



宋冬雪,韩莹徽,林立青,等.紫花苜蓿素化学成分中 Coumestan 结构母核的全合成研究进展[J].黑龙江农业科学,2021(11):113-119,120.

紫花苜蓿素化学成分中 Coumestan 结构母核的全合成研究进展

宋冬雪,韩莹徽,林立青,许颖,綦峥,刘颖杰

(哈尔滨商业大学 药物工程技术研究中心,黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: Coumestan 是主要存在于豆科、菊科等植物中的一类天然产物。具有抗癌、抗菌、抗氧化、保肝、治疗骨质疏松、止血、免疫调节、解蛇毒、植物保护等广泛的药理活性。鉴于 Coumestan 类化合物的各项药理活性,其合成途径的研究成为关键。本文采用查阅国内外文献的方法,对 Coumestan 类化合物的研究现状进行分析,基于 Coumestan 类化合物的四环基本骨架结构,将此类化合物的合成路径按照不同环进行了归类,分别是在 AB 环的基础上合成 CD 环、在 CD 环的基础上合成 AB 环,以及除此之外的依赖电化学和光化学等方法进行的合成。通过对 Coumestan 类化合物合成路径的总结,梳理出此类化合物合成路线的完善部分以及试验的空白部分。

关键词: Coumestan 类化合物;蟛蜞菊内酯;香豆素;苯并呋喃;催化剂

香豆素是一类含有苯并吡喃酮的杂环化合物,是一大类存在于植物界中的香豆素类化合物的母核。广泛存在于豆科、伞科、茄科、菊科、瑞香科等植物及部分微生物中。1812 年至今,人们从自然界分离得到 900 多种香豆素类化合物。因其具有多种生理及药理活性,近年来被广泛应用于食品、饮料、化妆品等行业^[1]。Coumestans 是一类重要的天然存在的四环内酯(图 1),其特征在

于存在包含香豆素和苯并呋喃组成单元的稠环系统^[2]。这些化合物已经显示出抗氧化^[34]、抗癌^[5]、免疫调节^[6]、抗肝毒^[7]、植物雌激素^[8]、抗菌^[9]、抗蛇毒^[10]、抗骨质疏松^[11]和神经保护^[12]作用。本文采用查阅国内外文献的方法,对 Coumestan 类化合物的合成进行综述,为其进一步研究提供参考。

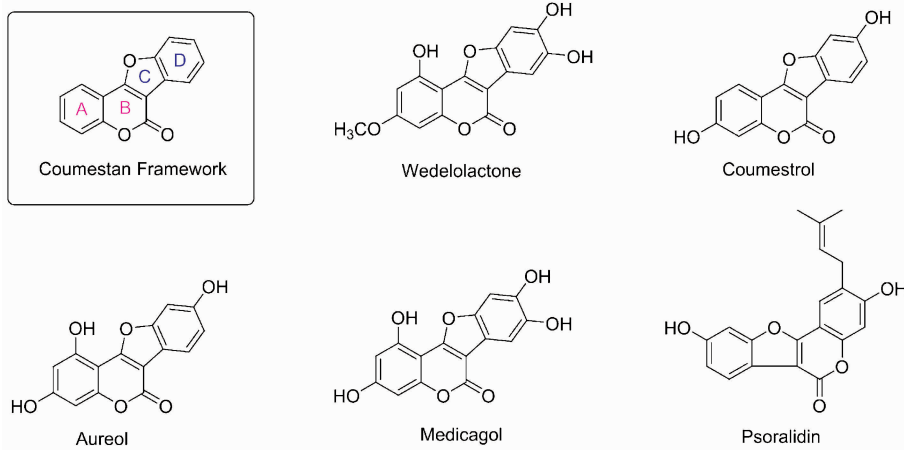


图 1 Coumestan 类化合物

1 Coumestan 类化合物研究现状

Wedelolactone、Coumestrol、Aureol 和 Psoralidin 是 Coumestan 家族中的代表性成员,Wedelolactone 的药理活性非常广泛,Wedelolactone 已经投入到治疗骨质疏松症当中,也在骨髓间充质干细胞移植中发挥作用^[13];在酶抑制方

收稿日期:2021-09-07

基金项目:黑龙江省自然科学基金优秀青年项目(YQ2019B004)。

第一作者:宋冬雪(1984—),女,硕士,助理研究员,从事天然产物抗肿瘤作用研究。E-mail: S195844330@163.com。

通信作者:刘颖杰(1985—),女,博士,助理研究员,从事天然产物结构修饰及药物分子设计研究。E-mail: lyj850527@163.com。

面,Wedelolactone 能够有效中和响尾蛇、洋地黄的毒性,在所有 Coumestan 类化合物中,其抗蛇毒效果十分显著^[14];Wedelolactone 能够抑制肝毒、诱导肝细胞快速再生,进而发挥保肝作用^[15];Wedelolactone 能够抑制 LPS 诱导的半胱天冬酶-II 的表达,进而阻断炎症细胞的表达,发挥其抗炎作用^[16];经证实,Wedelolactone 具有抗肿瘤活性,蟛蜞菊内酯对人 MDA-MB-231 乳腺癌细胞具有抗侵袭作用,并且能够抑制细胞活力;Wedelolactone 能够有效诱导体外雌激素敏感和不敏感前列腺癌细胞的凋亡,且抑制作用与使用剂量有关;Wedelolactone 还具有免疫调节、降血压、止血等多种作用^[17-18]。

Coumestrol 已被证明能够通过影响 OPG 和 RNA KL 的表达,实现对成骨细胞增殖和分化的控制,能够提高这两方面的能力,从而发挥骨骼保护作用,在治疗骨质疏松方面得到应用。此外,Coumestrol 的抗癌作用和抗氧化作用也已经被证实,相关的皮肤抗氧化剂产品,抑制乳腺癌和前列腺癌的药物也在开发阶段^[19-20]。

紫花苜蓿素有“牧草之王”的称号,研究证实,紫花苜蓿中的活性物质能够有效治疗咳疾、消化不良等症状;在治疗泌尿系统疾病方面,也有巨大作用,包括能够治疗膀胱问题以及肾脏疼痛;其他方面的药物活性还包括能够治疗皮肤问题以及血

液方面的问题^[21-22]。Psoralidin 是一种异戊酰基化的 Coumestan 类化合物,最早被人们发现并利用是因为它的抗肿瘤^[23]、抗抑郁作用^[24],后来研究发现,补骨脂素的骨保护能力更加优秀。通过相关试验,比较了补骨脂素和香豆雌酚的骨保护作用。试验结果表明,补骨脂素在体外不但能够促进成骨细胞的增殖和分化、抑制破骨细胞分化和骨吸收,而且其骨保护作用明显强于香豆雌酚^[25]。

鉴于 Coumestan 类化合物广泛的药理活性,已经开发出多种方法来进行 Coumestan 类化合物骨架的构建。可按照 A、B、C、D 环进行分类,将 Coumestan 类化合物的合成途径分为在 AB 环的基础上合成 CD 环、在 CD 环的基础上合成 AB 环。

2 Coumestan 类化合物的合成

2.1 在 AB 环的基础上合成 CD 环

2008 年,Chang 等^[26]发现,间苯三酚 1 和丙炔酸以氯化锌为催化剂,发生酯化、环合反应,得到 5,7-二羟基-2H-苯并吡喃-2-酮 2,继续反应得到中间体 3,经双键溴化,脱去苄基等一系列反应,进而在碘的作用下发生环合反应得到四环骨架 7。随后脱去酯基,选择性甲基化,得到 Coumestan 类化合物 9(图 2)。

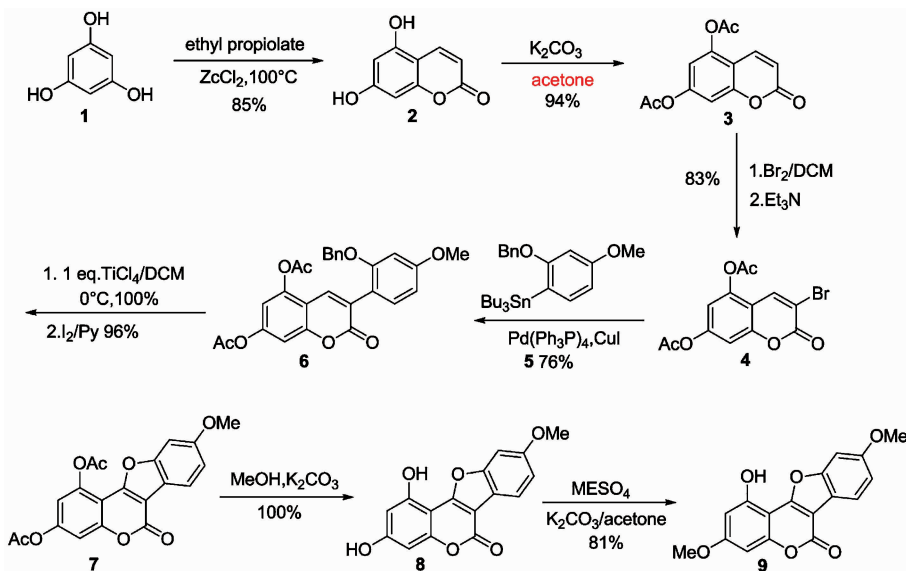


图 2 Coumestan 类化合物 9 的合成路线

当反应原料 AB 环为苯并吡喃时,Sant 等^[27]利用反应底物与 N-溴代丁二酰亚胺发生溴化反应,得到中间体 11,此时的反应环境为 DMSO/

H₂O。随后,中间体 11 在氢化钠的作用下发生环合,得到中间体 12,中间体 12 继续和碘化物反应,得到中间体 13。中间体 13 制得后,需用甲苯

磺酰氯进行保护,其目的是使中间体 13 的酚羟基免于受损,生成中间体 14。随后添加叔丁醇钾,反应得到中间体 15。之后中间体 15 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、

TBACl 、 NaHCO_3 同时存在的反应体系中,发生 Heck 反应,得到紫檀素 16,紫檀素进而通过 DDQ 氧化,生成 Coumestan 类化合物 17(图 3)。

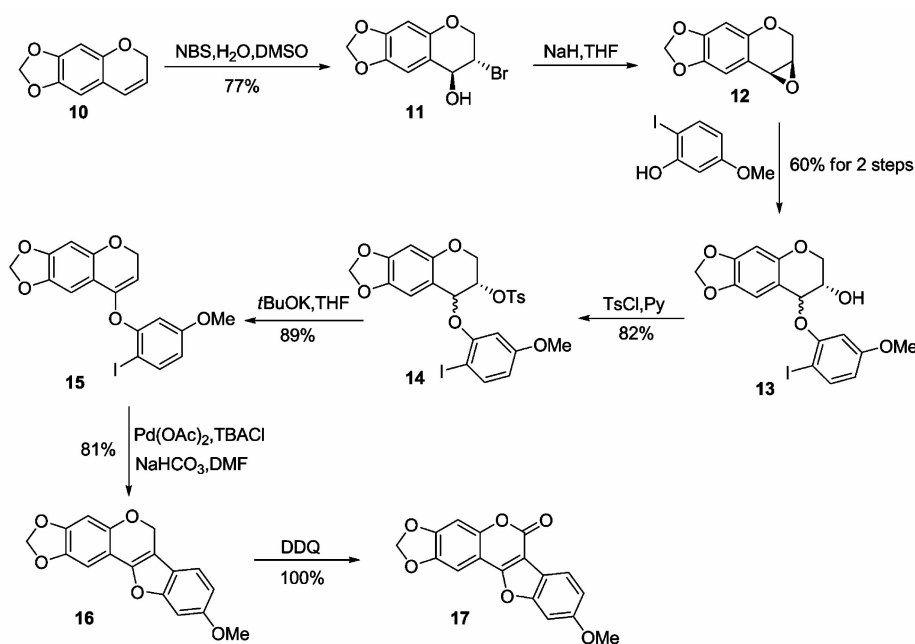


图 3 Coumestan 类化合物 17 的合成路线

2016 年,Tozama 等^[28]的研究小组针对漆酶进行了相关研究。漆酶在植物和真菌中广泛分布,被归属为氧化还原酶类,其特征是具有多核的含铜活性位点,在有机合成中漆酶得到广泛应用。Suberase 是一种可以催化合成 Coumestan 类化合物的漆酶,在产率方面的表现也非常不错,其合成如图 4 所示。

2017 年,Mayuri 等^[29]的研究小组成功探究

出由 3-(2-羟基苯基香豆素)经氧化环化,合成 Coumestan 类化合物的路径,其中关键在于氧化剂的优化。3-(2-羟基苯基香豆素)可以通过水杨酸和 2-香豆素或 2-羟基苯基乙酸缩合得到。考虑到成本和产率等诸多方面,随后的氧化剂选择的是 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 。反应机制是 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 在分子内 C-O 中作用,通过 C-H 官能化构建了 Coumestan 类化合物 26(图 5)。

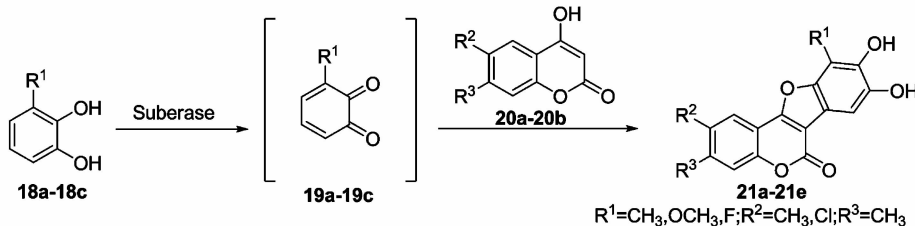


图 4 Suberase 的合成路线

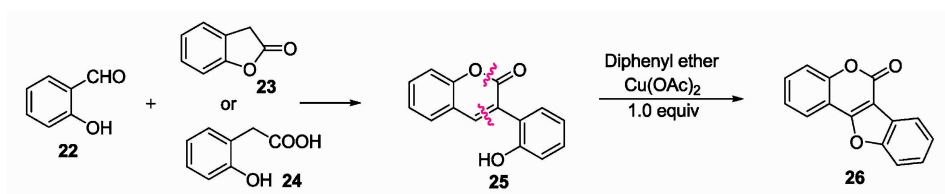


图 5 Coumestan 类化合物 26 的合成路线

邹建平^[30]课题组报道了 4-羟基香豆素和 α -卤代酮在加入碳酸钾的二甲苯环境中加热,回流生成 4-羟基-3-芳基香豆素,进而获得半缩酮 30,再对半缩酮进行脱水和芳构化处理,得到 Coumestan 类化合物 31。反应过程如图 6 所示。

2011 年,杜云飞等^[31]发现了以 4-羟基-3-芳基香豆素为底物,在三氯化铁的作用下构建 SP2 碳-氧键,来进行 Coumestan 类化合物的合成策略。通过反复试验,发现该类反应的最适溶剂为 1,2-二氯乙烷,氧化剂则选用硅胶负载的三氯化铁($\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$)。之所以选择硅胶负载的三氯化

铁作为氧化剂而不是直接用三氯化铁进行反应,是因为三氯化铁直接参与反应后反应液会成块儿状,非常不利于产物的后续处理。为了避免这种现象的发生,所以选择 $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$ 作为反应的催化剂。实验结果表明,这种方法下合成的 Coumestan 类化合物产率较高。将 4-羟基-3-芳基香豆素 32 加入到最适溶剂 1,2-二氯乙烷中,加入 2.5 倍当量的 $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$ (这种比例下底物可以完全反应),室温下回流处理后将溶剂蒸发,柱色谱分离即可得到 8,9-二甲基-6H-苯并呋喃[3,2-c]-苯丙吡喃-6-酮 33。反应过程如图 7 所示。

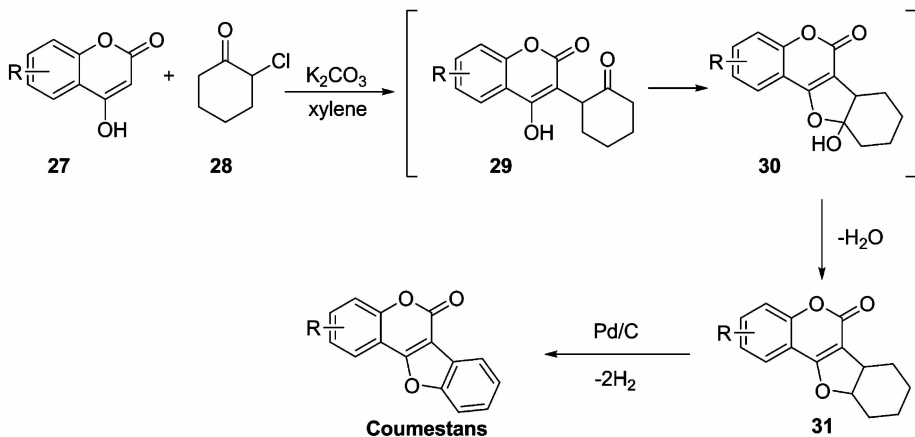


图 6 Coumestan 类化合物 31 的合成路线

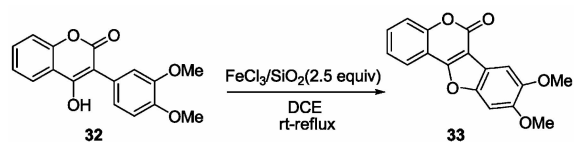


图 7 Coumestan 类化合物 33 的合成路线

2015 年,Marie 等^[32]的课题组发现,使用 NCS 和 CF_3COOH ,氯化 C-3 位,反应顺利进行,得到氯香豆素 35,收率 67%。随后直接进行分子内芳基化,得到 Coumestan 骨架,产率可以达到 90%(图 8)。

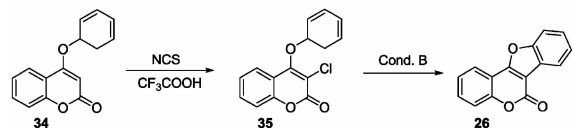


图 8 Coumestan 类化合物 26 的合成路线

2016 年,Katrina 等^[33]的研究小组发现 2-吡咯酮能够作为一个平台,提供一系列化工产品或是提供中间体。其中,就包括了在此基础上对 Coumestan 类化合物的构建。反应中, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 是最好的钯源,PivOH 是首选溶剂, NaO^tBu 是首

选碱,氧化剂选择 Ag_2O (图 9)。

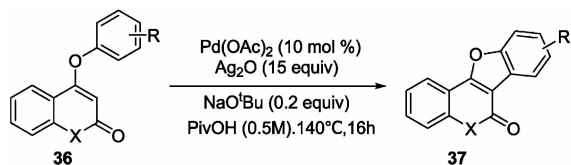


图 9 Coumestan 类化合物 37 的合成路线

2.2 在 CD 环的基础上合成 AB 环

2000 年,Kraus 等^[34]的研究小组发现,Coumestan 类化合物的合成可以开始于 1,3-二甲氧基苯 38 与氯草酸甲酯和氯化铝在二氯乙烷中的室温酰化反应,得到酮酯 39。然后,该化合物的酚亚基与醇结合,使用 Mitsunobu 反应的变体,得到中间产物 40。在辐照条件下,得到了一种二氢苯并呋喃作为异构体的混合物 41,熔点为 202~203 °C。在 -78~25 °C 条件下,用 BBr_3 (10 equiv)在二氯甲烷中反应 12 h,将 41 转化为 Coumestrol(图 10)。

2003 年,Li 等^[35]的研究小组探究出了一条蟛蜞菊内酯的全合成路径。对于底物选择用 3,4-二羟基苯甲醛来制备。两个底物准备完毕后发

生 Sonogashira 偶联反应得到中间产物 44, 为了去除乙酰基, 需要加入胼, 进而得到 45。通过多次优化反应条件, 实现了 45 向 46 的过渡。对中间产物 46 进行去保护和环化, 得到四酚化合物 47, 正是因为其对碱性环境极其敏感, 所以导致了理论上的合成路线无法实现。最后用 10% H_2SO_4 处理关

键中间体 47, 成功合成蟛蜞菊内酯(图 11)。

2004 年, Nawaf 等^[36] 研究组发现香豆雌酚可以通过如下方案制得。乙酸苯酯 48 和苯甲酰氯 491 的缩合反应得到 2,3-双(2,4-二甲氧基苯基)-3-氧代丙酸甲酯 50, 随后的去甲基化和分子内环化可以反应得到香豆雌酚(图 12)。

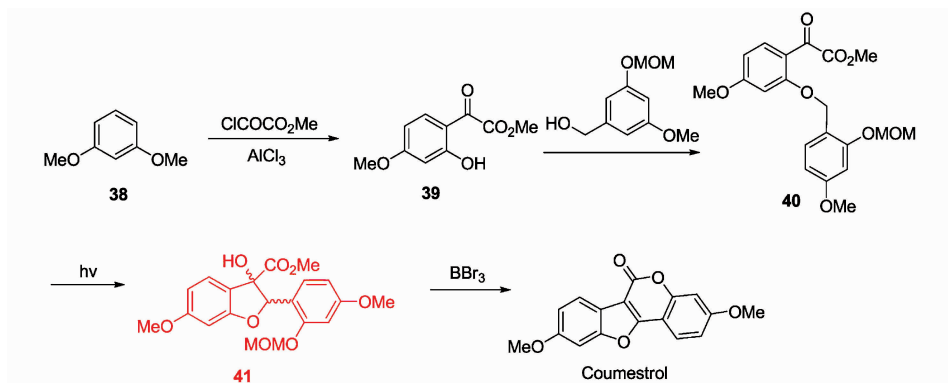


图 10 Coumestrol 的合成路线

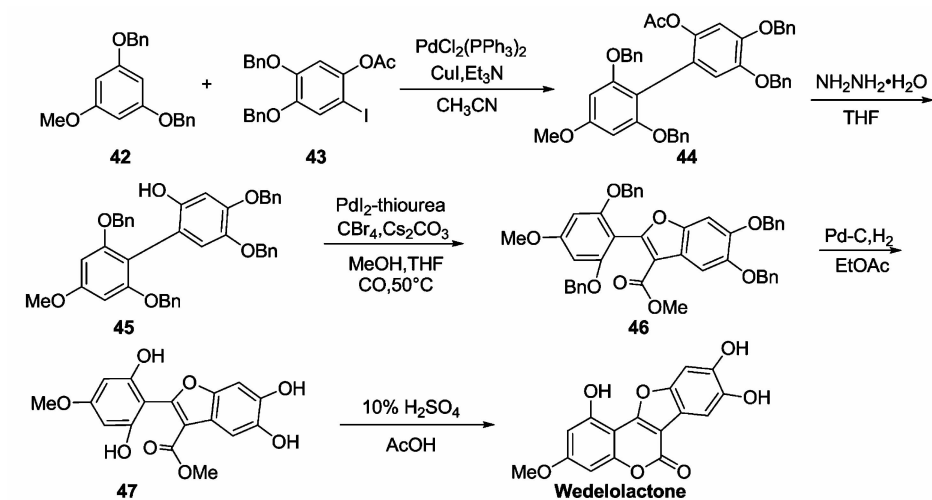


图 11 蟛蜞菊内酯的合成路线

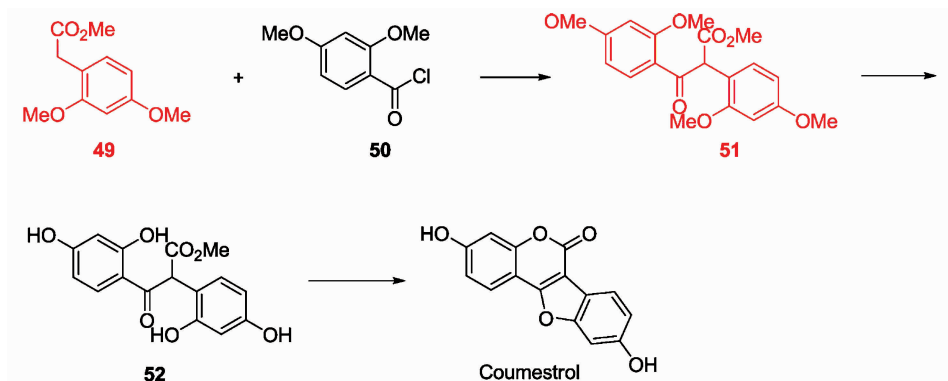


图 12 香豆雌酚的合成路线

2013 年, 刘颖杰^[37] 的研究首先将 α -3,5 二甲氧基苯酯基二硫缩烯酮 53 进行分子内芳烃的亲

核取代反应, 反应发生在乙腈溶剂中, 且需用当量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化, 成功获得插烯型硫酯 54。制

得插烯型硫酯后再与酞的单缩酮 55 进行反应,最

后合成 Coumestans(图 13)。

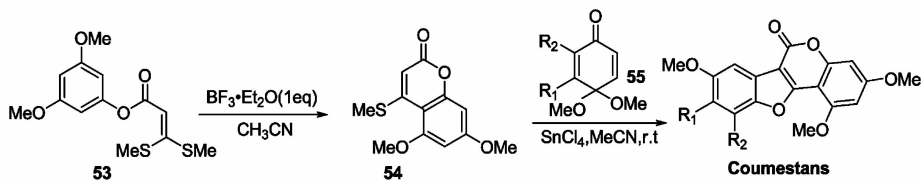
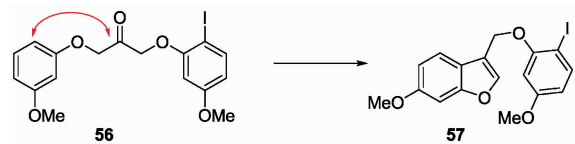


图 13 Coumestans 的合成路线

Maloy 等^[38]的课题组于 2016 年将一种高效合成 Coumestan 类化合物的方法报道出来。在温和条件下, BCl_3 介导的伪对称 1,3-二芳基丙酮 56 的脱水环化反应, 允许区域选择性的环闭合反应生成 3-(2-碘芳基)甲基苯并呋喃 57, 这些苯并呋喃通过 Pd 催化的分子内直接芳基化反应转化为相应的异型烃。随后, 苄基氧化反应生成 Coumestan。此方法可以作为合成 Coumestrol 的有效方法(图 14)。

区域选择性苯并呋喃形成:



分子内直接芳基化:



图 14 Coumestrol 的合成路线

3 总结与展望

随着相关研究的不断深入, Coumestan 类化合物的药理活性在逐渐从验证阶段向着临床应用方面过渡。随之而来的合成问题, 成为了人们关注的重点。基于 Coumestan 类化合物的四环基本骨架结构, 将此类化合物的合成路径按照不同环进行了归类, 分别是在 AB 环的基础上合成 CD 环、在 CD 环的基础上合成 AB 环, 以及除此之外的依赖电化学和光化学等方法进行的合成。通过对先前 Coumestan 类化合物合成路径的总结, 希望能够梳理出此类化合物合成路线的完善部分以及探究是否还有试验的空白部分, 为未来的研究工作提供努力的方向。

参考文献:

- [1] 席高磊. 香豆素及喹啉类化合物抗氧化性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.

- [2] THORAT B, MANDEWALE M, NAZIRKAR B, et al. Review: Synthetic routes to benzofuran-based compounds and their biological applications[J]. World Journal of Pharmaceutical Research, 2015, 22(11): 2395-2401.
- [3] CHEN Y, WEI X, XIE H H, et al. Antioxidant 2-phenylbenzofurans and a coumestan from lespedeza virgata[J]. Journal of Natural Products, 2008, 71(6): 929-932.
- [4] LEE H I, LEE J H, PARK K H, et al. Effect of soybean coumestrol on bradyrhizobium japonicum nodulation ability, biofilm formation, and transcriptional profile[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2012, 78(8): 2896-2903.
- [5] KIM J E, LEE S Y, JIANG M, et al. Coumestrol epigenetically suppresses cancer cell proliferation: coumestrol is a natural haspin kinase inhibitor[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(10): 2228.
- [6] SEO D B, JEONG H W, LEE S J, et al. Coumestrol induces mitochondrial biogenesis by activating Sirt1 in cultured skeletal muscle cell[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(19): 4298-4305.
- [7] HAMID N, MORTEZA P H, ALIREZA M, et al. 5,6-Dimethoxybenzofuran-3-one derivatives: A novel series of dual Acetylcholinesterase/Butyrylcholinesterase inhibitors bearing benzyl pyridinium moiety[J]. Daru Journal of Pharmaceutical Sciences, 2013, 21(15): 1-9.
- [8] 汤丽娜. 三氯化铁作用下合成 Coumestan 化合物的新方法[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [9] OMBITO J O, MAJINDA R, MASESANE I B, et al. Prenylated isoflavones from the stem bark of Erythrina saculeuxii[J]. Phytochemistry Letters, 2018, 26: 110-114.
- [10] MARCOS M M, MARCELO A T, ROBERTO J F, et al. Occurrence of sulfated fucose branches in fucosylated chondroitin sulfate are essential for the polysaccharide effect preventing muscle damage induced by toxins and crude venom from Bothrops jararacussu snake[J]. Toxicon, 2015, 98(5): 20-33.
- [11] KAPDI A R, KARBELKAR A, NAIK M, et al. Efficient synthesis of coumarin-based tetra and pentacyclic rings using phospho-palladacycles[J]. RSC Advances, 2013, 3(43): 20905.
- [12] JANG Y J, SON H J, AHN J, et al. Coumestrol modulates Akt and Wnt/ β -catenin signaling during the attenuation of adipogenesis[J]. Food & Function, 2016, 7(12): 4984-4991.

- [13] LI X C, WANG T T, LIU J J, et al. Effect and mechanism of wedelolactone as antioxidant-coumestan on OH-treated mesenchymal stem cells [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 3: 8.
- [14] MELO P A, NASCIMENTO M, MORS W B, et al. Inhibition of the myotoxic and hemorrhagic activities of crotalid venoms by *Eclipta prostrata* (Asteraceae) extracts and constituents[J]. *Toxicon*, 1994, 32(5): 595-603.
- [15] HYEON L. Enhancement of skin anti-inflammatory activities of *Eclipta prostrata* L. from the ultrasonic extraction process[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(12): 1227.
- [16] GOSSELIN D, LINK V M, ROMANOSKI C, et al. Environment drives selection and function of enhancers controlling tissue-specific macrophage identities [J]. *Cell*, 2015, 160(1-2): 351-352.
- [17] VINAYAGAM R, LEE K E, DAVID E, et al. Facile green preparation of PLGA nanoparticles using wedelolactone: Its cytotoxicity and antimicrobial activities. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 129: 108583.
- [18] FENG L, LI Z Y, WANG L, et al. Wedelolactone-loaded micelles ameliorate doxorubicin-induced oxidative injury in podocytes by improving permeability and bioavailability[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2019, 7: 333.
- [19] BRIAN P V, AMY M S, MICHAEL K, et al. Sustained unresponsiveness to peanut in subjects who have completed peanut oral immunotherapy[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2014, 133(2): 468-475.
- [20] 王斌, 吴小涛, 韦继南. 香豆酚对大鼠骨髓基质干细胞增殖和成骨分化的调控研究[J]. *中国骨质疏松杂志*, 2008, 14(3): 170-176.
- [21] KATARZYNA R, PAWEŁ P, OLGA W, et al. Medicago sativa as a source of secondary metabolites for agriculture and pharmaceutical industry [J]. *Phytochemistry Letters*, 2017, 20(6): 520-539.
- [22] NADLA M, MARTA C M, MARÍA L S, et al. Assessment of Maillard reaction evolution, prebiotic carbohydrates, antioxidant activity and α -amylase inhibition in pulse flours[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 54: 890-900.
- [23] DANDRIYAL J, SINGLA R, KUMAR M, et al. Chem-Inform abstract: Recent developments of c-4 substituted coumarin derivatives as anticancer agents [J]. *Chem-Inform*, 2016, 47(30): 286.
- [24] YI L T, LI Y C, PAN Y, et al. Antidepressant-like effects of psoralidin isolated from the seeds of *Psoralea Corylifolia* in the forced swimming test in mice[J]. *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry*, 2008, 32: 510-519.
- [25] ZHAI Y, LI Y Y, WANG Y P, et al. Psoralidin, a prenylated coumestan, as a novel anti-osteoporosis candidate to enhance bone formation of osteoblasts and decrease bone resorption of osteoclasts[J]. *European Journal of Pharmacology*, 2017, 3: 62-71.
- [26] CHANG C F, YANG L Y, CHANG S W. Total synthesis of demethylwedelolactone and wedelolactone by Cu-mediated/Pd(0)-catalysis and oxidative-cyclization[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(17): 3661-3666.
- [27] SANT'ANA D P, PINHO V D, MARIO M C, et al. Synthesis of 5-deoxypterocarpenes, pterocarpenes, and coumestans by intramolecular Heck reaction [J]. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50(27): 3753-3755.
- [28] TOZAMA Q O, NATASHA I K, PAUL S, et al. A one-pot laccase-catalysed synthesis of coumestan derivatives and their anticancer activity[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2017, 25(3): 1172-1182.
- [29] MAYURI M N, VIJAYENDRA P K, SANTOSH G T. Copper-mediated synthesis of coumestans via C(sp²)-H functionalization: Protective group free route to coumestrol and 4'-O-methylcoumestrol [J]. *Tetrahedron*, 2017, 73(37): 5528-5536.
- [30] 邹建平, 陆忠娥. Coumestane 化学[J]. *淮海工学院学报*, 1997(4): 63-72.
- [31] TANG L N, PANG Y L, YAN Q, et al. Synthesis of coumestan derivatives via FeCl₃-mediated oxidative ring closure of 4-hydroxy coumarins[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(8): 2744-2752.
- [32] MARIE T N, PARTO L M, PRENDERGAST A M, et al. Intramolecular direct arylation of 3-halo-2-pyrones and 2-coumarins[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2015, 80(21): 10904-10913.
- [33] KATRINA M, PARDO L M, PRENDERGAST A M, et al. Cyclization of 4 phenoxy-2-coumarins and 2 pyrones via a double C-H activation [J]. *Organic Letters*, 2016, 18(11): 2540-2543.
- [34] KRAUS G A, ZHANG N. Hydrogen-atom abstraction/cyclization in synthesis. Direct syntheses of coumestan and coumestrol [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65(18): 5644-5646.
- [35] LI C C, XIE Z X, ZHANG Y D, et al. Total synthesis of wedelolactone [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68(22): 8500-8504.
- [36] NAWAF A M, NIGEL P B. A new short synthesis of coumestrol and its application for the synthesis of [6, 6a, 11a-¹³C₃] coumestrol [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(7): 1637-1642.
- [37] 刘颖杰. 基于二硫缩烯酮的 α -位 C-C 偶联新反应合成官能团化苯并呋喃[D]. 长春: 东北师范大学, 2013.
- [38] NAYAK M, JUNG Y, KIM I. Synthesis of pterocarpenes and coumestans via regioselective cyclodehydration[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14(34): 8074-8087.



王俊强,孙善文,韩业辉,等. 优质玉米新品种嫩单 29 的选育经过及栽培技术要点[J]. 黑龙江农业科学,2021(11):120-123.

优质玉米新品种嫩单 29 的选育经过及栽培技术要点

王俊强,孙善文,韩业辉,于运凯,许 健,周 超,刘海燕,马宝新

(黑龙江省农业科学院 齐齐哈尔分院,黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:为迎合国家玉米产业发展及玉米种植需求,黑龙江农业科学院齐齐哈尔分院以区域适应性品种为选育目标,针对黑龙江省西部风沙半干旱生态类型,2012 年利用自选系 N7923 为母本,以自选系 1064 为父本组配而成新品种嫩单 29。本文简要介绍了嫩单 29 的双亲选育过程及特征特性、嫩单 29 的选育过程及特征特性、栽培技术要点等。嫩单 29 于 2020 年通过黑龙江省农作物品种审定委员会审定,审定编号:黑审玉 20200099。该品种具有耐瘠薄、抗病抗倒伏、脱水快、宜机收等特点。适宜在黑龙江省第一积温带 $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活动积温 $2\ 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区域种植。

关键词:玉米;杂交种;嫩单 29;选育经过;栽培技术

黑龙江省是国家重要商品粮生产基地和粮食安全保障基地,松嫩平原是我国北方春玉米的主要分布区,每年提供大量商品粮,对保障国家粮食安全起到非常重要的作用^[1-2]。玉米作为黑龙江省第一大粮食作物,在粮食生产中起到了关键性作用。黑龙江省气候类型多样,其中半干旱区玉米播种面积占全省玉米播种面积的 30% 以上^[3]。黑龙江省松嫩平原西部是重要的粮食生产基地,属于温带、半干旱大陆性季风气候,年均 $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活动积温 $2\ 511\sim 2\ 883\text{ }^{\circ}\text{C}$,年平均降水量 $250\sim$

500 mm ,年蒸发量大于年降水量,是典型的旱作农业区^[4-5],黑龙江省粮食生产的主产区之一^[3-4]。因此,该区域玉米生产形势的好坏、效益的高低直接关系到全省农民增收和农业可持续发展。近年来,由于受到全球气候变化的影响,黑龙江省西部半干旱区旱情越来越严重,甚至影响农业生产。因此,黑龙江省西部农业生产的稳定发展面临巨大的挑战^[6-7]。黑龙江省农业科学院齐齐哈尔分院针对西部区玉米生长特点,利用具有耐旱、耐瘠薄自育自交系杂交,通过院内及多点鉴定试验,成功选育出高产、优质、耐瘠薄、宜机收玉米新品种嫩单 29。本文简要介绍了玉米新品种嫩单 29 的双亲选育过程及特征特性、嫩单 29 的选育过程及特征特性、栽培技术要点等,为其进一步推广应用提供借鉴。

收稿日期:2021-07-22

基金项目:黑龙江省应用技术与开发计划(GA20B102-05);黑龙江省农业科学院推广处项目(2021ZSXM017)。

第一作者:王俊强(1981—),男,硕士,副研究员,从事玉米遗传育种研究。E-mail:august-wjq@163.com。

Progress in Total Synthesis of Coumestan Structure Parent Nucleus from Alfalfa Compounds

SONG Dong-xue, HAN Ying-hui, LIN Li-qing, XU Ying, QI Zheng, LIU Ying-jie

(Engineering Research Center for Medicine, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: Coumestans compounds have a wide range of pharmacological activities such as anti-cancer, anti-oxidation, liver protection, osteoporosis, immune regulation, and venom. In view of the various pharmacological activities of coumestans compounds, the synthetic route has become the key to research. In this paper, the research status of Coumestan compounds was analyzed by consulting the literature at home and abroad. Based on the four ring basic skeleton structure of Coumestan compounds, the synthesis paths of these compounds were classified according to different rings, namely, CD ring based on AB ring and AB ring based on CD ring. In addition, the synthesis depends on electrochemical and photochemical methods. By summarizing the synthesis path of Coumestan compounds, the perfect part of the synthesis path and the blank part of the experiment were sorted out.

Keywords: Coumestan-like compounds; chrysanthemum; coumarin; benzofuran; catalyst