

专题介绍

脱落酸衍生物及其类似物研究进展

吴清来 毛淑芬 覃兆海^①

(中国农业大学理学院 北京 100094)

摘要 脱落酸是一种广泛存在于植物体内的植物激素,它与植物离层形成、诱导休眠、抑制发芽、促进器官衰老和脱落及增强抗逆性等密切相关。本文就其衍生物及类似物的研究做一概要综述,并对脱落酸的衍生化及结构改造与生物活性关系做了综合评价,从目前的情况来看,对8'或9'位甲基的衍生化是相对比较成功的,其中出现了一些活性较高的化合物,这也是近年来ABA衍生化研究的热点。

关键词 脱落酸(ABA)衍生物,植物激素,生物活性

Research Progress on Absciscic Acid Analogues

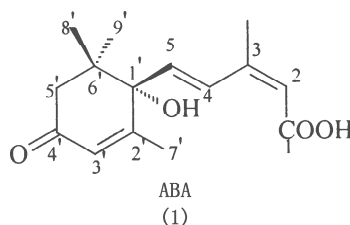
WU Qing-Lai MAO Shu-Fen QIN Zhao-Hai^①

(College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094)

Abstract Absciscic acid is a widely distributed plant hormone involved in various physiological processes such as the acceleration of abscission, induction of dormancy, inhibition of seed germination and increasing of stress resistance. In this paper, progress in the research of absciscic acid analogues and their structure-activity relationship were reviewed. The analogues of absciscic acid (ABA) derived at C-8' and C-9' are successful at present, some of them have higher activity than ABA itself.

Key words Absciscic acid analogues, Plant hormone, Total synthesis

Ohkuma等(1963)首次从棉铃中分离得到脱落酸(ABA),从而引发了对脱落酸研究的热潮。ABA是一种广泛存在于植物体内的植物激素,研究表明脱落酸与植物离层形成、诱导休眠、抑制发芽、促进器官衰老和脱落以及增强抗逆性等密切相关。其主要的生理功能是通过控制气孔的关闭,阻碍赤霉素和细胞分裂素对植株的促生长作用,加速器官的脱落(Addicott and Carns, 1983)。但是在低温或干旱条件下,脱落酸又能显著地促进植物的生长和发育(Paton et

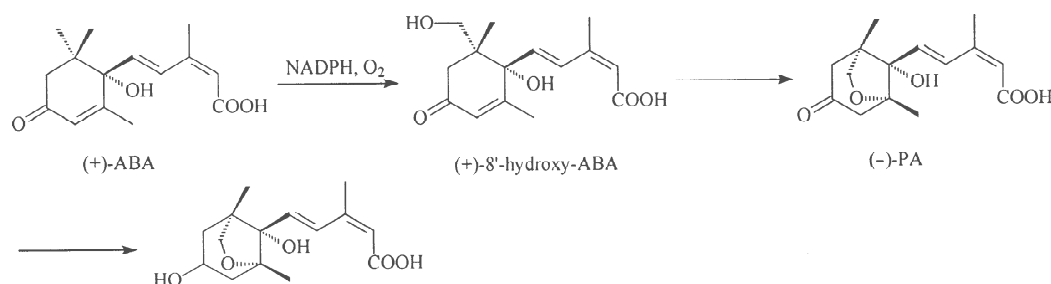


^①通讯作者。Author for correspondence. E-mail: qinzhaozhai@263.net

收稿日期:2003-10-20 接受日期:2004-01-12 责任编辑:孙冬花

al., 1980; Chen *et al.*, 1983; Li and Walton, 1987; Gusta *et al.*, 1991)。因此脱落酸的合理利用对农作物的增产、增收及改良作物品种都具有十分重要的意义。

在我们熟知的五大类激素——生长素类(auxin)、赤霉素类(gibberellin)、细胞分裂素类(cytokinin)、乙烯(ethylene)和脱落酸(abscisic acid, ABA)，前4类都在农业生产中获得了广泛的应用，创造了非常可观的经济效益，只有脱落酸还未被全面利用，限制其使用的障碍是天然型 ABA 的生产成本高并稳定性差。稳定性差表现在两个方面：一是在植物体内快速代谢失活，ABA 在植物体内最主要的代谢方式是先被代谢为 (+)-8'-羟基-ABA，然后通过分子内的 Michael 加成反应，关环生成活性很低的菜豆酸[(-)-phaseic acid, PA]，而 PA 进一步转化为活性更低的氢化菜豆酸[(-)-dehydrophaseic acid, DPA](Zeevaart and Creelman, 1988)。ABA 的另一条代谢途径是 C-1 位羧基或 C-1' 位羟基与植物体内的葡萄糖结合生成活性较低的衍生物，但是相对于上述代谢途径而言，这条途径还不是很明确。二是 2 位双键很容易光异构化成活性低的反式结构(Milborrow, 1970; Walton and Sondheimer, 1972; Dashek *et al.*, 1979)，这也间接造成了其使用成本的上升。



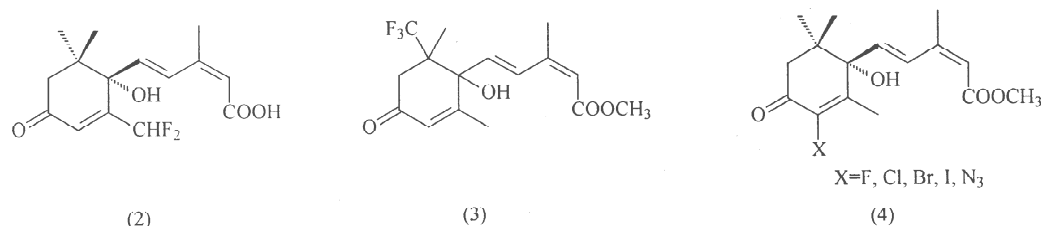
为了解决以上问题，人们对 ABA 的结构与活性的关系进行了系统的研究，并合成了一系列的衍生物或类似物，使其在综合性能上比天然 ABA 有了比较大的改善，从而更接近于实际应用。本文从 ABA 的衍生化和结构改造两个方面综述了这方面的最新研究成果。

1 ABA的衍生化

1.1 阻止或延缓ABA在植物体内代谢为菜豆酸

8' 位甲基或 9' 位甲基易发生氧化是脱落酸在植物体内稳定性差的关键所在。因此，对 8'、9' 以及 7' 位甲基的衍生化改造，成了很多科学家研究的对象。Rose 等(1992)报道合成了化合物 (2)，活性研究表明，该化合物在水芹(*Oenanthe javanica* (Bl.) DC) 萌芽和雀麦草(*Bromus japonicus* Thunb.) 耐寒细胞悬浮培养试验中，表现出与 ABA 相当的活性。

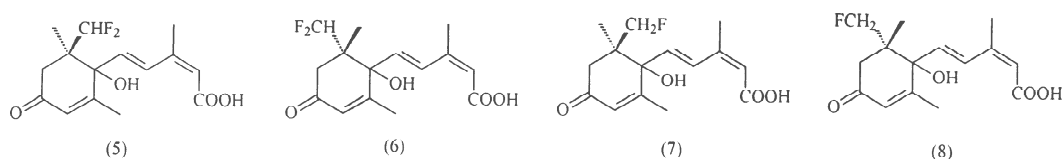
平井和伸博(1995)为解决 8'-C 在植物内容易被氧化的问题，设计并合成了 (±)-8', 8', -8' 三氟甲基 ABA 甲酯(3)，采用的是 β-紫罗兰酮路线。同年，金范泰等(1995)用异佛尔酮路线也



合成了化合物(3), 相比之下, 异佛尔酮路线的产率高。而实现 8', 8', 8'- 三氟甲基 ABA 的立体合成, 则是 Kim 等(1995)后来的研究者更深入研究的结果。活性研究表明, 8', 8', 8'- 三氟甲基 ABA 在各项测试中均表现出比 ABA 更高的生物活性, 其中在抑制水稻幼苗生长的测试中其活性为 ABA 的 30 倍以上, 是目前活性最高且稳定性最好的脱落酸衍生物之一。

Todoroki 等(1995a)根据用氟原子取代 3' 位质子将 π 电子由 C-3' 推向 C-2', 而增加 C-2' 的电子云密度的原理, 设计合成了 (S)-(+)-3'- 氟代脱落酸甲酯(4), 通过增加 C-2' 的电子云密度来阻止代谢物 8'- 羟基脱落酸进一步关环成 PA。结果显示: (S)-(+)-3'- 氟代脱落酸抑制莴苣 (*Lactuca sativa* L.) 种子萌芽活性略高于脱落酸, 抑制水稻 (*Oryza sativa* L.) 幼苗生长活性几乎等同于脱落酸。作为系统的研究, 他们又合成了另 4 个 (S)-(+)-3'- 取代脱落酸 (Arai *et al.*, 1999; Todoroki *et al.*, 2001), 结果显示, (S)-(+)-3'- 氟代脱落酸、(S)-(+)-3'- 溴代脱落酸和 (S)-(+)-3'- 叠氮化脱落酸的生物活性也都等于或高于脱落酸, 只有 (S)-(+)-3'- 碘代脱落酸在用赤霉素诱导切掉胚芽的大麦 (*Hordeum vulgare* L.) 种子、产生 α -淀粉酶试验以及抑制莴苣种子萌芽的试验中其活性高于脱落酸, 而在抑制水稻幼苗生长和在短时间内引起大麦叶气孔的快速关闭试验中的活性低于脱落酸的活性。但他们认为 3'- 卤代脱落酸生物活性的提高更像是依靠 3' 位卤原子的引入, 而不是 C-2' 电子云密度的增加。

Todoroki 等(1995b)报道了化合物(5)和(6)的合成, 活性研究表明 (+) 型的(5)和(6)活性都比 (+)-ABA 高, 尤其是抑制水稻幼苗生长活性高出了 6 倍。但 (-) 型的(5)和(6)生物活性一般和 (-)-ABA 相近或较弱。



Todoroki 等(1997a)又设计并合成了下列两个氟代化合物(7)和(8), 发现在所有测试中它们的生物活性和 (1' S)-(+)-ABA 几乎没有差别, 表明 8' 或 9' 位甲基上一个或两个氟原子的引入并不能明显减缓在植物体内被代谢的速度。

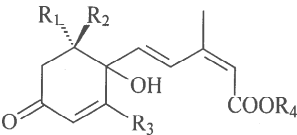
除了上述化合物之外, 人们还合成了很多其他这类 ABA 衍生物, 表 1 列出了这类衍生物与 (+)-ABA 活性的比较。

从以上研究可以看出, 在 8' 和 9' 位的三氟甲基化或不饱和化对提高 ABA 的活性和延缓代谢是有利的, 而用吸电子基团取代是不利的, 7' 位甲基的存在对维持其活性是必需的。

1.2 阻止侧链戊二烯酸部分的 2 位光异构化

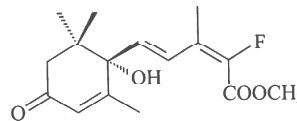
有研究表明 (Milborrow, 1970), ABA 戊二烯酸部分的 (2Z, 4E) 几何构型是其具有植物生长调节活性必不可少的, 然而, 这部分很容易光异构化成活性低的 (2E, 4E) 异构体。分子轨道计算表明, ABA 的这种异构化所需要的能量为 $65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。Kim 等(1997)在 C-2 处引进一个氟原子(28), 在引入这个氟原子后, 异构化所需要的能量为 $78.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 增加了近 $14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此, C-2 位氟原子的引入对于戊二烯酸部分的 (2Z, 4E) 几何构型具有稳定作用, 但是还没有得到具体的生物实验数据。关于这个问题, 到目前为止研究得不多。

表1 8'位甲基、9'位甲基以及7'位甲基的衍生物与(+)-ABA活性的比较
Table 1 The activity of 7'-, 8'-, and 9'-analogues of abscisic acid compare with (+)-ABA



化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	活性比较 (参照物: (+)-ABA)	参考文献
(9)	CH ₂ OMe	Me	Me	H	活性高于 ABA ^a	(Todoroki <i>et al.</i> , 1994)
(10)	Me	CH ₂ OMe	Me	H	活性高于 ABA ^{b,c}	(Todoroki <i>et al.</i> , 1994)
(11)	Et	Me	Me	H	两个生物测试活性高于 ABA ^{a,d} , 两个生物测试活性低于 ABA ^{b,c}	(Nakano <i>et al.</i> , 1995)
(12)	C ₃ H ₇	Me	Me	H	四个生物测试活性高于 ABA ^{a,b,c,d}	(Nakano <i>et al.</i> , 1995)
(13)	Me	Et	Me	H	一个生物测试活性高于 ABA ^a , 三个生物测试活性高于 ABA ^{b,c,d}	(Nakano <i>et al.</i> , 1995)
(14)	Me	C ₃ H ₇	Me	H	一个生物测试活性高于 ABA ^d , 三个生物测试活性高于 ABA ^{a,b,c}	(Nakano <i>et al.</i> , 1995)
(15)	Me	Me	Et	H	两个生物测试活性高于 ABA ^{a,d} , 两个生物测试活性低于 ABA ^{b,c}	(Nakano <i>et al.</i> , 1995)
(16)	Me	Me	C ₃ H ₇	H	一个生物测试活性高于 ABA ^d , 三个生物测试活性高于 ABA ^{a,b,c}	(Nakano <i>et al.</i> , 1995)
(17)	CN	Me	Me	Me	生物测试活性低于 ABA ^a	(Inoue and Oritani, 2000)
(18)	CO ₂ Me	Me	Me	Me	生物测试活性低于 ABA ^a	(Inoue and Oritani, 2000)
(19)	CH ₂ =CH	Me	Me	Me	在所有测试植物中活性都高于 ABA ^{e,f,g}	(Todoroki <i>et al.</i> , 1997a; Abrams <i>et al.</i> , 1997)
(20)	CH ₂ =CH	Me	Me	H	在所有测试植物中活性都高于 ABA ^{e,f,g}	(Todoroki <i>et al.</i> , 1997a; Abrams <i>et al.</i> , 1997)
(21)	CH≡C	Me	Me	H	(+)型对映体目前活性最高(40 倍于 ABA), (-)对映体没有活性 ^{a,d}	(Todoroki <i>et al.</i> , 1997a)
(22)	CD ₃	Me	Me	H	表现出比 ABA 更长的持效期 ^a	(Todoroki <i>et al.</i> , 1997b)
(23)	H	H	Me	H	生物测试活性低于 ABA ^a	(Nanzyo <i>et al.</i> , 1977)
(24)	Me	Me	H	H	所有生物测试都表现没有活性 ^a	(Wilmer <i>et al.</i> , 1998)
(25)	H	Me	Me	H	生长抑制活性高于 ABA ^a	(Wilmer <i>et al.</i> , 1998)
(26)	CD ₃	CD ₃	CD ₃	H	生物测试活性高于 ABA ^e	(Lamb <i>et al.</i> , 1996)
(27)	HC≡CCH ₂	Me	Me	H	(+)型对映体的生物活性高于(+)-ABA ^h	(Cutler <i>et al.</i> , 2000)

a. Inhibit elongation of mesocotyl; b. Inhibit germination of blue seeds; c. α -amylase induction by gibberellin A₃; d. Stomatal opening of spiderwort; e. Inhibit the germination of cress seeds; f. Excise wheat embryos; g. Reduce transpiration in wheat seedling; h. Inhibition of *Arabidopsis thaliana* seed germination

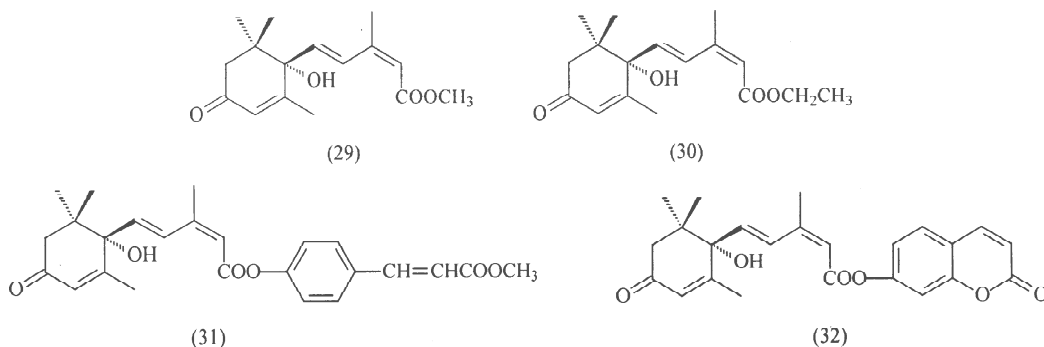


(28)

1.3 脱落酸的酯化，以提高其在植物体内的稳定性

ABA的甲酯化(29)和乙酯化(30)一般都是用在反应中保护羧基被引入的,在有关ABA及其衍生物的合成研究过程中,都必须经历 ABA 的酯化物。甲酯化反应一般较乙酯化反应容易,产率较高,而且甲基的空间位阻比乙基小,有利于进一步反应,所以实验中人们通常进行甲酯化(Perras *et al.*,1997)。关于这两种酯与酸之间的活性差异还未见报道,一般都是将其作为 ABA 来进行评价的。

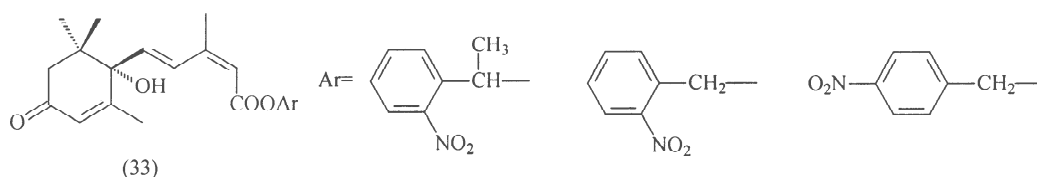
将 ABA 衍生为其他的酯,使其在植物体内缓慢释放出 ABA,这也是一种提高 ABA 稳定



性及延长药效的方法。根据这个思路和分子合理设计原理,丸戌等(1991)设计并合成化合物(31)和(32)。活性研究表明,化合物(31)对水稻幼苗的生长抑制活性约为天然型 ABA 的 4 倍,化合物(32)对水芹种子萌芽的抑制活性约为天然型 ABA 的 10 倍。

依据同样的原理, Ward 和 Beale(1995)报道了下列化合物(33)的合成,结果表明:这些酯很容易在植物细胞体内被光解成相应的游离酸,从而起到缓慢释放 ABA 的作用。这进一步证明了该思路的可行性。

Lamb 等(1993)报道了 ABA 的 *D*-葡萄糖酯的合成,该化合物作为 ABA 在植物体内的一种代谢物,其活性非常低。



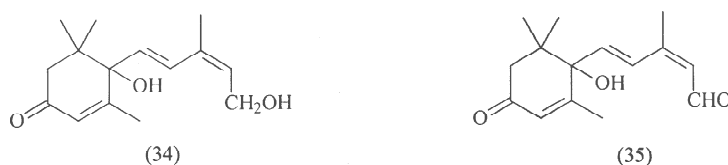
2 脱落酸的骨架改造

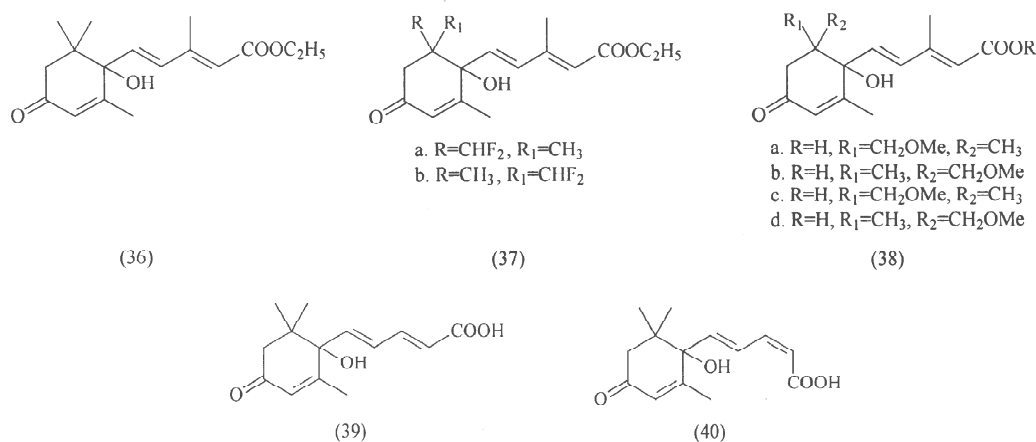
2.1 羧基的变化

Gusta等(1992)对脱落酸的羧基还原物(34)和(35)的研究发现,它们在种子萌芽试验中表现出来的抑制活性比 ABA 还高。化合物(35)还有增强植物抗寒和在低温下促进植物生长的作用(Walker-Simmons *et al.*, 1994),认为它们是在植物体内转化为脱落酸后再起作用的。

2.2 2位顺式结构的必要性研究

为了研究2位顺式结构的必要性,人们合成了一系列2位反式结构的衍生物(Todoroki *et al.*, 1995c; Miborrow, 1996),结果显示化合物(36)在燕麦(*Avena sativa* L.)中胚轴切片的生长实验中其活性只是天然型 ABA 的 1/30。而化合物(37)和(38)在莠苣种子萌芽等4个生物测试中都没有表现出活性。这表明 2 位顺式结构是保持脱落酸及其类似物生物活性所必需的。



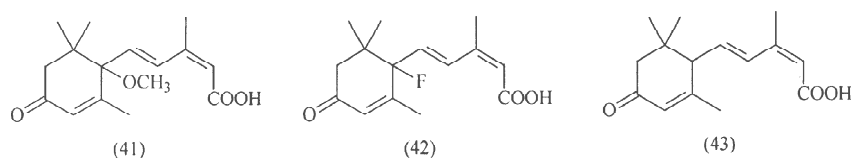


2.3 3位甲基对活性影响

Yamashita 等(1982)报道, 化合物(39)和(40)对水稻幼苗没有明显活性, 表明侧链 3 位上的甲基是 ABA 具有生物活性所必需的。

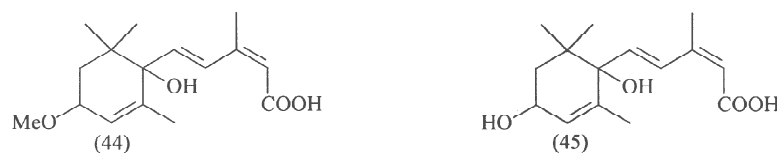
2.4 1'位羟基的变化

Rose 等(1996)报道了化合物(41)在抑制小麦(*Triticum aestivum* L.)胚芽萌芽试验中, (-)型光学体表现出比(+)或(-)-ABA 更高的活性, 而(+)型光学体表现出低于(+)或(-)-ABA 的活性。在抑制小麦幼苗蒸腾作用的试验中, 活性都比 ABA 弱。Todoroki 等(1997a)合成了化合物(42)和(43), 发现在所有的测试中化合物(42)只表现出天然 ABA 的 1/20 到 1/10 的活性, 如果将氟原子换做氢原子(43), 则活性完全丧失。



2.5 4'位羰基的变化

Asami 等(2000)报道了(44)和(45)化合物的合成, 活性研究发现化合物(44)表现出和 ABA 相近的活性, 而化合物(45)的活性却明显降低。

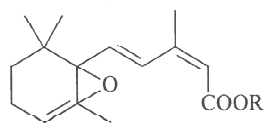


2.6 六元环的变化

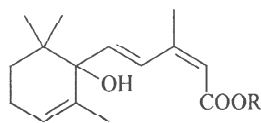
Tamura 和 Nagao(1969a)合成了化合物(46)、(47)和(48), 它们在抑制莠苣种子萌芽和抑制水稻幼苗生长中, 都表现出了显著的抑制活性, 相当于或优于 ABA 的抑制活性。

同年他们又报道了表 2 中的化合物的合成(Tamura and Nagao, 1969b), 其生物活性如表 2。

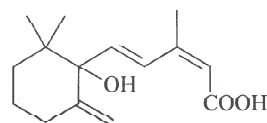
Todoroki 等(1996)在关于六元环是否为 ABA 衍生物必需结构研究中合成了下面几个化合物, 活性研究表明: 在控制气孔关闭的实验中, (1'S)-57 和(1'S)-59 根本没有活性, 化合物(1'S)-56 与



(46)



(47)



(48)

表2 脱落酸衍生物对二叶期水稻幼苗生长的抑制活性(Tamura and Nagao, 1969b)

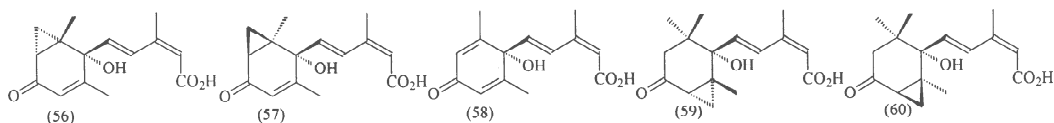
Table 2 Effects of abscisic acid analogs on growth of the second leaf sheath of rice seedlings

No.	Structure	Concentration (mg·L ⁻¹)					
		50	25	12.5	6	3	1.5
(49)		—	—	—	—	24.5	58.5
(50)		—	—	—	45.2	86.8	95.5
(51)		83.0	88.7	94.2	99.2	102.8	104.3
(52)		—	56.6	78.6	81.0	91.3	94.4
(53)		46.4	67.1	75.8	89.1	90.7	93.0
(54)		100.2	108.3	108.7	102.0	100.6	103.1
(55)		—	—	—	—	20.6	50.3
(±) ABA		—	—	—	—	37.4	71.9

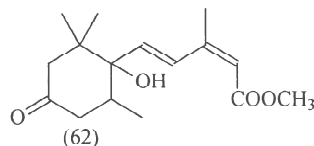
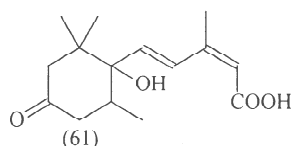
“ - ”: Complete inhibition

(1'S)-ABA 的活性差不多, 而(1'S)-60 和(1'S)-58 分别只是(1'S)-ABA 的 1/40 和 1/8; 抑制水稻幼苗生长的测试中,(1'S)-57 和(1'S)-59 同样没有活性, 但是(1'S)-56、(1'S)-60 和(1'S)-58 的活性却比(1'S)-ABA 还要高, 尤其是(1'S)-56 的活性要远高于(1'S)-ABA, 与(1'R)-(+)-8', 8'', 8'''-三氟-ABA 差不多了。而以上化合物的(1'R)对应体在所有活性测试中都表现为没有活性, 或者活性很低。

Lamb 等(1993)为了研究环上双键对 ABA 衍生物活性的影响, 合成了化合物(61)和(62)。此化合物(61)具有生长抑制活性, 在抑制水稻幼苗生长试验中表现出的抑制活性为 ABA 的 1/10。而化合物(62)在控制气孔关闭的试验中表现出来的活性低于 ABA。进一步研究发现, 化合物

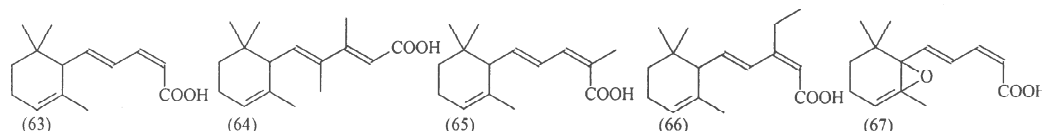


(61)的(+)型光学异构体在雀麦草耐寒细胞悬浮培养试验中和抑制水芹种子萌芽及小麦胚芽生长的测定中,表现出与(+)ABA 相当的活性。但是(-)型光学异构体在这些测定中没表现出活性 (Oritani and Yamashita, 1982)。

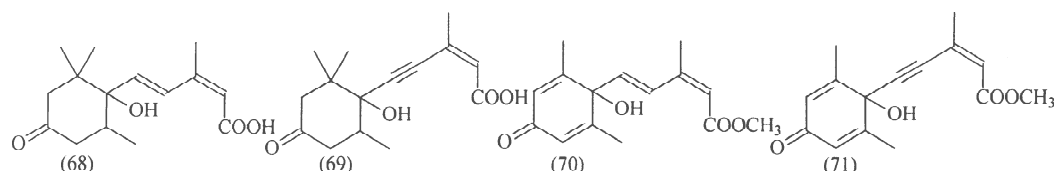


3 类似物

Yamashita等(1982)报道了(63)~(67)化合物的合成,并进行活性研究,发现除了化合物(67)在 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下对水稻幼苗生长表现出很弱的抑制活性;化合物(64)在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下对水稻幼苗生长表现出相当于 1/50 ABA 的抑制活性外;其他化合物在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下都没有表现出很好的抑制活性。这些化合物相应的酯和(2E)异构体也都没有抑制水稻幼苗生长的活性。



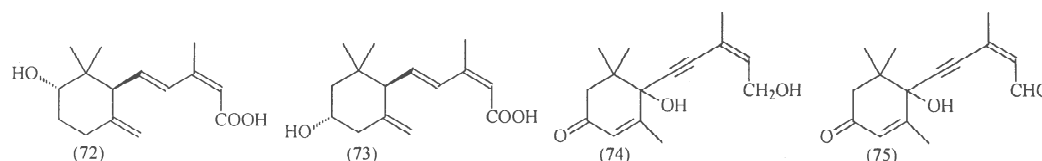
Walker-Simmons等(1994)发现(68)~(71)化合物具有增强植物抗寒作用和低温下促进植物生长的作用,其中化合物(69)和(71)尤其突出。



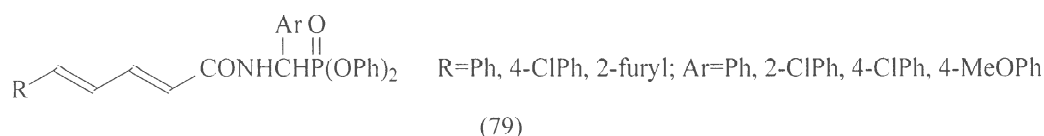
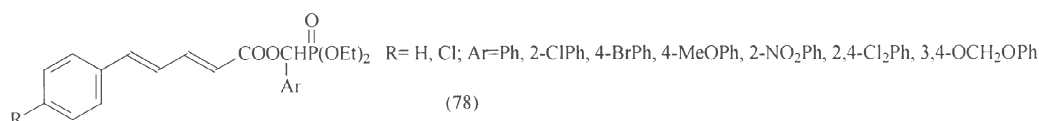
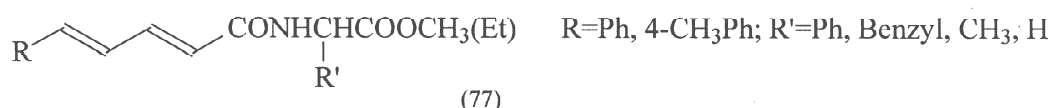
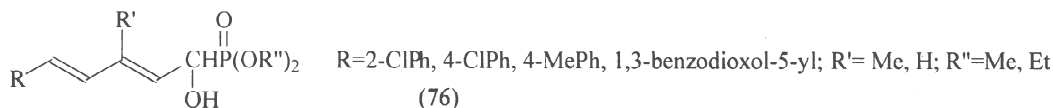
Yamamoto等(1988)研究发现,化合物(72)在抑制莴苣和红萝卜(*Raphanus sativus* L.)种子萌芽的试验中表现出很弱的生物活性,只有 ABA 的 1/100;在抑制水稻幼苗生长试验中没表现出抑制活性。化合物(73)在莴苣种子萌芽试验中表现出 1/10 ABA 的抑制活性。

Blake等(1990)研究发现外消旋的化合物(74)对 inonifer 幼苗的蒸腾作用表现出抑制活性, Walton等(1983)报道了外消旋的化合物(75)具有很强的萌芽和蒸腾抑制作用。这些结果显示, 4 位的反式似乎可由线型的三键来代替。

石德清等(2001)及石德清和陈茹玉(2002)采用活性子拼接的原理,合成一系列含磷或氮的脱落酸类似物(76)、(77)、(78)和(79),并对所有化合物进行小麦芽鞘伸长和黄瓜(*Cucumis sativus* L.)



子叶生根生物测定试验,发现其中的一些化合物表现出较好的抑制植物生长活性,个别化合物在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度下对黄瓜子叶生根抑制率高达 100%。



4 结语

脱落酸因其在植物体内的重要作用及在农业生产中远大的应用前景,自Cornforth等(1965)开创 ABA 的化学合成以来,人们关于 ABA 及其衍生物和类似物的研究一直没有中断过,不断有新的衍生物和类似物出现。从目前的情况来看,对 8' 或 9' 位甲基的衍生化是相对比较成功的,也是 ABA 衍生化研究的热点。其中出现了一些活性较好的化合物,如:8', 8', 8'-三氟甲基 ABA、8', 8'-二氟甲基 ABA、8'-甲氧基甲基 ABA、8'-乙烯基 ABA、8'-乙炔基 ABA 及 8', 8', 8'-三氟代 ABA 等,这些化合物的生物活性都优于天然型 ABA,其中 8', 8', 8'-三氟甲基 ABA 和 8'-乙炔基 ABA 在某些方面的活性是天然型 ABA 的 30 到 40 倍。其次是对 ABA 的缓释衍生物的研究,也获得了一些成功的范例,如:脱落酸的酯化。同时,在有些方面的衍生化或结构改造是不成功的,如:3' 位的卤代、8' 位甲基的单卤代及 8' 位甲基的烷基衍生物,相对于天然型 ABA 活性增加很小或没有增加,甚至有所减弱;3-脱甲基 ABA 没有明显的生物活性,表明侧链上的 3-CH₃ 是 ABA 具有生物活性所必需的;如果将 1'-OH 用氟原子或氢原子取代,只表现出 1/20 到 1/10 (1'S)-(+)-ABA 的活性,甚至没有活性,表明氟和氢原子不能取代 C-1' 位的羟基。其他的一些 ABA 衍生化或结构改造产生的结果相对来说比较复杂,还难以做出最终评论,但是也没有获得很成功实例。因此,也为人们留下了问题和广阔的研究空间。

相信随着 ABA 衍生化和结构改造研究的深入,活性更高且稳定性更好的脱落酸类似物将会出现。脱落酸作为一类非常重要的植物激素,将会在农业生产中发挥其应有的作用和价值。

参 考 文 献

- 丸茂, 晋吾, 白井, 米原, 1991. 脱落酸类似物与植物生长调节剂. JP51001 日本, 日本国特许厅
龙妹, 陈敏, 莫文妍, 石德清, 2002. N-[甲氧(乙氧)羰基亚甲基]-5-取代苯基-2E,4E-戊二烯酰胺的合成与生

- 物活性研究. 华中师范大学学报, 36: 185~203
- 平井, 伸博, 1995. 脱落酸衍生物. JP7242590 日本, 日本国特许厅
- 石德清, 陈茹玉, 2002. 含 α -氨基磷酸酯的脱落酸类似物的合成与生物活性研究. 应用化学, 19: 780~783
- 石德清, 盛梓良, 吴宏, 陈茹玉, 2001. O(O,O'-二乙基磷酰基芳基亚甲基)-5-取代苯基-2E,4E-戊二烯酸酯的合成与生物活性研究. 华中师范大学学报, 35: 296~300
- 金范泰, 闵容基, 朴鲁均, 1995. 新型氟代脱落酸衍生物及含此类化合物的植物生长调节剂. JP7300443 日本, 日本国特许厅
- Abrams S R, Rose P A, Culter A J, Balsevich J J, Lei B, Walker-Simmons M K, 1997. 8'-Methylene abscisic acid: an effective and persistent analog of abscisic acid. *Plant Physiol*, 114: 89~97
- Arai S, Todorki Y, Ibaraki S, Naoe Y, Hirai N, Ohigashi H, 1999. Synthesis and biological activity of 3'-chloro-, -bromo, and -iodoabscisic acids, and biological activity of 3'-fluoro-8'-hydroxy abscisic acid. *Phytochemistry*, 52: 1185~1193
- Asami T, Min Y K, Nokano T, Matsuyama T, Murofushi N, Yamaguchi I, Yoshida S, 2000. Synthesis and biological activity of 4'-methoxy derivatives of abscisic acid. *Bioorg Med Chem Lett*, 10: 1571~1574
- Blake T J, Bevilacqua E, Hunt G A, Abrams S R, 1990. Effects of abscisic and its acetylenic alcohol on dormancy, root development and transpiration in three conifers. *Plant Physiol*, 80: 371~378
- Chen T H H, Li P H, Brenner M L, 1983. Involvement of abscisic acid in potato cold acclimation. *Plant Physiol*, 71: 362~365
- Cornforth J W, Milborrow B V, Ryback G, 1965. Synthesis of ($\pm$)-abscisic. *Nature*, 206: 715
- Cutler A J, Rose P A, Squires T M, Loewen M K, Shaw A C, Quail J W, Krochko J E, Abrams S R, 2000. Inhibitors of abscisic acid 8'-hydroxylase. *Biochemistry*, 39: 13614~13624
- Dashek W V, Singh B N, Walton D C, 1979. Abscisic acid localization and metabolism in barley aleurone layers. *Plant Physiol*, 64: 43~48
- Gusta L V, O'Connor B J, Reaney M J T, 1991. The effect of growth regulators on the winter survival of winter wheat. *Can J Bot*, 126: 49~88
- Gusta L V, Ewans B, Reaney M J T, Abrams S R, 1992. The effect of abscisic acid and abscisic acid metabolites on the germination of cress seed. *Can J Bot*, 70: 1550~1555
- Inoue T, Oritani T, 2000. Synthesis of ($\pm$)-methyl 6' a-dimethyl-6' a-cyanoabscisate and ($\pm$)-methyl 6' a-dimethyl-6' a-methoxycarbonyl abscisate. *Biosci Biotech Bioch*, 64: 1071~1074
- Kim B T, Min Y K, Asami T, Park N K, Jeong I H, Cho J Y, Yoshida S, 1995. Synthesis and biological activities of new fluorinated abscisic acid. *Bioorg Med Chem Lett*, 5: 275~278
- Kim B T, Min Y K, Asami T, Park N K, Kwon O Y, Cho K Y, Yoshida S, 1997. Synthesis of 2-fluoroabscisic acid: a potential photo-stable abscisic acid. *Tetrahedron Lett*, 38: 1797~1800
- Lamb N, Shaw A C, Abrams S R, Reaney M J T, Ewan B, Robertson A J, Gusta L V, 1993. Oxidation of the 8'-position of a biologically active abscisic acid analogue. *Phytochemistry*, 34: 905~917
- Lamb N, Wahab N, Rose P A, Shaw A C, Abrams S R, Cutler A J, Smith P J, Gusta L V, Ewan B, 1996. Synthesis, metabolism and biological activity of a deuterated analogue of the plant hormone S-(+)-abscisic acid. *Phytochemistry*, 41: 23~28

- Li Y, Walton C, 1987. Xanthophylls and abscisic acid biosynthesis in water-stressed bean leaves. *Plant Physiol*, **85**: 910~915
- Miborow B T, 1966. The effects of synthetic *dl*-dormin (abscisin II) on the growth of oat mesocotyl. *Planta*, **70**: 155~158
- Milborrow B V, 1970. The metabolism of abscisic acid. *J Exp Bot*, **21**: 17~29
- Nanzyo M, Oritani T, Yamashita K, 1977. Synthesis and physiological activity of monodemethyl abscisic acid and methyl 5-(1', 6'-epoxy-2', 2'-dimethyleyclohexyl)-methyl-(2Z,4E)-2,4-pentadienoate. *Agric Biol Chem*, **41**:1711
- Nakano S, Todoroki Y, Hirai N, Ohigashi H, 1995. Synthesis and biological activity of 7'-, 8'-, 9'-alkyl analogues of abscisic acid. *Biosci Biotech Bioch*, **59**: 1699~1706
- Ohkuma K, Addicott F T, Lyon J L, 1963. Absciscic accelerating substance from young cotton fruit. *Science*, **142**: 1593
- Oritani T, Yamashita K, 1982. Synthesis and biological activity of ($\pm$)-2',3'-dihydroabscisic acid. *Agric Biol Chem*, **46**: 817~818
- Paton D M, Dhawan A K, Willing R R, 1980. Effect of *Eucalyptus* growth regulators on water loss from plant leaves. *Plant Physiol*, **66**: 254~256
- Perras M, Rose P A, Pass E W, Chatson K B, Balsevich J J, Abrams S R, 1997. Defining steric, electronic and conformational requirements of carrier-mediated uptake of abscisic acid in barley suspension culture cells. *Phytochemistry*, **46**: 215~222
- Rose P A, Abrams S R, Gusta L V, 1992. Synthesis resolution and biological activity of 7',7'-difluoroabscisic acid. *Phytochemistry*, **31**: 1105~1110
- Rose P A, Lei B, Shaw A C, Barton D L, Walker Simmons M K, Abrams S R, 1996. Probing the role of the hydroxyl group of ABA: analogues with a methyl ether at C-1'. *Phytochemistry*, **41**: 1251~1258
- Shi D Q, Chen R Y, Huang G Q, 2000. Synthesis and biological activity of O, O'-dialkyl 5-aryl-1 -hydroxy-3-methyl-2E,4E-pentadienylphosphonates. *Heteroatom Chem*, **11**: 303~307
- Shi D Q, Huang H Q, Chen R Y, 2002. Synthesis and biological activity of O,O'-dialkyl 5-aryl-1 -hydroxy-3-methyl-2E,4E-pentadienylphosphonates. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **177**: 665~670
- Tamura S, Nagao M, 1969a. Synthesis of novel plant growth inhibitors structurally related to abscisic acid. *Agric Biol Chem*, **33**: 296~298
- Tamura S, Nagao M, 1969b. Synthesis and biological activity of 5-(1-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-2- cyclohexen- 1-yl)-3-methyl-cis,trans-2,4-pentadienoic ester and somother abscisic acid analogs. *Agric Biol Chem*, **33**: 1357~1360
- Todoroki Y, Hirai N, Koshimizu K, 1994. 8'- and 9'- methoxyabscisic acid as antimetabolic analogs of abscisic acid. *Biosci Biotech Bioch*, **58**: 707~715
- Todoroki Y, Hirai N, Ohigashi H, 1995a. Synthesis, biological activity and metabolism of S-(+)-3'-fluoro abscisic acid. *Tetrahedron*, **51**: 6911~6926
- Todoroki Y, Hirai N, Koshimizu K, 1995b. 8',8'-Difluoro- and 8', 8', 8'-trifluoroabscisic acids as highly potent, long-lasting analogues of abscisic acid. *Phytochemistry*, **38**: 561~568
- Todoroki Y, Hirai N, Koshimizu K, 1995c. Synthesis and biological activity of 1'-deoxy-1'-fluoro- and 8'-fluoroabscisic acid. *Phytochemistry*, **40**: 633~641

- Todoroki Y, Nakano S, Hirai N, Ohigashi H, 1996 . Ring conformational requirement for biological activity of abscisic acid probed by the cyclopropane analogues. *Tetrahedron*, **52**: 8081~8098
- Todoroki Y, Nakano S, Hirai N, Ohigashi H, 1997a. Synthesis and biological activities of 8'-methylene and 8'-methylideneabscisic acid. *Biosci Biotech Bioch*, **61**: 2043~2045
- Todoroki Y, Nakano S, Hirai N, Mitsui T, Ohigashi H, 1997b. Synthesis, biological activity and metabolism of 8',8',8'-trideuteroabscisic acid. *Biosci Biotech Bioch*, **61**: 1872~1876
- Todoroki Y, Tanaka T, Kisamori M, Hirai N, 2001. 3'-Azidoabscisic acid as a photoaffinity reagent for abscisic acid binding proteins. *Bioorg Med Chem Lett*, **11**: 2381~2384
- Walker-Simmons M K, Rose P A, Shaw A C, Abrams S R, 1994. The 7'-methyl group of abscisic acid is critical for biological activity in wheat embryo germination. *Plant Physiol*, **106**: 1279~1284
- Walton D C, Sondheimer E, 1972. Metabolism of 2-¹⁴C-(±)-abscisic acid in excised bean axes. *Plant Physiol*, **49**: 285~289
- Walton D C, 1983. History and introduction. In: Addicott F T ed. *Absciscic Acid*. New York: Praeger Sci, 1~21
- Ward J L, Beale M H, 1995. Caged plant hormones. *Phytochemistry*, **38**: 811~816
- Wilmer J A, Abrams S R, Helsper J P F G, van der Plas L H W, 1998. Role of the ring methyl groups in abscisic acid activity in erucic acid accumulation in oilseed rape. *J Plant Growth Regul*, **17**: 19~23
- Yamamoto H, Oritani T, Yamashita K, 1988. Synthesis of chiral 3'-hydroxy-r-ionylideneacetic acid. *Agric Biol Chem*, **52**: 2203~2208
- Yamashita K, Watanabe T, Watanabe M, 1982. Studies on abscisic acid. Part **XVI**. Synthesis and biological activity of methyl 3-demethylabscisate and its related analogs. *Agric Biol Chem*, **46**: 3069~3073
- Zeevaart J A D, Creelman R A, 1988. Metabolism and physiology of abscisic acid. *Ann Rev Plant Phys Plant Mol Biol*, **39**: 439~473