

油菜素类甾醇的存在、生理活性、构效关系及其它

宋 任 华

(桂林医学院, 桂林)

提 要

油菜素类甾醇是近年来人们首次从植物中发现并分离到的一种具生理活性的甾体类植物生长激素。由于它具有较高生理活性,且实验证明它能使水稻等农作物及蔬菜增产,是一种很有应用价值的植物生长激素,因而近年来对它的研究日渐增多。本文就油菜素类甾醇的存在、生理活性及构效关系等进行了较为系统、全面的综述。

关键词 油菜素类甾醇,植物生长激素,生理活性,构效关系

在七十年代末,人们首次从植物中分离到一种以甾核为母体、具有生理活性的植物生长激素——油菜素内酯 (Brassinolide, BR), 由于它具有独特的生理作用,引起了世界上许多植物生理学家和生物化学家的关注。近年来,人们不断从植物中发现并分离出了一系列在结

构、活性和作用等方面与油菜素内酯类似的激素(统称为 Brassinosteroids, BS)。为了更好地研究这一类激素,还进行了人工合成。油菜素内酯的发现,在生理和生化领域都具有很大的意义,被称为是“自赤霉素以来,植物生理学家和生物化学家最重要的发现”^[1]。

标本的结合实验还表明^[2], Lqq IT₁ 和 Lqq IT₂ 均能竞争性地取代¹²⁵碘-AaH IT 的结合,这一结果又提示,无论是具有 CP 或 FP 效应的蝎 ITx 在昆虫神经膜上可能共享一个共同的钠离子通道的结合部位。

参 考 文 献

- 1 吉永华,施玉梁,徐科. 毒素的研究与利用. 北京: 科学出版社,1988; 145—158
- 2 Gordon D, Zlotkin E, Catterall W A. *Biochim Biophys Acta*, 1985; 821: 130
- 3 Zlotkin E, Rochat H, Kopeyan C *et al.* *Biochimie (Paris)*, 1971; 53: 1073
- 4 Zlotkin E, Teitelbaum Z, Rochat H *et al.* *Insect Biochem*, 1979; 9: 347
- 5 Lester D, Lazarovici P, Pelhate M *et al.* *Biochim Biophys Acta*, 1982; 701: 370
- 6 Grishin E V. *Int J Quantum Chem*, 1981; XIX: 291
- 7 吉永华,木村能章,徐科等. *Comp Biochem Physiol*, 1988; 90C (1):237
- 8 De Dianous S, Kopeyan C, Rochat H. *Toxicon*, 1987; 25(7): 731
- 9 Zlotkin E, Kadouri D, Gordon D *et al.* *Arch Biochem Biophys*, 1985; 240: 877
- 10 Grishin E V, Volkova T M, Soldatova L N. *Bioorg Khim*, 1982; 8: 155
- 11 Lazarovici P, Yanai P, Pelhate M *et al.* *J Biolog Chem*, 1982; 257(14): 8397
- 12 Rosso J P, Rochat H. *Toxicon*, 1985; 23(1): 113
- 13 Darbon H, Zlotkin E, Kopeyan C *et al.* *Int J Peptide Protein Res*, 1982; 20: 320
- 14 吉永华,徐科. 生物化学与生物物理学报, 1983;6(15): 517
- 15 吉永华, Mansuelle P, Rochat H. 广西桂林国际毒素会议论文摘要集,中国: 1989; 60
- 16 Darbon H, Jover E, Couraud F *et al.* *Int J Peptide Protein Res*, 1983; 22: 179
- 17 吉永华, Mansuelle P, Rochat H. 广西桂林国际毒素会议论文摘要集,中国: 1989; 61
- 18 De Dianous S, Hoarau F, Rochat H. *Toxicon*, 1987; 25(4): 411
- 19 De Lima M E, Martin M F, Diniz C R *et al.* *Biochem Biophys Res Comm*, 1986; 139(1): 296
- 20 徐科,吉永华,寺川进. 中日双边生物物理学术讨论会论文摘要集,中国无锡: 1985; 460

[本文于1989年2月27日收到]

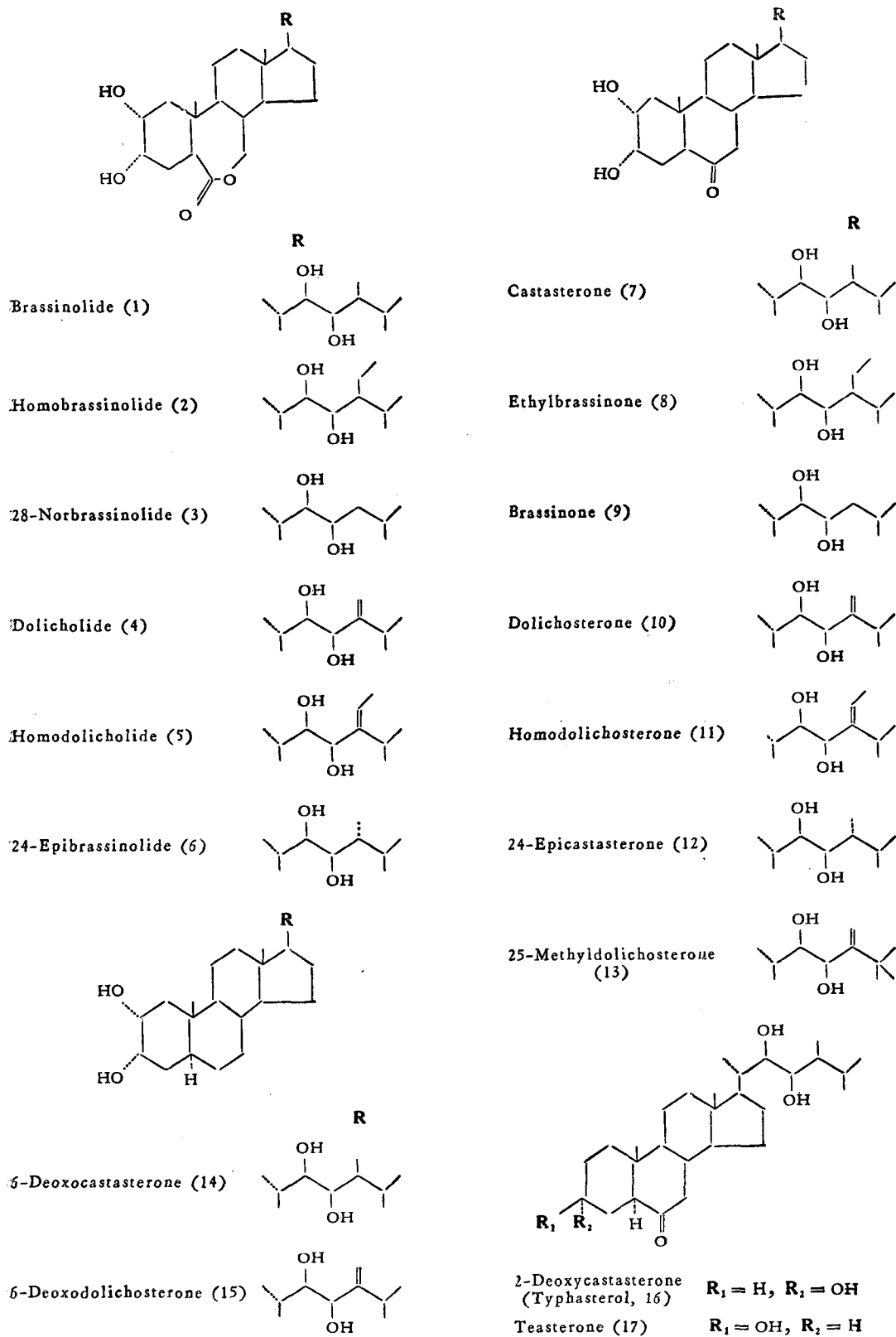


图 1 天然油菜素甾醇的结构

一、存 在

油菜素类甾醇 (BS) 广泛存在于植物界中, 在油菜、水稻、玉米、豆类、蔬菜、茶叶等多种农产品及一些高等植物、海洋植物中都有它们的踪迹。虽然它们的存在范围较广, 但含量却很低, 只有 0.1ng/kg 至 $100\mu\text{g/kg}$ ^[2]。自油菜素内酯 (BR) 被发现到目前为止, 这个家族的天 然成员已增加到十七名。它们的结构、名称及存在见图 1 和表 1。

表 1 油菜素类甾醇的存在

化 合 物	植 物	部 位	参考文献
油菜素内酯 Brassinolide (1)	油菜	种子、鞘	3
	蔓菁	花粉	4
	日本栗	虫瘿	5, 6
	蚊母树	叶子	5
	扁豆	种子	7, 8
	茶	叶子	3
Homobrassinolide (2)	油菜	种子、鞘	5
28-Norbrassinolide (3)	油菜	种子、鞘	5
	蚊母树	叶子	5
Dolicholide (4)	扁豆	种子	8
	菜豆(云扁豆)	种子	9
Homodolicholide (5)	扁豆	种子	7, 8
24-Epibrassinolide (6)	蚕豆	花粉	10
Castasterone (7)	油菜	种子、鞘	3
	日本栗	虫瘿、嫩枝	6
		叶子、花芽	
	蚊母树	叶子、虫瘿	5
	扁豆	种子	7, 8
	水稻	苗	3
	圆叶牵牛	种子	11
	菜豆	种子	9
	西特喀云杉	嫩枝	12
	黑松	花粉	13
	茶	叶子	14
Ethylbrassinone (8)	油菜		3, 14
	茶	叶子	14
Brassinonoe (9)	油菜		14
	日本栗	虫瘿	14

Brassinonoe (9)	蚊母树 圆叶牵牛 茶	叶子、虫瘿	5
		种子	11
			14
Dolichosterone (10)	扁豆 水稻	种子	8
		苗	5
Homodolichosterone (11)	扁豆	种子	8
24-Epicastasterone (12)	Hydrodictyon reticulatum		15
25-Methyl-dolichosterone (13)	菜豆	未成熟的种子	16
6-Deoxycastasterone (14)	日本栗 扁豆 菜豆	嫩枝、叶子、花芽、虫瘿	6
		种子	8
		种子	9
6-Deoxodolichosterone (15)	扁豆 菜豆	种子	8
		种子	9
2-Deoxycastasterone (Typhasterole, 16)	西特喀云杉 黑松 茶 宽叶香蒲	嫩枝	12
		花粉	13
		叶子	17
		花粉	18
Teasterone (17)	茶	叶子	17

二、生 理 活 性

大量实验证明, BS 是一种有效的新型植物生长促进剂。它在许多方面参与植物生长发育过程的调节, 如促进作物营养体的生长、调节作物的分配和提高结实率等。用 BR 浸种可提高水稻种子生长活力。早期在用油菜粗提物对菜豆的实验中, 曾得到豆荚增产 43.6% 的明显效果。

生检发现, 油菜素内酯使菜豆第二节间几乎伸长了 200%, 发生的弯曲、增大及显著茎裂证明细胞分裂灵敏度增加^[4]; 燕麦胚芽鞘的伸长试验说明 BR 具有很高的生理活性。但是, 当用量不同时, 产生的效果亦会不同。如, BR 对大豆上胚轴、节间、叶柄及分枝伸长有促进作用, 但在高浓度下对叶扩大生长有一定的抑制; 低浓度 (0.01ppm) 下, BR 对大豆叶的光合作用及 CO_2 叶肉传导度有所促进, 而高浓度 (1ppm) 下

有不利影响。

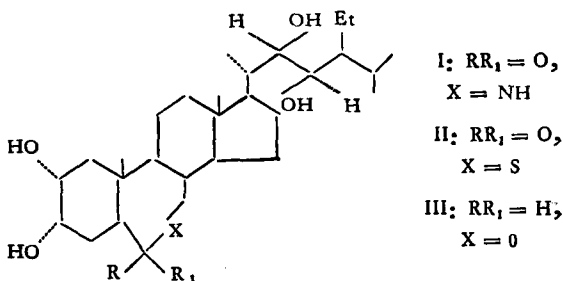
BR 对玉米中胚轴、矮生豌豆上胚轴切片的伸长、菜豆下胚轴钩状体展开等作用与 IAA 相似。在禾草叶枕鞘生长实验中, BR 呈现与 IAA 有相互增效作用^[2], 在小豆、豌豆上胚轴和菜豆下胚轴钩状体的生检中可观察到 BR 与 IAA 有很强的协同作用^[2]。通过对矮生豌豆上胚轴和白化菜豆下胚轴的生检后发现, BR 比 GA_3 有高得多的促伸长活性。BR 虽在某些方面与 GA_3 有相似的作用, 但它们之间没有协同作用, 这一点与 IAA 不同。当 BR 浓度为 10^{-9} — 10^{-8} mol/L 时, 与 GA_3 有加合关系, 这显示这两种生长促进剂在细胞水平上是相互独立作用的。植物激素对豌豆和燕麦伸长组织连续作用后显示出植物组织对 BR 的感受性先于 IAA, 但处于 GA_3 之后。BR 能增强内源 GA 的活性。但它主要使单细胞增加分裂与 GA 主要使单细胞伸长不同, 因而它们对水稻叶片的作用产生不同的反映。BR 虽有很强的促分裂作用, 但它与细胞分裂素在衰老和保绿方面又有着截然不同的作用。细胞分裂素可延缓衰老, 保持鲜绿, BR 却增加衰老、促使植物中离层的形成。BR 和乙烯利都能促进胚芽鞘的生长, 且 BR 与乙烯具有一定加成作用, BR 可能通过乙烯或者与乙烯共同作用来调节胚芽鞘的伸长。人们还研究了 BR 与乙烯产生的关系, 认为, BR 可通过引诱叶细胞中乙烯前体 1-氨基环丙酸的生成和积累而促进乙烯的发生。乙烯的抑制剂象 Anunoxycetic acid 及 $CoCl_2$ 也能抑制 BR 的类乙烯作用^[19]。

水稻叶片弯曲实验是一种特殊高灵敏度的生检手段。BR 和化合物 2 (见图 1) 对此项实验发生的浓度仅分别为 0.0005 和 0.005 mg/ml^[2]。由于 BR 在低浓度 (0.01 ppm) 下仍能促进子叶小叶柄或嫩植下胚轴的伸长 (植物生长素 Auxin 和赤霉素只能在 10 ppm 水平上才有活性), 所以也可用整株小萝卜和西红柿来对 BR 进行生检。

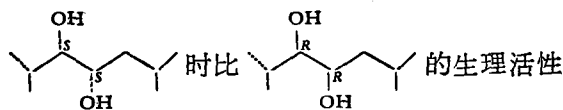
三、构效关系

油菜素类甾醇的高生理活性, 使人们对其

结构与生理活性的关系产生了极大的兴趣。有许多人对此进行了专门的探讨^[17,20], 并作了总结。1. A/B 环: A 环与 B 环应为反式耦合。到目前为止从植物中所得到的这类甾醇, A/B 环均为反式耦合; A 环上应有 $2\alpha, 3\alpha$ -或 $3\alpha, 4\alpha$ -同侧羟基, 至少 3 位上必有一羟基。当 A 环上是 $3\alpha, 4\alpha$ -二羟基或 A 环羟基数目减少时, 甾醇的生理活性会相应地降低, 其活性只有原来的 10—15%^[21]。如: 两个活性相近的化合物 16 和 17 (见图 1), A 环上只在 3 位上有一个羟基, 其活性就只有 BR 的十分之一^[17]。B 环上的七员环内酯或 6-羰六员环酮对具高生理活性是非常重要的。从七员环内酯变成六员环酮, 化合物活性降低, 如 Castasterone 对水稻叶片弯曲的实验活性只有 BR 的 50%。若将 6-羰-7-氧内酯改变为 7-羰-6-氧内酯, 活性将丧失殆尽。但人们发现 6-Deoxocastasterone 及 6-Deoxodichosterone 这样 B 环去氧的六员环结构也有生理作用。T. Kishi 等人^[22]还对 B 环出现杂原子时的生理活性进行了研究。若与 BR 比较, 当 $X = NH(I), S(II)$ 或 $RR_1 = H(III)$ 时, 活性都要降低, 即 $Brassinolide \gg I \gg III \gg II$ 。

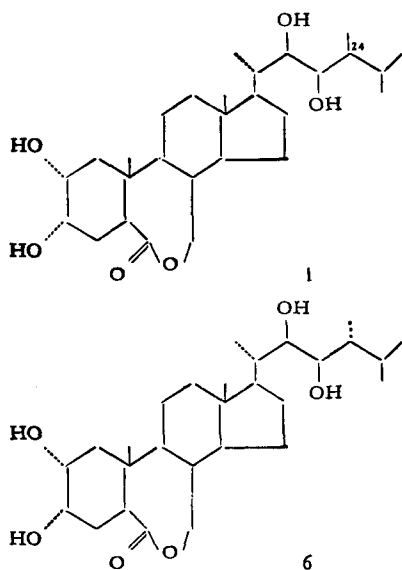


2. 支链: D 环上应连有一带连二羟基的支链 (即 22, 23-二羟基), 去掉此二羟基则化合物失活^[23]。天然产物中, 这两个位置上的羟基均为 R 型 (22R, 23R), 而进行人工合成把构型转变为 S 型时, 活性大大降低, 如当支链为



支链的 C_{24} 位可以是氢原子 (无取代基), 也可甲基、乙基或不饱和的不超过两个碳的

取代基。当 C_{24} 位的取代基由 *S* 型变为 *R* 型时,化合物活性要降低,象化合物 6 活性只有 1 的 1/10。



总之, A/B 环反稠, B 环中 6-羰基-7-氧内酯及 2α , 3α , 22, 23-四羟基存在、且 $22R$, $23R$, $24S$ -构型是油菜素类甾醇作为高活性植物生长激素的重要结构因素。

四、其 它

正因为油菜素类甾醇的活性高,人们预料它将在农业生产中扮演重要的角色。实验证明,油菜素类甾醇的施用,能提高水稻、燕麦、大豆等粮食油料作物的产量^[24,25],还能使萝卜增产~15%,莴苣~30%,菜豆、辣椒 6—7%,土豆 25%。此外,还能用于西红柿催熟。可见,油菜素类甾醇可能成为一种很有应用价值的植物生长促进剂。由于植物中含量很少,为了研究及应用的目,人们已通过各种途径来进行

人工合成,且获得了初步成功,这方面已有综述^[2,20]。在我国也有科学工作者开始涉足这一领域的研究工作,对油菜素类甾醇生理活性及合成方面进行了探讨。目前世界上从事这项研究的人越来越多,为了对油菜素类甾醇有更深、更全面地了解,寻找油菜素类甾醇在植物体内的生物合成途径、更好地为人类生产服务,对油菜素类甾醇的研究正方兴未艾。

参 考 文 献

- 1 Thompson M J *et al. Steroid*, 1981; 38: 567
- 2 Adam G *et al. Phytochemistry*, 1986; 25(8): 1787
- 3 Ikekawa N *et al. Mass Spectroscopy (Japan)*, 1984; 32: 55
- 4 Grove M D *et al. Nature*, 1979; 281: 216
- 5 Ikekawa N *et al. J Chromatogr*, 1984; 290: 289
- 6 Arima M *et al. Phytochemistry*, 1984; 23: 1587
- 7 Yokota T *et al. Agri Biol Chem*, 1984; 47: 1409
- 8 Yokota T *et al. Agri Biol Chem*, 1984; 48: 2529
- 9 Yokota T *et al. Agri Biol Chem*, 1983; 47: 2149
- 10 Ikekawa N *et al. Chem Pharm Bull*, 1988; 36(1): 405
- 11 Suzuki Y *et al. Agri Biol Chem*, 1985; 49: 49
- 12 Yokota T *et al. Phytochemistry*, 1985; 24: 1333
- 13 Yokota T *et al. Agri Biol Chem*, 1983; 47: 2419
- 14 Abe H *et al. Experientia*, 1983; 39: 351
- 15 Yokota T *et al. Phytochemistry*, 1987; 26(2): 503
- 16 Kim S K *et al. Agri Biol Chem*, 1987; 51(8): 2303
- 17 Abe H *et al. Agri Biol Chem*, 1984; 48: 2171
- 18 Schreider J A *et al. Tetrahedron Lett*, 1983; 24: 3859
- 19 Schlagnhauer C D *et al. Plant Physiol*, 1985; 78(2): 300
- 20 Singh H *et al. Indian J Chem*, 1986; 25B(10): 989
- 21 Takatsuto S *et al. J Chem Soc Perkin Trans*, 1984; 439
- 22 Kishi T *et al. Agri Biol Chem*, 1986; 50(7): 1821
- 23 Bachman R N *et al. Physiol Plant*, 1985; 64(1): 13
- 24 Yokota T. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 1987; 61(3): 385
- 25 Yokota T *et al. Plant Growth Subst*, 1985; Proc Int Conf 12th, 1985(Pub. 1986)

[本文于1988年12月2日收到]