

苔藓植物活性成分研究进展

刘吉开 曾陇梅

(中山大学化学系, 广州 510275)

吴大刚

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 长期以来,人们忽略了苔藓的化学成分研究。然而,近来的研究表明:它们含有多种次生代谢物质,有些具有新颖的结构骨架,有些显示出值得重视的生物活性。在苔藓的化学研究过程中,遇到的一个主要问题就是不易收集到足够量的材料,这阻碍了研究工作的进行,同时也影响了生物活性的试验。组织培养和化学合成可以克服这一困难。

关键词 苔藓植物 化学成分 生物活性

一、前言

苔藓植物(bryophytes)属于低等植物,是植物界中的一个重要门类。形态学上它们介于藻菌植物和茎叶植物之间,就种类而言,全世界约有23000种^[1],约占植物总数的百分之五。分类学上将它们分为三大类:角苔纲(Hornworts),苔纲(Liverworts)和藓纲(Mosses)^[2]。大约在300万年前,地球上就有了苔藓,而有花植物的出现只能追溯到100万年前^[3]。苔藓分布很广,能适应多种气候环境,从南北两极到赤道,世界各处几乎都有分布,但迄今尚未发现有海产的种类^[4]。

对苔藓的化学分析,直到近二十年才逐渐引起人们的注意。这主要是因为它们分散生长,不易收集,且往往有不同的种互相混杂,在化学分析之前,常用显微镜将不同种一一分开。这十分费时而且麻烦。随着近年来分析技术的不断进步,测定一个天然产物的结构所需要的量愈来愈少,苔藓的化学研究工作取得了迅速的进展。

从已分析过的种看,它们含有参与基础代谢过程的主要物质如:矿物质、碳水化合物、蛋

白质、核酸、脂类和有机酸等。此外还含有各种次生代谢产物,最主要的两类成分是萜类和酚类化合物,含氮化合物较少见。

人类利用苔藓早已开始,早在十六世纪我国人民就用藓类植物利尿和刺激头发生长^[5]。北美印第安人用真藓属(Bryum)、泽藓属(Philonotis)和提灯藓属(Mnium)等藓类捣碎做成药膏,用以治疗烧伤,减轻伤口的疼痛。在我国民间有用苔类中的地钱(Marchantia polymorpha)外治疮毒,内治黄胆性肝炎;用大叶藓(Rhodobryum roseum)和暖地大叶藓(Rhodobryum giganteum)治冠心病^[6]。一次大战期间,开战双方都应用泥炭藓(Sphagnum)作敷料急救伤员。此外,人们还观察到许多苔藓植物既不被动物取食也不会遭受害虫袭击,甚至至今还没有发现在苔藓中存在有病毒^[7]。

二、苔藓植物的化学成分及其生物活性

1. 萜类

1.1 单萜

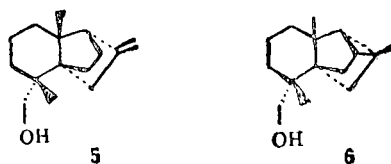
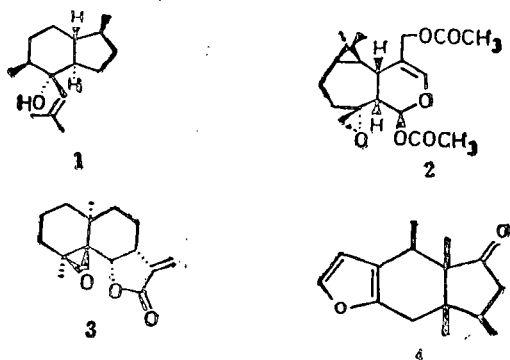
许多苔类植物因含有挥发性的单萜而具有特殊的强烈的气味。如耳叶苔属(Frullania)、叶苔属(Jungermannia)、羽苔属(Plagiochila)和

光萼苔 (*Porella*) 有类似松节油的香气, 它们含有 α -蒎烯。 β -蒎烯和蒾烯。蛇苔 (*Conocephalum conieum*) 有类似蘑菇的气味, 它含有 (+)乙酸冰片酯和 (–) β -桉烯。检测单萜类成分常用气-质联用方法 (GC-MS), 至 1982 年, 从苔类植物中已检出 29 种单萜^[2]。1985 年 Herout 从异齿萼苔 (*Lophocolea heterophylla*) 中分得一种很香的成分, 实验式为 $C_{12}H_{20}O$, 结构未定, 0.05 毫克该成分扩展到 40 立方米空间时仍能清晰地嗅出它的香味^[4]。

1.2 倍半萜

欧耳叶苔 (tamariscol 1) 是从欧耳叶苔 (*Frullania tamarisci*) 中分得的一种有“神秘的甜苔似的”香味的倍半萜^[5]。用作香料, 这已获得专利^[6]。从该属植物中, 还分出两个会引起接触性皮炎的化合物^[7]。羽苔属 (*plagiochila*) 产生一种有特殊辛味的倍半萜 *plagiochiline A* (2), 它对非洲蝗虫有很强的拒食活性^[2]。从苔藓植物中还发现了一系列具有细胞毒作用的倍半萜^[3], 如化合物 (3)。绿片苔酮 (*pinguisone* 4) 是从绿片苔 (*Aneurea pinguis*) 中分得的一个呋喃倍半萜酮, 它的结构不符合“异戊二烯规律”^[2]。从光萼苔属 (*Porella*) 中分得的降绿片苔酮 (*norpinguisone*) 具有抗真菌作用^[2]。两个新骨架倍半萜: 小萼苔醇 (*myltaylenol* 5) 和环小萼苔醇 (*cyclomyltaylenol* 6) 从小萼苔 (*Mylia taylorii*) 中分得^[8]。它们的结构由 X-射线晶体衍射决定。

至今为止, 在苔类植物中发现最多的一类化合物就是倍半萜。已发现的倍半萜约有 50 种不同的类型数百个化合物之多。

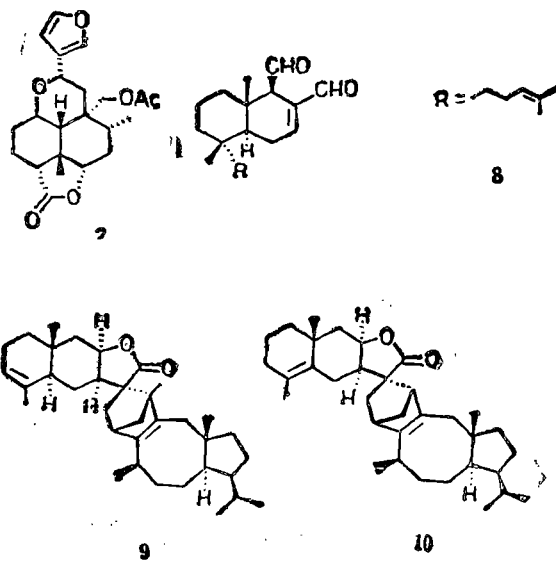


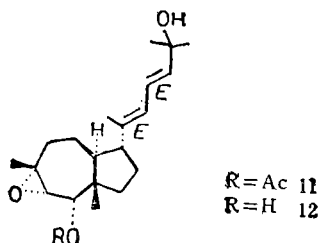
1.3 二萜

Gymnocolea inflata 中含有非常苦的成分, 苦味成分之一是二萜乙酸酯 *gymnocolin* (7)^[9]。该化合物在浓度 10^{-6} — 10^{-7} M 时就有促进麦种发芽的作用。从囊绒苔 (*Trichocoleopsis sacculata*) 分得的二萜醛 (*sacculatal* 8) 具有刺鼻的辛辣味, 毒鱼作用很强, 并具有癌促进剂 (*tumor promoter*) 的作用^[10]。1989 年 Becker 等从羽苔 (*Plagiochila moritziana*) 中分到两个结构新颖的化合物: *plagiospirolide A* 和 *B* (9, 10)。它们是由一个二萜和一倍半萜内酯通过 Diels-Alder 环加成联合而组成的^[11]。Becker 和 Asakawa 合作, 1987 年报道了从挺叶苔 (*Anastrophyllum minutum*) 中发现的一类新型二萜^[12], 如化合物 11 和 12。

1.4 三萜

苔藓植物中三萜较稀少。已发现的三萜也属于高等植物中常见的几种类型如 α -香树脂烷、无羁萜烷、羽扇豆烷、柯帕烷等。最常碰到的三萜就是 22(29)-柯帕烯。





2. 酚类

2.1 黄酮类

黄酮类化合物广泛分布于苔纲和藓纲植物中,大多以黄酮甙形式存在,且以碳甙为多^[13]。双黄酮的存在只限于藓类植物中。双黄酮(13)是由一个黄酮和一个异黄酮连接而成^[14]。

2.2 联苕和双联苕类

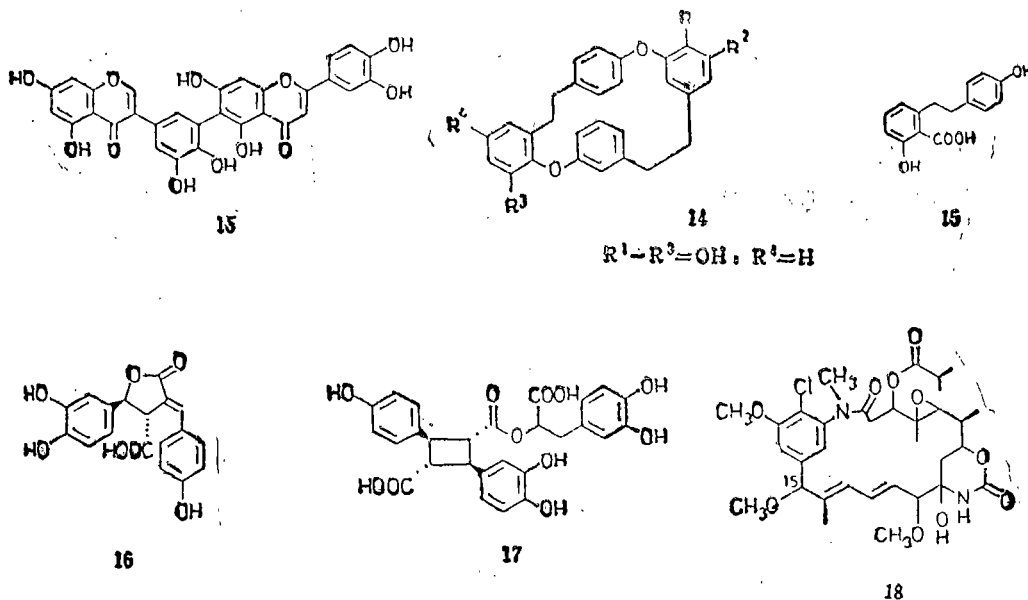
地钱 (*Marchantia polymorpha*) 中的 *marichatin A* (14) 就是双联苕衍生物,它具有细胞毒活性,类似结构的还有片叶苔属 (*Riccardia*) 中的 *riccardin B* 和 *Perrottetin E*^[3]。苔类植物中普遍存在的联苕化合物 *lunularic acid* (15) 对苔类植物的自身生长发育和调节可能起着关键性的作用^[15]。

2.3 木酚素类

木酚素 *megacerolic acid* (16) 和 *anthocerosic acid* (17) 是从角苔纲植物中首次分离得到的酚类化合物,角苔纲植物中没有发现黄酮类化合物存在^[16]。

3. 其它类

1984 年有报道在某些藓类植物中发现有类似前列腺素类化合物存在^[17]。1988 年另有一篇文献报道: 从 20 公斤两种藓类植物中分离得到美登木素大环类化合物 *15-methoxyansamitocin* (18)^[18]。该化合物具有很强的抗癌活性 (P_{100} , IC_{50} : 2×10^{-5} ppm)。



三、苔藓植物的组织培养

苔藓生长分散,不易收集,很难大量得到。象药用植物一样进行栽培又不太现实。因为难以提供适宜的生态条件和避免别的种混杂。有一个很好的解决办法就是用组织培养即应用合适的培养基在无菌条件下让它们生长。例如:用两个新鲜的 *Fossombronia pusilla* 孢子囊进行培养,一年后收获了一公斤。用薄层层析和

气相色谱对培养得到的植物与自然存在的植物进行定性比较,它们存在同样的物质^[3]。

四、苔藓化学成分的合成

化学合成是得到大量天然产物的另一重要手段。尽管现今分离得到的苔藓化学成分已经不少,但合成方面的研究还不够多。关于苔藓化学成分的合成可参阅有关综述^[2,3]。二萜醛 (一) *sacculatal* 的合成就是其中一例。它是用

手性二酮(19)为原料,经15步反应,最后得到目标产物(产率 26%), 另外还得到 isosacculatal 25 (16%) 和化合物 26(20%) (见图 1)^[19]。

五、结 束 语

综上所述,从苔藓植物中已发现不少新化合物,有些具有新的骨架并显出多种生物活性。用组织培养和化学合成可以提供足够量的样品

作生物活性试验。可预料,在不久的将来,苔藓植物的化学成分研究会导致它们在医药、农业、食品和香料化妆品工业中的广泛应用。

苔藓植物的化学成分研究系一新的研究领域,国外这方面的研究工作近来日趋活跃,在我国基本上仍处于空白状态。我国有丰富的苔藓植物资源,这方面的研究工作急待填补。

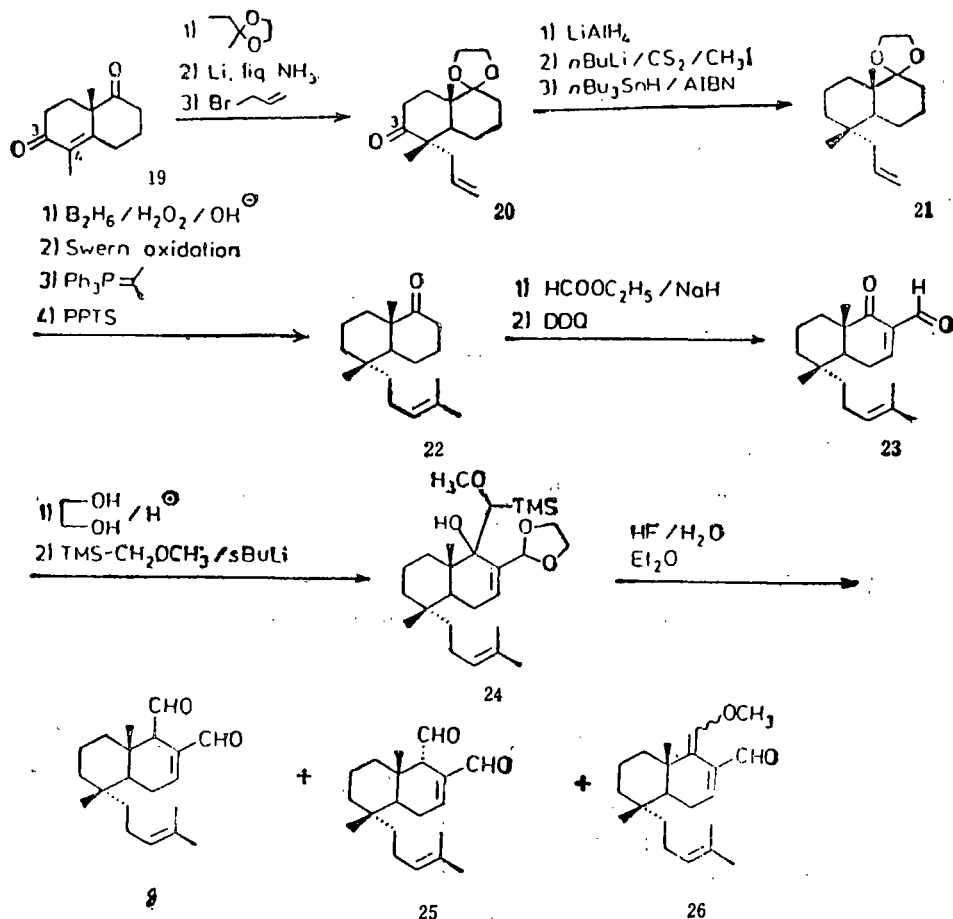


图 1 二萜醛(一) Sacculatal 的合成

参 考 文 献

- [1] 胡人亮,《苔藓植物学》,高等教育出版社,第一版,上海,(1987)。
- [2] Y. Asakawa, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 42, 1 (1982).
- [3] H. D. Zinsmeister, H. Becker and T. Eicher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 130(1991).
- [4] V. Herout, *Flavour and Fragrance J.*, 43, 1(1985).
- [5] J. D. Connolly, L. J. Harrison and D. S. Rycroft, *Tetrahedron Lett.*, 25, 1401(1984).
- [6] Y. Asakawa, JP-B 228409(1985); EP-B 0185921 (1986); JP-B 53273(1986); JP-B 126013(1986); US-A 4659509(1987).
- [7] H. Knoche et al., *Science*, 166, 239(1969).
- [8] D. Takaoka et al., *J. Chem. Res. Synop.*, 130(1988).
- [9] S. Huneck et al., *Tetrahedron Lett.*, 24, 115(1983).
- [10] Y. Asakawa, H. L. J. Harrison and M. Toyota, *Phytochemistry*, 24, 261(1985).
- [11] J. Spoerle et al., *Tetrahedron*, 45, 5003(1989).
- [12] J. Beyer, H. Becker, M. Toyota and Y. Asakawa, *Phytochemistry*, 26, 1085(1987).
- [13] H. D. Zinsmeister and R. Mues, *Rev. Latinoamer.*

- Quim.*, 11, 23(1980).
- [14] H. Geiger and M. Bokel, *Z. Naturforsch. C*, 44, 559(1989).
- [15] J. Gorham, *Phytochemistry*, 16, 249(1977).
- [16] H. D. Zinsmeister and R. Mues, *Bryophytes: Their Chemistry and Chemical Taxonomy* (Annu. Proc. Phytochem. Soc. Eur. 29), Clarendon, Oxford, p. 201(1990).
- [17] T. K. Ichikada et al., *J. Hattori Bot. Lab.*, 56, 209 (1984).
- [18] K. Sakai et al., *J. Nat. Prod.*, 51, 845(1988).
- [19] H. Hagiwara and H. Uda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 624(1989).

Fp 化学的新进展

马怀让 杨秉勤

(西北大学化学系, 西安 710069)

摘要 本文介绍 Fp 类配合物的制备、结构和反应性能及其在催化、有机合成上的理论意义和应用价值。涉及到的主要有机配体有 η^1 -烯丙基、 η^2 -烯烃、 η^3 -炔烃、 η^2 -环戊二烯基和 η^2 -戊二烯基等主要有机配体, 重点讨论这些配体的转化、环加成、亲电、亲核和取代反应等。

关键词 羰基化合物 催化 有机合成 环加成反应 亲电反应

通常把二羰基环戊二烯基铁的配合物 (dicarbonylcyclopentadienyliron complexes) 称为 Fp 配合物^[1,2]。其通式为 $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2X]^{n+}$ ($n = 0, 1$)。由于这类配合物方便易得和丰富的反应化学, 在催化、有机合成上具有重要的理论意义和应用价值, 六十年代以来, 一直是金属有机化学中极为热门的研究课题。根据近些年来的文献报道及作者在这一领域内的部分研究结果, 本文着重介绍 Fp 配合物的合成、反应及其结构。

1955 年, T. S. Piper 和 B. F. Hallam 等报道了 Fp 配合物 $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2X$ ($X = Cl, Br, I$) 的合成^[3,4]。此后, 人们在研究这类配合物的性质中发现在许多情况下, 将其 X 转换

成各种有机配体时, (二羰基) (环戊二烯基) 铁即 $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2$ 基团保持不变, 起着稳定和促进反应的作用。因此研究 Fp 配合物化学是通过键合在 $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2$ 基上的各种有机配体的反应来进行, 这些有机配体主要有 σ -烯丙基、 π -烯、 π -炔和 σ -烷基。为方便起见, 用符号 Fp 表示 (二羰基) (环戊二烯基) 铁基团。

一、(η^1 -烯丙基) Fp 配合物

1. 环加成反应

(η^1 -烯丙基) Fp 配合物是比较温和的亲核试剂, 需要和有一定活性的亲电试剂才能起环加成反应, 下面是一些环加成反应的实例。

