

植 物 激 素

罗 士 章 等 編

上海水產学院

4. 22 1963

图书馆书章

上海科学技术出版社

植物激素的化学性质

罗士章 王熊

引 言

I. 生长素类

1. 吲哚乙酸及其同系物
2. 萘乙酸及其同系物
3. 苯酚化合物

II. 激动素类

1. 激动素
2. 激动素的类似物

III. 赤霉素类

IV. 其他活性物质

V. 化学结构与功能

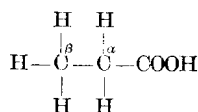
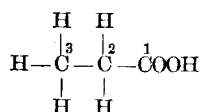
参考文献

引 言

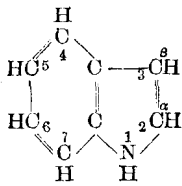
植物激素的化学研究，可以说是从荷兰人 Kögl 等在 1933~1934 年分离出生长素结晶才开始的。在这近 30 年的时间内，从全世界各地发现了无数的天然激素和人工合成的激素，这些化学物质都能使植物产生不同程度的生理反应。这无数的化学物质虽然都可以说是具有生理活性的植物激素，但是在植物激素理论上重要的或是在农业生产上有应用价值的，就不过几十种而已，所以本章所叙述到的激素，只限于普通的与理论上重要的，其余具有专一性的则详见有关的各章。

正如概论指出，本书关于植物激素的范围是比较广泛的，既包括天然激素，也包括具有激素作用的人工化学合成的物质，但不涉及其生产技术。Мельников 和 Баскаков (1954) 对于激素的化学性质，作了有系统的介绍。为什么某些化学药物具有激素作用，而另一些类似物质没有激素作用呢？关于这一个“化学结构与功能”的问题，从 1934 年代激素的化学结晶被分离出来开始，就引起了激素工作者的注意。从近三十年的植物激素的研究发展看来，“化学结构与功能”的研究也在发展，关于这一方面的工作，在本章之末拟择要加以介绍。

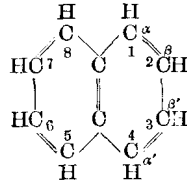
在叙述激素的化学之前，对于一些化学物质的名词作一些简单的介绍，也许是有好处的。譬如萘乙酸有 α -萘乙酸与 β -萘乙酸之分。几乎所有激素都是 C、H 的有机化合物，多数是环状的，极少数是直链的，环状化合物的侧链也多数是直链的。这些环状与直链化合物中的原子的相关位置都是用数字 (1, 2, 3 等) 或希腊字母 (α, β, γ 等) 来表示的。如丙酸 (Propionic acid)，用数字表示的，从羧基的碳原子开始；用希腊字表示的，从离羧基的第一个碳原子开始。



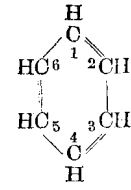
其他与激素有关的有机化合物，多数是环状物，它们的原子位置的标记数字的顺序与希腊字母的顺序有的完全相同，有的与直链相类似。即是杂环化合物从一个特殊原子团如 N 原子开始标记的与直链化合物的标记相同，如吲哚。如环状物都是碳原子，则数字与希腊字母的顺序完全相同，如萘。因此 3-吲哚乙酸 (3-Indoleacetic acid) = β -吲哚乙酸 (β -Indoleacetic acid)，但 α -萘乙酸 (α -Naphthylacetic acid) = 1-萘乙酸 (1-Naphthylacetic acid)， β -萘乙酸 (β -Naphthylacetic acid) = 2-萘乙酸 (2-Naphthylacetic acid) 等。其标记法见下列构造式。



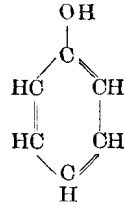
吲哚 (Indole)



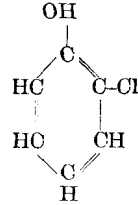
萘 (Naphthalene)



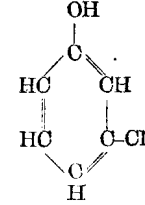
苯 (Benzene)



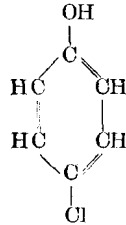
酚 (Phenol)



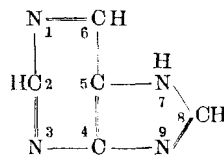
邻 (Ortho 2-)



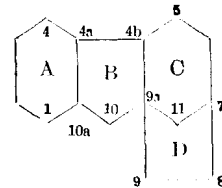
间 (Meta 3-)



对 (Para 4-)

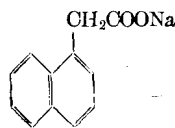


嘌呤 (Purine)

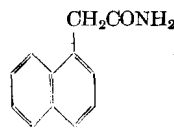


赤霉素 (Gibbane)

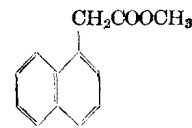
以上是一些激素的化学构造式中相关原子位置的标记法,包括了生长素类、激动素类和赤霉素类等激素。其次,一些激素为使用方便起见,常把它变成盐类、酰胺或脂类。如



萘乙酸钠盐



萘乙酸酰胺



萘乙酸甲脂

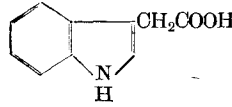
因为萘乙酸不易溶解于水(其他如吲哚乙酸、2, 4-D 相同),变成了盐类或酰胺就很容易溶解于水,变成了脂类就具有挥发性。

I. 生长素类(Auxins)

1. 吲哚乙酸及其同系物

虽然生长素甲和生长素乙 (Auxin a 和 Auxin b) 是激素中最先发现的化学物质,现在可以说只不过是文献中存在的名词而已。主要的激素是异生长素 (Hetero-auxin) 即吲哚乙酸 (IAA) 的发现及以后的发展。

吲哚乙酸 (I) 是 Kögl 等人从尿中分离出来的,当时命名为“异生长素”,以示区别于生长素甲和生长素乙。



I, 吲哚乙酸 (IAA, β -Indolyl acetic acid)

IAA 在 1885 年即已由 Salkowski 提炼出来, 后来知道人工综合的 IAA 同样具有活力。而且经过 20 余年的研究, 已经公认 IAA 是一个主要的天然生长素, 能直接从许多植物组织中分离出来 IAA, 尤其是近十年来利用纸谱分析和 IAA 氧化酶的研究, 证实了 IAA 是普遍存在于各类高等植物中的激素 (Van Overbeek, 1959; Audus, 1959; Thimann, 1960)。在菌类代谢物中也分布很广, 在 100 余种藻菌、担子菌和不完全菌的培养液中, 多数都有生长素的存在 (Gruen, 1959)。

IAA 在植物体内是由色氨酸转变而产生的, 这一点大致是没有问题的。但是如何由色氨酸转变成 IAA, 这其中一系列的变化, 虽然有许许多多的研究, 至今还没有定论。图 2-1 表示从色氨酸转变成 IAA 可能的一些途径 (Fawcett, 1961)。色

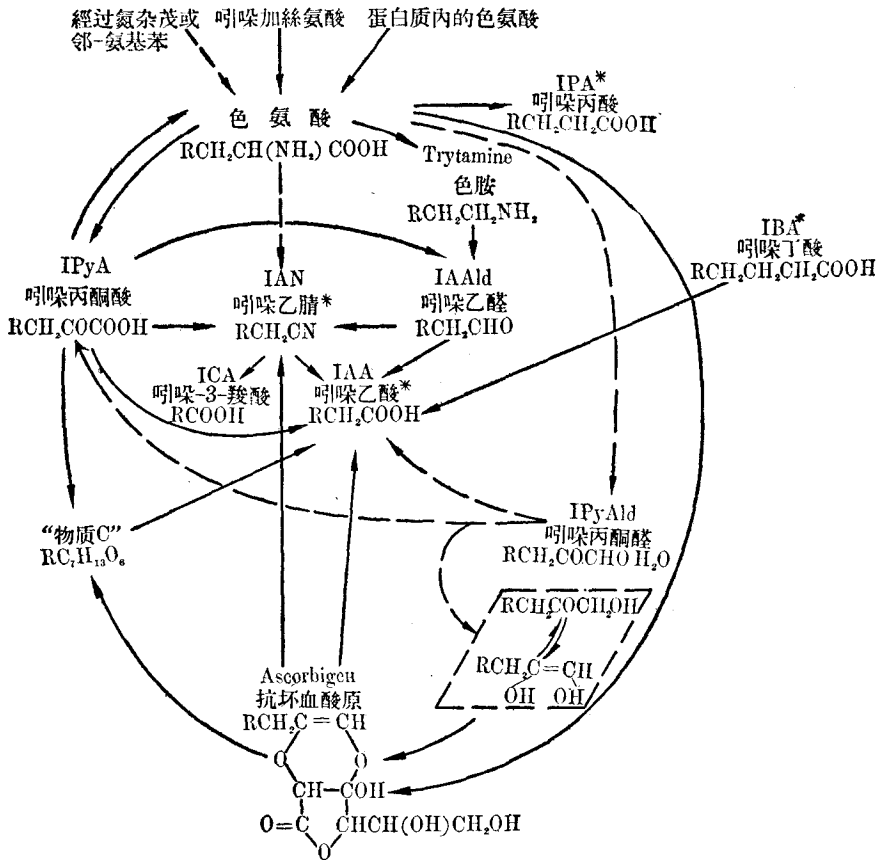


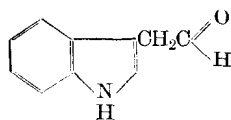
图 2-1 植物体内吲哚化合物互相转变的途径 (引用 Fawcett, 1961)

R 为 β 吲哚环, 所有化合物 (除点线圈内的两个互变异构型) 均在植物中找到, 实线途径有实验证据; 虚线途径为假设建议性; * 有生长素活力

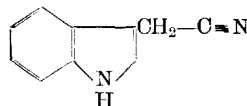
氨酸是 IAA 的前体,其轉化的酶系統也普遍存在于植物組織中。其中間物质有些也存在于植物体内,如吲哚乙醛、吲哚乙腈等。

吲哚乙酸在植物体内,不断受到吲哚乙酸氧化酶 (IAA-Oxidase) 的破坏而易消失 (Tang 和 Bomer, 1947), 在农业应用上处理植物不用吲哚乙酸, 这是主要原因之一。

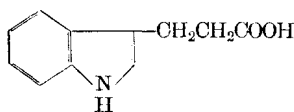
吲哚乙酸的同系物比較重要的, 有发现存在于某些植物体内的吲哚乙醛(II)、吲哚乙腈(III)等, 还有人工合成的吲哚丙酸(IV)、吲哚丁酸(V)、吲哚乙酰胺(VI)等。II 和 III 两个物质只是在吲哚乙酸的生物合成上有其重要性, 至于人工合成的許多药物中只有吲哚丁酸在农业应用上是重要的, 因为吲哚丁酸 (IBA) 的活力强而且稳定, 不易遭受到破坏。



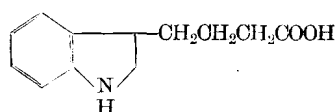
II, 吲哚乙醛 (Indole acetaldehyde)



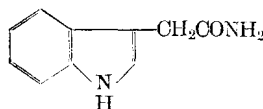
III, 吲哚乙腈 (Indole acetonitrile)



IV, 吲哚丙酸 (IPA, Indolepropionic acid)



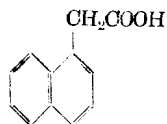
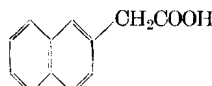
V, 吲哚丁酸 (IBA, Indolebutyric acid)

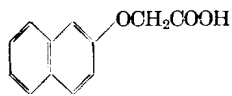


VI, 吲哚乙酰胺 (IAD, Indoleacetamide)

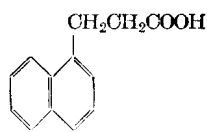
2. 萘乙酸及其同系物

当吲哚乙酸的活力和用途被发现以后,很快地又发现了萘乙酸及其同系物、苯酚化合物等都具有生长素活力,不仅可以替代吲哚乙酸,而且比較稳定,作用亦比較强。萘乙酸有 α 与 β 型, α 型(VII)活力較 β 型(VIII)为高,通常說萘乙酸,即指 α 型。而萘氧乙酸 (IX, 亦称萘酚代乙酸) 则恰好相反,以 β 型活力为高,通常說萘氧乙酸即指 β 型。萘乙酸是生长素中使用比較广泛的一种,因为效力强,生产容易而价格低。萘乙酸不直接溶解于水,但萘乙酰胺 (XIII), 或萘乙酸钠 (XIV) 易溶解于水,而效力相若。萘乙酸甲酯 (XI) 具有揮发性,如用作抑制馬鈴薯萌芽,可在密閉貯藏庫內任其蒸发。至于萘丙酸(X)、萘丁酸(XII)亦具有活力。

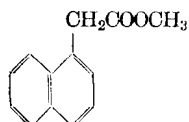
VII, α -萘乙酸
(NAA, α -Naphthylacetic acid)VIII, β -萘乙酸
(β -Naphthylacetic acid)



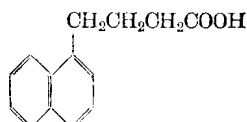
IX, 萘氧乙酸
(NOA, β -Naphthoxyacetic acid)



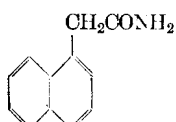
X, 萘丙酸
(α -Naphthyl propionic acid)



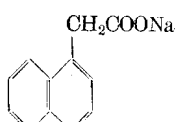
XI, 萘乙酸甲酯
(MENA, Methyl ester of α -Naphthyl acetic acid)



XII, 萘丁酸
(NBA, α -Naphthyl butyric acid)



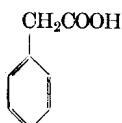
XIII, 萘乙酰胺
(NAD, α -Naphthyl acetamide)



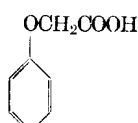
XIV, 萘乙酸钠
(Sodium Salt of Naphthylacetic acid)

3. 苯酚化合物

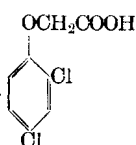
虽然比較早的就发现了苯乙酸 (XV) 具有生长素活力, 但是主要的苯酚化合物, 如 2, 4-D 的作用, 直到大战期間在 1942 年才由 Zimmerman 等人发现的。^①



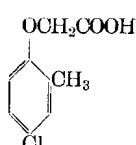
XV, 苯乙酸
(PA, Phenyl acetic acid)



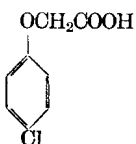
XVI, 苯氧乙酸
(Phenoxy acetic acid)



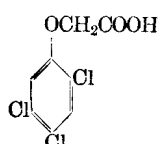
XVII, 2, 4-二氯苯氧乙酸
(2, 4-D, 2, 4-Dichlorophenoxy acetic acid)



XVIII, 2-甲基 4 氯苯氧乙酸
(MCPA, 2-Methyl-4 Chlorophenoxy acetic acid)



XIX, 4-氯苯氧乙酸
(4-Chlorophenoxy acetic acid)



XX, 2, 4, 5-三氯苯氧乙酸
(2, 4, 5-T, 2, 4, 5-Trichlorophenoxy acetic acid)

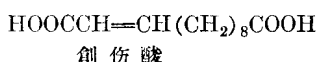
苯乙酸 (XV) 和苯氧乙酸 (XVI), 都具有微弱的活力。但苯氧乙酸的衍生物, 則活力大增, 如有名的 2, 4-D (即 2, 4-二氯苯氧乙酸, XVII)、MCPA (即 2M4X, 2-甲基 4 氯苯氧乙酸, XVIII)、4 氯苯氧乙酸 (XIX) 和 2, 4, 5-T (即 2, 4, 5-三氯苯

① 关于 2, 4-D 发现的优先权, 英美之間頗有爭論, 請參閱 Audus(1959) 248 頁。

氧乙酸, XX) 等。2, 4-D 的活力比 IAA 約大 100 倍, 主要用作除莠剂 (見第 12 章除莠)。在苏联 (古納尔等, 1955; Ракитин, 1958) 和資本主义国家关于以 2, 4-D 和 2, 4, 5-T 为主的除莠剂, 在大力推行。美国的年产量已达到 3 万吨, 仍有繼續上漲的趨勢。我国应用 2, 4-D 对番茄的保花保果效力很好, 已在許多城市、郊区推广施用 (見第 9 章結实, 第 11 章脫落)。

II. 激动素类 (Kinins)

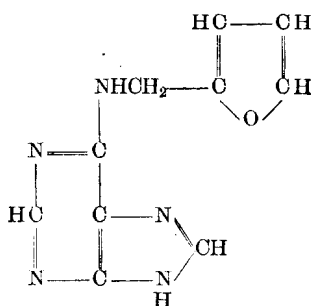
促进細胞分裂的激素, 首先应该提到的是創伤酸 (Traumatic acid)。它是



English 等 (1939) 从豆类中提取出来的。用豆莢試法, 創伤酸可以明显的促进豆莢内层細胞的分裂和扩大。至于創伤激素的研究, 沒有繼續发展下去。

1. 激动素

主要的促进細胞分裂的激素是激动素及其类似物。在培养蔓陀蘿的幼胚时, Van Overbeek 等发现椰子汁 (即椰子的液体胚乳) 中含有刺激細胞分裂的因素存在, 为幼胚的生长和发育所不可缺少 (Van Overbeek 等, 1941)。后来經過近十余年的研究 (Strong, 1956) 才从去氧核糖核酸 (DNA) 中分离并由化学綜合的研究发现这一活性物质是 6-呋喃氨基嘌呤 (XXI, 6-Furfuryl-amino purine), 簡称激动素 (XXI, Miller 等, 1956)。激动素在吡啶乙酸的存在之下, 具有强烈的刺激細胞



XXI, 激动素, 6-呋喃氨基嘌呤
(Kinetin, 6-Furfuryl-amino purine)

分裂的作用。这一活性物质——激动素, 存在于椰子汁、椰子肉、麦芽与酵母 DNA 等生物中, 提取手續繁复而困难 (Strong, 1956), 除椰子汁等粗制品具有活性可以应用外, 主要是由化学合成的。这一工作的成功还借助于胡蘿卜組織和烟草組織培养測定法的配合 (見第 3 章“植物激素鉴定法”), 每升培养基含 1 微克激动素即有效力, 若含 200 微克則作用最大。

2. 激动素的类似物

激动素的化学结构发现以后,注意力都集中到激动素类似物的研究,企图发现作用更强烈的活性物质。在合成的无数类似物中,改变嘌呤环和氨基而获得的化合物,活力小或无活力。只有改变呋喃侧链而获得的化合物,性质和活力与激动素相等,现在把这些激动素的类似物列于表 2-1。

表 2-1 激动素类似物(系改变侧链呋喃者),用烟草组织培养测定法,其作用和活力与激动素大致相等
(采用 Strong, 1956, 第 125 页表 3-1)

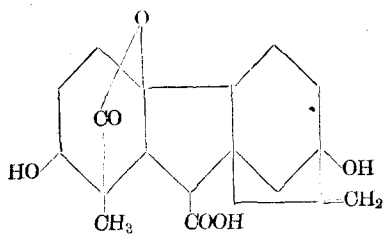
名 称	侧 链
1. 6-苯甲基氨基嘌呤 (6-Benzylaminopurine)	苯甲基 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)
2. 6-苯基氨基嘌呤 (6-Phenylaminopurine)	苯基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$)
3. 6-(2-噻吩甲基氨基)嘌呤 [6-(2-Thenylamino)purine]	噻吩甲基 ($-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$)
4. 6-N-戊基氨基嘌呤 (6-N-Amylamino purine)	戊基 [$-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$]
5. 6-异戊基氨基嘌呤 (6-Isoamylamino purine)	异戊基 [$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]
6. 6-N-己基氨基嘌呤 (6-N-Hexylamino purine)	己基 [$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$]
7. 6-β-苯氧乙基氨基嘌呤 [6-(β-Phenoxyethylamino)purine]	苯氧乙基 [$-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}_6\text{H}_5$]
8. 激动素核糖苷 (Kinetin riboside, 6-Furfurylamino-9-β-D-ribofuranosyl purine)	

激动素的发现到现在只有五年,但是这方面研究工作的进展很快,虽然到目前为止还没有发现它在农业上有什么应用价值。激动素的作用,除了上述促进细胞分裂而外,值得注意的是在某些试验中发现它有替代红光的作用,但是这一替代红光的作用不能由红外光的作用所抵消 (Miller, 1956; Haber and Tolbert, 1959; Hillman, 1959)。此外,激动素还和氮代谢有关 (Mothes, 1961; Richmond 等, 1957)。

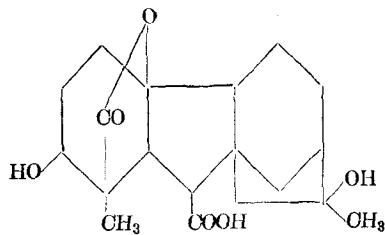
III. 赤霉素类 (Gibberellins)

1926年日人黑泽技师在我国台湾发现水稻恶苗病菌 [*Gibberella fujikuroi* (saw.) Wt. 有性世代; *Fusarium moniliforme* Sheld 无性世代] 的培养基滤液也能使被处理的水稻秧苗徒长。1938年,日本东京大学藪田、住木及林三教授分离出来了赤霉素结晶。将近三十年,这一工作局限于日本,一直到1955年以后,才为其他各国的科学工作者所注意。最近几年来的发展特别快,成就也特别多 (住木, 1958; 藪田和林, 1939; Stowe 和 Yamaki, 1957; Brian 等, 1960; Чайлахян 等, 1960; Чайлахян, 1961; 沈其益, 1960)。到现在为止,已经发现有九种赤霉素(简称 Ga), 有六种是水稻恶苗病菌 (*Gibberella fujikuroi*) 的代谢产物, 即 GA_1 、 GA_2 、 GA_3 、 GA_4 、 GA_7 和 GA_9 , 四种是存在在未成熟的红花菜豆的种子中的 (*P. multiflorus*), 即 GA_1 、 GA_5 、 GA_6 和 GA_8 (Brian, 1961)。九种 Ga 的物理性质和化学结构, 如表 2-2 和式 XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII,

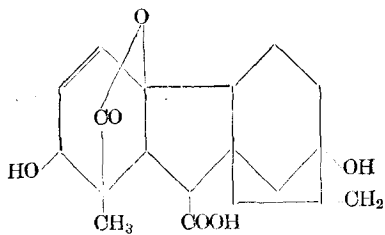
XXIX, XXX (Brian, 1960, 1961; Grove, 1961)。



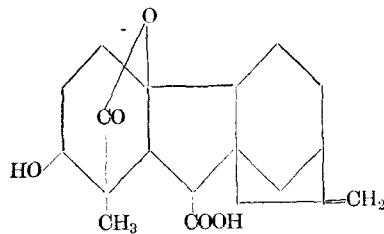
XXII, 赤霉素 A₁
(GA₁, Gibberellin A₁)



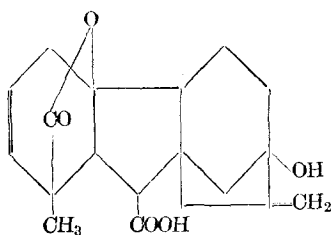
XXIII, 赤霉素 A₂
(GA₂, Gibberellin A₂)



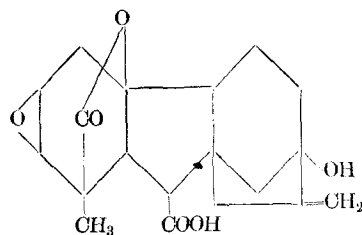
XXIV, 赤霉素 A₃
(GA₃, Gibberellin A₃)
[即赤霉酸 (Gibberellic acid)]



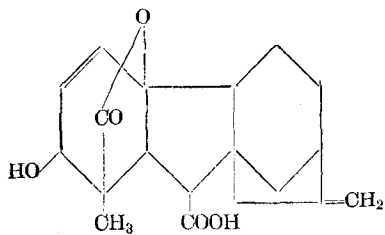
XXV, 赤霉素 A₄
(GA₄, Gibberellin A₄)



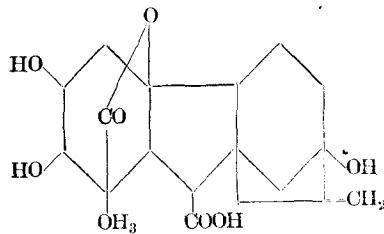
XXVI, 赤霉素 A₅
(GA₅, Gibberellin A₅)



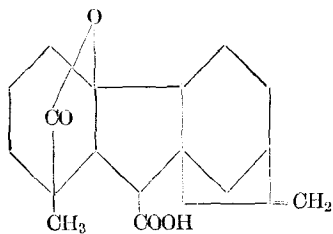
XXVII, 赤霉素 A₆
(GA₆, Gibberellin A₆)



XXVIII, 赤霉素 A₇
(GA₇, Gibberellin A₇)



XXIX, 赤霉素 A₈
(GA₈, Gibberellin A₈)



XXX, 赤霉素 A₉ (GA₉, Gibberellin A₉)

表 2-2 赤霉素的若干物理常数

(从 Brian 等, 1960; Grove, 1961)

名称	分子式	构造式	熔点 ^d (°C)	$[\alpha]_D^{25}$	来源	文献
赤霉素 A ₁	C ₁₉ H ₂₄ O ₆	XXII	{285 255~258}	+36	菌, 高等植物	高桥等, 1955; MacMillan 等, 1958
赤霉素 A ₂	C ₁₉ H ₂₆ O ₆	XXIII	{256 235~237}	+12	菌	高桥等, 1955
赤霉素 A ₃ (即赤霉酸)	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	XXIV	233~235	+92	菌	Curtis 和 Cross, 1954; Stodola 等, 1955; 高桥等, 1955
赤霉素 A ₄	C ₁₉ H ₂₄ O ₅	XXV	{255 214~215}	-3	菌	高桥等, 1957
赤霉素 A ₅	C ₁₉ H ₂₂ O ₅	XXVI	260~261	-77	高等植物	MacMillan 等, 1959
赤霉素 A ₆	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	XXVII	{222~225 206~209}	-28	高等植物	MacMillan 等, 1961
赤霉素 A ₇	C ₁₉ H ₂₂ O ₅	XXVIII	202	+20	菌	Cross 等, 1960
赤霉素 A ₈	C ₁₉ H ₂₁ O ₇	XXIX	210~215	+30	高等植物	MacMillan 等, 1961
赤霉素 A ₉	C ₁₉ H ₂₄ O ₄	XXX	208~211	-12	菌	Cross 等, 1960

^d 并列数字为多晶型熔点, * 在甲醇或乙醇中。

藪田等人最初获得的赤霉素结晶, 后来经过仔细研究是混合物。由于 Curtis 和 Cross (1954), Stodola 等 (1955), 高桥、住木等 (1955、1957) 的工作, 才确定了 GA₁、GA₂、GA₃ 和 GA₄ 的化学结构 (Brian, 1960)。虽然关于 GA₁ 和 GA₃ 的化学构造, 在日本和英美学者之间, 意见尚不完全一致 (Brian, 1960)。这四种赤霉素都是水稻恶苗病菌 (*Gibberella fujikuroi*) 的产物, 到现在为止还没有发现能合成赤霉素的其他镰刀菌或其他的微生物。只有 Красильников 等 (1958) 报告, 从酵母 (*Torula pulcherrima*) 培养液中得到具有赤霉素活力的粗制备。后来, 从 West 和 Phinney (1956), Radley (1956) 等人开始, 对于植物体内类似赤霉素的研究, 风起云涌, 发现类似赤霉素普遍存在于高等植物。现在大家已公认赤霉素是植物本身含有的天然激素 (Phinney 和 West, 1960)。但是从植物体内分离出赤霉素纯结晶, 是 MacMillan 和 Suter (1958), 他们从红花菜豆 (*Phaseolus multiflorus*) 中第一次提炼出 GA₁, 后来 West 和 Murashige (1958) 从菜豆 (*Phaseolus vulgaris*), 瓦田和住木 (1959) 从柑桔 (*Citrus unshui*) 中也获得了 GA₁。MacMillan 等 (1959、1960) 并因此还发现存在于植物体内的 GA₅, 是从红花菜豆中分离出来的。West 和 Phinney (1959) 也从菜豆中获得 GA₅ 结晶。看起来, GA₁ 和 GA₅ 可能是并存于豆类植物中。后来 Cross 等 (1960) 改变发酵条件, 又从恶苗病菌培养液中发现了 A₇ 和 A₉。MacMillan (1961) 也从未成熟的红花菜豆种子中发现了 A₆ 和 A₈。最近 Schmidt (1961) 报告, 从 *Gibberella fujikuroi* 的培养液中分离出来另一种新的赤霉素 D, 分子式为 C₁₉H₂₄O₆, 熔点为 208~210°C。Schmidt 从化学式、红外线吸收谱及生理性质来看, 认为 GD 可能是赤霉素的中間物。从豌豆莖

試法、玉米第一叶片試法，GD的活性只有赤霉酸的1/10，但是促进发芽的效力則比之強30~2000倍。

赤霉素都是一盐基酸，均有促进植物生长的作用。都能溶解于醇类、丙酮、醋酸乙酯等有机溶剂中，而难溶解于水，不溶解于石油醚、苯、氯仿等。

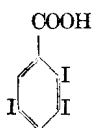
利用示踪元素 C^{14} 来了解赤霉素生物合成的工作，正在开始。从实验的推测，其合成的可能途径是由醋酸和 β, δ 二羟基- β 甲基戊酸，經双萜类(Diterpenenoid)中間物而合成赤霉素 A_3 (Birch等, 1958; Birch and Smith, 1959; Zweig and Dellay, 1959; Zweig and Cosens, 1959; Phinney and West, 1960)。

IV. 其他活性物质

除了上述三大类植物激素而外，还有无数的化学物质，都对于植物的生命活动具有一定程度的作用，或者是促进或者是抑制的作用。而且新的活性物质陸續被发现，每年都有报导，可以预期将来还会有更重要、更有用的活性物质增加到激素的名单中来。现在介绍一些不属于上述三类的比較重要的活性物质如下。

1. 三碘苯甲酸(XXXI)

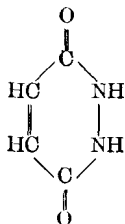
它有促进植物开花的作用，引起花芽的形成，并使植物的頂芽停止生长而产生花芽。



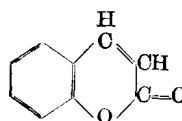
XXXI, 三碘苯甲酸
(TIBA, 2, 3, 5-Triiodobenzoic acid)

2. 順丁烯二酸联氨(XXXII)

其作用恰好是与生长素类相反。它能抑制芽的生长，莖的伸长，并破坏植物的頂端优势，促进側芽生长。可以防止貯藏中的块莖、鳞莖抽芽(見第10章休眠与萌发)。此外，MH还有促进抽苔与开花的作用。



XXXII, 順丁烯二酸联氨
(MH, Maleichydrazide)



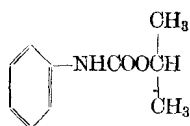
XXXIII, 香豆素
(Coumarin)

3. 香豆素(XXXIII)

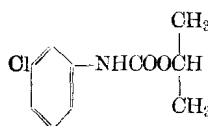
在植物中分布甚广,主要的作用是抑制种子萌芽,近年在结构与功能的研究上引起了注意。此外硫尿(Thiourea)也用作种子萌芽的抑制剂。

4. 苯胺基甲酸异丙脂等除莠剂

除莠药物很多,除了上列2, 4-D和2, 4, 5-T外,重要的还有苯胺基甲酸异丙酯(XXXIV)。3-氯苯胺基甲酸异丙酯(XXXV)是消灭单子叶杂草的除莠剂。其他药物详见第12章除莠。



XXXIV, 苯胺基甲酸异丙脂
(IPC, O-Isopropyl-N-phenylcarbamate)



XXXV, 3-氯苯胺基甲酸异丙酯
[CIPC, Isopropyl (3-Chlorophenyl) carbamate]

5. 维生素类

尤其是B族维生素,如硫胺素(Thiamine)、烟草酸(Nicotinic acid)、吡哆醇(Pyridoxine)、生物素(Biotin)、泛酸(Pantothenic acid)等是某些器官生长所必需的物质(Gautheret, 1959)。

6. 腺嘌呤等嘌呤化合物

它们具有对于器官形成的作用(Skoog 和崔激, 1948)。

7. 氯胆碱及其同系物

这是最近被发现的一类对植物生长发育有作用的活性物质(Tolbert, 1960; Wittwer 和 Tolbert, 1960)。

XXXVI, 氯胆碱 [$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (2-Chloroethyl) trimethylammonium chloride]

XXXVII, 溴胆碱 [$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (2-Bromoethyl) trimethylammonium bromide]

XXXVIII, 丙烯溴胆碱 [$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (2,3-N-Propylene) trimethylammonium bromide]

氯胆碱(XXXVI)及其同系物——溴胆碱(XXXVII)和丙烯溴胆碱(XXXVIII)的作用相同。据 Tolbert 等报告,这类药物效应的主要特点,是能产生粗壮短茎、叶宽而深绿的植物。这些性质恰好与赤霉素的作用相反,氯胆碱还可能有替代短日照、蓝光能与低温的作用。

V. 化学结构与功能

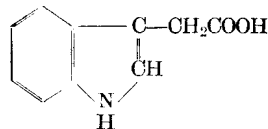
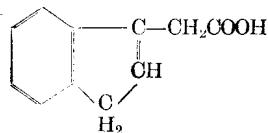
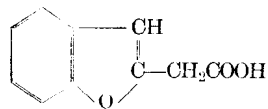
在吲哚乙酸的作用被发现以后,立即就知道了许多其他的化学药物也有活性。但是也注意到只是具有一定化学结构的化合物才有活性。如最早, Thimann(1935)就测定了吲哚乙酸类似物的活性,即吲哚乙酸、茛乙酸和香豆素乙酸。Thimann发现香豆素乙酸(XL)对燕麦法测定燕麦芽鞘弯曲无活力,但对燕麦切段法测定促进燕麦芽鞘切段伸长有中等活力,而对于豌豆法测定豌豆茎弯曲有中上等活力。茛乙酸(XXXIX)则对燕麦法测定有很小活力,对燕麦切段法测定有较大的活力,而豌豆法测定其活力相当于IAA(I)的 $1/4$ 。表2-3表示这几种物质的相对活力。

表2-3 吲哚乙酸及其类似物活力的比较

(以 IAA 的活力为 100 计算, 引用 Went 和 Thimann, 1937, 第 137 页第 VII 表)

物 质	燕 麦 法	燕 麦 切 段 法	豌 豆 法	豌 豆 茎 生 根 法
吲 哚 乙 酸	100	100	100	100
茛 乙 酸	1	7	20	约 100
香 豆 素 乙 酸	0	0.3	4	约 50

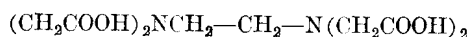
后来又发现肉桂酸(XLIV, XLV)只有顺型(Cis-form)有活力,而反型(Trans-form)无活力。

I, 吲哚乙酸
(Indole-3-acetic acid)XXXIX, 茛-3-乙酸
(Indene-3-acetic acid)XL, 香豆素·乙酸
(Coumaryl-2-acetic acid)

同时在表2-3亦看出来一个很重要的问题,即如何确定活力。从表2-3就可以了解利用不同的生物测定法,就得到不相同的结果,所以不能用单一的生物测定法来决定某一物质的活力。其次,影响活力测定的一些因素也值得加以注意,如物质渗进植物组织的速度(Overbeek, 1956),从施用部位到作用部位的运转速度,在植物组织中活性物质被钝化或被破坏等(Ray, 1958)。根据对于50余种物质活力生物测定的结果,总结出化学结构的五点要求,这五点要求在以后就成为生长素化学结构与功能的最早学说(Koepfli等, 1938)。这五点即:

1. 一个环系统作为化合物的核心;

另一类直链化合物如乙二胺四乙酸盐 (EDTA, Ethylene-diamine-tetraacetate, XLIII) 等螯状化合物 (Chelating compounds) 也具有明显的生长素活力 (Bennet-Clark, 1956; Heath 和 Clark, 1956; Heath 等, 1960)。虽然我们认为是生长素是



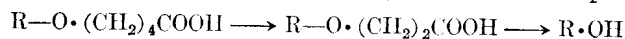
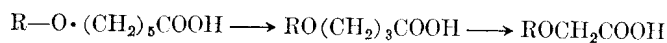
XLIII, 乙二胺四乙酸盐

(EDTA, Ethylene-diamine-tetraacetate)

螯状化合物这一假说的试验还做得很少, 但对于具有生长素活力的物质必需是环状化合物这一学说, 提供了新的相反的论据。总之, 现在看起来, 具有生长素活性的物质不一定是环状化合物, 但是活力最强的却都是环状化合物。这对于今后寻找人工综合新的生长素提供了指导思想, 即是说, 不必一定局限于环状化合物了。

2. 关于侧链长短与位置的问题

在第一节中关于萘乙酸的结构, 已经提到 α 型比 β 型活力高, 侧链在 α 位置的叫 α 萘乙酸, 侧链在 β 位置的叫 β 萘乙酸。侧链以含有 2 个碳原子或 2 个碳原子加 1 个氧原子为最适当, 但是例外非常之多 (Audus, 1959)。侧链的长短试验, 做得很多, 由于 Wain 的出色的工作而得到比较深入的了解 (Wain 和 Wightman, 1954; Fawcett 等, 1956)。即环与羧基之间 $(\text{CH}_2)_n$ 团是奇数, 则经 β -氧化 (β -Oxidation) 后最终可成为乙酸而具有活力。如果 $(\text{CH}_2)_n$ 团是偶数, 则经 β -氧化后即成为酚而无活力。如



但是并非所有的植物都有进行这一氧化作用的能力, 相关的酶也似乎随 R-团的不同而异。

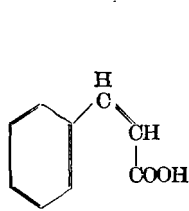
3. 关于羧基的问题

一般活性强的生长素都是具有羧基的化合物, 或者是含有很容易转化为羧基的原子团, 如吡啶乙醛 (II)、吡啶乙腈 (III) 等。至于没有羧基的化合物而具有活性的亦很多, 但是这些化合物的活性都非常微弱。

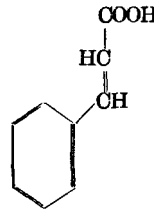
4. 关于立体结构问题

上面已经提到肉桂酸的立体同分异构体 (Stereoisomers), 只有顺型 (XLIV, Cis-cinnamic acid) 有活力, 用豌豆法测定, 其活力相当于 IAA 的 10%; 而反型 (XLV, Trans-cinnamic acid) 则无活力。顺型和反型的 1, 2, 3, 4-四氢萘叉-1-乙酸 (XLVI, XLVII) 亦相同。由于这一事实引起了荷兰奎宁公司研究室的 Veldstra 的注意, Veldstra 对于大量的生长素类化合物, 尤其是萘乙酸衍生物进行了系统的研究。提出立体结构学说 (Veldstra, 1944a, 1944b)。根据这一学说, 具有活力的化合物, 其 $-\text{COOH}$ 基不能与环在同一平面, 如果这一偶极基 (dipole) 与

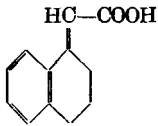
环平面相垂直,则活性最强。Veldstra 对于大量化合物的结构利用 H. A. Stuart



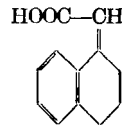
XLIV, 顺型-肉桂酸
(Cis-cinnamic acid)



XLV, 反型-肉桂酸
(Trans-cinnamic acid)



XLVI, 顺型,-1, 2, 3, 4-四氢萘-1-乙酸
(1, 2, 3, 4-Tetrahydro naphthylidene-
1-acetic acid)



XLVII, 反型-1, 2, 3, 4-四氢萘-1-乙酸
(1, 2, 3, 4-Tetrahydro naphthylidene-
1-acetic acid)

氏模型加以思考而得到这样的结论的。如图 2-2 所示,右边是反型模型,侧链在模型中可以旋转 360° , 因此 $-COOH$ 与环核在同一平面。左边是顺型模型,侧链在模型中不可能旋转 360° , 只能在一边向两侧摆动, 因此 $-COOH$ 与环核的平面成一定的角度。Veldstra 认为偶极基与环核成一定角度或垂直这一结构性质,是顺型异构体具有活力的原因。

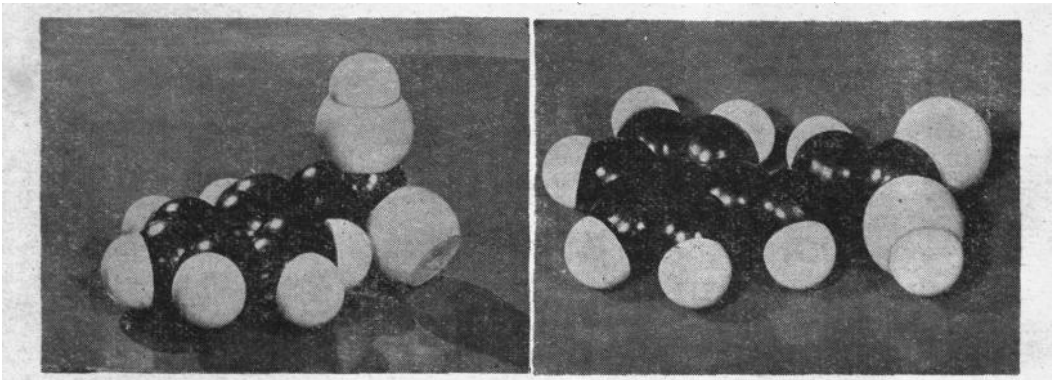


图 2-2 肉桂酸的立体结构模型,右边是反型,左边是顺型

关于三点接触学说,是由于 Wain (1949) 发现具有活力的生长素,在其侧链的 α 碳原子上至少必须带有一个氢原子;后来又观察到 α -(2-萘氧)丙酸的两种旋光异构体的活力的差异(Smith & Wain, 1952)。由于这些发现的结果, Wain 提出活力主要决定于其结构上的三个必须部分,即一个不饱和的环系统、一个羧基和 α 碳原子上至少要有一个 α 氢原子。而且所有这三个部分,其相互间具有一定的空间关系,这样,生长素分子才能够在正在生长的细胞中与其作用中心恰好相符。也就是说,生长素结构中的三个必须部分在生长中心中的接触,每一个都各自具有其