

羟基马桑毒素的结构改造

崔俊 李孟楼*

(西北农林科技大学 林学院)

摘要:利用植物次生代谢物质对害虫的趋避、毒杀等活性,开发高效、低毒、环境友好型的植物源杀虫剂已经成为了目前农药研究的热点。羟基马桑毒素(tutin)是植物马桑 *Coriaria sinica Maxim* 中所含的一种低毒的植物次生化合物,对多种农林害虫均具有神经毒性、胃毒和拒食作用。而天然的羟基马桑毒素对害虫的活性较低,无法直接作为杀虫剂利用,前期研究对羟基马桑毒素的 2 位羟基进行酰化改造,提高了目标化合物的杀虫活性。酰化反应是一个简单温和的反应,很多天然次生物质通过酰化改造合成了活性更强的杀虫剂主要成分,如阿维菌素、氟虫脲、茚虫威等。对甲氧基苯甲酰基、二硝基苯甲酰基和 6-氯烟酰基等化合物基团是阿维菌素、虫酰肼、烟酰胺类等杀虫剂的重要基团。

羟基马桑毒素是具有苦毒素骨架的倍半萜内酯化合物,其主要结构特征是具有 1 个内酯、2 个环氧环、1 个双键和 2 个羟基。为研究和提高羟基马桑毒素的活性,对羟基马桑毒素以及与其具有类似内酯结构和羟基的穿心莲内酯、高丝氨酸内酯和 7-羟基香豆素等化合物进行了结构改造,在上述化合物的羟基上加成了对甲氧基苯甲酰基、二硝基苯甲酰基和 6-氯烟酰基等的多种酰化基团,制备了 36 个酰化衍生物,并用红外、质谱、核磁等色谱技术鉴定了化合物的结构。在合成的化合物中有 16 个化合物为新物质,另有 5 个化合物仅有 CAS 登录号,未见文献报道。通过非限制性叶碟法测定了所得衍生物和母体对 3 龄粘虫的杀虫活性表明,6-氯烟酰化羟基马桑毒素和 2,4-二氯苯甲酰化羟基马桑毒素是羟基马桑毒素衍生物中的最优化合物;15-氟代苯亚甲基-14-脱氧-11,12-烯穿心莲内酯衍生物和 15-溴代苯亚甲基-14-脱氧-11,12-烯穿心莲内酯衍生物是穿心莲内酯衍生物中的最优化合物;7-甲磺酰基-香豆素和 4-三甲基乙酰-香豆素是香豆素衍生物中的最优化合物;N-对硝基甲苯-高丝氨酸内酯是高丝氨酸内酯衍生物中的最优化合物。

上述研究表明,不同母体化合物新增基团后其活性差异较大,部分基团的加成可使化合物在低浓度(羟基马桑毒素的亚致死浓度)下对试虫产生了显著的毒杀活性。由于羟基马桑毒素结构独特,可供改造的结构部位较多,在后续的研究中可对其基团间的结构重组、并导入新的基团,得到活性更高的化合物。

作者简介:

崔俊，女，汉族，四川省绵阳人。于西北农林科技大学林学院攻读本科和硕士学位，现在该校林学院攻读博士学位，导师为李孟楼教授，主要研究方向为森林有害生物综合防治，所做课题为“羟基马桑毒素结构改造”，为国家自然科学基金支持项目。在相关研究领域以第一作者发表科技论文 7 篇，其中 SCI 收录 3 篇，国家一级学术期刊 1 篇。