (m, 2H) , 7.61 (m, 1H) , 8.01 (m, 1H) , 8.76 (s, 1H) , 9.56 (s, 1H) ppm。

[0669] ^{13}C NMR (δ , 150.9MHz, CDCl_3) : 10.2, 11.4, 11.8, 12.2, 17.8, 19.7, 23.4, 31.2, 34.2, 36.8, 39.7, 45.5, 46.6, 48.6, 49.0, 51.8, 53.5, 94.0, 100.1, 121.3, 129.3, 131.2, 132.6, 133.6, 133.9, 135.5, 136.1, 137.8, 144.1, 149.2, 152.8, 168.6, 171.1, 175.5, 176.8, 179.5 ppm。

[0670] Ce6-单-DEAEAE 15 酰胺, MS-ESI (HRMS) m/z, C42 H56 N7 O5 ($\text{M}+\text{H}^+$), 计算值: 738.4337; 实测值: 738.4350。

[0671] 化合物8-混合 (Ce6-混合-C $_4^{15,17}$ 酰胺)



[0673] 按照通用步骤A,使用化合物1(0.301g,0.486mmol)、正丁胺(0.0746g,0.102mmol)和 NaHCO_3 (0.2024g(2.528mmol))。获得化合物8-单(Ce6-单-C4^{15,17}酰胺)和化合物8-双(Ce6-双-C4^{15,17}酰胺)的混合物8-混合,呈黑色固体(0.295g,90%产率)。

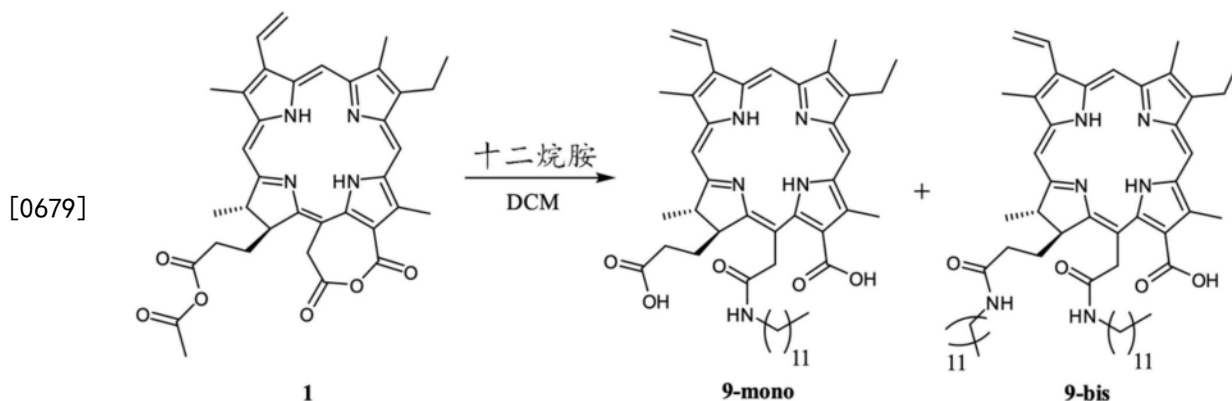
[0674] ¹H NMR(δ ,600.13MHz, CDCl_3):-1.92(br,1H),-2.14(s,1H),0.93-1.25(m,9H),1.57-1.63(m,5H),1.71-1.75(m,5H),2.17-2.26(m,2H),2.69-2.79(m,2H),2.79-2.98(m,4H),3.36(m,3H),3.53(m,3H),3.66(m,3H),3.83(m,2H),4.51(m,2H),6.16(d,2H,J=11.6),6.38(d,2H,J=17.8),8.15(m,1H),8.87,8.88(s,1H),9.74,9.75(s,1H)ppm。

[0675] ¹³C NMR(δ ,150.9MHz, CDCl_3):11.3,11.4,12.2,12.3,13.3,13.5,17.7,19.55,19.64,19.7,19.8,19.9,23.5,23.7,30.1,30.8,31.0,33.2(m),38.7,39.6,39.7,40.3,40.4,49.0,53.1,93.4,94.2,99.2,99.3,100.6,100.7,101.6,102.4,121.3,121.4,129.3,129.5,129.6,129.7,131.3,133.2,133.8,133.9,134.1,134.3,135.0,135.1,136.2,138.0,144.3,144.4,149.4,153.1,167.3,172.1,174.6,175.8,179.3ppm。

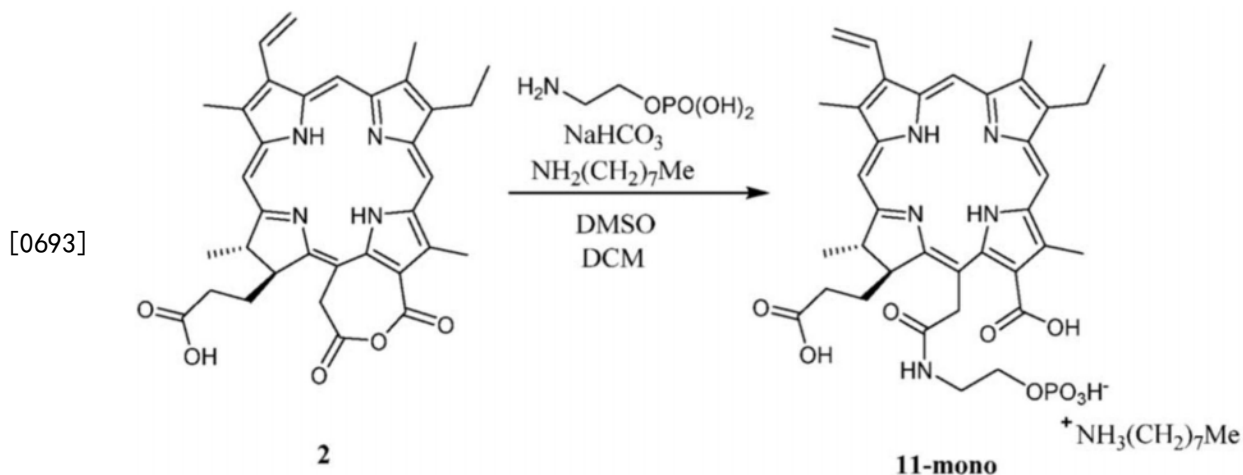
[0676] Ce6-单-C4^{15,17}酰胺,MS-ESI(HRMS)m/z,C38 H46 N5 O5(M+H⁺),计算值:652.3493;实测值:652.3491。

[0677] Ce6-双-C4^{15,17}酰胺,MS-ESI(HRMS)m/z,C42 H55 N6 O4(M+H⁺),计算值:707.4279;实测值:707.4277。

[0678] 化合物9-混合(Ce6-混合-C₁₂^{15,17}酰胺)



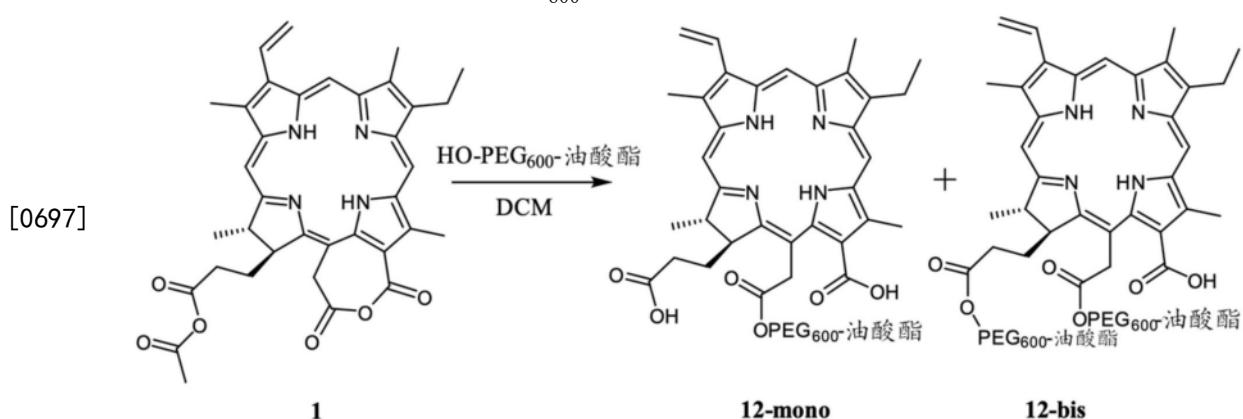
[0680] 按照通用步骤A,使用化合物1(0.301g,0.486mmol)、十二烷胺(0.1886g,1.018mmol)和 NaHCO_3 (0.2054g,2.445mmol)。使浓缩的DCM溶液在冷的己烷中(在冰浴中)沉淀,并重复两次以得到化合物9-单(Ce6-单-C12^{15,17}酰胺)和9-双(Ce6-双-C12^{15,17}酰胺)的混合物9-混合,呈深绿色固体(0.339g,82%产率)。产物以约1:1.25的比例形成。



[0694] 将无水DMSO (20mL) 中的2-氨基乙基二氢磷酸盐0.186g (1.29mmol) 和NaHCO₃ 0.542g (6.545mmol) 在室温搅拌30分钟, 逐滴加入化合物2 (0.400g, 0.645mmol 在10mL DCM中) 的DCM溶液。在没有环境光的情况下, 将混合物在室温搅拌过夜。在真空 (80°C, 0.1mmHg) 下蒸发反应混合物。向所得固体中加入辛胺的DCM (20mL) 溶液, 并在室温搅拌30分钟。过滤混合物, 浓缩并在乙醚中沉淀。沉淀步骤重复两次, 所得沉淀物过滤分离, 用乙醚 (5mL × 2) 洗涤, 然后真空干燥。获得化合物11-单 (Ce6-单-EP¹⁵酰胺), 呈深绿色固体 (0.205g, 44%)。

[0695] MS-ESI (HRMS) m/z, C₃₆ H₄₃ N₅ O₉ P (M+H⁺), 计算值: 720.2793; 实测值: 720.2799; (M+Na⁺): 742.2612; 实测值: 742.2612。辛胺 (M+H⁺) 在M/z 130.1592处。

[0696] 化合物12-混合 (Ce6-混合-PEG₆₀₀-油酸^{15,17}酯)



[0698] 向化合物1 (0.501g, 0.810mmol) 的DCM (20mL) 溶液中加入NaHCO₃ (2g, 23.8mmol) 和聚乙二醇单油酸酯, MW 860 (1.385g, 1.610mmol)。室温避光搅拌过夜后, 将反应混合物过滤、浓缩并在乙醚中沉淀。沉淀步骤重复两次, 合并的沉淀物在真空中干燥。以12-单 (Ce6-单-PEG₆₀₀¹⁵-油酸酯) 和12-双 (Ce6-双-PEG₆₀₀^{15,17}-油酸酯) 的混合物获得12-混合 (0.720g, 80%产率)。

[0699] ¹H NMR (δ, 600.13MHz, CDCl₃): -2.3 (bs, 1H), -1.9 (br, 1H), 0.80 (s, 1H), 1.22 (m, 7H), 1.4-1.7 (m, 9H), 1.8-2.3 (m, 7H), 2.3-3.8 (m, 77H), 3.8-4.4 (m, 5H), 5.27 (bs, 1H), 5.4-5.9 (m, 2H), 6.01 (d, 2H, J=11.6), 6.24 (d, 2H, J=17.8), 8.00 (m, 1H), 8.70 (m, 1H), 9.56 (s, 2H) ppm。

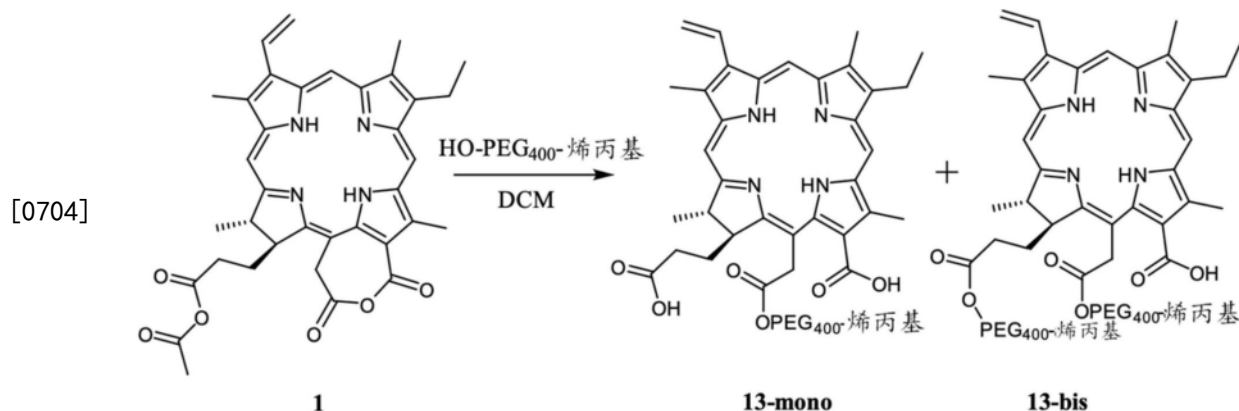
[0700] ¹³C NMR (δ, 150.9MHz, CDCl₃): 11.4, 12.2, 14.1, 17.8, 19.7, 22.7, 23.3, 24.9, 27.1, 29.1, 29.5 (很多信号), 34.2, 49.0, 63.5, 69 (很多信号), 93.7, 98.7, 102.7, 121.0,

125.7, 129.7, 130.1, 133.7, 135.9, 136.2, 143.9, 149.2, 173.8 ppm。

[0701] Ce6-单-PEG₆₀₀¹⁵-油酸酯:MS-ESI m/z, 在(M+H)⁺m/z 1169.3处具有6个E0单元的一系列峰作为中心峰, 峰间质量增加或减少44Da。

[0702] Ce6-双-PEG₆₀₀^{15,17}-油酸酯:MS-ESI m/z, 在(M+H)⁺m/z 1521.5处具有6个E0单元的一系列峰作为中心峰, 峰间质量增加或减少44Da。

[0703] 化合物13-混合(Ce6-混合-PEG₄₀₀-烯丙^{15,17}酯)

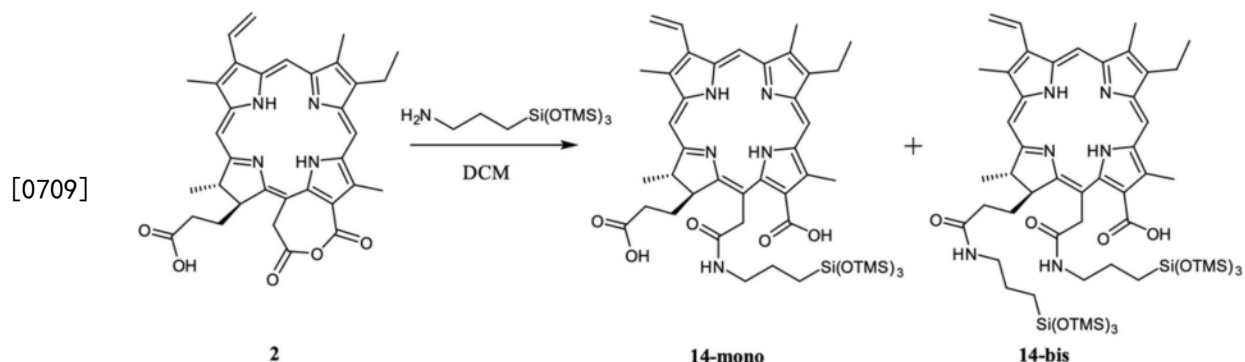


[0705] 向化合物1 (0.417g, 0.672mmol) 的DCM (20mL) 溶液中加入NaHCO₃ (1.035g, 11.9mmol) 和聚乙二醇单油酸酯, 基于¹H NMR, MW为388 (0.521g, 1.344mmol)。室温避光搅拌过夜后, 将反应混合物过滤、浓缩并在乙醚中沉淀, 沉淀步骤重复两次。合并的沉淀物真空干燥。以13-单(Ce6-单-PEG₄₀₀¹⁵-烯丙酯) 和13-双(Ce6-双-PEG₄₀₀^{15,17}-烯丙酯) 的混合物获得13-混合 (0.780g, 80%产率)。

[0706] Ce6-单-PEG₄₀₀¹⁵-烯丙酯:MS-ESI m/z, 在(M+H)⁺m/z 1033.3处具有8个E0单元的一系列峰作为中心峰, 峰间质量增加或减少44Da。

[0707] Ce6-双-PEG₄₀₀^{15,17}-烯丙酯:MS-ESI m/z, 在(M+H)⁺m/z 1161.4处具有8个E0单元的一系列峰作为中心峰, 峰间质量增加或减少44Da。

[0708] 化合物14-混合(Ce6-混合-T(TMS)SP^{15,17}酰胺)



[0710] 向化合物1 (0.201g, 0.323mmol) 的DCM (20mL) 溶液中加入(3-氨基丙基)三(三甲基硅烷氧基)硅烷 (0.228g, 0.645mmol)。在室温避光下搅拌过夜后, 在真空中除去溶剂和挥发物, 将残余物溶解于己烷 (20mL) 中, 过滤, 蒸发并真空干燥。以化合物14-单(Ce6-单-T(TMS)SP¹⁵酰胺) 和14-双(Ce6-双-T(TMS)SP^{15,17}酰胺) 的混合物获得14-混合 (0.3081g, 87%产率)。

[0711] Ce6-单-T(TMS)SP¹⁵酰胺, MS-ESI (HRMS)m/z, C₄₆ H₇₀ N₅ O₈ Si₄(M+H)⁺, 计算值:

768.3419;实测值:768.3416。

[0727] 化合物Cu Ce6-混合-C12^{15,17}酰胺

[0728] 按照一般步骤C,使用Ce6-混合-C12^{15,17}酰胺(0.101g,0.130mmol)和Cu(OAc)₂(0.029g,0.156mmol)。以Cu Ce6-单-C12^{15,17}酰胺和Cu Ce6-双-C12^{15,17}酰胺的混合物获得Cu Ce6-混合-C12^{15,17}酰胺,呈绿色固体(0.108g,86%产率)。

[0729] Cu Ce6-单-C12^{15,17}酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C46 H60 Cu N5 O5(M+H⁺),计算值:825.3885;实测值:825.3866。

[0730] Cu Ce6-双-C12^{15,17}酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C58 H85 Cu N6 O4(M+H⁺),计算值:992.5923;实测值:992.5926。

[0731] 化合物Cu Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺

[0732] 按照一般步骤C,使用Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺(0.207g,0.311mmol)和Cu(OAc)₂(0.069g,0.373mmol)。获得Cu Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺,呈绿色固体(0.253g,产率92%)。

[0733] Cu Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C38 H45 Cu N6 O5(M+H⁺),计算值:728.2742;实测值:728.2690。

[0734] 化合物Cu Ce6-单-DEAEAE¹⁵酰胺

[0735] 按照一般步骤C,使用Ce6-单-DEAEAE¹⁵酰胺(0.220g,0.298mmol)和Cu(OAc)₂(0.067g,0.358mmol)。获得Cu Ce6-单-DEAEAE¹⁵酰胺,呈绿色固体(0.257g,产率90%)。

[0736] Cu Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C42 H54 Cu N7 O5(M+H⁺),计算值:799.3477;实测值:799.3440。

[0737] 化合物Cu Ce6-混合-BAE^{15,17}酰胺

[0738] 按照一般步骤C,使用Ce6-混合-BAE^{15,17}酰胺(0.136g,0.196mmol)和Cu(OAc)₂(0.044g,0.235mmol)。以Cu Ce6-单-BAE^{15,17}酰胺和Cu Ce6-双-BAE^{15,17}酰胺的混合物获得Cu Ce6-混合-BAE^{15,17}酰胺,呈绿色固体(0.146g,84%产率)。

[0739] Cu Ce6-单-BAE^{15,17}酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C40 H49 Cu N6 O5(M+H⁺),计算值:756.3055;实测值:756.3056。

[0740] Cu Ce6-双-BAE^{15,17}酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C42 H55 Cu N8 O4(M+H⁺),计算值:854.4268;实测值:854.4269。

[0741] 化合物Cu Ce6-混合-TMEA^{15,17}酰胺醋酸盐

[0742] 按照一般步骤C,使用Ce6-混合-TMEA^{15,17}酰胺(0.102g,0.138mmol)和Cu(OAc)₂(0.031g,0.171mmol)。以Cu Ce6-单-TMEA^{15,17}酰胺和Cu Ce6-双-TMEA^{15,17}酰胺的混合物获得Cu Ce6-混合-TMEA^{15,17}酰胺,呈深绿色固体(0.117g,88%产率)。

[0743] Cu Ce6-单-TMEA^{15,17}酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C39 H47 Cu N6 O5(M+H⁺),计算值:742.2898;实测值:742.2878。

[0744] Cu Ce6-双-TMEA^{15,17}酰胺:MS-ESI(HRMS)m/z,C44 H59 Cu N8 O4(M+H⁺),计算值:826.3955;实测值:826.3960。(M+H⁺):413.7017;实测值:413.7019。

[0745] 化合物Cu Ce6-混合-DMAB^{15,17}酰胺

[0746] 按照一般步骤C,使用Ce6-混合-DMAB^{15,17}酰胺(0.105g,0.152mmol)和Cu(OAc)₂(0.0340g,0.187mmol)。以Cu Ce6-单-DMAB^{15,17}酰胺和Cu Ce6-双-DMAB^{15,17}酰胺的混合物获得Cu Ce6-混合-DMAB^{15,17}酰胺,呈绿色固体(0.105g,79%产率)。

[0747] Cu Ce6-单-DMAB¹⁵酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C40 H49 Cu N6 O5 (M+H⁺) 计算值:756.3055。实测值:756.3040。

[0748] Cu Ce6-双-DMAB^{15,17}酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C46 H63 Cu N8 O4 (M+H⁺) 计算值:854.4263。实测值:854.4254。

[0749] 化合物Cu Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺

[0750] 按照一般步骤C,使用Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺(0.702g,0.657mmol)和Cu(OAc)₂(0.184g,0.986mmol)。获得Cu Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺,呈深蓝绿色固体(0.529g,产率72%)。

[0751] Cu Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C55 H78 Cu N5 O14 S (M+H⁺),计算值:1127.4557;实测值:1127.4585。

[0752] 化合物Zn Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺

[0753] 在MeOH(20mL)中的Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺(0.903g,1.295mmol)和醋酸锌(0.364g,1.943mmol)的混合物在N₂和黑暗中以60℃加热3小时,在减压下除去溶剂。残留物用DCM(10mL)萃取3次。将合并的DCM萃取物浓缩并在乙酸乙酯/乙醚(1:1)中沉淀,重复两次以得到Zn Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺,呈深蓝色固体(0.688g,70%产率)。

[0754] ¹H NMR(δ,500.25MHz,d₆-DMSO):1.64-1.72(m,6H),1.85(m,9H),2.35(s,br,5H),2.60(s,br,2H),2.76(m,br,3H),3.33-3.35(m,6H),3.38(m,3H),3.45(m,2H),3.82(m,3H),4.37-4.55(m,2H),6.00(m,1H),6.23(m,1H),8.24(m,1H),8.8.62-8.75(m,1H),9.45(m,1H),9.54(m,1H)ppm。

[0755] Zn Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C38 H45 N6 O5 Zn (M+H⁺),计算值:729.2737;实测值:729.2714。

[0756] Zn Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C42 H55 N8 O4 Zn (M+H⁺),计算值:799.3632;实测值:799.3618。

[0757] 化合物Zn Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺

[0758] 在MeOH(20mL)中的Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺(0.501g,0.469mmol)和醋酸锌(0.129g,0.704mmol)的混合物在N₂和黑暗中以60℃加热3小时,在减压下除去溶剂。残留物用DCM(10mL)萃取3次。将合并的DCM萃取物浓缩并在乙酸乙酯/乙醚(1:3)中沉淀,重复两次,真空干燥以得到Zn Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺,呈深蓝色固体(0.489g,92%产率)。

[0759] Zn Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C55 H78 N5 O14 S Zn (E0单元n=8) (M+H⁺) 计算值:1128.4552。实测值:1128.4573。

[0760] 化合物Pd Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺

[0761] 在THF(20mL)和MeOH(20mL)的溶剂混合物中的Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺(0.8002g,1.151mmol)和醋酸钯(II)(0.3879g,1.727mmol)的混合物在N₂和黑暗中以60℃加热20小时,在减压下除去溶剂。残留物用DCM(20mL)萃取3次。将合并的DCM萃取物浓缩并在乙酸乙酯/乙醚(1:1)中沉淀,重复两次,真空干燥以得到Pd Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺,呈深蓝绿色固体(0.515g,产率56%)。

[0762] Pd Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C38 H45 N6 O5 Pd (M+H⁺),计算值:771.2486;实测值:771.2493。

[0763] Pd Ce6-二-DMAE^{15,17}酰胺:MS-ESI (HRMS)m/z,C42 H55 N8 O4 Pd (M+H⁺),计算值:

841.3381;实测值:841.3362。

[0764] 生物活性

[0765] 实施例1

[0766] 梨火疫病菌 (*E. Amylovora*) 在液体培养基中生长。将样品用 $1\mu\text{M}$ 至 $100\mu\text{M}$ 光敏剂Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 孵育5分钟或30分钟,然后用 395nm ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照30分钟。在平板上计数细菌的菌落形成单位 (CFU)。结果总结在图1中。

[0767] 图1说明:使用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 相对灭活梨火疫病菌革兰氏阴性细菌。将样品孵育5分钟或30分钟,然后用 395nm 光 ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射30分钟。数据代表平均值±标准偏差 ($n\geq 3$ 次重复)。

[0768] 实施例2

[0769] 地毯草黄单胞菌在液体培养基中生长。将样品用 $1\mu\text{M}$ 至 $100\mu\text{M}$ 光敏剂Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 孵育5分钟或10分钟,然后用 395nm ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照30分钟或5分钟。在平板上计数细菌的菌落形成单位 (CFU)。结果总结在图2中。

[0770] 图2说明:使用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 相对灭活地毯草黄单胞菌革兰氏阴性细菌。将样品孵育5分钟或30分钟,然后用 395nm 光 ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射30分钟。数据代表平均值±标准偏差 ($n=4$ 次重复)。

[0771] 实施例3

[0772] 带化红球菌 (*R. fascians*) 在补充有葡萄糖的DSMZ 53培养基中培养。将细菌悬浮液在 100mL 玻璃烧瓶中的 20mL 细菌悬浮液中,在 26°C 的振荡培养箱中培养两天。将样品用 $1\mu\text{M}$ 至 $100\mu\text{M}$ 光敏剂Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 孵育5分钟或10分钟,然后用 395nm ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照30分钟或5分钟。在平板上计数照射后120小时后的细菌的菌落形成单位 (CFU)。结果总结在图3中。

[0773] 图3说明:使用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 相对灭活带化红球菌革兰氏阴性细菌。将样品孵育5分钟或30分钟,然后用 395nm 光 ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射30分钟。数据代表平均值±标准偏差 ($n=3$ 次重复)。

[0774] 实施例4

[0775] 获得光照条件下烟草野火病菌样品对Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺和Ce6Na3的比较剂量响应。烟草野火病菌样品与相应的光敏剂一起在振荡培养箱中培养30分钟,然后经历 $1000\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 的光合有效辐射1小时。结果总结在图4中。

[0776] 实施例5

[0777] 茄链格孢菌丝在液体培养基中生长24小时。菌丝的小球体 (平均直径2毫米) 用 $1\mu\text{M}$ 至 $100\mu\text{M}$ 的Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺孵育100分钟。样品用 395nm ($14.8\text{mW}/\text{cm}^2$) 光照120分钟,并测量7天后菌丝斑在琼脂培养基上的径向生长。如果7天后没有观察到在琼脂平板上的生长,则认为样品已死亡。结果示于表1中:

[0778] 表1:Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺 (PS) 抗茄链格孢的效果

	死亡样品百分比[%]	样品尺寸 (n)
	0	23
	0	13
[0779]	0	24
	0	15
	100	15
	100	15

[0780] 实施例6

[0781] 葡萄孢菌菌丝在液体培养基中生长48小时。菌丝的小球体(平均直径2毫米)用1 μ M至100 μ M的Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺孵育100分钟。样品用395nm(14.8mW/cm²)光照120分钟,并测量7天后菌丝斑在琼脂培养基上的径向生长。如果7天后没有观察到在琼脂平板上的生长,则认为样品已死亡。结果示于表2中:

[0782] 表2:Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺(PS)抗葡萄孢菌的效果

	死亡样品百分比[%]	样品尺寸 (n)
	0	9
	33.33	6
[0783]	0	9
	0	6
	50	6
	100	6

[0784] 实施例7

[0785] 评估了用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺和Ce6Na3(对比)对斑病菌的防控。以所需浓度将处理更改到马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)中。然后,将斑病菌分离物(总共测试了3个分离物)的5mm直径的栓(plug)接种到处理过的有盖培养皿(Petri-dish)的中心,并在21 $^{\circ}$ C的黑暗中培养24小时。24小时后,将一组有盖培养皿(一式三份)置于黑暗中(无光),另一组置于照明(光照)下进行剩余的实验(均在21 $^{\circ}$ C)。每天监测真菌的径向生长,直到未处理的PDA上斑病菌的生长到达有盖培养皿的边缘。光照由发出约180 μ mol/m²/s光合有效辐射(PAR)的荧光灯提供。结果示于表3中:

[0786] 表3:光和暗条件下斑病菌琼脂盘测试中对Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺和Ce6Na3的比较剂量响应。

[0787]	抑制%	
	Ce6Na3	Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺
	光	
	5 μ M	39
	10 μ M	74
[0788]	31 μ M	99
	无光	
	5 μ M	13
	10 μ M	26
	31 μ M	44

[0789] 实施例8

[0790] 评估了用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺结合表面活性剂处理后的宿主植株本氏烟 (*Nicotiana benthamiana*) 对真菌植物病原体炭疽病菌 (*Colletotrichum orbiculare*) ATC20767 (Cgm) 的防控。在用Cgm的孢子悬浮液接种前约2小时,对本氏烟植株进行处理。然后,将植株暴露于光照24小时,然后在黑暗中孵育,直到水处理过的对照植株出现明显的疾病症状。一旦疾病症状明显,就对病斑进行计数并测量叶面积以确定病斑数/cm²叶面积。每种处理使用四株重复植株,并将植株随机置于光源下。光照由发出约180 μ mol/m²/s光合有效辐射 (PAR) 的LED灯提供。结果如图5所示。

[0791] 图5说明:本氏烟的宿主植株上的炭疽菌ATC20767真菌病斑形成被抑制。Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺在接种真菌孢子前2小时施用,然后是光照24小时。

[0792] 实施例9

[0793] 为了评估Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺对昆虫害虫的影响,将该产品应用于感染了粉虱 (银叶粉虱 *Bemisia tabaci*) 的一品红植物上,并与未处理的对照进行比较。对于每种处理,在温室环境中以RCB设计布置五个重复单株。植株被放置在金属丝网长凳上。使用带有单个实心锥形喷嘴 (TG1) 的CO₂动力背包式喷雾器以60psi进行处理。在施用过程中,所有植株都单独处理,然后在返回温室地块区域之前将其置于室外直射阳光8小时。第一次施用后7天进行第二次施用。

[0794] 从每个植株/地块中取出两个圆盘 (d=5.47cm²) 并在立体镜下观察。在施用前1天和施用后第6、13、20和28天 (DAA, days after application, 施用后天数) 对两个圆盘上的粉虱若虫进行计数。试验开始时,粉虱数目在所有植株/地块中被认为是均匀的,平均为48个若虫/样品。施用后的粉虱数目总结在表4A中。与未处理的对照相比,Ce6-混合-DMAE^{15,17}

酰胺减少了粉虱若虫的数量。

[0795] 评定植株在6DAA和13DAA时的植物毒性(0-10,其中0=健康植物,10=死植物),通过视觉观察症状,如萎黄、坏死、变形、发育迟缓,并与未处理的对照植物进行比较。结果示于表4B中。Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺处理并未导致植株的植物毒性。

[0796] 表4A:用Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺处理之前和之后的活粉虱若虫/样品的数目

处理	活粉虱若虫/样品的平均数目				
	-1 DAA	6 DAA	13DAA	20DAA	28 DAA
[0797] 0.02 重量%Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+99.98 重量%水	96.8	57.5	52.1	53	30.9
未处理的对照	93	72	90.12	81.6	69.2

[0798] 表4B:处理后的一品红植株的植物毒性

处理	植物毒性 (0-10)	
	6 DAA	13DAA
[0799] 0.02 重量%Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+99.98 重量%水	0	0
未处理的对照	0	0

[0800] 实施例10

[0801] 进行实验以评估本文合成的几种Ce6衍生物的抗真菌活性。使用了以下方法,结果总结在表5和6中。

[0802] 琼脂(agar)方案:评估了改性的Ce6对斑病菌的防控。以所需浓度将处理更改到马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)中。然后,将斑病菌分离物(总共测试了3个分离物)的直径为5mm的栓(plug)接种到处理过的有盖培养皿的中心,并在21℃的黑暗中培养24小时。24小时后,将一组有盖培养皿(一式三份)置于黑暗中,另一组置于光照下进行剩余的实验(均在21℃)。每天监测真菌的径向生长,直到未处理的PDA上斑病菌的生长到达有盖培养皿的边缘。光照由发出约180 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 光合有效辐射(PAR)的荧光灯提供。

[0803] 培养基(broth)方案:评估了改性的二氢吡吩对斑病菌的防控。在24孔板中用磷酸盐缓冲盐水(PBS)配制所需浓度的处理物(光孵育与暗孵育一式两份)。然后,将斑病菌分离物(总共测试了3个分离物)的直径为5mm的栓接种到PBS中,并在21℃的黑暗中孵育2小时。2小时后,将一块24孔板(分离物一式三份)留在黑暗中,将另一块24孔板置于光照下1小时(均在21℃)。光照后,将真菌栓从PBS中取出,在无菌滤纸上吸干,并转移到未处理的马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)上。每天监测真菌的径向生长,直到斑病菌的生长到达有盖培养皿的边缘。光照由发出约1000 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 光合有效辐射(PAR)的LED灯提供。

[0804] 表5:Ce6衍生物对斑病菌的作用

	抑制%		
	10uM		
	暗	光	
[0805]	Ce6 Na ₃	26	74
	Ce6-混合-DEAEAE ^{15,17} 酰胺	15	100
	Ce6-单-BAE ¹⁵ 酰胺	49	99

[0806] 表6:Ce6衍生物对斑病菌的作用

	抑制%				
	10uM		100uM		
	暗	光	暗	光	
[0807]	Ce6Na ₃	-4	53	16	66
	Ce6-混合-DMAB ^{15,17} 酰胺	3	58	—	—
	Ce6-单-EP OA ¹⁵	—	—	-5	71
	Ce6-C4	13	86	—	—
	Ce6-T(TMS)SP ^{15,17} 酰胺	1	60	—	—
	Ce6-混合-PEG ₄₀₀ ^{15,17} 烯丙酯	—	—	13	96
	Ce6-混合-PEG ₆₀₀ ^{15,17} 油酸酯	—	—	26	92

[0808] 实施例11

[0809] 进行实验以评估改性的Ce6对革兰氏阴性菌植物病原体烟草野火病菌 (*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*) 的防控。在96孔板中用磷酸盐缓冲盐水 (PBS) 配制所需浓度的处理物。将细菌悬液接种到PBS中,并在28℃的黑暗中孵育30分钟。30分钟后,将96孔板置于光照下1小时 (21℃)。同时制备的另一块板在没有光照的情况下保持在黑暗中,并用作暗对照。光照后,细菌悬液被连续稀释,每种稀释液各取10μL均匀涂抹在胰蛋白酶大豆琼脂 (TSA) 平板上,并在28℃的黑暗中培养48小时。48小时后,对细菌菌落进行计数并将结果进行对数转换 (log菌落形成单位 (CFU) /mL)。通过取logCFU (PBS对照) 和logCFU (处理) 之间的差值来确定相对失活。样品的光照由发出约1000μmol/m²/s光合有效辐射 (PAR) LED灯 (Heliospectra RX30) 提供。

[0810] 所评估的改性的Ce6是Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺、Ce6-双-DMAE^{15,17}酰胺和Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺。结果示于表7中。

[0811] 表7:Ce6衍生物对斑病菌的作用

[0812]	处理	(log[CFU _{对照} mL ⁻¹] - log[CFU _{处理} mL ⁻¹])	
		光	暗
	Ce6Na3	0.39 ± 0.29	-0.03 ± 0.13
[0813]	Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	7.98 ± 0.65	0.76 ± 0.24
	Ce6-双-DMAE ^{15,17} 酰胺	7.98 ± 0.65	1.13 ± 0.42
	Ce6-单-DMAE ¹⁵ 酰胺	7.98 ± 0.65	0.21 ± 0.33

[0814] 可以看出,可以使用所有形式的Ce6 DMAE酰胺(即Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺、Ce6-双-DMAE^{15,17}酰胺或Ce6-单-DMAE¹⁵酰胺),获得相同的相对失活。这是由于数据被表示为相对失活(即PBS对照和处理之间的对数比)。因为使用所有形式的Ce6 DMAE酰胺的处理杀死了所有细菌,不会留下菌落形成单位,因此将该值设置为1CFU/mL以免产生数学错误。因此,失活程度取决于对照计数,因此处理之间的值是相同的。尽管如此,这些实验表明,所有形式的Ce6DMAE酰胺都具有抗革兰氏阴性菌的活性。

[0815] 实施例12

[0816] 处理对草莓植株 (*Fragaria x ananassa*) 盐胁迫耐受性的影响

[0817] 在本实施例中,测试了改性的二氢卟吩化合物对草莓植株 (*Fragaria x ananassa*) cv Delizz的效果。实验在温室中进行。设计测试以确定化合物对草莓植株的盐胁迫耐受性的活性。

[0818] 在实验中,草莓植株的幼苗在装有专业土壤混合物 (LC 1 Sunshine, Sungro Horticulture, Canada) 的5英寸塑料盆中生长,并定期用肥水灌溉。草莓植株处于4-5叶期时,用不同制剂进行3次叶面施用处理,使用手持喷雾瓶提供均匀覆盖。以7天的间隔喷洒植株。第一次喷洒后24小时,通过将植物根部浸泡在15mM氯化钠溶液中,使植物暴露于盐胁迫。盐度水平逐渐增加到20mM的NaCl,并以5至7天的间隔安排进行盐浸泡。在最后一次叶面喷雾后3周收获植物。每次处理都加入表面活性剂。该实验以完全随机设计进行,每种处理重复5次。

[0819] 表8:处理对草莓植株 (*Fragaria x ananassa*) 盐胁迫耐受性的影响。

#	处理	地上鲜生物量 (aboveground fresh biomass) 增加%
1	盐对照	0
[0820] 2	0.05% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	12
3	0.05% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	22
4	0.05% Cu-Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	11

[0821] 用测试的二氢卟吩化合物处理草莓植株增强了植株对盐胁迫的耐受性。

[0822] 实施例13

[0823] 处理对草莓植株的干旱胁迫耐受性的影响。

[0824] 在本实施例中,在草莓植株 (*Fragaria x ananassa*) cv Delizz上测试了改性二氢卟吩化合物的效果。实验在温室中进行。设计测试以确定化合物对草莓植株的干旱胁迫耐受性的活性。

[0825] 在实验中,草莓植株的幼苗在装有专业土壤混合物 (LC 1 Sunshine, Sungro Horticulture, Canada) 的5英寸塑料盆中生长,并定期用肥水灌溉。草莓植株处于4-5叶期时,用不同Suncor制剂进行3次叶面施用处理,使用手持喷雾瓶提供均匀覆盖。以7天的间隔喷洒植株。在第一次叶面处理后和实验期间,将草莓植株暴露于减少的水分状况(干旱胁迫)直至枯萎点(20%至30%的土壤水分容量-SMC),浇水至50% SMC。在最后一次叶面喷雾后3周收获植物。每次处理都加入表面活性剂。该实验以完全随机设计进行,每种处理重复7次。

[0826] 表9:处理对草莓植株的干旱胁迫耐受性的影响。

#	处理	地上鲜生物量 增加%
1	干旱对照	0
[0827] 2	0.05% Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	12
3	0.05% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	26
4	0.05% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	12
5	0.05% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	14
6	0.05% 表面活性剂	4

[0828] 用测试的二氢卟吩化合物处理草莓植株增强了植株对于干旱胁迫的耐受性。

[0829] 实施例14

[0830] 处理对番茄植株 (*Solanum lycopersicum*) cv. Tiny Tim 的高温胁迫耐受性的影响

[0831] 实验在可控条件下的生长室中进行。设计测试以确定化合物对番茄植株的高温胁迫耐受性的活性。

[0832] 在实验中,番茄植株 cv. Tiny Tim 在温度为 24°C-26°C 的温室中生长。将番茄幼苗移植到装有工业土壤混合物 (LC 1 Sunshine, Sungro Horticulture, 加拿大) 的 5 英寸塑料盆中。在 5 至 6 叶阶段,使用手持喷雾瓶提供均匀覆盖,用测试溶液处理植物 (叶面喷洒到径流)。喷洒 48 小时后,将植物移入生长室并暴露于高温胁迫 10 天。对番茄植株定期浇水以避免缺水。十天后,番茄植株被转移回温室并用测试溶液进行第二次处理。第二次喷洒四十八小时后,将植物放入生长室并再暴露于高温胁迫 10 天。生长室条件:16 小时/8 小时的光/暗光周期;黑暗中的温度:19°C;光照期间的温度:在 4 小时里温度从 19°C 逐渐升高到 37°C,并持续 8 小时,温度从 37°C 逐渐降低到 19°C。叶面处理 (喷洒) 进行 2 次。每次处理都加入表面活性剂。该实验以完全随机设计进行,每种处理重复 6 次。

[0833] 表 10:二氢卟吩制剂对草莓植株的高温胁迫耐受性的影响。

#	处理	地上鲜生物量, 增加%
1	高温对照	0
2	0.05% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+ 0.05%表面活性剂	11
3	0.05% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+ 0.05% 表面活性剂	10
4	0.05% Cu-Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+ 0.05%表面活性剂	10
5	0.05%表面活性剂	3

[0834] [0835] 与未处理的对照相比,新型二氢卟吩制剂提高了番茄植株对高温胁迫的耐受性,并增加了植株生物量。

[0836] 实施例15

[0837] 处理对草地早熟禾 (*Poa pratensis*) 的盐胁迫耐受性的影响

[0838] 草地早熟禾 (*Poa pratensis*) 在温室条件下生长约 3 周。3 周后,用制剂喷洒植物并静置 24 小时,然后将盆置于 170mM 的 NaCl 溶液中直至土壤饱和。7 天后再次重复施用盐,总共施用盐 2 次。根据草皮质量等级 1-9 评估盐胁迫;其中 1 = 枯死的棕色草皮;6 = 最低可接受的草皮质量 (基于高尔夫球场或运动场的标准);9 = 浓密的深绿色草皮 (健康)。数据是 5 次重复的平均值。

[0839] 表 11:盐胁迫对草皮质量的影响

	处理	草皮质量
[0840]	0.1% Ce ₆ Na ₃	6
	0.1% Zn-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	5.8
	0.1% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	6
[0841]	0.1% Cu-Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺	6.2
	未经处理的对照	5

[0842] 实施例16

[0843] 处理对蚕的影响

[0844] 进行实验以评估光敏剂化合物对家蚕 (*Bombyx mori* (L.)) 幼虫的毒性。

[0845] 家蚕三龄幼虫的群落购自经销商Recorp Inc. (Ontario, Canada), 并在处理前保持在新鲜桑叶 (*Morus rubra*) 上2天。

[0846] 桑树芽是从外面种植的树上收获的, 没有用任何杀虫剂处理过。新鲜的桑树芽用自来水清洗, 然后风干。

[0847] 从成熟的健康树枝中切下小的桑树芽 (8-10片叶子) 并插入到充满水的50毫升塑料小瓶中。小瓶用铅和塑料网覆盖以防止水分蒸发和幼虫淹死。用测试溶液喷洒寄主植株插枝直至径流, 并将带有喷洒过的枝条的小瓶放入衬有滤纸的1L透明塑料容器中。

[0848] 同质的蚕幼虫 (第3龄) 分开喷洒, 并放在容器中处理过的桑树芽上。使用柔软的细画笔来处理昆虫。装有植株芽和昆虫的容器用白色网状线覆盖。

[0849] 所有处理均使用2盎司手持喷雾器瓶 (ULINE, 加拿大) 进行精细喷雾。水处理用作对照。

[0850] 将装有芽和昆虫的容器随机放置在装有LED灯的金属架上, 并立即用450 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 的光照射。实验在植物生长室中进行, 温度为24 $^{\circ}\text{C}$ -26 $^{\circ}\text{C}$, 光周期为12小时的LED灯和12小时黑暗。让蚕以处理过的桑叶为食48小时。食物源每天更换一次。实验采用完全随机设计, 每种处理4个重复, 每个重复10只昆虫。如果在用画笔进行机械刺激后未检测到运动, 则认为幼虫已死亡。记录活的和死的昆虫的数量。评估直至处理后72小时 (HAT-处理后小时) 的昆虫死亡率。评估桑叶的植物毒性症状。

[0851] Zn-Ce₆-混合-DMAE^{15,17} 酰胺和Pd-Ce₆-混合-DMAE^{15,17} 酰胺与丙二醇和Pluronic F-127表面活性剂一起配制, 以提高在水中的溶解度。

[0852] 表12: 光敏剂对蚕幼虫死亡率的影响。

#	处理	幼虫死亡率%		幼虫重量下降率%
		48 HAT	72 HAT	72HAT
1	对照 (水)	0	15	0
2	0.1% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺	0	17.5	32
3	0.1% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	0	12.5	14
4	0.1% Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	17.5	57.5	89
5	0.1% Zn-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺 + 表面活性剂	12.5	32.5	44
6	0.1% Pd-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺 + 表面活性剂	10	35	59
7	表面活性剂	2.5	15	19

[0854] *表面活性剂 (0.5% 丙二醇+0.1% Pluronic F-127)

[0855] 0.1% Ce₆-混合-DMAE^{15,17} 酰胺和0.1% Pd-Ce₆-混合-DMAE^{15,17} 酰胺+0.5% 丙二醇+0.1% Pluronic F127的处理导致幼虫死亡率分别为57.5%和35%,并大大降低了幼虫重量。

[0856] 处理过的桑树芽没有表现出任何可见的植物毒性症状。所测试的制剂均未对植物叶子造成植物毒性。

[0857] 实施例17

[0858] 对本氏烟上的真菌病原体Cgm的防控

[0859] 评估了在用改性的二氢卟吩e6化合物处理后的宿主植株本氏烟对真菌植物病原体炭疽病菌ATC20767 (Cgm) 的防控。在用Cgm的孢子悬浮液接种前约2小时,对本氏烟植株进行处理。然后,将植株暴露于光照24小时,然后在黑暗中孵育,直到水处理过的对照植株出现明显的疾病症状。一旦疾病症状明显,就对病斑进行计数,并测量叶面积以确定病斑数/cm²叶面积。每种处理使用四株重复植株,并将植株随机置于光源下。光照由发出约180μmol/m²/s光合有效辐射 (PAR) 的LED灯提供。结果示于表13和14中。

[0860] 表13:改性的Ce6化合物对炭疽病菌的作用

处理	疾病抑制%
0.05% Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	87
0.05% Zn-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	35
0.05% Pd-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	1
0.05% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	69
未处理的对照	0

[0862] 可以在溶液中加入表面活性剂,以增加化合物的溶解度,并使其在叶片表面铺展。

[0863] 表14:改性的Ce6化合物对炭疽病菌的作用

处理	疾病抑制%
----	-------

未处理的对照	0
0.05% Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	72
0.05% Zn-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	97
0.05% Pd-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	87
0.05% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	96
0.05% Ce ₆ -单-DMAE ¹⁵ 酰胺+表面活性剂	94
表面活性剂	-29

[0865] *表面活性剂(0.5%丙二醇+0.1%Pluronic F-127)

[0866] 在另一个实验中,测试了PEG改性的Ce6化合物对Cgm的作用。

[0867] 表15:改性的Ce6化合物对炭疽病菌的作用

处理	疾病抑制%
对照	0
0.05% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺 + 表面活性剂	63

[0868]

0.05% Zn-Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺 + 0.05%表面活性剂	26
表面活性剂	12

[0869]

[0870] *表面活性剂(0.5%丙二醇+0.1%Pluronic F-127)

[0871] 实施例18

[0872] 对拟南芥(*Arabidopsis thaliana*)上细菌病原体Pst的防控

[0873] 在LED灯(PAR 24 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)下,在25 $\text{C}\pm 3\text{C}$ 的温度和65%的相对湿度下,拟南芥植物在12小时明:12小时暗光周期下生长。3周后,用制剂(在水中稀释50%)喷洒植物,使其干燥2小时,然后喷洒烟草野火病菌(*Pseudomonas syringae* pv. *tabaci*) (以OD0.08在10mM MgCl₂中稀释)。植株被保存在塑料圆顶下,直到出现症状。通过计数黄叶/植物的数量来评定疾病严重程度。数据是3次重复的平均值。

[0874] 表16:改性的Ce6化合物对拟南芥上的细菌病原体Pst的作用

处理	疾病抑制%
未处理的对照	0
0.05% Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	48
0.05% Zn-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	45
0.05% Pd-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	52
0.05% Cu-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	34
0.05% Ce ₆ -单-DMAE ¹⁵ 酰胺+表面活性剂	56
0.05% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+表面活性剂	22
0.05% Zn-Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺+0.05%表面活性剂	34
表面活性剂	0

[0876] *表面活性剂(0.5%丙二醇+0.1%Pluronic F-127)

[0877] 实施例19

[0878] 对本氏烟上烟草野火病菌 (Pst) 的防控

[0879] 评估了在用改性的二氢卟吩e6化合物处理后的宿主植株本氏烟对细菌植物病原体烟草野火病菌 (Pst) 的防控。在用Cgm的孢子悬浮液接种前约2小时,对本氏烟植株进行处理。然后,将植株暴露于光照24小时,然后在黑暗中孵育,直到水处理过的对照植株出现明显的疾病症状。一旦疾病症状明显,就对病斑进行计数,并测量叶面积以确定病斑数/cm²叶面积。每种处理使用四株重复植株,并将植株随机置于光源下。光照由发出约180μmol/m²/s光合有效辐射 (PAR) 的LED灯提供。结果如表17所示。

[0880] 表17:改性的Ce6对本氏烟上烟草野火病菌 (Pst) 的作用

	疾病抑制%
未处理的对照	0
0.1% Zn-Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺	47
0.1% Ce ₆ -单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺	63
0.1% Pd-Ce ₆ -混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	65
表面活性剂	34

[0882] *表面活性剂 (0.5% 丙二醇+0.1% Pluronic F-127)

[0883] 实施例20

[0884] 用改性的Ce6化合物防控蔷薇蚜虫

[0885] 进行实验以评估二氢卟吩衍生物对害虫玫瑰蚜虫 (*Marcosiphum rosae*) 的毒性。该实验是在被蚜虫侵染的玫瑰丛 (cv Knockout, Double red) 上进行的。实验在植物苗圃 (Crop Inspection Service, California, Valley center, USA) 中进行。实验的植株在测试前未暴露于杀虫剂处理。

[0886] 实验的玫瑰植株在室外的3加仑黑色塑料盆中种植,盆中装有Sunshine#4土壤混合物。每天对植物进行灌溉,每周施用两次200ppm的可溶性肥料20-20-20。

[0887] 实验采用新感染了蚜虫若虫的玫瑰植株顶端。在处理前对聚集在芽顶端的玫瑰蚜虫群体的数量进行计数,并用白色4×6"网眼透明硬纱袋 (ULINE, 美国) 覆盖处理过的芽,以避免天敌侵扰。试验期间将袋子放在芽上。在实验开始时,蚜虫数目 (在芽上) 被认为是均匀的,每个芽有25-28只蚜虫。在6个重复植株 (每株植株一个芽) 上进行完全随机设计。

[0888] 使用2盎司塑料手持喷雾瓶 (Natural Cylinder Spray Bottle, ULINE, 加拿大) 进行处理,在植物芽上提供均匀的精喷雾。玫瑰芽用测试的处理剂彻底喷洒并暴露在直射阳光下。使用相同的方法在第一次施用后7天进行第二次处理。

[0889] 处理对昆虫的影响通过第1次处理后7天和第2次处理后14天的活昆虫计数来确定。

[0890] 在每次叶面喷雾后6天评估植物的植物毒性。

[0891] 表18:二氢卟吩衍生物对玫瑰蚜虫的作用

#	处理	昆虫抑制%	
		7 DAT1	14 DAT2
1	对照 (水)	0	0
2	0.1% Ce6-单-3TP-PEG ₄₀₀ ¹⁵ 酰胺	40	65
3	0.1% Cu-Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	76	18
4	0.1% Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺	45	66

[0893] 与水处理对照相比,使用0.1% Ce6-单-3TP-PEG₄₀₀¹⁵酰胺和0.1% Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺处理显示出抗玫瑰蚜虫和抑制昆虫数目的良好效果。

[0894] 处理过的玫瑰丛芽并未表现出任何可见的植物毒性症状。

[0895] 实施例21

[0896] 对甜椒植株上黄瓜花叶病毒的防治

[0897] 将矮型甜椒'Golden baby belle hybrid'幼苗在3-4叶期移植到装有pro-mix的盆中,并放置在温度为26/23°C(白天/黑夜)、70%相对湿度、光强度270 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、12小时光周期的生长室中。在移植后的第7、14、21和28天,用手持喷雾器将包含0.1重量% Ce6-混合-DMAE^{15,17}酰胺和表面活性剂的制剂作为叶面施用,直到叶子完全被溶液覆盖(约2.5毫升/盆)。植株通过手工灌溉充分浇水,每2周用28-8-18完全肥料以0.73g氮 m^{-2} 施肥。第3次施用后2小时进行黄瓜花叶病毒(CMV)接种。对于接种,将CMV病毒感染的烟草植株的叶片(约1g)用研钵和研杵在约1mL PBS缓冲液(50mM, pH7)中研磨,向混合物中加入少量金刚砂。使用Q-tip施用在辣椒叶片最上面新长出来三片叶子的上表面。使用随机区组设计,重复4次。每周两次将盆在生长室中随机重新排列。在第19、21、28、35天和试验结束时测量叶片中CMV疾病发展的严重程度。疾病严重程度计算如下:疾病严重程度=感染叶数/3个接种叶+感染幼叶数/总幼叶数。

[0898] 表19:黄瓜花叶病毒(CMV)的疾病严重程度

处理	CMV 的疾病严重程度					
	第 19 天	第 21 天	第 28 天	第 35 天	试验结束	平均
0.1% Ce6-混合-DMAE ^{15,17} 酰胺+表面活性剂	0.17	0.42	0.27	0.32	0.55	0.34
对照	0.91	0.92	1.47	1.27	1.48	1.21

[0900] *表面活性剂:0.1% APG325N

[0901] 以上引用的所有出版物、专利和专利文件均通过引用并入本文,如同单独通过引用并入一样。本文描述的化合物、组合物、方法和用途已经参考各种实施方案和技术进行了描述。然而,本领域技术人员将理解,在保持在所附权利要求的精神和范围内的同时,可以进行许多变化和修改。

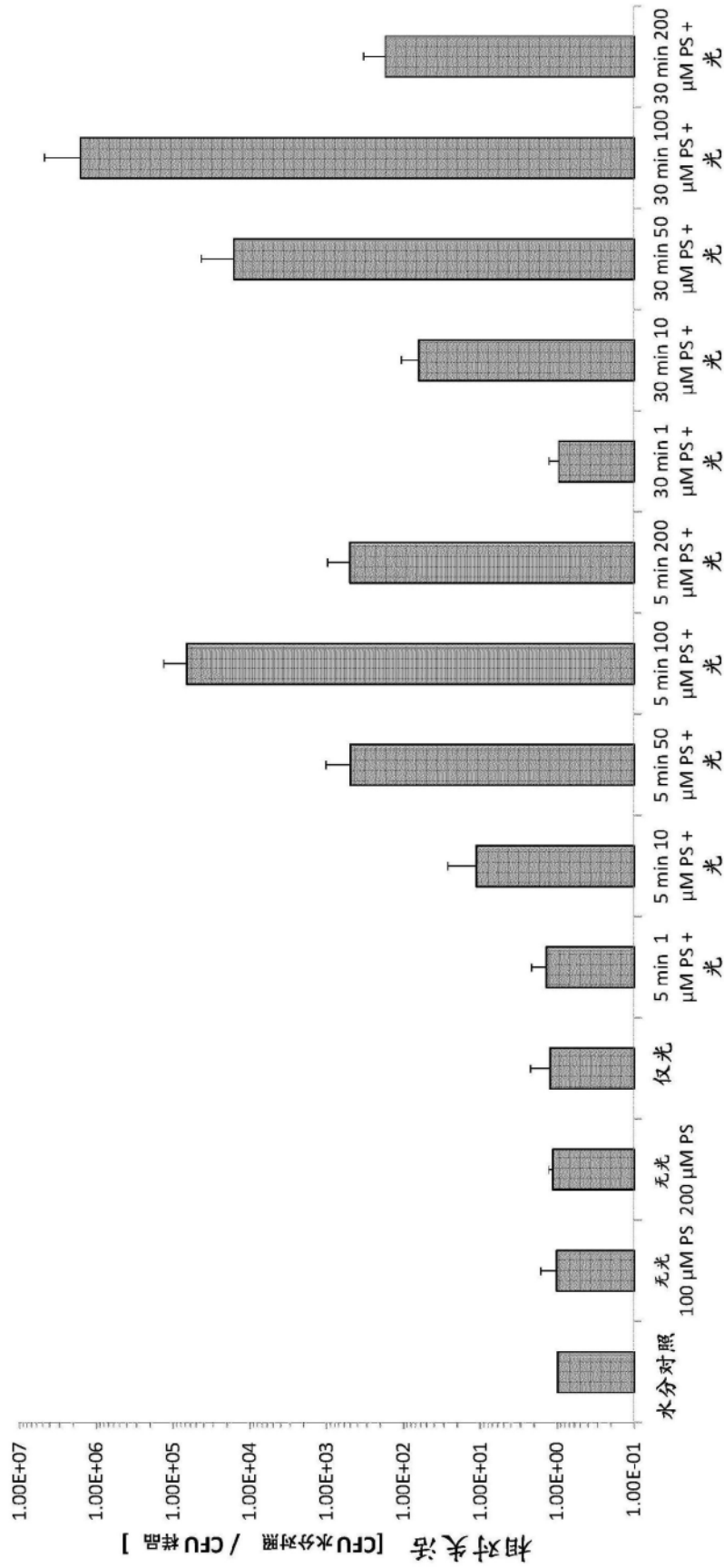


图1

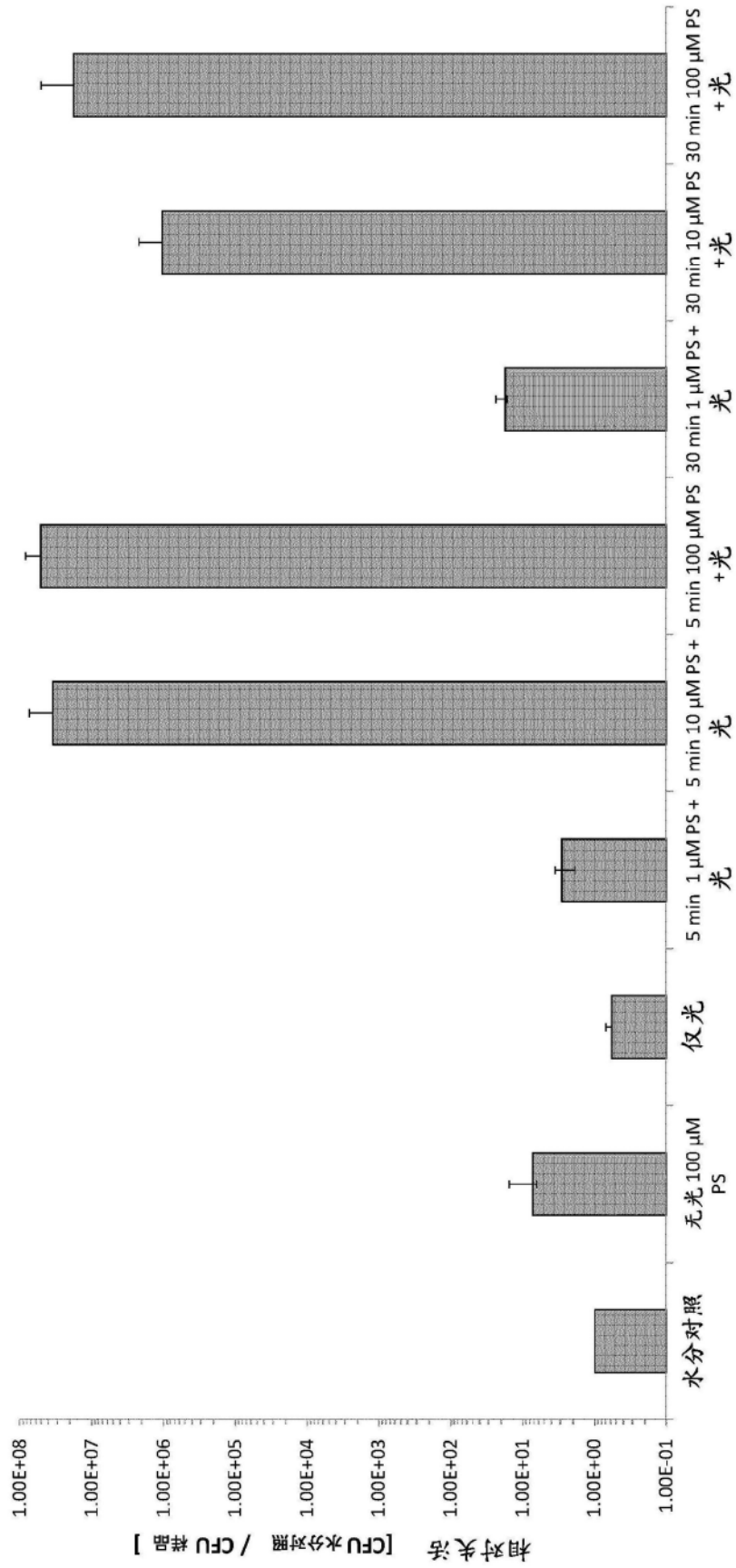


图2

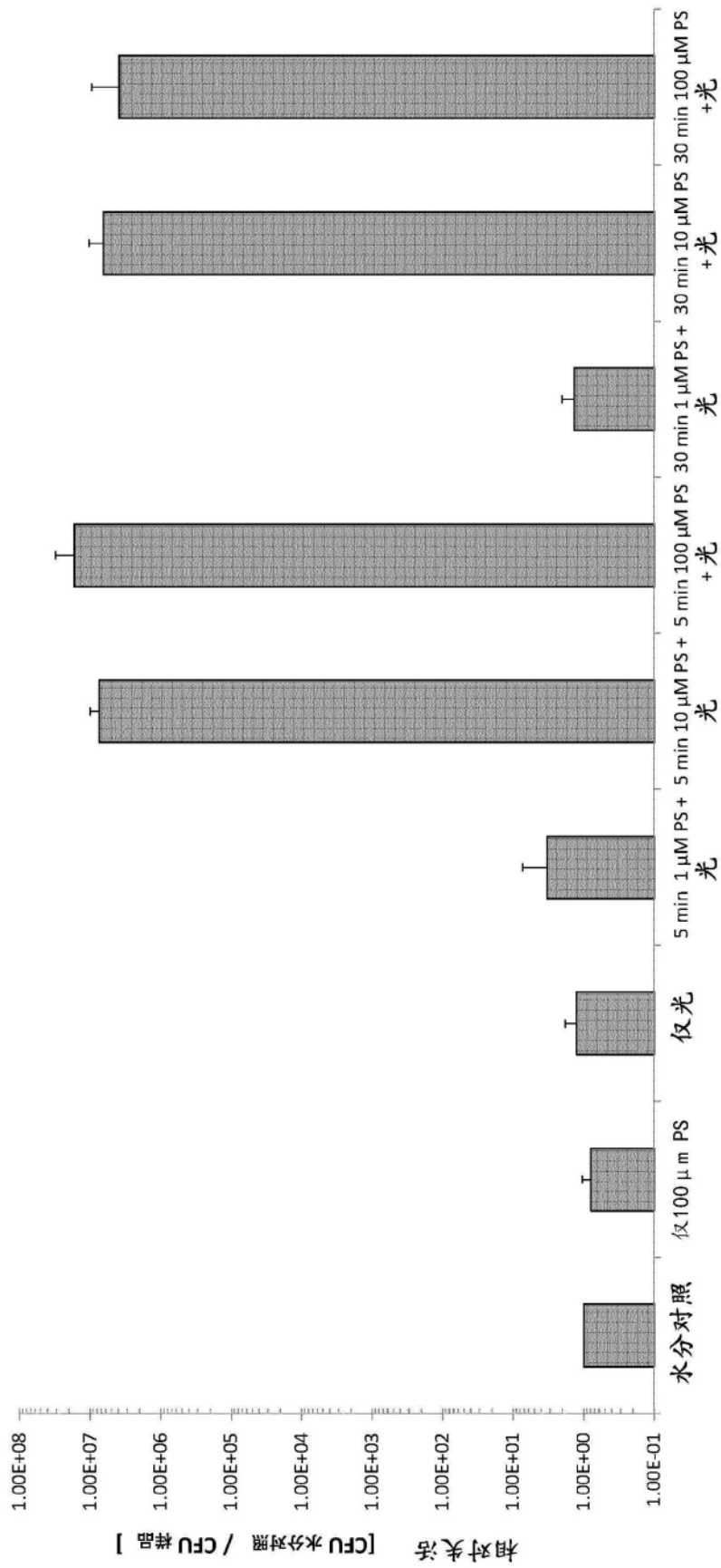


图3

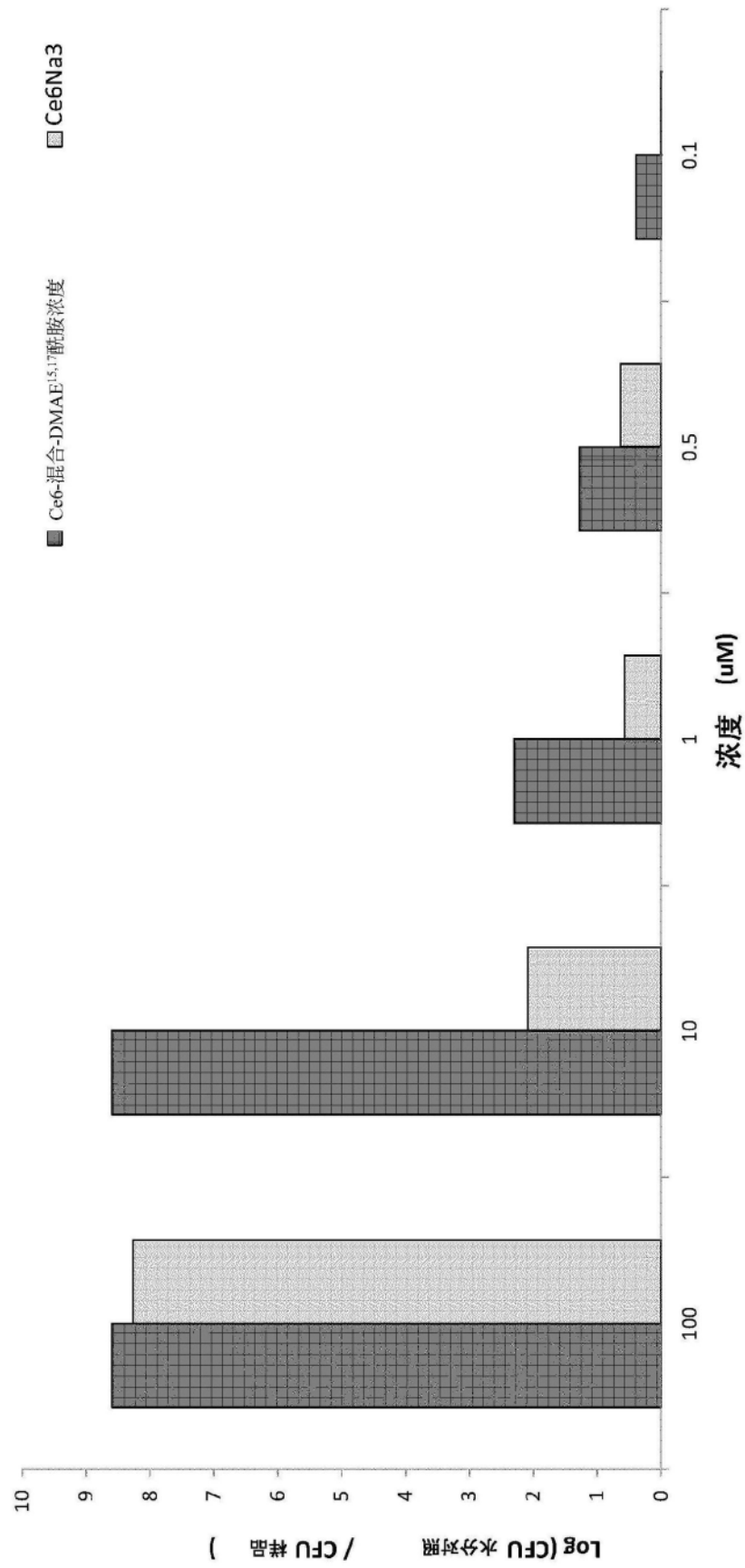


图4

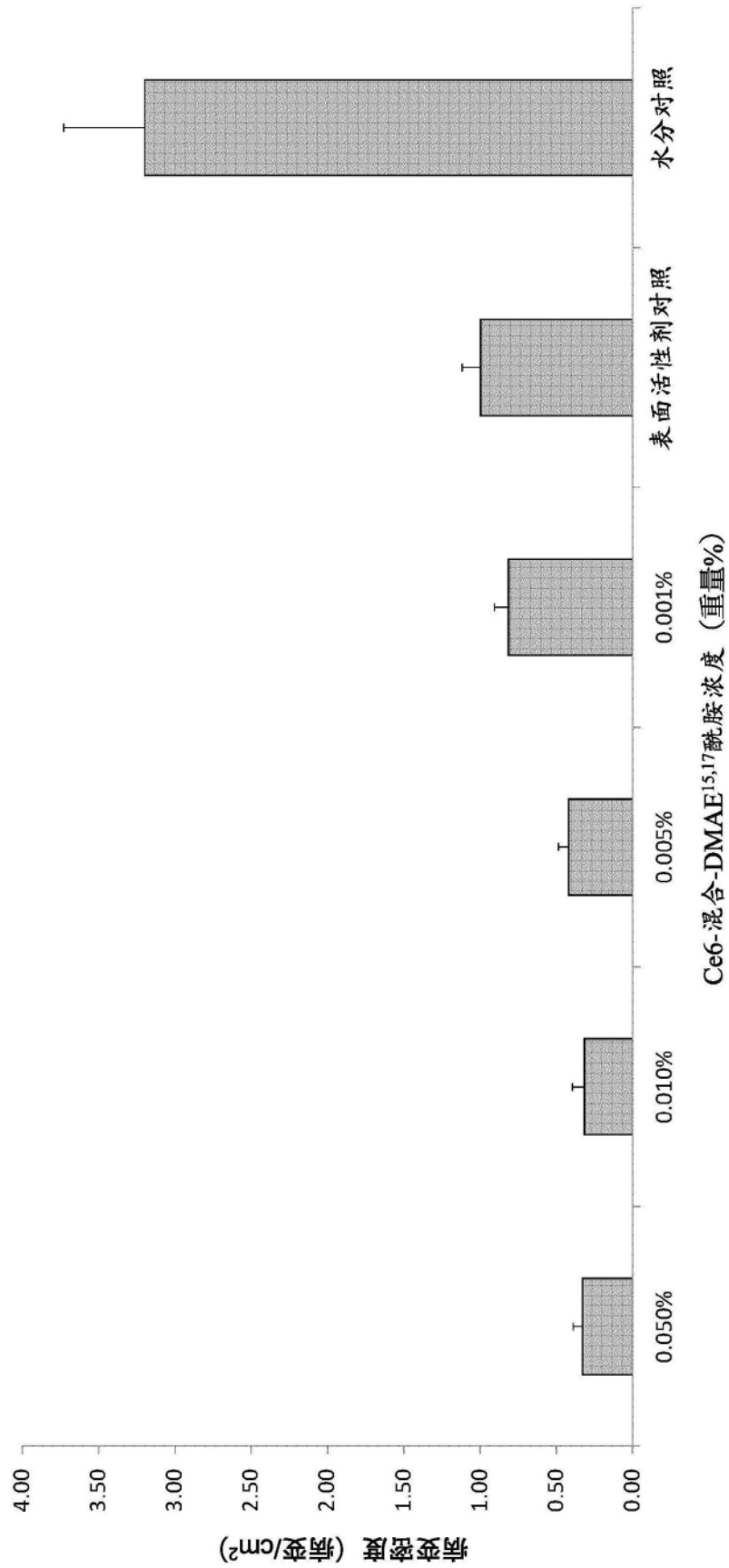


图5