



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108882702 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201680064033.X

穆夫塔·米劳德·穆萨

(22)申请日 2016.11.03

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(30)优先权数据

代理人 卓晓曦 郑霞

2015904507 2015.11.03 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.05.02

A01N 27/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

A01N 3/02(2006.01)

PCT/AU2016/051048 2016.11.03

A01N 3/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/075662 EN 2017.05.11

(71)申请人 科廷科技大学

地址 澳大利亚西澳大利亚州

(72)发明人 卓拉·辛格 艾伦·大卫·佩恩

沙米姆·艾哈迈德·卡马尔·乌

丁·卡恩

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

延缓乙烯反应的方法

(57)摘要

一种用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法,该方法包括使该植物或植物部分与乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤。



1. 一种用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法,该方法包括使该植物或植物部分与乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤。

2. 根据权利要求1所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法,其中该乙烯反应选自以下:水果和蔬菜的成熟和/或软化,蔬菜颜色损失,减少最低限度产生的水果和蔬菜中的褐变,豆类作物的破碎损失,花的衰老,叶子、花和果实的脱落,延长植物如盆栽植物、切花和休眠苗的生命,抑制生长和刺激生长,由胁迫引起的不良反应[生物和非生物性(伤害和机械胁迫、水分胁迫、盐度、淹水/缺氧、寒冷、臭氧损伤)],叶绿素的退化,增加产量,增加抗病性,促进与除草剂的相互作用,增加对冻害、激素或偏上性影响的抗性,加速果实的成熟和颜色提升,叶子、花朵和果实的脱落,增加开花和结实,终止或抑制开花和种子发育,防止倒伏,刺激种子萌发和打破休眠,促进与其他生长调节剂的相互作用,生长素活性,抑制末端生长,控制顶端优势,增加分枝,增加分蘖和改变植物的生物化学组成。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法,其中使该植物或植物部分与乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤包括用溶液或在溶液中浸渍、喷涂、灌溉或刷洗至少一部分所述植物或植物部分。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法,其中该植物或植物部分是旨在供人类消费和使用的农产品,其中储存过程中的腐败是常见问题,例如在产品 and 鲜花中。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法,其中基于该植物或植物部分的重量,将该植物或植物部分以从0.01至100ppm苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷的比率与苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触。

6. 一种用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,该组合物包含乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

7. 根据权利要求6所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该组合物以可湿性粉剂、撒粉剂、溶液、乳油、乳剂、悬浮剂或气雾剂形式提供。

8. 根据权利要求6或权利要求7所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该组合物以包含水性溶液或有机溶剂或两者的组合的溶液形式提供。

9. 根据权利要求8所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该组合物包含醇。

10. 根据权利要求6至8中任一项所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该组合物包含一种或多种农艺学上可接受的佐剂,例如载体、填充剂、黏合剂、润滑剂、表面活性剂、分散剂、润湿剂、铺展剂、分散剂、粘着剂、胶粘剂、消泡剂、增稠剂和乳化剂。

11. 根据权利要求10所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该载体是无机或有机材料。

12. 根据权利要求10所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该载体是液体,例如有机溶剂,如烃和醇。

13. 根据权利要求10所述的用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,其中该载体是固体,例如滑石,或其他无机的、基本上惰性的材料,例如粘土或沸石。

延缓乙烯反应的方法

技术领域

[0001] 一种延缓植物中乙烯反应的方法。

背景技术

[0002] 以下关于背景技术的讨论仅旨在便于理解本发明。该讨论并不是承认或准许，截至本申请优先权日，所提及的任何材料是或曾经是公共常识的一部分。

[0003] 在不同类型的食品中，新鲜的园艺产品极易腐烂，并且全球收获后损失 (PHL) 高达 44% (5.7 亿吨)。PHL 的减少不仅将确保不断增长的世界人口的食品和营养安全，还有助于通过减少对土地、水和其他自然资源的使用来减少全球变暖。可以通过减少从农场大门到消费者的 PHL，确保以超出季节的合理成本获得高质量的新鲜水果和蔬菜。

[0004] 乙烯促进植物器官的果实成熟、衰老和脱落，并且因此在导致新鲜园艺产品的定量和定性收获后损失中起关键作用。使用乙烯拮抗剂是延缓果实成熟、延长收获后生命、维持质量和减少新鲜园艺产品中 PHL 的最有效方法之一。

[0005] 商业上已将 1-甲基环丙烯 (1-MCP) 用作乙烯作用抑制剂以延缓果实成熟和花脱落。1-MCP 也被推荐用于新鲜园艺产品。1-MCP 在室温下是气体，并且非常不稳定且难以使用。此外，种植者不易获得 1-MCP，并且因为其处理仅作为服务而非化学品提供，因此非常昂贵。

发明内容

[0006] 根据本发明，提供了用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法，该方法包括使该植物或植物部分与乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并 [b] 环丙烷接触的步骤。

[0007] 在本说明书的上下文中，术语植物应理解为包括整个植物及其部分，例如大田作物、盆栽植物、切花以及水果和蔬菜。

[0008] 本发明可以用来对抗多于一种不同的乙烯反应。乙烯反应可能是由外源或内源乙烯引发的。乙烯反应包括，例如，水果和蔬菜的成熟和/或软化，蔬菜颜色损失，豆荚和作物的破碎损失，花的衰老，叶子、花和果实的脱落，延长植物如盆栽植物、切花和休眠苗的生命，抑制生长和刺激生长，由胁迫引起的不良反应 [生物和非生物性 (伤害和机械胁迫、水分胁迫、盐度、淹水/缺氧、寒冷、臭氧损伤)] 和叶绿素的退化。

[0009] 乙烯反应或乙烯型反应也可能包括增加产量，增加抗病性，促进与除草剂的相互作用，增加对冻害、激素或偏上性影响的抗性，加速果实的成熟和颜色提升，促进块茎发芽，叶子、花朵和果实的脱落，增加开花和结实，终止 (abortion) 或抑制开花和种子发育，增加植物基油和脂肪的产量，防止倒伏，刺激种子萌发和打破休眠，促进与其他生长调节剂的相互作用，生长素活性，抑制末端生长，控制顶端优势，增加分枝，增加分蘖和改变植物的生物化学组成。

[0010] 根据本发明，提供了用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的方法，该方法包括使该植物或植物部分与乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并 [b] 环丙烷接触的步骤，其中

该乙烯反应包括水果和蔬菜的成熟和/或软化,蔬菜颜色损失,减少最低限度产生的水果和蔬菜中的褐变,豆荚和作物的破碎损失,花的衰老,叶子、花和果实的脱落,延长植物如盆栽植物、切花和休眠苗的生命,抑制生长和刺激生长,由胁迫引起的不良反应[生物和非生物性(伤害和机械胁迫、水分胁迫、盐度、淹水/缺氧、寒冷、臭氧损伤)],叶绿素的退化,增加抗病性,促进与除草剂的相互作用,增加对冻害、激素或偏上性影响的抗性,加速果实的成熟和颜色提升,促进块茎发芽,叶子、花朵和果实的脱落,增加开花和结实,终止或抑制开花和种子发育,增加植物基油和脂肪的产量,防止倒伏,刺激种子萌发和打破休眠,促进与其他生长调节剂的相互作用,生长素活性,抑制末端生长,控制顶端优势,增加分枝,增加分蘖和改变植物的生物化学组成。

[0011] 如果在储存之前用苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷处理,本发明的方法可以使种子储存较长时间而不发芽。为了便于收获或延长生长季节,可以在植物上保留果实(如谷物和豆类上也可以保留果实),直到可以在正常时间后进行收获。

[0012] 根据本发明,提供了延缓植物或植物部分的成熟和/或软化的方法,该方法包括向植物或植物部分施加成熟或软化调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的一种形式中,该植物部分是果实。在本发明的第二种形式中,该植物部分是蔬菜。

[0013] 根据本发明,提供了用于延缓植物或植物部分的衰老的方法,该方法包括使该植物或植物部分与衰老延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤。

[0014] 根据本发明,提供了用于延缓植物或植物部分的脱落的方法,该方法包括使该植物或植物部分与脱落延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤。

[0015] 根据本发明,提供了用于延长切植物的生命的方法,该方法包括使该植物与生命延长量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤。

[0016] 用于延长切植物的生命的方法包括使该植物与生命延长量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤,可能包括延长该切植物的瓶插寿命。

[0017] 根据本发明,提供了用于延长新鲜园艺产品的储存期的方法,该方法包括使该产品与生命延长量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤。

[0018] 在本发明的上下文中,术语成熟应当被理解为涵盖当仍然在相关的植物上时的水果或蔬菜的成熟以及收获后的成熟。

[0019] 根据本发明,提供了一种降低种子发芽率的方法,该方法包括向种子或该种子形成的植物施用发芽减少量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0020] 根据本发明,提供了延缓蔬菜颜色损失的方法,该方法包括向植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0021] 根据本发明,提供了减少最低限度产生的水果和蔬菜中的褐变的方法,该方法包括向植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0022] 根据本发明,提供了延缓植物或植物部分的豆荚和作物的破碎损失的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0023] 根据本发明,提供了延缓花衰老的方法,该方法包括向植物或植物部分施加衰老延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0024] 根据本发明,提供了延缓植物或植物部分的叶子、花和果实的脱落的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加脱落延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0025] 根据本发明,提供了延长植物如盆栽植物、切花和休眠苗的寿命的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加生命延长量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0026] 根据本发明,提供了延缓植物或植物部分的由胁迫引起的不良反应[生物和非生物性(伤害和机械胁迫、水分胁迫、盐度、淹水/缺氧、寒冷、臭氧损伤)]的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0027] 根据本发明,提供了增加植物或植物部分的抗病性的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加抗病性增加量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0028] 根据本发明,提供了增加植物或植物部分对冻害、激素或偏上性影响的抗性的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0029] 根据本发明,提供了加速果实的成熟和颜色提升的方法,该方法包括向植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0030] 根据本发明,提供了促进块茎发芽的方法,该方法包括向植物或植物部分施加调节量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0031] 根据本发明,提供了延缓植物或植物部分的叶子、花和果实的脱落的方法,该方法包括向该植物或植物部分施加脱落延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0032] 使该植物或植物部分与乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷接触的步骤可以包括用溶液或在溶液中浸渍、喷涂、熏蒸、灌溉或刷洗或其任何组合至少一部分所述植物或植物部分。

[0033] 由于乙烯在所有已知的植物中起着成熟激素的作用,因此对可以施用本发明的植物或植物部分没有已知的限制。然而,本发明优选地用旨在供人类消费和使用的农产品进行实践,其中储存过程中的腐败是常见问题,例如在产品和鲜花中。

[0034] 可以通过本发明的方法处理的大田作物包括:谷类,包括小麦、大麦、大米、黑麦、玉蜀黍、高粱和燕麦;豆类,包括大豆、豌豆、花生和菜豆;产油植物,包括芥菜、卡诺拉(canola)、葵花、红花、蓖麻、亚麻、芝麻、紫苏和油菜;产纤维植物,包括棉花和大麻;以及烟草。

[0035] 可以通过本发明的方法处理的水果包括:苹果,油桃,李,西红柿,苹果,香蕉,梨,木瓜,芒果,桃,杏,橘子,柠檬,酸橙,葡萄柚,柑橘,猕猴桃,菠萝,柿子,鳄梨,甜瓜,浆果,樱桃,和其他商业栽培品种、杂交品种和新开发的栽培品种。

[0036] 可以通过本发明的方法处理的蔬菜包括:绿叶蔬菜,如生菜、菠菜和卷心菜;根,如土豆和胡萝卜;鳞茎,如洋葱和大蒜;草药,如罗勒、牛至、莳萝;豆类,如大豆、利马豆和豌豆;以及玉米,西兰花,菜花和芦笋。

[0037] 可以用本发明的方法处理的块茎包括马铃薯、甘薯、木薯和大丽花。

[0038] 可以通过本发明的方法处理以抑制衰老和/或延长花朵生命和外观(例如,延缓黄化和脱落)的观赏植物包括盆栽观赏植物和切花。可以用本发明处理的盆栽观赏植物和切花包括:蜡花,杜鹃花,绣球花,木槿,金鱼草,一品红,仙人掌,秋海棠,玫瑰,郁金香,水仙花,矮牵牛,康乃馨,百合,唐菖蒲,六出花,银莲花,耬斗菜,槲木,翠菊,九重葛,山茶花,风铃花,鸡冠花,花柏,菊花,铁线莲,仙客来,小苍兰,和兰科的兰花,以及其他商业栽培品种、杂交品种和新开发的栽培品种。

[0039] 可以通过本发明的方法处理的植物包括:苹果,梨,芒果,樱桃,山核桃,葡萄,橄

榄,咖啡,豆角,橘子,柠檬,酸橙,葡萄柚,橘子和其他商业栽培品种、杂交品种和新开发的栽培品种,以及垂叶榕,和休眠苗,例如各种果树,包括苹果、观赏植物、灌木和树苗。

[0040] 此外,可根据本发明处理以抑制叶子脱落的灌木包括:女贞,光叶石楠,冬青,蕨类植物,粗肋草属,枸子属,伏牛花,杨梅属,六道木属,阿拉伯胶,和凤梨科的凤梨,以及其他商业栽培品种、杂交品种和新开发的栽培品种。

[0041] 可以通过本发明的方法处理以抑制脱落的纤维和油籽作物包括:棉花球和从油菜籽、芥菜和卡诺拉作物的豆荚中破碎的种子。

[0042] 植物基油和脂肪包括植物油,如棕榈油、椰子油、卡诺拉油、大豆油、葵花油、花生油、榛子油、油菜籽油、棉籽油、橄榄油、玉米油、葡萄籽油、亚麻籽油、红花油和芝麻油。

[0043] 苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷可随时施用于植物或植物部分,这取决于乙烯反应的性质。当用于控制衰老或脱落时,苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷优选在收获前五周施用。但是,更早和更晚施用仍可以有效。可以理解的是,施用的时间将受植物种类和乙烯反应性质的影响。优选地,在乙烯达到峰值前二至三天施用苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0044] 应该理解,苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷可以不止一次地施用于植物或植物部分。

[0045] 在收获之前、在收获后或两者,苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷可施用于植物或植物部分。

[0046] 优选的施用方法是在封闭的环境中熏蒸,其中将递送底物与苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷的溶液接触,并放置在具有该植物或植物部分的封闭环境中。苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷的溶液优选包含水/醇混合物。蒸发溶剂促进苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷的蒸发并随后分布在整个封闭环境中。蒸发和汽化可以通过风扇等来促进。

[0047] 该递送底物可以是来自天然或合成纤维的塑料、纸或织物。优选地,该递送底物是滤纸。

[0048] 该递送底物可以进一步包含释放剂以促进苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷(如羟丙基甲基纤维素或聚乙烯吡咯烷酮)的递送。

[0049] 抑制乙烯反应所需的呈苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷形式的活性成分的量将取决于许多因素而变化,这些因素包括活性成分的类型、乙烯反应的类型以及植物材料的基因型和数量以及施用的方法。

[0050] 对于给定物种和待延缓的乙烯反应,所需的剂量和处理方案可以容易地通过进行如本文所述的适当实验来确定。

[0051] 优选地,将苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷施加至植物或植物部分的表面的步骤包括基于施用组合物的植物或植物部分的重量,以从0.01至100ppm活性成分的比率施用组合物。

[0052] 为了熏蒸目的,溶液浓度范围为从 0.01nLL^{-1} 至 $1000\mu\text{LL}^{-1}$ (v/v)。更优选地, 1nLL^{-1} 至 1000nLL^{-1} 。更优选地, 10nLL^{-1} 至 100nLL^{-1} 。更优选地, 50nLL^{-1} 至 100nLL^{-1} 。

[0053] 用于直接施用(如喷涂、浸渍、打蜡和灌溉)、用作叶喷涂或灌溉的溶液可以高达 5000mgL^{-1} 的浓度制备。优选地,溶液浓度范围为从 0.1mgL^{-1} 至 1000mgL^{-1} 。更优选地, 1mgL^{-1} 至 100mgL^{-1} 。更优选地, 10mgL^{-1} 至 50mgL^{-1} 。

[0054] 优选地,喷涂苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷的溶液直到流出。

[0055] 无论施用方法如何,可以制备苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷的浓缩物用于以后的稀释和施用。

[0056] 苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷可以以固体形式施用,例如用于喷粉。

[0057] 粉剂可以用本文所述的已知赋形剂制备。

[0058] 本发明的方法还可以包括苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷在包装材料中或包装产品的空间中的施用。例如,包装薄膜(如聚偏二氯乙烯或低密度聚乙烯)可具有浸渍到该薄膜中的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。可替代地,包装内的空气空间可包含苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0059] 根据本发明,提供了用于延缓植物或植物部分中乙烯反应的组合物,该组合物包含乙烯反应延缓量的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0060] 该组合物可以以可湿性粉剂、撒粉剂、溶液、乳油、乳剂、悬浮剂和气雾剂的形式提供。

[0061] 在该组合物是溶液的情况下,该组合物优选包含基本上水性的溶液或有机溶剂或两者的组合。

[0062] 在本发明的一种形式中,该有机溶剂是醇。优选地,该醇是乙醇。

[0063] 该组合物可以包含一种或多种农艺学上可接受的佐剂,例如载体、填充剂、黏合剂、润滑剂、表面活性剂、分散剂、润湿剂、铺展剂(spreading agent)、分散剂、粘着剂、胶粘剂、消泡剂、增稠剂和乳化剂。

[0064] 载体可以以无机或有机材料的形式提供。该载体可以是液体,例如有机溶剂,如烃和醇。优选的实例包括环糊精和聚氧乙烯,如Tween20。可替代地,该载体可以是固体形式,例如滑石,或其他无机的、基本上惰性的材料,例如粘土或沸石。

[0065] 表面活性剂(如乳化剂、分散剂、润湿剂)可以是离子型或非离子型。润湿剂可以包括各种烷基芳基硫酸盐、烷基芳基磺酸盐、聚烷基醇、聚丙烯酸;木质素磺酸盐;环氧乙烷与脂肪醇、脂肪酸或脂肪胺的缩合物;脂肪酸;脂肪胺。

[0066] 在该组合物作为可湿性粉剂提供的情况下,该组合物优选包含约0.1%-99%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0067] 在本发明的一种形式中,该组合物包含约0.1%-99%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约40%-70%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约50%-60%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约1%-90%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约1%-50%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约1%-20%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约1%-10%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约1%-5%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。在本发明的可替代形式中,该组合物包含约5%w/w的苯并环丙烯和/或萘并[b]环丙烷。

[0068] 该组合物可以进一步包含约0-5%w/w的润湿剂。

[0069] 该组合物可以进一步包含约0-10%w/w的分散剂。

[0070] 该组合物可以进一步包含约0-10%w/w的一种或多种稳定剂和/或其他辅助剂,例如渗透剂、黏合剂、抗结块剂、染料等。

[0071] 可以使用的具体材料包括异丙基萘磺酸钠、萘磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、氧乙烯化的烷基酚(其中该烷基基团为从约8至18个碳原子,并且氧乙烯基团的数目将从约1至50变化,通常从约5至20)、二氧化硅、高岭土、苯菌灵可湿性粉剂等。

附图说明

[0072] 在以下对其几个非限制性实施例的描述中更全面地描述了本发明的其他特征。仅为了举例说明本发明的目的而包括该描述。不应将其理解为对如上所述的本发明的广泛概述、公开或描述的限制。将参考附图进行描述,其中:

图1是苯并环丙烯和萘并[b]环丙烷的化学结构;

图2描绘了在跃变峰那一天的乙烯和CO₂浓度;

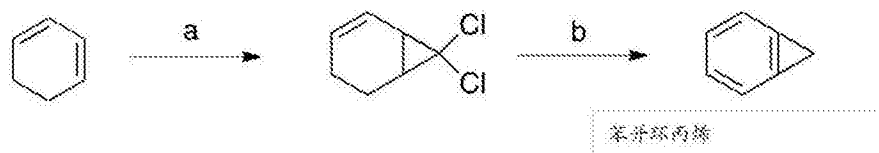
图3描绘了在用不同浓度的萘并[b]环丙烷(NC)处理的‘Fortune’李果实中跃变峰那一天的乙烯(A)和CO₂(B)浓度;并且

图4描绘了用拮抗剂处理两天后花/芽脱落的百分比。

具体实施方式

[0073] 贯穿本说明书,除非上下文另外需要,“包含(comprise)”一词或其变化形式(如“包含(comprises或comprising)”)应被理解为暗示包括所陈述完整的事物、或者多个完整的事物的群组,但不排除任何其他完整的事物、或者多个完整的事物的群组。

[0074] 苯并环丙烯如方案1所示制备。

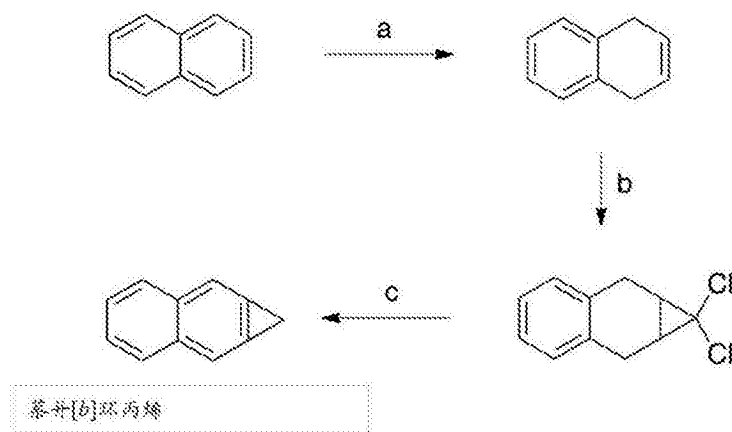


方案1. 条件:a) CHCl₃, 50% NaOH(水性), 十六烷基三甲基氯化铵, 0℃, 1小时, 26%; b) KO-t-Bu, DMSO, RT, 30min, 14%。

[0075] 将1,3-环己二烯(80.5g, 0.5mol)和十六烷基三甲基溴化铵(2.00g)在50%水性氢氧化钠(200g)中的溶液冷却(0-25℃)并在氮气下搅拌。依次一次性添加乙醇(5mL)和氯仿(80mL)。将溶液在0℃下搅拌1小时,并使其升温至室温另外1小时。将水添加到反应混合物中并萃取。将有机相用水(2×100mL)洗涤、干燥(CaCl₂)并减压浓缩,以提供油状物。通过快速色谱法纯化油状物,以提供呈无色油状的7,7-二氯二环[4.1.0]-庚-2-烯(42g, 26%)。NMR光谱数据与报道的那些相同。

[0076] 在氮气下,将叔-丁醇钾分批添加到7,7-二氯二环[4.1.0]-庚-2-烯(1.00g, 6.1mmol)在无水DMSO(30mL)中的溶液中。将深棕色混合物搅拌30分钟。向反应混合物中施加真空,并在-86℃捕集器中收集挥发物。将馏出物在石油精中稀释,并用盐水(4×60mL)和水(2×30mL)洗涤,干燥(Na₂SO₄)并在0℃减压浓缩,以提供呈油状的苯并环丙烯(80mg, 14%)。¹H NMR(CDCl₃) δ3.17(2H, s), 7.21(s, 4H)。NMR光谱数据与报道的那些相同。

[0077] ¹萘并[b]环丙烯如方案2所示制备。



方案2. 条件: a) Na, *t*-BuOH, THF, 57%; b) CHCl₃, 50% NaOH (水性), 十六烷基三甲基氯化铵, 0℃至RT, 27%; c) *t*-BuOK, THF, RT, 42%。

[0078] 将小片金属钠(15g)条件到萘(30g)在无水THF(100mL)中的溶液中。在此期间,溶液变为深绿色。经20分钟,逐滴添加叔-丁醇(24mL)和THF(24mL)在水中的溶液。将所得溶液再搅拌3小时。通过过滤除去过量的金属钠,并用水(2×50mL)洗涤滤液,干燥并减压浓缩,以给出呈无色固体的纯1,4-二氢萘(17.5g, 57%)。NMR光谱数据与报道的那些相同。

[0079] 将1,4-二氢萘(17.0g, 0.131mol)和十六烷基三甲基氯化铵(0.567g, 1.6mmol)在50%水性氢氧化钠(50g)中的溶液冷却(0-25℃)并在氮气下搅拌。添加乙醇(1.6mL),然后添加氯仿(23mL)。将溶液在0℃

¹ W. E. Billups 和 C. Y. Chow *J. Am. Chem. Soc.* [美国化学杂志] **1973**, *95*, 4099。

下搅拌1小时,并使其升温至室温另外1小时。将水(100mL)添加到反应混合物中并萃取。将有机相用水(2×50mL)洗涤、干燥(CaCl₂)并减压浓缩,以提供油状物。通过快速色谱法纯化油状物,以提供加合物(7.56g, 27%)。NMR光谱数据与报道的那些相同。

[0080] 在室温下在氮气下,将叔-丁醇钾(11.0g, 98.2mmol)分批添加到1,1-二氯-1a,2,7,7a-四氢1H-环丙[b]萘(4.78g, 29.3mmol)在无水THF(60mL)中的溶液中并再搅拌18小时。将所得混合物在石油精(20mL)中稀释,并用盐水(4×20mL)和水(2×10mL)洗涤,干燥(Na₂SO₄)并减压浓缩。通过快速色谱法纯化残余物,以提供呈无色固体的萘并[b]环丙烯(1.11g, 42%)。NMR光谱数据与报道的那些相同。

[0081] 图1中提供了萘并环丙烯(BC)和萘并[b]环丙烯(NC)的化学结构。有利地,萘并环丙烯在室温下为液体,使其比1-甲基环丙烯更易于处理。有利地,萘并环丙烯在室温下为固体,使其比1-甲基环丙烯更易于处理。

[0082] 有利地,萘并环丙烯和萘并[b]环丙烷在室温下是稳定的,持续若干个月。

[0083] 萘并环丙烯和萘并[b]环丙烯仅部分溶于水。为了制备这些化合物的基本上水性的溶液,将先导化合物溶于乙醇中,并且然后用水稀释。

[0084] 使用‘Tegan Blue’和‘Fortune’日本李,‘Arctic Pride’油桃,Fuji和Pink Lady™苹果,WX7、WX17、WX39、WX56、WX58、WX73和WX107,WXFU,杂交,Revelation,Purple Pride和Jenny蜡花(*Chamaelirium* Desf.)进行各种实验。

[0085] 清晨,从澳大利亚西部的一个商业果园收获成熟的‘Tegan Blue’和‘Fortune’日本李和‘Arctic Pride’油桃果实,其具有均匀大小和成熟度,没有视觉瑕疵和病害。收获后,使用温度控制在20℃-25℃的交通工具将果实带到科廷大学园艺研究实验室

(Horticulture Research Laboratory, Curtin University)。在环境条件 ($20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 和 $65\% \pm 5\% \text{RH}$) 下, 通过使用 60L 容量的密封塑料容器, 通过用 0 至 100nLL^{-1} 的 BC 和 1000nLL^{-1} 的 1-MCP (Tegan Blue 李) 熏蒸 18hr 来处理这些果实。用特定浓度的 BC 和 1-MCP 浸泡的沃特曼 (Whatman) 滤纸 (编号 2) 与每个容器内的果实和 30g 的碱石灰一起保存。使用小型电池供电的风扇确保化学品蒸汽的均匀分布。在 BC 和 1-MCP 处理后, 将一半经处理的果实暴露于乙烯 ($10\mu\text{L L}^{-1}$) 24hr。

[0086] 在第二组实验中, 将 ‘Fortune’ 李果实用 0 至 1000nLL^{-1} 的 NC 处理, 如上所述。将处理后的果实保持在环境条件下成熟, 并确定内源乙烯和 CO_2 水平。通过遵循完全随机设计 (CRD) 安排实验, 每次处理重复四次, 并且每个重复中 10 个果实。

[0087] 通过使用 Sensor Sense (Sensor sense B.V, 奈梅亨, 荷兰) 确定内源乙烯水平。Sensor Sense 包括 ETD 300 乙烯检测器, 一套阀门控制器, 其中可选连接至六个独立的比色皿的六个阀门 [1.0L 气密罐, 装有橡胶隔垫 (SubaSeal®, 西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich), 圣路易斯, 美国)]。将连续流动方法与分析的粗糙模式 (转换因子 99818, 在 0–500ppm 下测量乙烯浓度的能力, 灵敏度 $<1\%$) 一起使用。将每个样品以 4.0L 小时^{-1} 的流速运行 20 分钟, 并考虑最后 15 分钟的平均读数来计算乙烯的浓度并表示为 $\mu\text{mol kg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。

[0088] 使用 CO_2 分析仪在成熟期期间以果实的二氧化碳 (CO_2) 产量确定呼吸率。使用来自具有样品果实的气密罐的注射器将顶部空间气体样品 (2.0mL) 通过橡胶隔垫 (SubaSeal®, 西格玛-奥德里奇公司, 圣路易斯, 美国) 抽出并注入红外气体分析仪 [仕富梅 (Servomex) 气体分析仪, 分析仪系列 1450 食品包装分析仪, 仕富梅克斯 (英国) 有限公司, 东萨塞克斯郡, 英国]。基于 2.0mL 气体样品和 CO_2 标准的峰面积 ($8.52\% \pm 0.17\%$) 计算呼吸率, 并以 $\text{CO}_2\text{kg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 表示。

[0089] 为了评估 BC 和 NC 对花脱落的影响, 从澳大利亚西部珀斯农业和食品部 (DAFWA) ($31^{\circ}58'55''\text{S}/115^{\circ}51'47''\text{E}$) 培育的成熟灌木中收集蜡花 (*Chamelaucium Desf.*) (WX17、WX73 和 WX107) 的花茎。将收集的茎立即直立放在装有水的桶中, 并再切割为长度 20–25cm (从切割端到最末端开放的花)。与果实类似地用 BC ($0\text{--}100\text{nLL}^{-1}$) 或 NC ($0\text{--}100\text{nLL}^{-1}$) 和乙烯处理花柄。通过遵循 CRD 设计安排实验, 每次处理具有 4 次重复, 并且每个重复中五个柄。在处理期间, 将花柄放在装有蒸馏水的小塑料瓶中。将由尼龙网制成的圆锥放置在柄的底部以检查脱落花的数量。

[0090] 花器官脱落评估 (%) : 乙烯处理后 (2–4 天), 将花柄从处理容器中取出并在收集托盘上轻轻敲击以计算脱落的花和芽的百分比。

[0091] 通过使用 Genstat 13 (版本 13.1; 劳斯农业信托公司 (Lawes Agricultural Trust), 洛桑试验站 (Rothamsted Experimental Station), 哈普顿, 英国), 遵循单向方差分析 (ANOVA) 分析实验数据。评估各种处理及其相互作用的效果, 并通过 F 测试以 5% 显著性水平计算最小显著差异 (费希尔的最小显著性差异法 (Fisher's LSD))。

[0092] 在乙烯浓度是 $4.73\mu\text{mol kg}^{-1}\text{h}^{-1}$ 情况下, 与单独乙烯处理的果实相比, ‘Tegan Blue’ 李果实中跃变峰乙烯的水平显著 ($P \leq 0.05$) 受 100nLL^{-1} BC+乙烯和 1000nLL^{-1} 1-MCP+乙烯抑制 (分别为 0.80 倍和 0.70 倍) (图 2A)。

[0093] 类似地, BC (50nLL^{-1}) + 乙烯处理的 ‘Arctic Pride’ 油桃果实比单独乙烯处理的果实 ($0.414\mu\text{mol kg}^{-1}\text{h}^{-1}$) 显示出显著抑制 (0.63 倍) 的乙烯水平 (图 2B)。

[0094] NC (100-1000nLL⁻¹) 通过在 ‘Fortune’ 李果实中比单独乙烯处理的果实显著抑制跃变峰乙烯水平 (0.81倍) 也显示出拮抗效果 (图3)。

[0095] 相比单独乙烯处理的果实 (0.72mmol CO₂kg⁻¹h⁻¹), 在BC (100nLL⁻¹) + 乙烯和1-MCP (1000μLL⁻¹) + 乙烯处理的 ‘Tegan Blue’ 李果实中, 跃变呼吸也被抑制 (分别为0.83倍和0.77倍) (图2C)。在另一方面, 相比单独乙烯处理的果实 (0.31mmol CO₂kg⁻¹h⁻¹), 在BC (50nLL⁻¹) 和BC (50nLL⁻¹) + 乙烯处理的 ‘Arctic Pride’ 油桃果实中均观察到呼吸跃变的显著抑制 (分别为0.71倍和0.77倍) (图2D)。

[0096] BC (100nLL⁻¹) 的熏蒸, 接着乙烯暴露 (10μLL⁻¹) 显著降低了WX17的花/芽脱落率 (6.05%)。同时与单独的乙烯处理相比, 50和100nL L⁻¹BC, 然后乙烯的处理显著降低WX73蜡花中脱落率, 分别为22.43%和28.40% (图4A和4B)。

[0097] 与乙烯处理的花相比, NC (100nL L⁻¹) 的处理也显著 ($P \leq 0.05$) 抑制了WX73 (0%) 和WX107 (22.82%) 蜡花中花/芽脱落的速率。即使NC处理后进行乙烯处理 (10μL L⁻¹), 在WX73和WX107蜡花中也观察到抑制的花/芽脱落 (分别为38.11%和25.51%) (图5)。从乙烯处理的花中可以看到所有基因型中花/芽脱落的最高水平。

[0098] 与单独暴露于乙烯中的花和果实相比, 用BC或NC (50-100nL L⁻¹), 接着乙烯处理 (10μL L⁻¹) 处理的果实和花柄显著 ($P \leq 0.05$) 降低了花脱落率和跃变乙烯和CO₂产量, 这表明BC和NC对乙烯作用的抑制不仅是外源性的, 而且也是内源性的。这是关于BC和NC在果实成熟和花器官脱落过程中对抗乙烯作用效果的首次公开。

[0099] 对于BC和NC已观察到与1-MCP类似的效果, 其通过BC (100nL L⁻¹) 和1-MCP (1000nL L⁻¹) 对 ‘Tegan Blue’ 和 ‘Fortune’ 日本李果实 (图2A和3A)、‘Arctic Pride’ 油桃 (图2B) 中的跃变乙烯和 ‘Tegan Blue’ 李 (图2C) 和 ‘Arctic Pride’ 油桃 (图2D) 中呼吸的效果的非显著差异反映出来。

[0100] BC和NC熏蒸对跃变果实 (如李, 油桃) 的成熟和蜡花中花器官脱落表现出乙烯拮抗作用。

[0101] 在测试的化学品 (BC和NC) 中, 认为分子的环丙烯部分在受体的乙烯结合位点处或附近形成潜在的键。由于花/果实在收集后不久暴露于BC和NC处理, 并完全阻断乙烯受体以在一段时间内禁止乙烯活性, 所以它在非竞争性基础上起作用。



图1

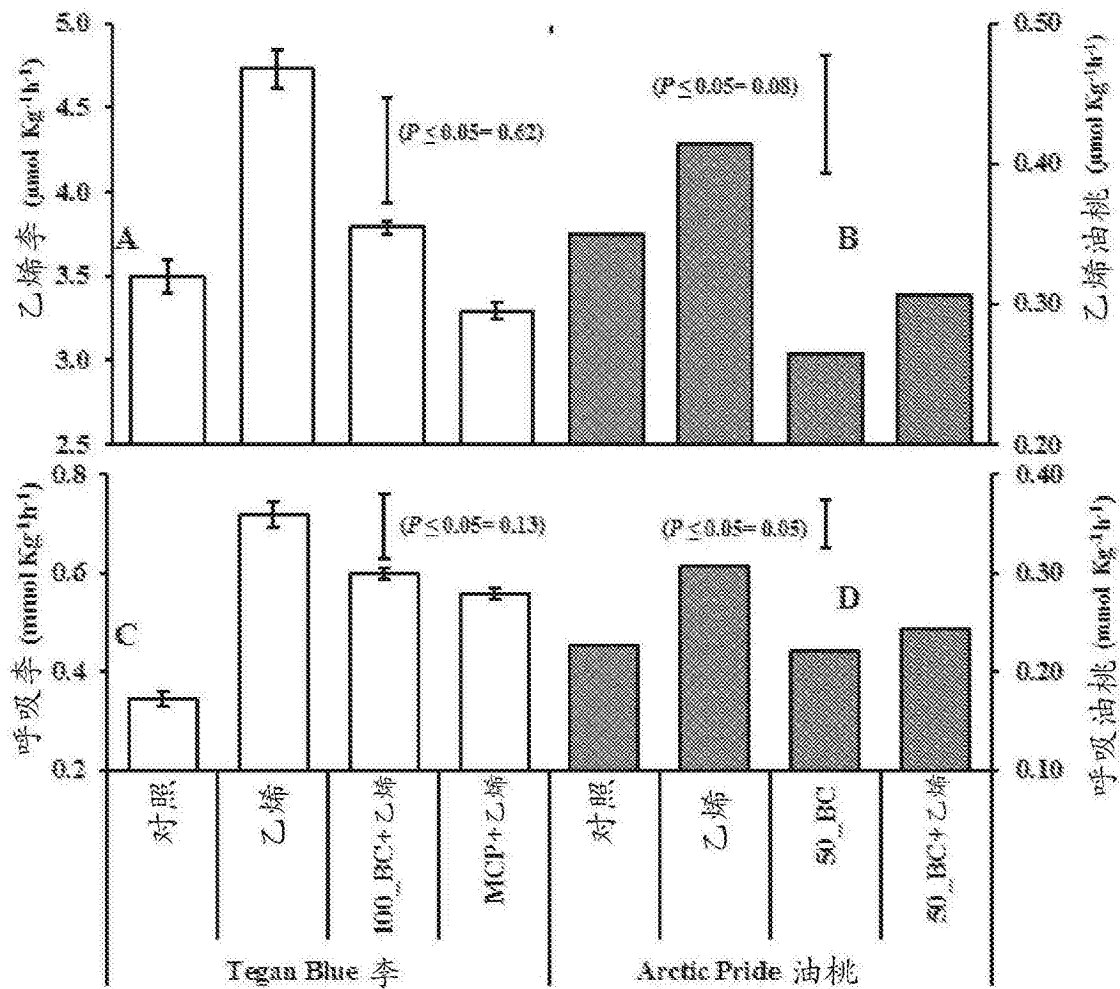


图2

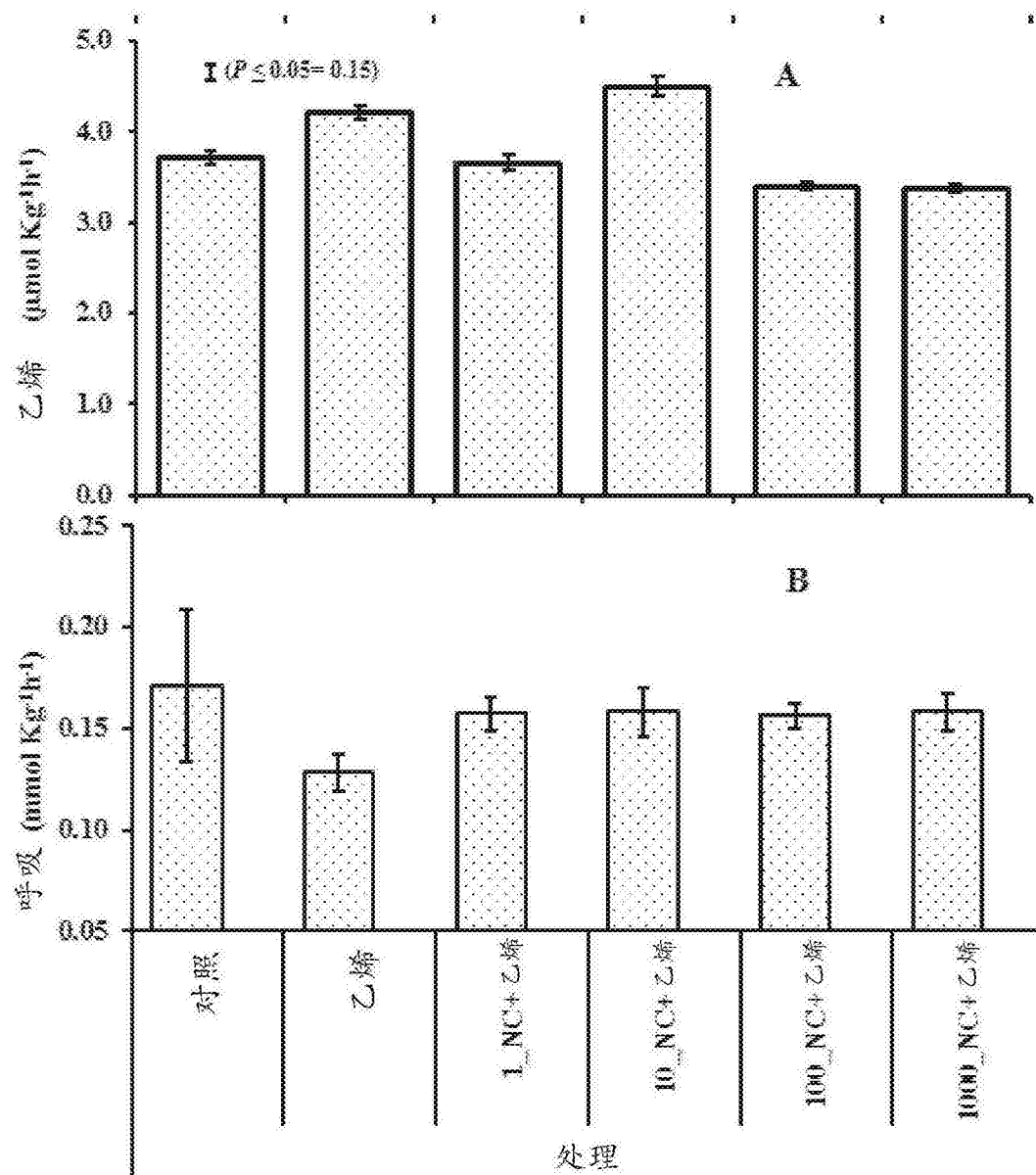


图3

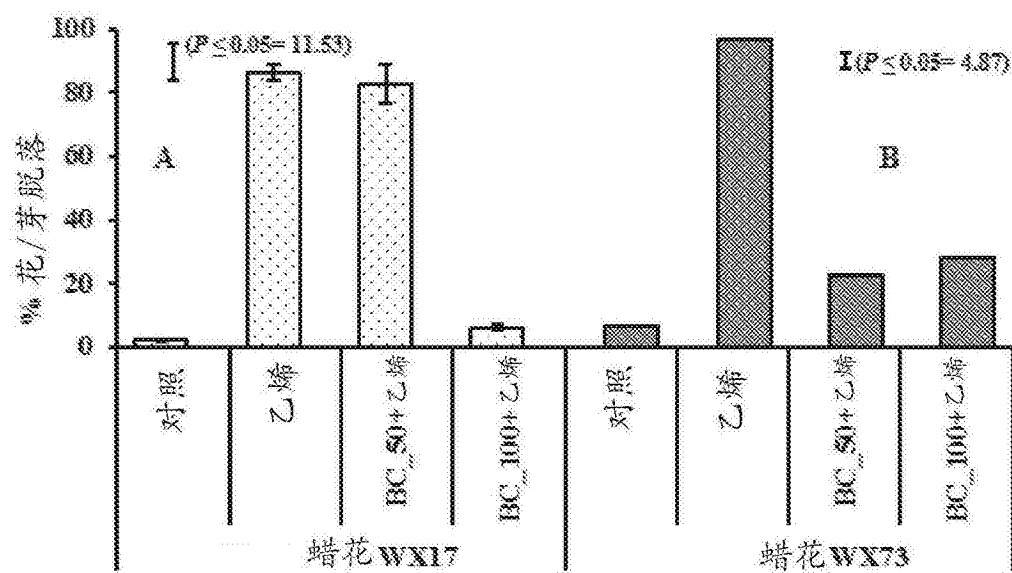


图4

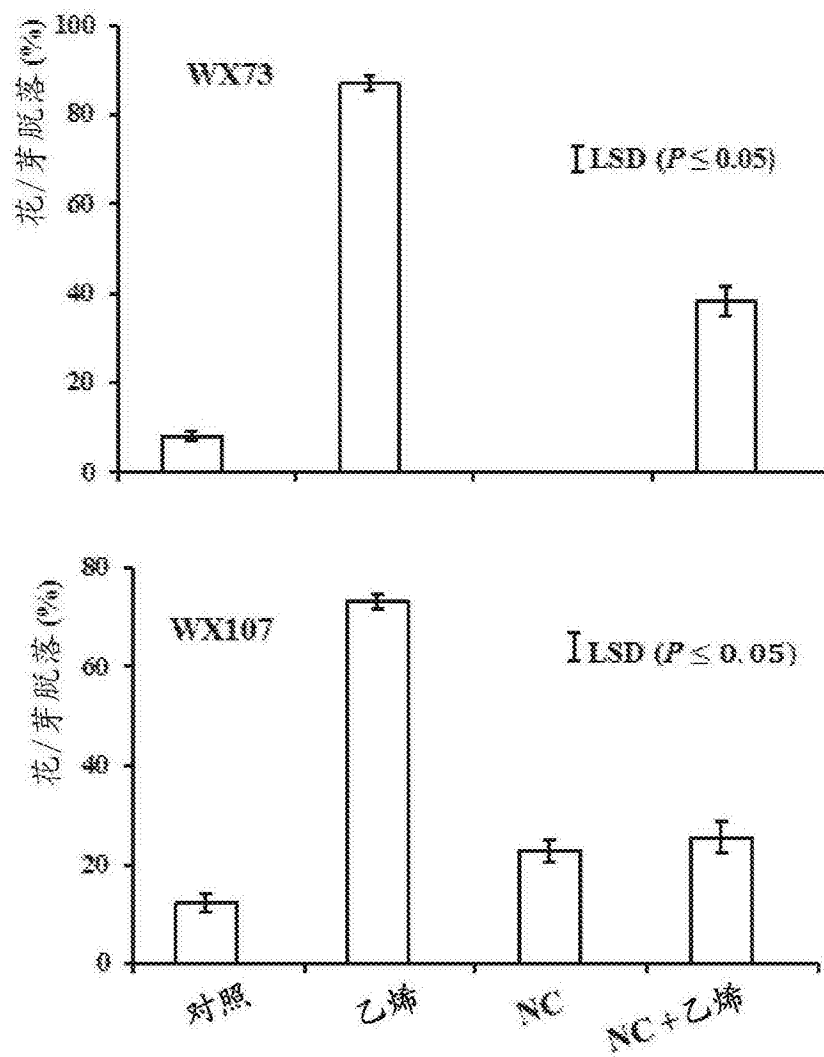


图5