

具有生物活性的噻唑类杂环化合物的研究进展

孙小军, 周建峰 (江苏省低维材料化学重点建设实验室, 淮阴师范学院化学系, 江苏淮安 223300)

摘要 对噻唑类化合物的生物活性研究进展进行了综述, 重点介绍了该类化合物在农药领域的一些应用, 简述了不同取代基团对噻唑类衍生物生物活性的影响, 并对它的发展趋势和应用前景作了展望。

关键词 噻唑; 生物活性; 农药; 进展

中图分类号 TQ450.1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)33-14389-05

Research Progress on Thiazole Heterocyclic Compounds with the Bioactivity

SUN Xiaojun et al (Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low Dimensional Materials, Department of Chemistry, Huaiyin Teachers College, Huai'an, Jiangsu 223300)

Abstract The research progresses on the bioactivity of thiazole compounds were reviewed. Some applications of this kind of compounds in the field of pesticides were emphatically introduced. The effects of different substituent groups on the bioactivity of thiazole derivatives were briefly discussed. And its developmental trend and application foreground were predicted.

Key words Thiazole; Bioactivity; Pesticide; Progress

目前, 杂环化合物已经成为新农药发展的主流。其中, 含氮杂环化合物由于其广泛的生物活性如杀虫、杀菌、除草、抗病毒、抗癌等而引起重视。近年来开发的含氮杂环化合物主要有烟碱类似物^[1]、吡唑类化合物^[2]、噻(噁)二唑啉类化合物^[3]、噻唑啉类化合物^[4]、吡嗪酮类化合物^[5]、哒嗪酮类化合物^[6]、咪唑啉酮类^[7]、三唑类^[8]、三嗪类^[9]、嘧啶类^[10]、以及咪唑、噻唑类化合物^[11]等。噻唑类化合物作为含氮杂环的重要组成部分, 因其独特的结构特征而在农药和医药领域得到广泛的应用, 近年来发展迅速, 许多商品化的杀虫(杀螨)剂、杀菌剂和除草剂都含有噻唑环。

笔者按其不同的生物活性进行分类, 对噻唑类杂环化合物在农药领域中的应用作一综述。

1 具有杀虫杀螨活性的噻唑类杂环化合物

1.1 2-取代亚胺基类 Zoebelen 等报道了氟螨噻(图1a)的杀螨活性^[12], 后来由德国拜耳公司开发商品化。它以500 ng/L施用, 对仁果类、李树上的螨属害虫防效显著, 同时兼具防治蚜虫和杀菌的作用。Immer 报道的噻螨胺(图1b)及噻螨威(图1c)、保松噻(图1d)等均具有优良的杀虫杀螨效果^[13]。

Mharran 等报道的化合物(图1e、1f)对线虫具有很好的活性^[14]。当R上引入含硫原子的烷基时, 能够提高该类化合物的杀虫活性; 相反, 含氧原子的烷基则会降低其活性; 延长R基团中的烷基, 其生物活性无明显变化, 但芳基取代烷基则会使其生物活性降低。

徐晓勇等根据天然海藻糖酶抑制剂的结构设计合成了一类新的取代噻唑烷化合物, 并用吡杂环代替苯环, 通过—CH₂—来改变分子的柔韧性, 合成了新的昆虫行为调控剂, 见图1g, 在500 ng/L剂量下, 对家蝇飞行具有很好的抑制率^[15]。

Koizumi 等报道, 化合物(图1h)具有很强的广谱杀虫活性, 其在1 000 ng/L的浓度下对斜纹夜蛾、黑尾叶蝉的防效达100%^[18]。

1.2 酰胺类 1984年, 日本曹达公司开发了一种高效、低毒杀螨剂噻螨酮(图2a)^[17], 该化合物为非内吸性杀螨剂, 对卵、若虫及幼虫均有效, 可防治柑橘、棉花、葡萄、仁果类, 以及草莓、茶叶、蔬菜上的多种植食性螨类。另外, Ishinitsu 等报道了如图2b的化合物对二斑叶螨具有良好的杀灭效果^[18]。

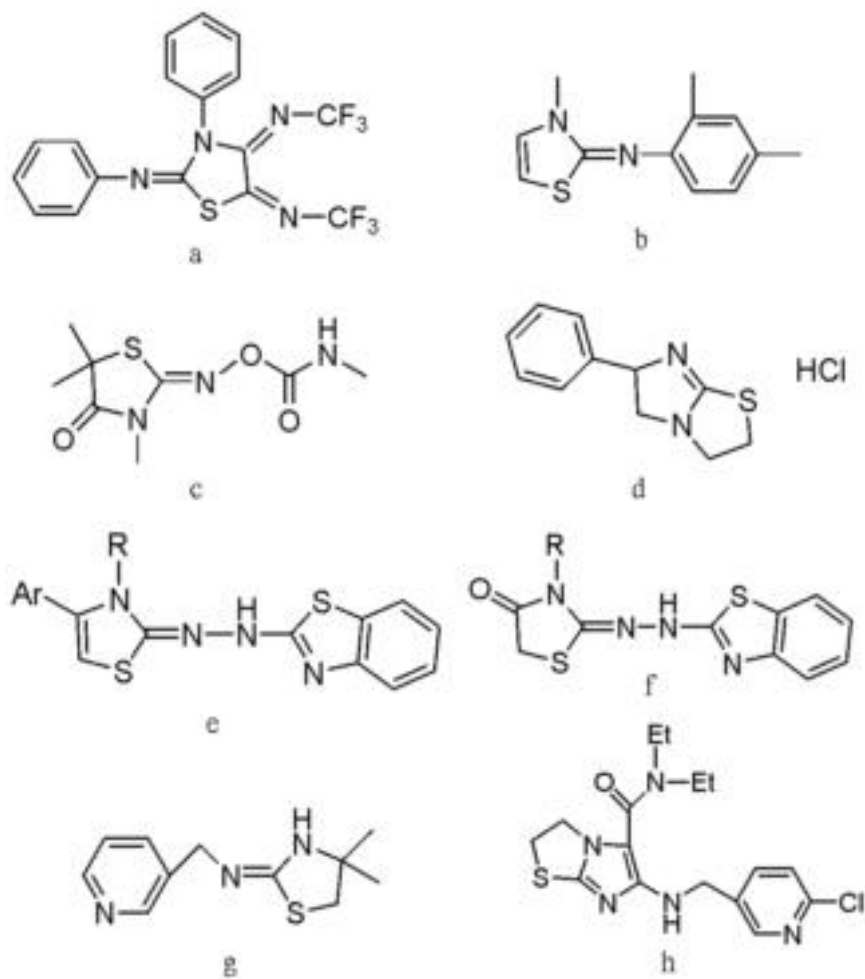


图1 具有杀虫杀螨活性的2-取代亚胺基类化合物

Fig.1 2-imino compounds with insecticidal and acaricidal activities

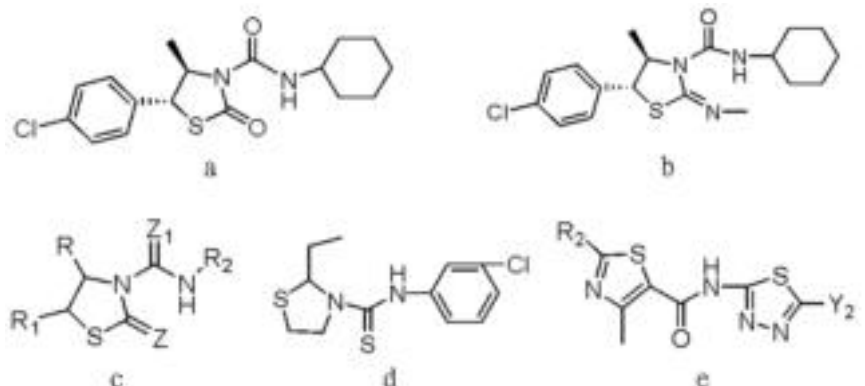


图2 具有杀虫杀螨活性的酰胺类化合物

Fig.2 Amides compounds with insecticidal and acaricidal activities

基金项目 江苏省低维材料化学重点建设实验室资助项目(JSKC-07055)。

作者简介 孙小军(1979-), 男, 江苏扬州人, 硕士, 讲师, 从事农药合成研究。

收稿日期 2008-09-28

Tokkyo 报道,具有结构式如图2c 的化合物在浓度为125 ~500 ng/L 具有很好的杀虫、杀螨活性^[19],其中R 为烷基, R_1 为5 员环或芳基, R_2 为C5 ~C7 的环烷基或杂环,Z、 Z_1 为氧原子或硫原子。Balko 等合成了如图2d 的化合物,该化合物具有很好的杀虫活性,特别针对大豆瓢虫有良好的杀灭效果^[20]。

Sliga 等报道了如结构图2e 所示的化合物^[21],当 $Y^2 = (CF_2)_2CF_3$ 时,噻唑环2- 位上的烷基为特丁基表现了很高的活性,活性明显优于噻唑环2- 位上分别为取代的甲基、乙基、异丙基时的化合物。

1.3 有机磷类 该类化合物中,最具代表性的是日本石原产业公司于1985 年开发成功的具有内吸性的杀虫剂噻唑磷(图3a)^[22]。该化合物对植物寄生线虫和害虫有广谱活性,尤其是对已对传统杀虫剂产生抗性的各种害虫,具有较强的杀灭能力。在该类化合物中,已经商品化的品种还有噻唑硫磷(图3b)^[13]。

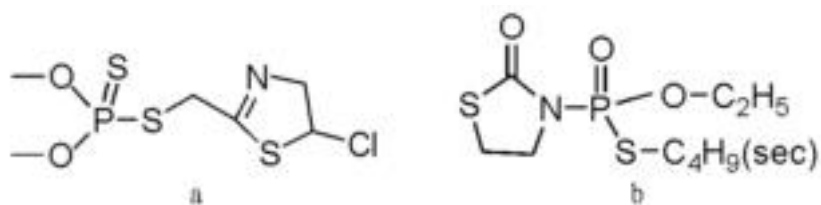


图3 具有杀虫杀螨活性的有机磷类化合物

Fig.3 Organophosphorus compounds with insecticidal and acaricidal activities

1.4 其他 具有杀虫杀螨活性的噻唑类杂环化合物还有很多,例如:翁建全等报道的结构如图4a 的化合物(R 为烷基或芳香基)不但具有杀虫杀螨活性,也具有很好的杀菌活性^[23]。对黑尾夜蛾、二斑叶螨、黑豆蚜、稻瘟病菌、小麦赤霉病、灰霉病、菌核病、白粉病等都有很好的活性。Fishman 报道的结构如图4b 的化合物对家蝇和粉虫有很好的杀灭效果^[24]。

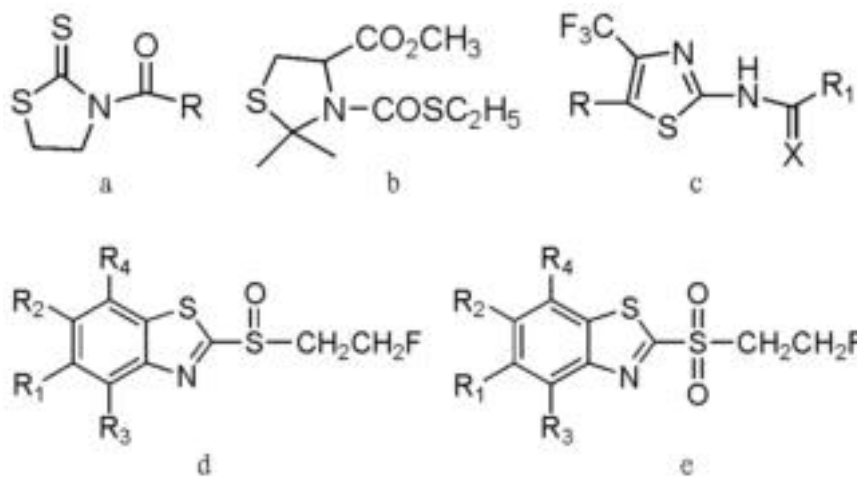


图4 具有杀虫杀螨活性的其他类化合物

Fig.4 The other compounds with insecticidal and acaricidal activities

Iwtaki 等报道了9 个氨基噻唑类化合物,结构见图4c,其在 1.25×10^{-4} ng/L 浓度下所有化合物对粘虫的防效均为100%;除当 $R = Br, R_1 = 2,4 - F_2C_6H_3, X = O$ 外,所有化合物对小菜蛾的防效均为100%;其中当 $R = Br, R_1 = 3,4 - Cl_2C_6H_3, X = O, R = Br, R_1 = 4 - F_3CC_6H_4, X = O, R = Br, R_1 = 2,4 - F_2C_6H_3, X = O, R = Cl, R_1 = 2,4 - Cl_2C_6H_3, X = O, R = Cl, R_1 = 3 - F_3CC_6H_4, X = O$ 对螨的防效为100%^[25]。构效关系研究表明,当 R_1 上苯环的间位或对位有取代时活性较好,且当为 CF_3 时活性最高;此外,当 R 或 R_1 上有氯取代时,活性增加,这是由于氯具有很好的亲脂性。

Fitzjohn 等报道了结构如图4d、4e 的化合物对昆虫如二斑叶螨、桃蚜虫、家蝇成虫、甜菜夜蛾等^[26],线虫如根结线虫、甜菜胞囊线虫、马铃薯金线虫等均表现出不同的防治效果。QARS 研究表明, $-CH_2CH_2F$ 取代比 $-CF_3, -CH_2F, -CHF_2, -CF_2CF_3$ 取代的活性要高。

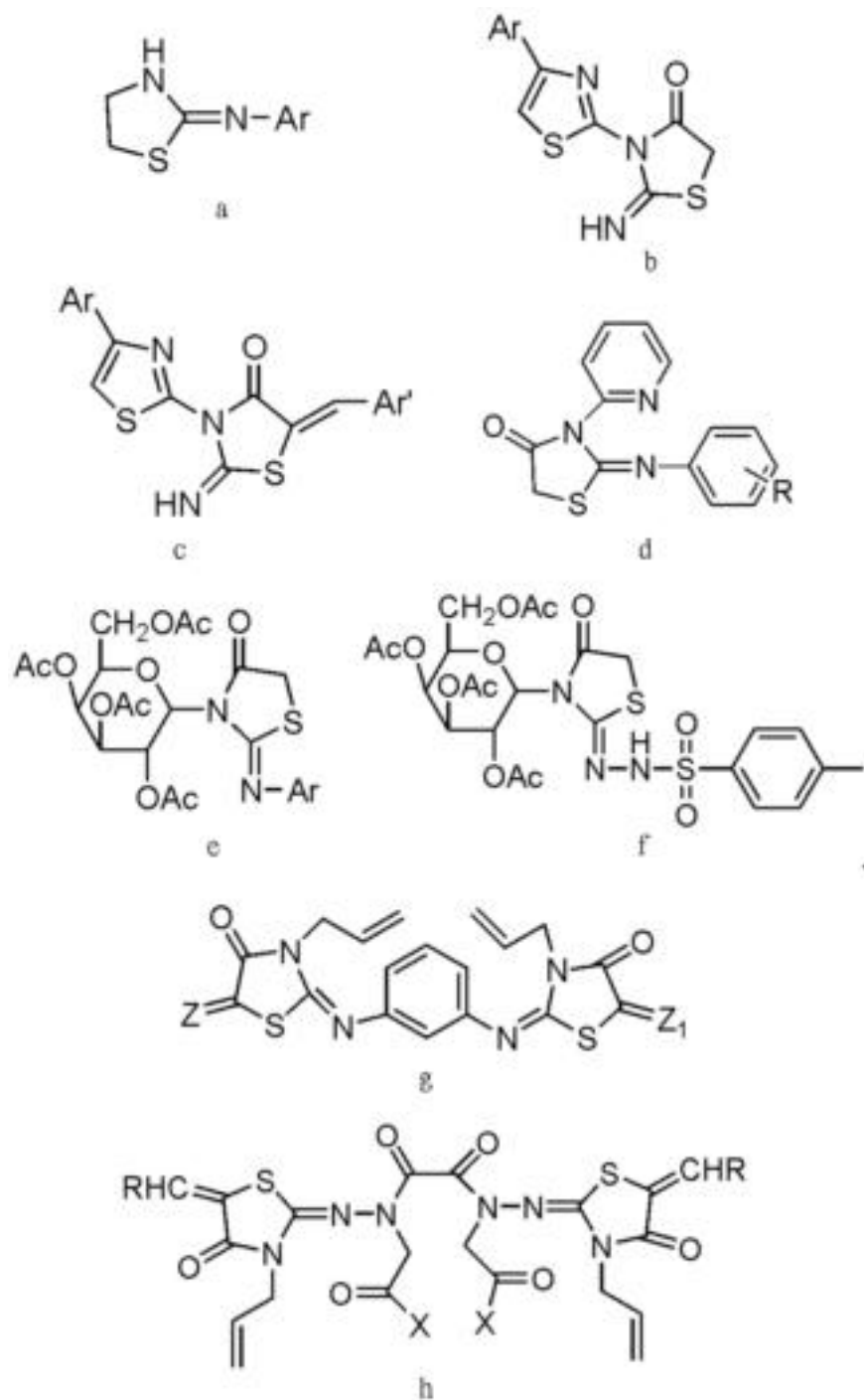


图5 具有杀菌活性的2 取代亚胺基类化合物

Fig.5 2-Substituted thiazole compounds with bactericidal activities

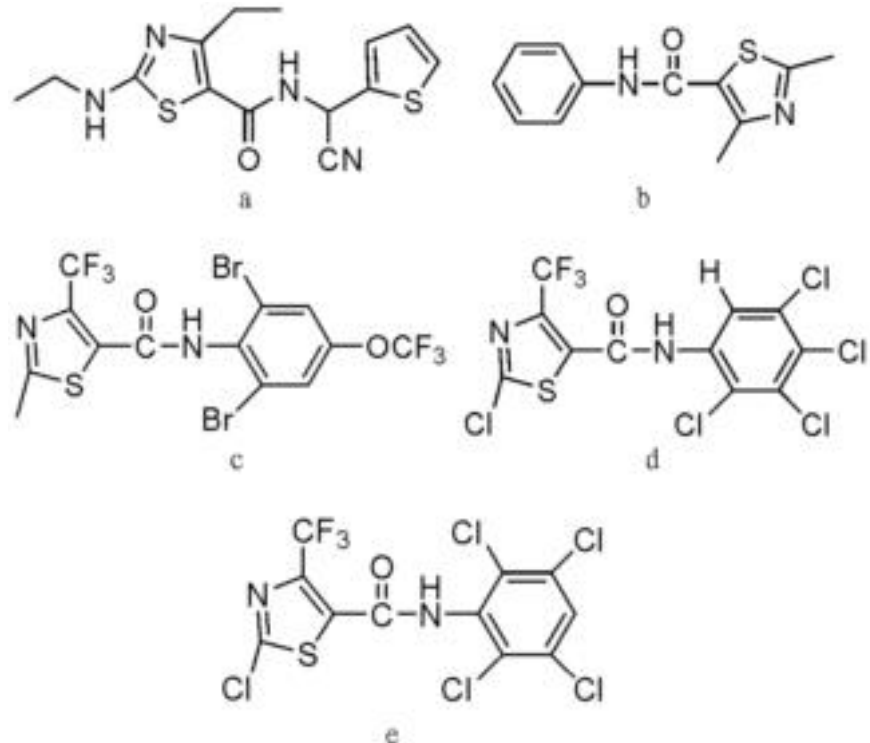


图6 具有杀菌活性的酰胺类化合物

Fig.6 Amide compounds with bactericidal activities

2 具有杀菌活性的噻唑类杂环化合物

2.1 2 取代亚胺基类 韩嘉祥等以海藻毒素为先导化合物,

设计合成了2-取代苯亚胺基噻唑啉(图5a)^[27],该化合物对植物病菌的活性与取代基的位置有密切的关系,当取代基位于胺基的邻位时,抑菌活性较低;当取代基位于胺基的对位和间位时,抑菌活性明显提高。刘华玲等合成了结构如图5b、5c的化合物,对瓜果腐霉病菌和小麦全蚀病菌的抑菌活性都大于90%^[28]。

Gupta 等报道了一类具有较好杀菌活性的化合物如图5d所示(R = 2,4-di-Me, 4-OCH₃, 4-Br, 4-Cl)^[29]。同时,这类化合物还具有较突出的抗惊厥作用(R = OC₂H₅)及良好的杀阿米巴虫和囊尾蚴的作用。Carnik 等发现了结构如图5e的化合物具有很好的杀菌活性^[30],他们指出,当 Ar = 4-(p-Cl-phenyl)thiazoly-2-,6-Cl-benzoyl-2-时,其有效抑菌浓度为15 ng/L;当 Ar = p-Cl-phenyl, 4-phenylthiazoly-2-时,其有效抑菌浓度为50

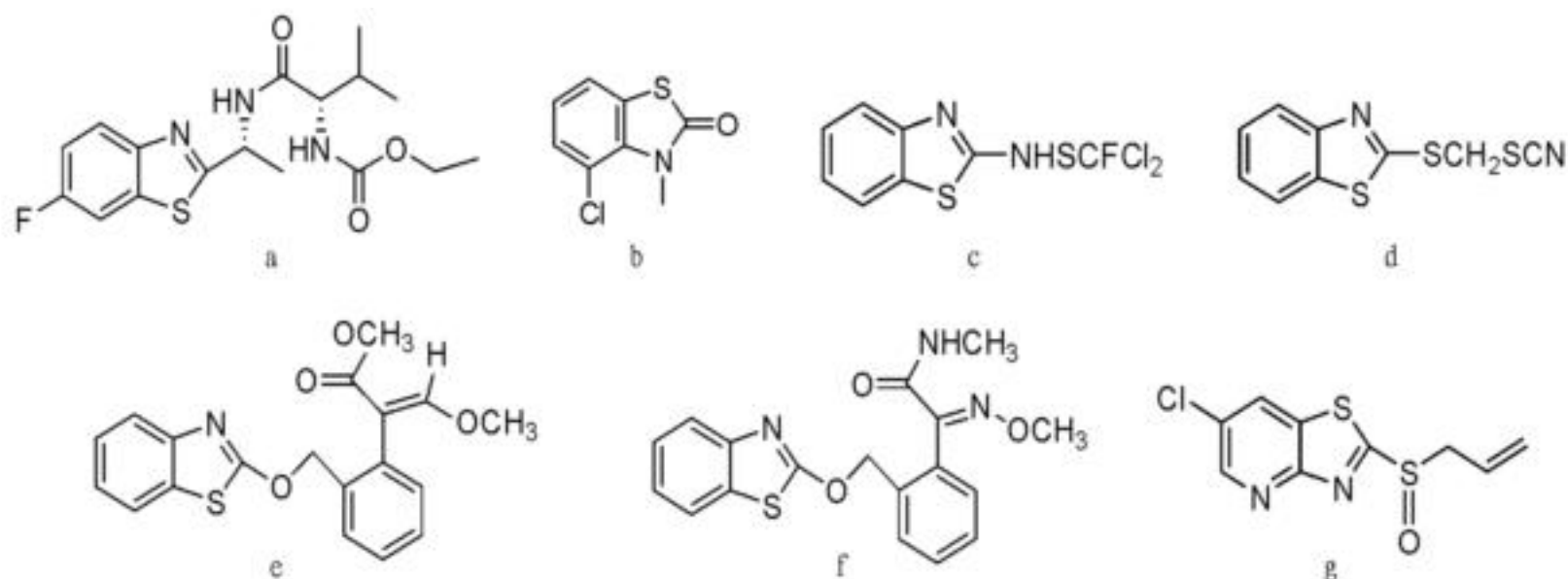


图7 具有杀菌活性的苯并噻唑类化合物

Fig.7 Benzothiazole compounds with bactericidal activities

由 Uiroyai Inc. 开发的噻菌胺(图6b)^[35]是一种内吸性杀菌剂,对禾谷类作物、棉花、观赏植物和马铃薯上的担子菌纲病原菌有效。另外,还有噻氟酰胺图6c^[36],其作用机制被认为是通过抑制琥珀酸酯脱氢酶而起作用,该药通过叶面使用或作为种子处理剂,对担孢子霉菌起到抑制作用。

Gary 等对N-苯基噻唑酰胺类化合物进行了构效关系的研究^[37],结果表明,该类化合物能够有效地抑制立枯病,苯环上取代基的吸电子效应和亲脂性对化合物的活性影响很大。当苯环上引入吸电子基时,则可提高对琥珀酸酯脱氢酶的抑制活性。若需达到较高活性(I₅₀ < 0.1 μmol),至少要在苯环上引入3个吸电子基,而且其位置也十分重要,当其中2个吸电子基互为邻位时活性最高,如图6d、6e所示的2种化合物。

2.3 苯并噻唑类 由组合化学和Ihara 化学工业公司联合开发的苯菌胺(图7a)^[38]是一种新型杀菌剂,对多种作物的卵菌纲病菌都有很好的活性,在25~75 g(a.i)/hm²下能有效控制马铃薯和番茄的晚疫病、葡萄霜霉病、瓜类霜霉病、寄生霜霉病等,而且具有较好的毒理性和环保性,对蔬菜和水果无毒害。另外,日本住友化学公司开发的灭瘟唑(图7b)^[39]是一种内吸性杀菌剂,抑制附着孢上侵染丝的形成,对防治由稻梨孢引起的稻瘟病效果很好。

商品化的苯并噻唑类杀菌剂还有稻可丰(图7c)^[40]、苯噻菌清(图7d)^[41]等。

Sreeting 报道了结构如图7e、7f的2种化合物^[42],在浓度

ng/L。李玉新等也报道了结构如图5f的化合物对防治小麦赤霉病、早疫病、花生褐斑病、苹果轮纹病等病菌有一定的效果^[31]。

Vladi mirskaya 等合成了如图5g(Z = RCH; Z₁ = CH₂, CHR)结构的化合物,发现这类化合物具有较好的杀菌活性^[32]。同年他们还发现结构如图5h的化合物(R为芳香环, X = OSO₂)也具有杀菌活性^[33]。

2.2 酰胺类 韩国LG生命科学公司开发了对卵菌纲真菌有很好的防治效果的内吸性杀菌剂噻菌胺(图6a)^[34],该药对马铃薯晚疫病、番茄晚疫病和葡萄霜霉病有特效,在浓度为250 ng/L时喷雾叶面,防效率80%~98%,而且能有效用于苯并胺类和Strobilurias 类杀菌剂的抗性治理。

为0.1 g/L时,它们对锈病的抑制率达到60%~100%;另外,图7f所示的化合物还对苹果黑星病也有很好的抑制效果。Cussia 等报道了结构如图7g的化合物在浓度为2 × 10⁻⁴ ng/L时,对葡萄霜霉菌的抑制率达100%^[43]。

2.4 其他 Takashi 等报道了结构如图8a的化合物在10 ng/L的浓度下对稻瘟病菌的抑制率达100%^[44]。Nakaya 等也报道了类似结构的化合物(图8b),其在浓度为250 ng/L时能够完全抑制番茄晚疫病^[45]。

Riebli 等报道了图8c所示的化合物对花生褐斑病菌有很好的防治效果^[46],在100 ng/L下喷雾叶面,防效率为95%~100%。日本三菱化学工业公司报道了如图8d所示的化合物^[47]在浓度为500 ng/L下对白粉病的防治效果要优于苯菌灵。Haken 等合成了如图8e所示的化合物,该化合物在浓度为1 kg/hm²时对苹果白粉病的抑制率达80%以上^[48]。

3 具有除草活性的噻唑类杂环化合物

3.1 脲类 脲类典型的除草剂是德国拜耳公司开发的苯噻隆(图9a)^[49]和甲基苯噻隆(图9b)^[13]。图9a所示化合物是一种甜菜芽前除草剂,防除甘菊、矢车菊、母菊、萝卜属、芥属等;图9b所示化合物对阔叶杂草具有良好的活性。

Cesing 等报道了结构如图9c的化合物,该化合物在浓度为1.0 × 10⁻⁵ mol/L时,对稗草的防效为95%,对异型莎草和眼子菜的防效为90%^[50]。构效关系研究表明,化合物的杂环和磺酰桥链部分是活性部位,化合物的除草活性与噻唑环上取代基性质有关,推电子的取代基能提高化合物的除草

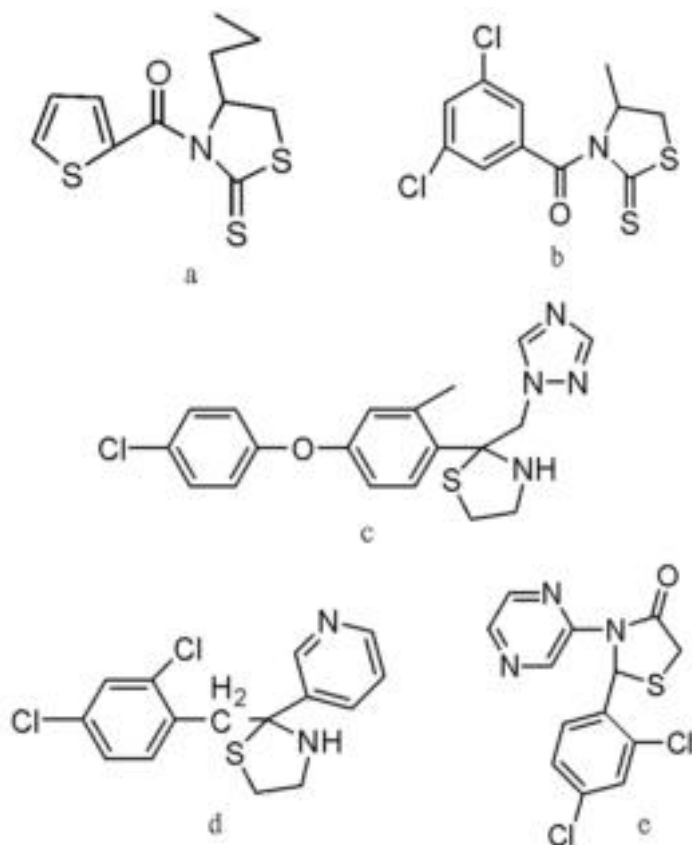


图8 具有杀菌活性的其他类化合物

Fig.8 Other compounds with bactericidal activities

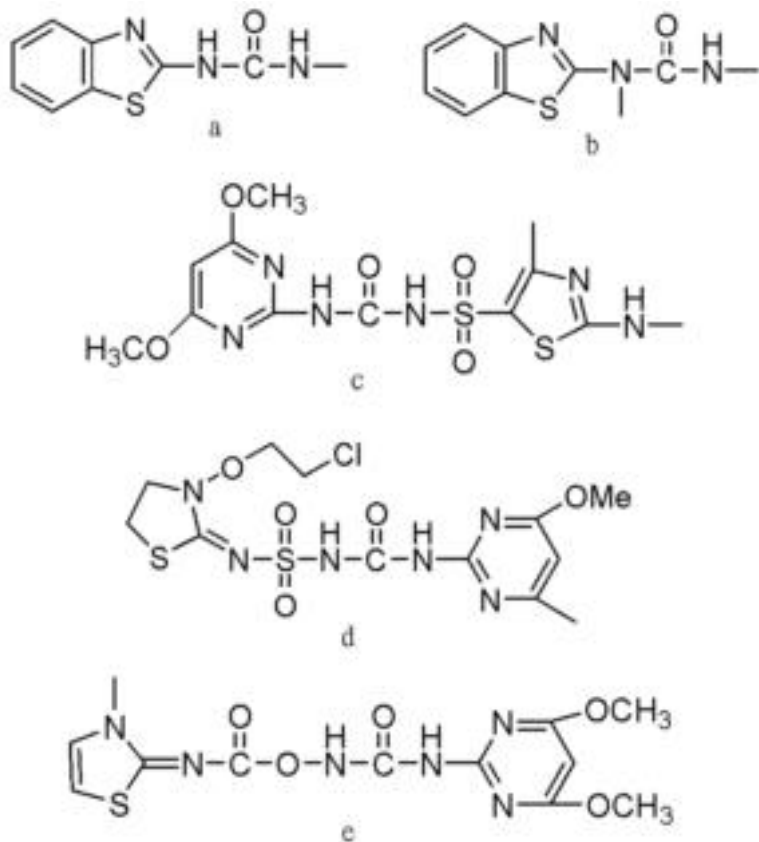


图9 具有除草活性的脲类化合物

Fig.9 Urea compounds with herbicidal activities

活性。

Makino 等报道了结构如图9d 的化合物,其在苗后使用浓度为 0.15 g/hm^2 时,对稗草的防效在90%以上,而对秧苗没有一点损害^[51];他们还报道了如图9e 所示的化合物^[52]也具有除草活性,可以杀死70%~90%的稗草。

3.2 2 取代亚胺基类 李广月等报道了结构如图10a 的化合物(R 为氯原子或氟原子)在浓度为 50 ng/L 下对稗草、假高粱、马唐等的防效达90%^[53]。研究表明,氯和氟的引入能够大大提高化合物的活性,在苯环上引入单个氯或氟原子比引入多个氯或氟原子活性要好,这可能是因为氟原子是亲脂性的基团,多个氟原子的引入会大大降低分子的亲水性而影响化合物的活性。Felix 等报道了结构如图10b 的化合物,该化合物对许多杂草既能作为苗前处理剂也能作为苗后处理剂,防效为95%~100%^[54]。

Wolard 报道了结构如图10c 的化合物,该化合物在浓

度为 60 g/hm^2 时对狗尾草、稗草的防效率为100%^[55]。同年他又报道了类似结构的化合物(图10d)^[56],相同浓度下他们对狗尾草、稗草、野燕麦分别作了苗前和苗后处理,发现防效率在0~100%。

3.3 苯并噻唑类 由赫斯特公司开发的噻唑禾草灵(图11a)^[13]是一种兼有触杀和内吸性作用的芽后除草剂,用于防除一年生和多年生禾本科杂草。

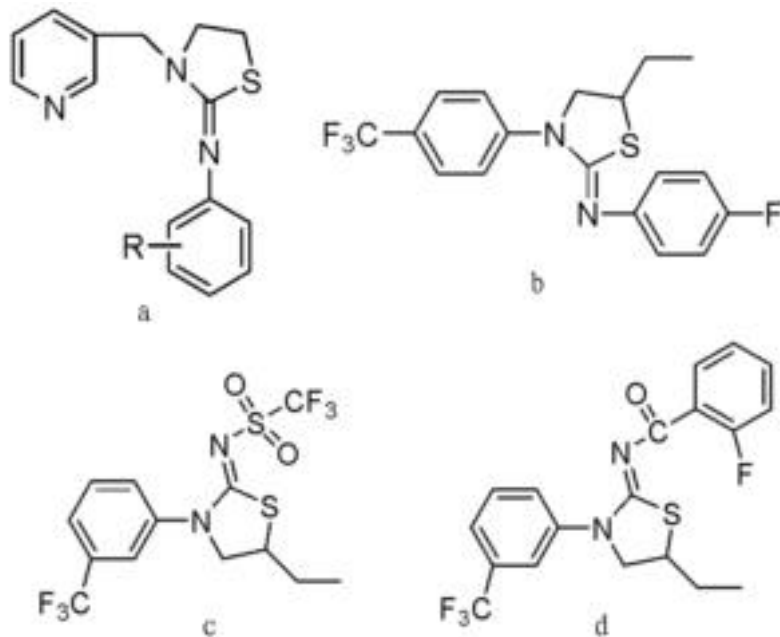


图10 具有除草活性的2 取代亚胺基类化合物

Fig.10 2i imid compounds with herbicidal activities

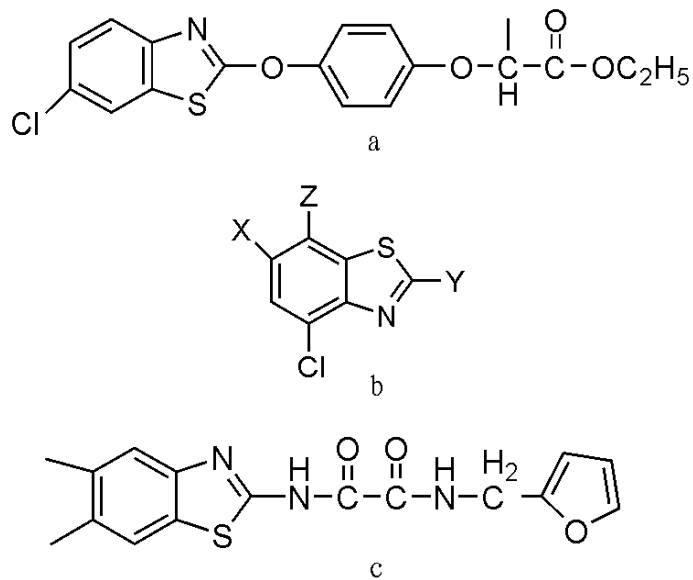


图11 具有除草活性的苯并噻唑类化合物

Fig.11 Benzothiazole compounds with herbicidal activities

Michael 等报道了如图11b 结构的化合物,该化合物对异型莎草和鸭舌草有很好的活性,且当 $Y = \text{CF}_3$ 时化合物的活性最好,另外,X 或Z 为氯时,活性也提高^[57]。Tokujiro 等报道了结构如图11c 的化合物,该化合物有很好的植物生长调节活性,当其用量为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,对油菜胚根和韭菜幼苗的生长抑制率为100%^[58]。

3.4 其他 由罗姆-哈斯公司开发的噻草啞(图12a)^[64]是棉田、花生地等苗前使用除草剂,主要用于防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草,用量为 $150 \sim 2000 \text{ g/hm}^2$ 。Kate 等报道了结构如图12b 的化合物,该化合物可有效防除稗草、假高粱、狗尾草和马唐^[60]。小种子阔叶杂草比大种子阔叶杂草对该化合物更敏感,而且也显示出大豆比玉米更具有耐药性。

Camaggi 等报道了结构如图12c 的化合物可以作为非选择性除草剂甲草胺的解毒剂^[61],在 10 g/kg 下对高粱种子进行处理可以完全防止浓度为 1.5 kg/hm^2 的甲草胺对高粱的

伤害。Leafe 等报道了草除灵(图12d),它是一种选择性的内吸性芽后除草剂,用于防除大豆、棉花、花生等作物中的禾本科杂草^[62]。

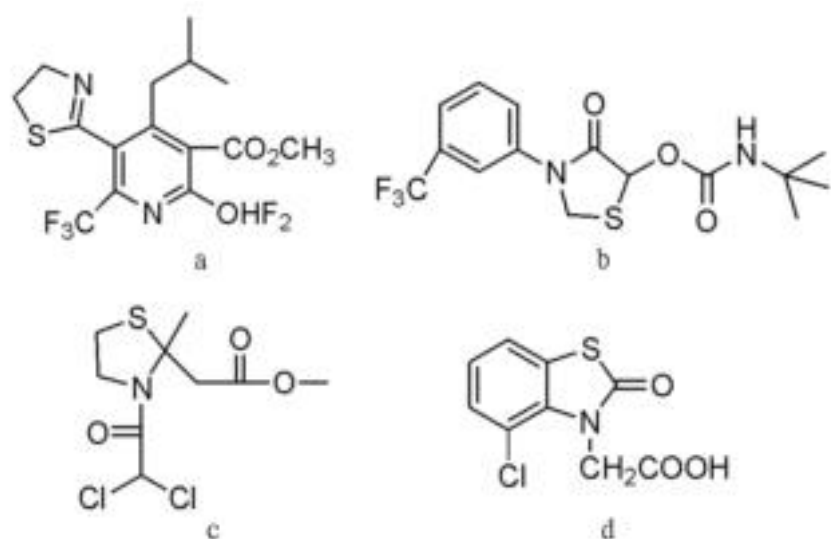


图12 具有除草活性的其他类化合物

Fig.12 Other compounds with herbicidal activities

4 结语

以上所归纳的噻唑类化合物,许多都已经商品化了。由于噻唑类化合物结构类型繁多,层出不穷,具有独特的生理活性,其在新农药创制领域中的应用将不断受到拓展。

参考文献

- [1] BALCELLS M, AVILA J, PRCHTOS J. Synthesis of phenoxyphenyl pyridine and pyrazine carboxamides[J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(1): 83-87.
- [2] ITO H, IMAI C T. 5-(m-cyanobenzylamino) pyrazole derivatives: WO, 2002008196[P]. 2002.
- [3] TAKASUGI J, BUCKWALTER B. 2-aryl-DELTA²-1,3,4-(oxa and thia) diazoline insecticidal and acaricidal agents: US, 6235762[P]. 2001.
- [4] RYU E, KIM H R, JEON D J. Herbicidal 5-benzylxymethyl-1,2-isoxazoline derivatives: WO, 2002019825[P]. 2002.
- [5] OKADA I, TAKIZAWA E, FUKUCHI T. Pyridazinones and noxious organism controlling agent containing the compound as active component: JP, 2002003479[P]. 2002.
- [6] BALCELLS M, AVILA J, PRCHTOS J. Method of producing hybrid cereal grain seeds by application of 1-aryl-1,4-dihydro-4-oxo(thio)-pyridazines[J]. *J. Agric. Food Chem*, 2000, 48(1): 83-87.
- [7] WEPPLO P, DRABB T W. Process for the preparation of chiral nicotinic, quinolonic or benzoic acid imidazolone herbicides: US, 633915[P]. 2002.
- [8] VIDYADHAR B H, SCOTT J, EMILE C, et al. Preparation of 1,2,4-triazole derivatives as insecticides or acaricides and processes: US, 20020019370[P]. 2002.
- [9] HERRMANN S, KOEYSCH W, KATHER K. Substituted heterocyclic alkylamino 1,3,5-triazines: WO, 2002010160[P]. 2002.
- [10] SAGASSER I, MENKE O, RACK M. Fungicidal 5-phenyl substituted 2-(cyanamino) pyrimidines: WO, 2001087863[P]. 2001.
- [11] PEES K, FRENGLE W, HEFFERNAN G. 3-Arylisothiazides and their use as herbicides: WO, 2001096314[P]. 2001.
- [12] ZOEHLING G, DOERNLICH D, HAMMANNI. Results of laboratory and field evaluation of Goptex, an acaricide of a new compound group[J]. *Pflanzenschutz-Nachrichten*, 1980, 33(3): 169-84.
- [13] 化工部农药信息总站. 国外农药品种手册[M]. 北京: 中国化工工业出版社, 1996.
- [14] MAHRAN MA, EL NASSRY S M, ALLAMS R. Synthesis of some new benzothiazide derivatives as potential antimicrobial and antiparasitic agents[J]. *Pharmazie*, 2003, 58(8): 527-530.
- [15] 徐晓勇, 陈刚, 钱旭红. 吡啶甲基亚胺基噻唑烷的合成及生物活性[J]. *农药学学报*, 2003, 5(1): 27-33.
- [16] KOZUMI F, KAKIMOTO T, OES, et al. Bicyclic imidazole derivative and insecticide containing the same as active ingredient: JP, 2000212182[P]. 2000.
- [17] IWATAKI I, KAERYAMA M, MAISU N. Heterocyclic compounds: US, 4442116[P]. 1984.
- [18] ISHIMITSU K, IMAGAWA H, YAMADA T, et al. Oa(thia)zolidine derivative, production thereof and acaricide: JP, 63041471[P]. 1988.
- [19] TOKKYO K. Thiazolidine derivative its preparation and acaricide: JP, 57050982[P]. 1982.
- [20] BALKOT W, HACKLER R E. Heterocyclic carbathionides compositions con-

taining the their preparation and use: GB, 2010827[P]. 1979.

- [21] SHIGA Y, OKADA I, FUKUCHI T. Synthesis and acaricidal activity of N(1,3,4-thiadazol-2-yl) pyrazole-5-carboxamides and N(1,3,4-thiadazol-2-yl)thiazole-5-carboxamides[J]. *J Pestic Sci*, 2003, 28: 310-312.
- [22] KUSAI SU T H, OTSU T T, KYOTO T K. Organophosphorus compound and insecticidal, miticidal or nematocidal composition containing it: US, 4590182[P]. 1986.
- [23] WENG J, SHEND, TAN C, et al. N-acyl-2-oxo-1,3-derivatives of thiazolidine, preparation method and usage: CN, 1760188[P]. 2006.
- [24] HSHMAN M. Ethyl 4-carboethoxy-2,2-dimethyl-thiazolidine-3-thiocarboxylate: US, 3796721[P]. 1974.
- [25] IWATAKI I, IWASA T, HAIANO R. Insecticidal aminothiazole derivatives: US, 6737382[P]. 2004.
- [26] FITZJOHNS, ROBINSON MP. Benzoxazole and benzthiazole derivatives: WO, 9406783[P]. 1994.
- [27] 韩嘉祥, 普敏莉, 袁德凯. 取代苯亚胺基噻唑啉的合成和抑菌活性[J]. *应用化学*, 2000, 17(5): 527-529.
- [28] IIU HL, II Z C, ANATHONSEN T. Synthesis and fungicidal activity of 2-imino-3-(4-arylthiazol-2-yl)-thiazolidin-4-ones and their 5-arylidene derivatives[J]. *Molecules*, 2000, 5: 1055-1061.
- [29] GUPTA R C, NATH R, SHANKER K. Biologically active thiazolidinone[J]. *Indian Chem Soc*, 1978, 55(8): 832-4.
- [30] GARNAIK B K, BEHERA R K. Synthesis, antimicrobial and antifungal activities of some 2-(arylimino)-4-tetra-O-acetyl-D-glucopyranosyl-4-thiazolidinones[J]. *Indian J Chem, Section B*, 1988, 27(12): 1157-8.
- [31] II Y X, WANG S H, II Z M, et al. Process for preparing certain substituted 4-thiazolidinones[J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341: 2867-2870.
- [32] VLADIMIRSKAYA E V, LEBYAK M M. Synthesis of physiologically active thiazolidine derivatives of mphenylethylamine[J]. *Farmatsevtichii Zhurnal (Kiev)*, 1987, 3: 63-64.
- [33] TKACHUK L I, VLADIMIRSKAYA E V, DASYUK E V, et al. Synthesis of physiologically active thiazolidine derivatives of mphenylethylamine[J]. *Farmatsevtichii Zhurnal (Kiev)*, 1987, 2: 72-4.
- [34] SONG Y, KIM D S. Synthesis of some new thiazolidinone derivatives: US, 20030203949[P]. 2003.
- [35] HARRISON W, KULKA M. Certain 2,4-dimethyl-5-carboximidothiazoles: US, 3725427[P]. 1973.
- [36] O'REILLY P, KOBAYASHI S, YAMANE S. Brighton crop protection conference pests and diseases[J]. *Brighton Crop Protection Conference Pests and Diseases*, 1992, 1: 427-34.
- [37] GARY P W, REJDA H J. Thiazole carboxamide fungicides: a new structure activity relationship for succinate dehydrogenase inhibitors[J]. *Pestic Sci*, 1993, 38: 1-7.
- [38] 陈启辉. 新型杀菌剂苯噻菌腈[J]. *农药*, 2004, 43(11): 515-517.
- [39] UMEMURA T, MORINO H, WATANABE T. Method for preparing 4-substituted N-methylbenzyl-amine derivatives: DE, 2924712[P]. 1979.
- [40] PORTIER H D. Furfural fungicides: studies of 2-arylimino-3-aryl-4-thiazolidinones, their 1,1-dioxides and 5-phenylazo derivatives: US, 2780628[P]. 1957.
- [41] BUCKMAN S J, PERA J D, RATHS F W. Synthesis of thiazolyl compounds as potential fungicides: US, 3463785[P]. 1969.
- [42] STREILING DI, WORTHINGTON P. Benzoxazole and benzthiazole derivatives: US, 5491156[P]. 1996.
- [43] CUSSIA S, HALEY G J, BARNES K. D. Thiazolo[4,5-b]pyridines as fungicides: JP, 08647023[P]. 2003.
- [44] TAKASHI J, NAKAYA M, INAMI S, et al. 4-Thiazolidinones as disperse dyes and as antimicrobials: JP, 09124647[P]. 1997.
- [45] NAKAYA M, MAISUNO H, INAMI S, et al. Preparation of Epdresta: JP, 08291155[P]. 1996.
- [46] RIEBI P, HUBELE A. Microbicidal agents: EP, 443980[P]. 1991.
- [47] Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Japan. Thiazolidine derivative, agricultural and horticultural germicide containing the same as active constituent and production: JP, 60126283[P]. 1985.
- [48] TEN HAKEN P, WEBB S B. Fungicidal heterocyclic compounds. Fungicidal heterocyclic compounds: EP, 91148[P]. 1983.
- [49] BAYER A G. Method for selective weed control in beet crops. Method for selective weed control in beet crops: GB, 1004469[P]. 1965.
- [50] GESING E, DREWES M W. Preparation of thiazylsulfonyleurea derivatives as herbicides: WO, 0356922[P]. 2003.
- [51] MAKINO K, AKYAMA S, SUZUKI H, et al. Preparation of pyrimidyl- and triazinylurea derivatives as herbicides: JP, 07196654[P]. 1995.
- [52] MAKINO K, AKYAMA S, SUZUKI H, et al. Preparation of pyrimidyl- and triazinylurea derivatives as herbicides: WO, 9300336[P]. 1993.

茄对盐胁迫十分敏感;而加了GB的番茄,叶绿素含量下降趋势明显减缓。当GB含量为5.0 mmol/L时,下降率为14%;当GB含量为10.0 mmol/L时,下降率为18%;当GB含量为20.0 mmol/L时,下降率为19%;当GB含量为50.0 mmol/L时,下降率为16%。由此可见,当GB含量为5.0 mmol/L时,下降趋势最缓慢。

2.2 GB对盐胁迫下番茄叶片叶绿素a荧光诱导动力学参数的影响 由图2、图3可见,番茄幼苗用不同浓度NaCl处理后,其叶片叶绿素a荧光诱导动力学参数 F_v/F_m 、 F_v/F_o 明显降低;番茄幼苗用不同浓度GB处理后,呈现明显的缓解趋势,其中,效果最明显的出现在GB浓度为5.0 mmol/L时。GB为5.0 mmol/L时下降趋势最缓慢,下降率为2.98%,说明GB能够缓解NaCl对番茄的毒害作用。

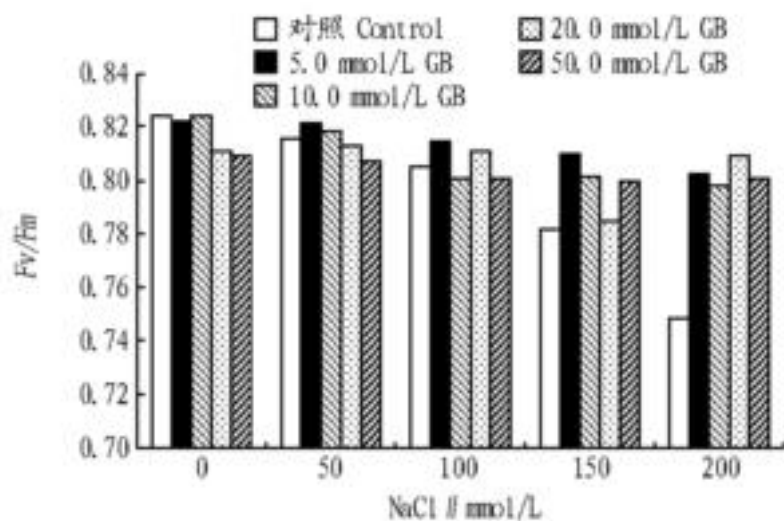


图2 盐胁迫下不同浓度GB对番茄叶片 F_v/F_m 的影响

Fig. 2 Effects of GB at different concentrations on F_v/F_m in tomato leaves under salt stress

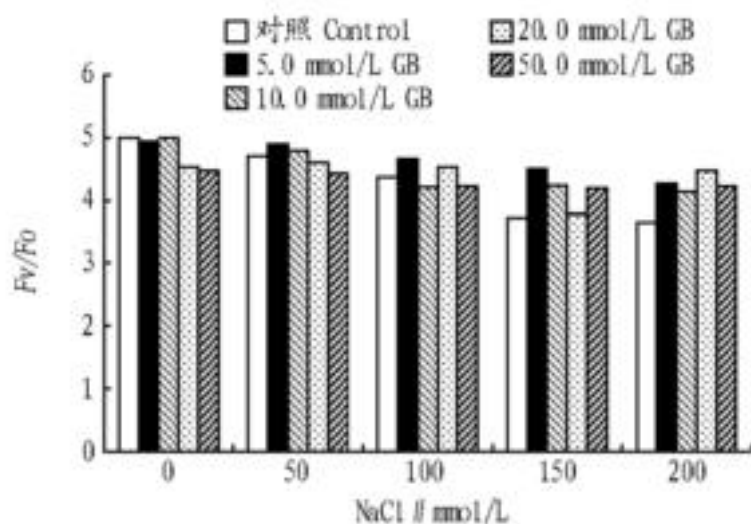


图3 盐胁迫下不同浓度GB对番茄叶片 F_v/F_o 的影响

Fig. 3 Effects of GB at different concentrations on F_v/F_o in tomato leaves under salt stress

3 讨论

光合作用是植物体内极为重要的代谢过程,为植物生长

发育提供物质和能量,光合作用的过程包括光能的吸收、传递、转化和碳同化等一系列复杂的过程,它的强弱对于植物生长发育都有十分重要的影响。因而,光合作用可作为判断植物生长和抗逆性大小的指标^[12]。叶绿素在植物光合作用中起到捕获光能的重要作用,其含量直接影响到植物光合能力的强弱,叶绿素a荧光是光合作用的探针,其荧光诱导动力学参数 F_v/F_m 代表PSII原初光能转化效率, F_v/F_o 代表PSII的光化学活性^[13],盐胁迫下,PSII的原初光能转化效率和光化学活性下降,不利于光能转化为化学能,植物生长受到抑制。

该研究结果表明,根施外源甜菜碱具有增强番茄幼苗抗盐性的作用,外源甜菜碱进入细胞后,作为渗透调节物质,提高了细胞的渗透调节能力,具有维持细胞渗透压平衡、增强植物抗逆性的作用。一定浓度的外源甜菜碱以5.0 mmol/L效果最好,能明显减缓盐胁迫下番茄幼苗的叶绿素含量和叶绿素a荧光诱导动力学参数 F_v/F_m 、 F_v/F_o 的降低,提高PSII和其他光合元件的工作效率,有效提高番茄幼苗的耐盐能力。

参考文献

- [1] 梁峥, 骆爱玲. 甜菜碱和甜菜碱合成酶[J]. 植物生理学通讯, 1995, 31(1): 1-8.
- [2] 梁峥, 骆爱玲, 赵原, 等. 干旱和盐胁迫诱导甜菜叶片中甜菜碱醛脱氢酶的积累[J]. 植物生理学报, 1996, 22(2): 161-164.
- [3] 李奎, 洪作鹏. 甜菜碱的作用机理及其在畜牧上的应用前景[J]. 广东饲料, 2006, 15(1): 29-31.
- [4] 张立新, 李生秀. 甜菜碱与植物抗旱盐性研究进展[J]. 西北植物学报, 2004, 24(9): 1765-1771.
- [5] 侯彩霞, 徐春和, 汤章城, 等. 甜菜碱对光系统II放氧中心结构的选择性保护[J]. 科学通报, 1997, 42(17): 1857-1859.
- [6] 孟凤, 郁松林, 郑强卿, 等. 甜菜碱与植物抗逆性关系之研究进展[J]. 中国农学通报, 2008, 24(4): 225-228.
- [7] 李妍, 张秀玲. 甜菜碱在盐生植物中的作用[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(8): 2220-2221.
- [8] 张宪政. 植物叶绿素含量测定——丙酮乙醇混合液法[J]. 辽宁农业科学, 1986(3): 26-28.
- [9] 华东师范大学生物系植物生理教研组. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [10] ARNON DI. Copper enzymes in isolated chloroplasts: Polyphenol oxidase in *Beta vulgaris*[J]. Plant Physiol, 1949, 24: 1-15.
- [11] 高芸, 程智慧, 孟焕文. NaCl处理对番茄幼苗光合作用和叶绿素荧光的影响[J]. 干旱地区农业研究, 2008, 26(1): 194-199.
- [12] 惠红霞, 许兴, 李前荣. 外源甜菜碱对盐胁迫下枸杞光合功能的改善[J]. 西北植物学报, 2003, 23(12): 2137-2422.
- [13] 赵博生, 衣艳君, 刘家尧. 外源甜菜碱对干旱盐胁迫下的小麦幼苗生长和光合功能的改善[J]. 植物学通报, 2001, 18(3): 378-380.
- [14] 赵新西. 外源甜菜碱对干旱盐胁迫下小麦叶片类囊体膜脂组分与功能的影响[D]. 泰安: 山东农业大学, 2005.
- [15] ZHAO Y C. Effects of Cu^{2+} and Cd^{2+} stress on growth and POD activity of tomato seedling[J]. Agricultural Science & Technology, 2008, 9(1): 106-108, 125.

- [58] TOKUIRO K, CHINAISU T. Preparation of N⁻[2-(5,6-dimethylbenzothiazoyl)]-N-furyloxanide with plant growth regulatory activity[J]. Chem Pharm Bull, 2000, 48(9): 1363-1366.
- [59] 李宗成. 国外农药研究动向[J]. 农药, 1998, 37(1): 1-12.
- [60] KATE R S, TIMR H, GLYNN M A novel thiazidione herbicide is a potent inhibitor of glucose incorporation into cell wall material[J]. Pestic Sci, 1998, 54: 368-376.
- [61] CAMAGI G, GOZZO F, SIGNORINI E, et al. Compounds having an aridic activity for the protection of cultivations of agrarian interest from the action of nonselective herbicides: EP, 104495[P]. 1984.
- [62] LEAFE E L, GODSON D H, LUSH G B. 2-oxo-benzothiazoline derivatives and herbicidal compositions containing them GB, 862226[P]. 1961.

(上接第14393页)

- [53] GANGYUE L, XU HONG Q, JINGAN CUI. Synthesis and herbicidal activities of fluorene containing 3-pyridyl methyl-2-phenyl nintthiazidione derivatives [J]. Journal of Huazhong Chemistry, 2006, 127: 182-186.
- [54] FEIX R A, TEACHE G, WOCLARD F X, et al. Iminophenyl thiazidiones, process of preparation and method of use: ZA, 8808846[P]. 1989.
- [55] WOCLARD FRANK X. Novel herbicidal 2-sulfonyl nintthiazidiones: US, 4867782[P]. 1989.
- [56] WOCLARD FRANK X. 2-(acylimino) thiazidione herbicides: US, 4867780[P]. 1989.
- [57] MCHAE L G, GEHRIELE D, WLFRIED F. Substituted benzthiazidione derivatives, their preparation and use as herbicides: US, 5424443[P]. 1995.