

Лекція 15

Вторинні метаболіти та їх роль в регуляції фізіологічних процесів у рослині

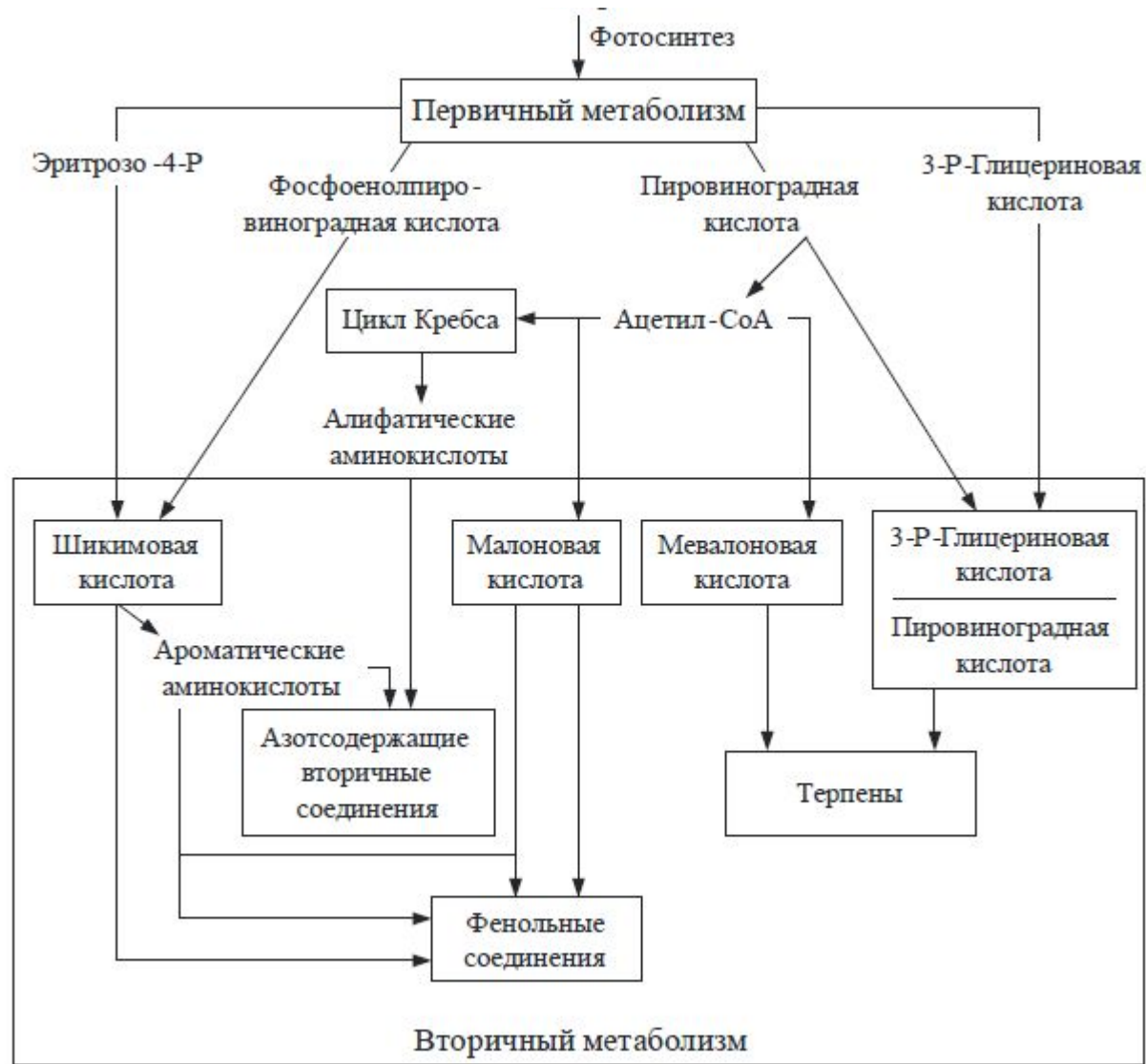
- Вторинні метаболіти — органічні сполуки, які безпосередньо не залучені до росту, розвитку або розмноження клітин організму в нормальному стані.

- Рослини синтезують велику кількість різноманітних низькомолекулярних сполук, які володіють біологічною активністю. Ці сполуки називають вторинними метаболітами, оскільки їх присутність у рослинній клітині не є обов'язковою. На сьогодні відомо біля 100 000 речовин вторинного метаболізму. Цілий ряд цих сполук рослинного походження людство широко використовує як джерело біологічно активних речовин у різних галузях – медицині, хімічній, харчовій промисловості, ін.

Особливості вторинних метаболітів рослин

- Відносна низька молекулярна маса (винятком є, наприклад, високомолекулярні поліізопрени: каучук, гутаперча);
- Не обов'язково присутні в кожному організмі (деякі з вторинних метаболітів зустрічаються практично у всіх рослинах);
- Як правило, є біологічно-активними речовинами;
- Синтезуються з первинних метаболітів.

. Основные пути синтеза вторичных метаболитов и их связь с первичным обменом веществ



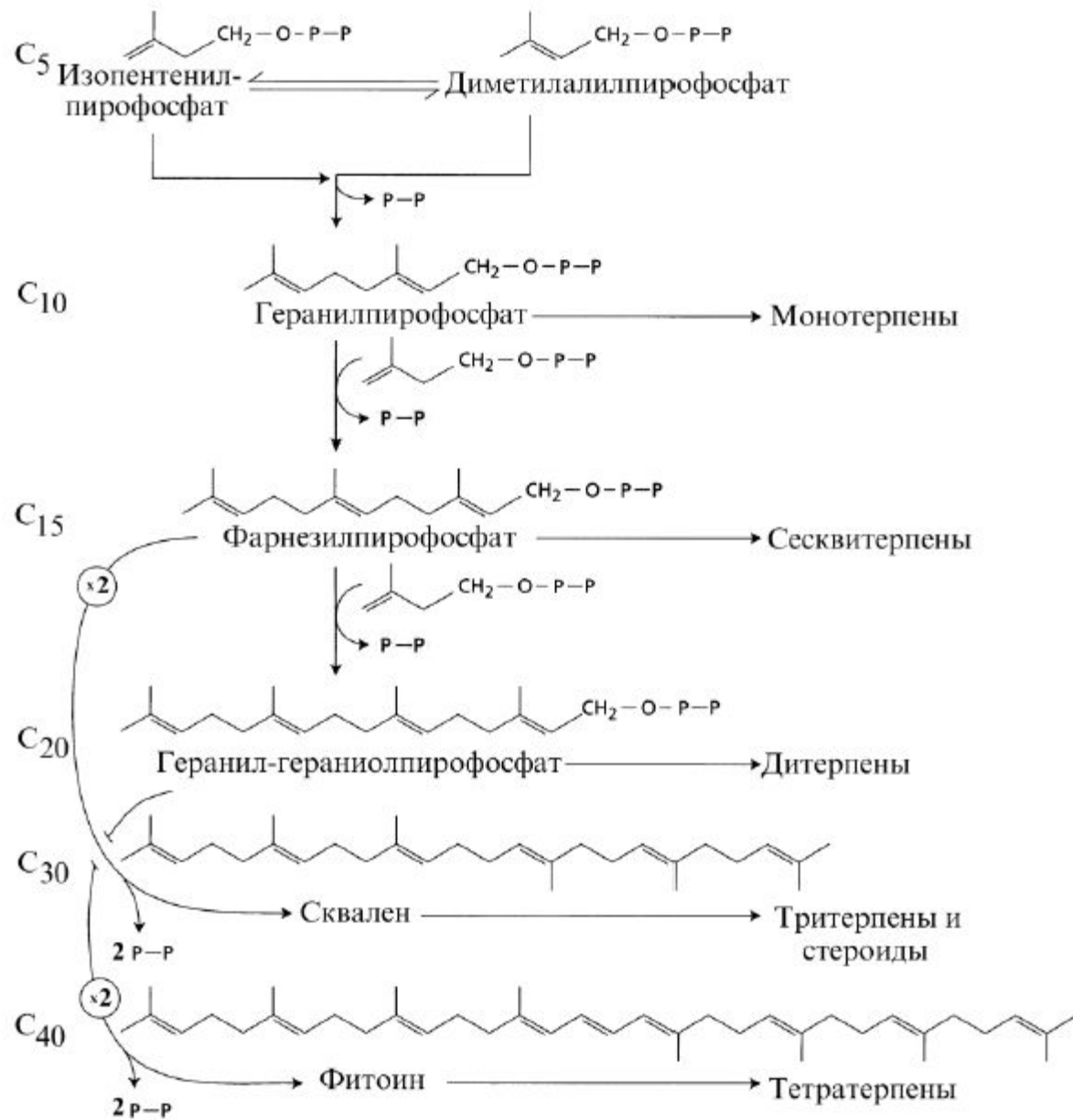
Основні класи вторинних метаболітів рослин

- ізопреноїди (терпеноїди)
- фенольні сполуки
- алкалоїди
- міnorні сполуки (зокрема: небілкові амінокислоти, біогенні аміни, ціаногенні глікозиди, глікозиди гірчичних масел (ізотіоціанати), беталаїни, ціаноліпіди, ацетогеніни, ацетиленові похідні, алліцин, ацетофенон, тіофен, деякі жирні кислоти)

Терпеноїди

Терпены, или *терпеноиды*, составляют наибольший класс вторичных соединений, обычно нерастворимых в воде. Основным структурным элементом всех терпенов является 5-углеродное соединение — *изопрен*, поэтому их называют также *изопреноидами*. Свое название терпеноиды берут от немецкого слова *Terpentin*, т. е. скипидар, который является смесью легких изопреноидов.

Терпены классифицируются в зависимости от количества остатков изопрена в молекуле (рис. 15.2). Различают монотерпены (построены на основе двух молекул изопрена и содержат 10 углеродных атомов), сесквитерпены (C_{15} -соединения), дитерпены (состоят из 20 атомов углерода), тритерпены и стероиды (C_{30} -соединения), тетратерпены (состоят из 8 молекул изопрена) и политерпены (количество атомов углерода более 40).



Синтез терпеноидов

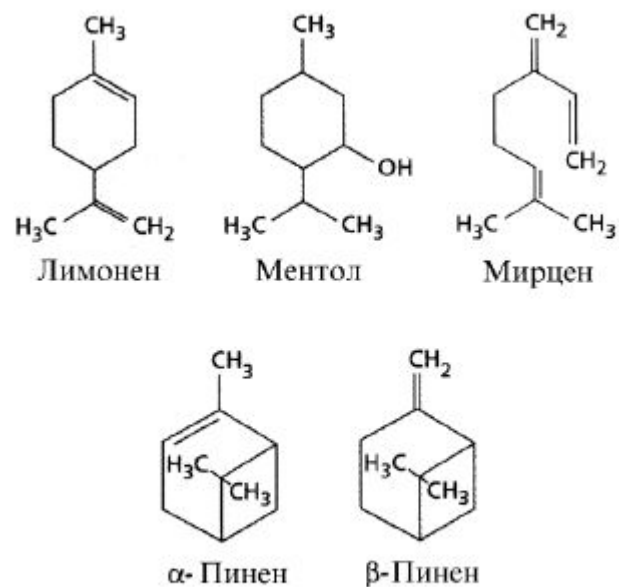


Рис. 15.3. Моноотерпены

Многие растения производят *эфирные масла*, придающие из-за их летучести специфический запах листьям и плодам различных видов растительного царства. Основу эфирных масел составляют моно- и *сесквитерпены*. Главные компоненты эфирных масел перечной мяты *Mentha piperita* — *ментол* и лимона *Citrus limon* — *лимонен* являются очень эффективными репеллентами для насекомых. Моноотерпены часто находятся в железистых волосках на поверхности листа и служат своеобразной вывеской токсичности растения, отпугивая фитофагов.

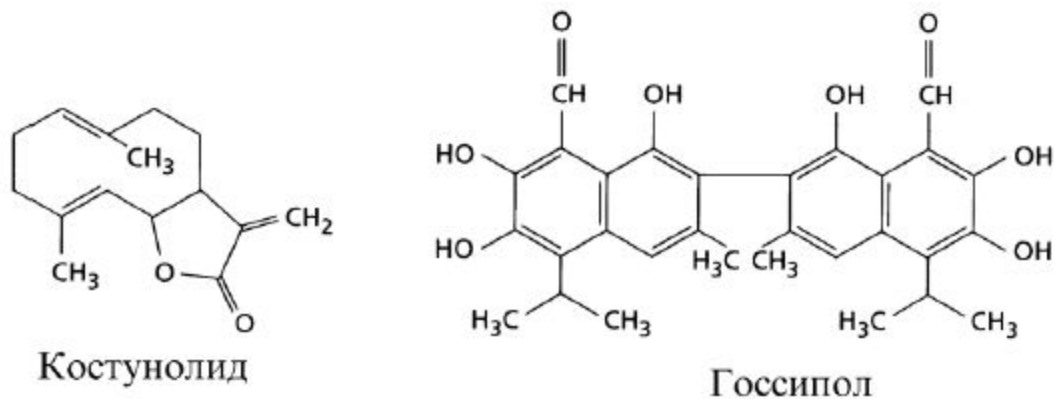


Рис. 15.4. Сесквитерпены

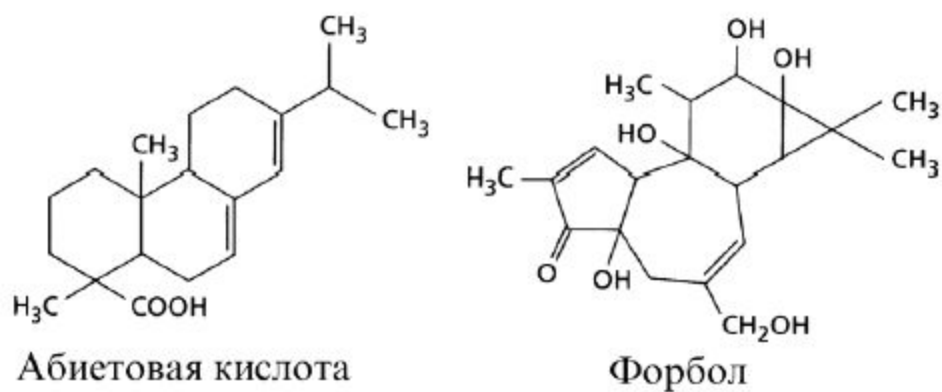
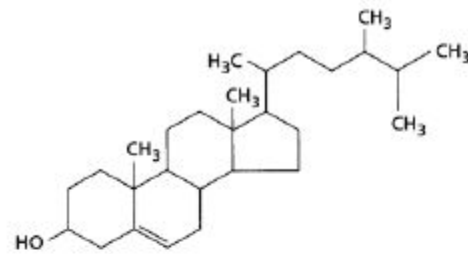
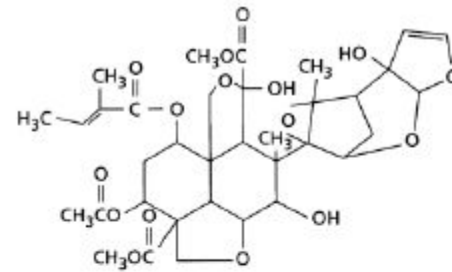


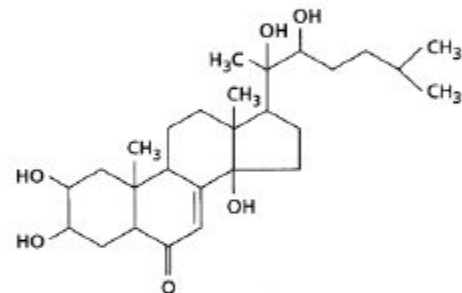
Рис. 15.5. Дитерпены



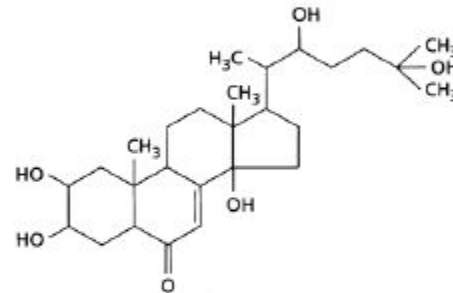
Ситостерол



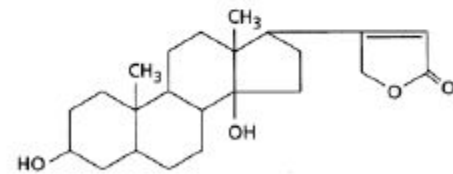
Азадирахтин



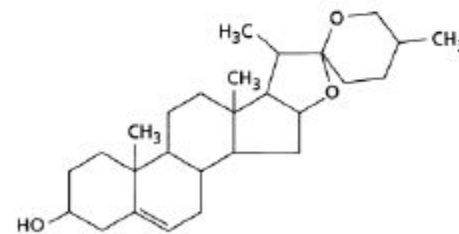
Понастерон А



α-Экдизон



Дигитоксигенин



Ямогенин

Рис. 15.6. Тритерпены — стероиды

К наиболее хорошо известным *политерпенам* $(C_5H_8)_n$ относится *каучук* — полимер, содержащий 1500—15 000 остатков изопентенила (рис. 15.7). Каучук найден во многих растениях, однако в наибольшем количестве он содержится в таких каучуконосных растениях, как бразильская гевея *Hevea brasiliensis*, манихот *Manihot*, фикус *Ficus elastica*. Эти каучуконосы служат источником для получения натурального каучука, используемого в технических целях. Частицы каучука суспендированы в латексе (млечном соке), находящемся в особых, связанных между собой клетках — *млечниках* (см. разд. 7.3). В млечниках содержится большой набор вторичных соединений, которые выполняют в основном защитные функции — три-терпены, воска, танины и алкалоиды.

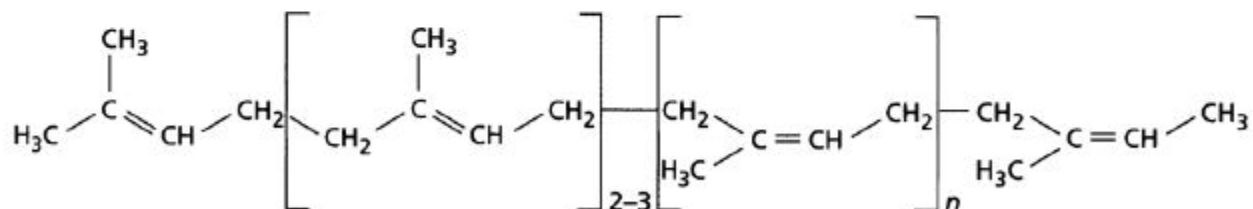


Рис. 15.7. Структура каучука

Фенольні сполуки

Фенольними соединениями называют вещества, содержащие ароматические кольца с гидроксильной группой, а также их различные производные, включая гликозиды. Если в ароматическом кольце фенольных соединений содержится более одной гидроксильной группы, они называются *полифенолами*. В группу фенольных веществ входят разные по растворимости соединения: часть из них растворима в органических растворителях, другие водорастворимы, третьи являются нерастворимыми полимерами.

Фенольные соединения играют активную роль в самых различных физиологических процессах — фотосинтезе, дыхании, росте, защитных реакциях растительного организма. Они выполняют механические и структурные функции (лигнин), а также являются аттрактантами (антоцианы) для насекомых-опылителей и животных-распространителей семян. Наибольшее количество фенольных соединений образуется в листьях и молодых побегах чайного растения.

Выделяют пять групп фенольных соединений (см. рис. 15.9, 15.12):

- простые фенилпропаноиды;
- фенилпропаноидные лактоны, называемые кумаринами;
- бензойная кислота и ее дериваты;
- флавоноиды;
- фенилпропаноидные спирты, являющиеся предшественниками лигнина.



Рис. 15.9. Простые фенилпропаноиды, кумарины и производные бензойной кислоты

Флавоноїди

Флавоноиды являются одним из самых больших классов фенольных соединений. Их основной углеродный скелет содержит 15 атомов углерода. При этом два ароматических кольца связаны тремя углеродными атомами ($C_6 - C_3 - C_6$). Молекула флавоноида содержит два бензольных ядра и одно гетероциклическое кислородсодержащее (пирановое) кольцо.

В зависимости от степени окисления трехуглеродного участка флавоноиды разделяют на *антоцианы* (дигидрофлавонолы), *флавононы*, *флавоны*, *флавонолы* и *изофлавонолы* (см. рис. 15.8). Из флавоноидов также синтезируются танины. Разнообразие природных флавоноидов достигается за счет различного замещения в бензольных кольцах (к которым в различных положениях могут присоединяться группы $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$), способности образовывать гликозиды с широким набором моно- и дисахаридов, а также наличия асимметричных атомов углерода.

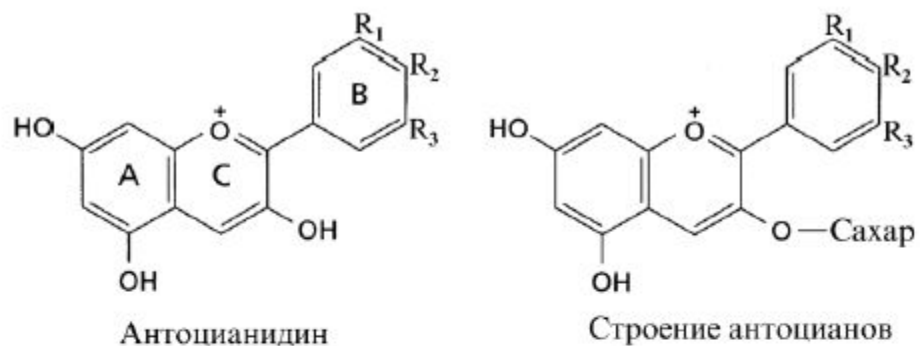


Рис. 15.10. Антоцианы и антоцианидины

Таблица 15.1. Антоцианидины

Антоцианидины	Группы-заместители (R)	Цвет
Пеларгонидин	$R_2 - \text{OH}$	Оранжевый
Цианидин	$R_1 - \text{OH}, R_2 - \text{OH}$	Фиолетовый
Дельфинидин	$R_1 - \text{OH}, R_2 - \text{OH}, R_3 - \text{OH}$	Сиреневый
Пеонидин	$R_1 - \text{OCH}_3, R_2 - \text{OH}$	Розовый
Петунидин	$R_1 - \text{OCH}_3, R_2 - \text{OH}, R_3 - \text{OCH}_3$	Пурпурный




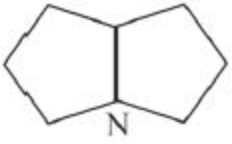
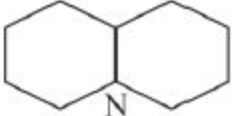
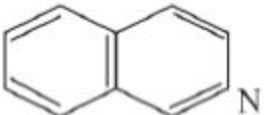
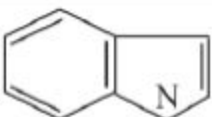
Флавононы особенно часто встречаются в плодах различных видов цитрусовых (в кожуре грейпфрута *нарингенин*, в кожуре апельсина и мандарина *гесперидин*). Нарингенин имеет горький вкус, а гесперидин — нет.

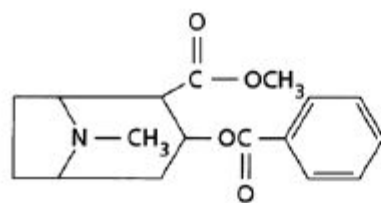
Флавоны и флавонолы, имеющие желтый цвет, обычно встречаются в виде гликозидов. Наиболее распространенными агликонами флавонов являются *апигенин*, содержащийся в петрушке и цветках хризантемы, а также *трицин*, найденный в пшенице, рисе и люцерне. Агликонами флавонолов чаще всего служат *кемпферол*, *кверцетин* и *мирицетин*. Особенно часто в растениях встречается рамногликозид кверцитина — *рутин*, широко используемый в медицине как капилляроукрепляющее средство. Флавоны и флавонолы поглощают свет в более коротковолновой части спектра (280—320 нм), чем антоцианы. Поэтому одной из главных функций флавонов и флавонолов является защита растительных тканей (в первую очередь эпидермальных) от ультрафиолетовой радиации. Благодаря этому клетки эпидермиса листьев, пропуская 70—80% видимого света, способны задерживать до 95% ультрафиолетового излучения.

Алкалоїди

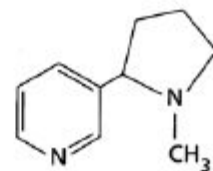
Алкалоиды представляют собой чрезвычайно активные вещества, оказывающие сильное фармакологическое воздействие на животный организм; многие из них являются ядами. Алкалоиды — большая группа азотсодержащих вторичных веществ, найденных у 20% видов сосудистых растений. Термин "алкалоид" был использован в 1819 г. немецким фармакологом Майсснером (С. F. Meissner). Чтобы особая группа азотсодержащих веществ со щелочными свойствами не была классифицирована как щелочи (alkali), он предложил назвать ее *алкалоидами*. Чаще

Таблица 15.2. Основные типы алкалоидов

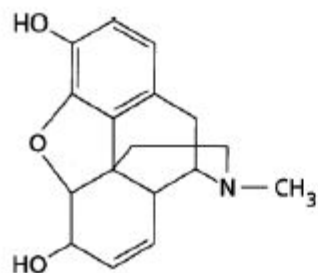
Тип алкалоида	Структура	Предшественник	Примеры
Пирролидины		Орнитин	Никотин
Производные тропана		Орнитин	Антропин, кокаин
Группа пиперидина		Лизин или ацетат	Кониин
Группа пирролизидина		Орнитин	Ретросин
Группа хинолизидина		Лизин	Лупинин
Изохинолины		Тирозин	Кодеин, морфин
Производные индола		Триптофан	Резерпин, стрихнин



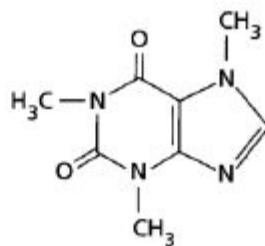
Кокаин



Никотин



Морфин



Кофеин

Рис. 15.14. Алкалоиды, применяемые как стимуляторы или седативные средства

Міnorні вторинні метаболіти

Помимо алкалоидов в растениях также найдены и другие азотсодержащие вещества, принимающие непосредственное участие в защите от травоядных животных, которые относят к группе *минорных вторичных метаболитов*. К ним относятся небелковые аминокислоты, амины, цианогенные гликозиды и гликозиды горчичных масел. В группу минорных вторичных метаболитов также входит ряд других соединений.

Небелковые аминокислоты включают природные аминокислоты, их амиды и нминокислоты, которые не входят в состав белков. Многие из них являются модификацией аминокислот, входящих в состав белков. Они присутствуют либо в свободном виде, либо в виде конъюгатов. Известно более 500 небелковых аминокислот. Как правило, они очень токсичны, поскольку могут включаться в белки вместо "нормальных" аминокислот и нарушать их функции.

Міnorні вторинні метаболіти

Аміни, як правило, представляють собою декарбоксилированні білкові і небілкові амінокислоти. В рослинах існує велика кількість амінів, які поділяють на моноаміни (одна аміногрупа), діаміни (дві аміногрупи) і поліаміни.

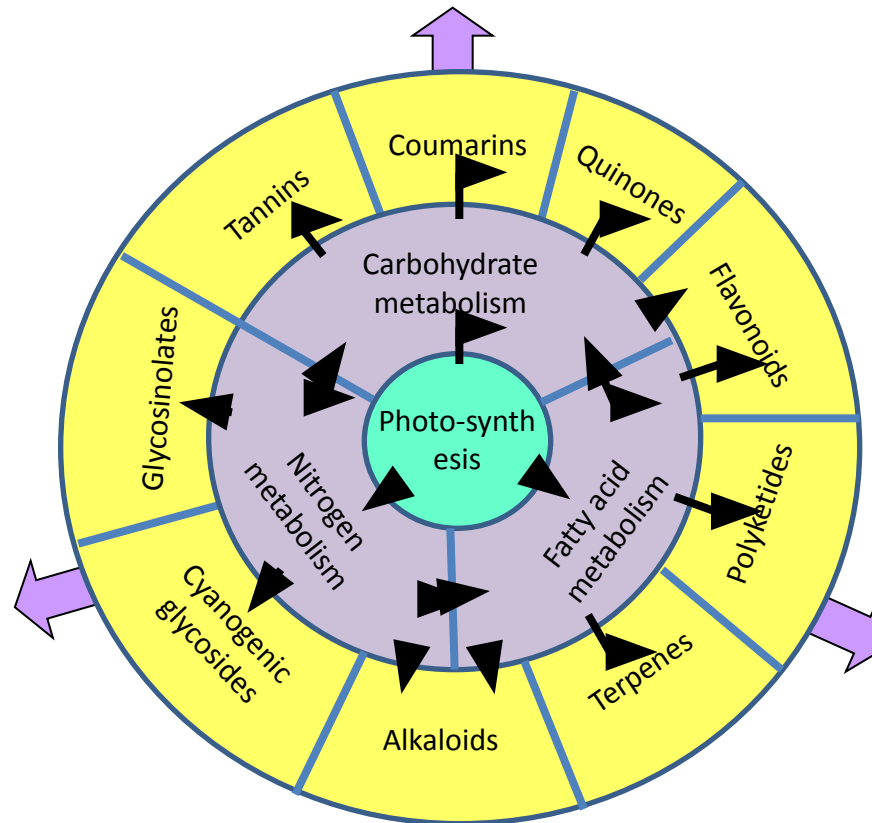
К *необычным жирным кислотам* относятся те, которые отличаются длиной углеродной цепи, иным расположением двойных связей, а также наличием в молекуле дополнительных функциональных групп. Известно несколько сотен таких соединений.

Прототоксинами или *фитоантисипинами* называют соединения, которые сами по себе не обладают токсичным эффектом и находятся в латентном состоянии. В нормальных условиях такие прототоксины и гидролизующие их ферменты локализованы или в различных клеточных компартментах (соответственно в вакуоли и цитоплазме), или даже в различных тканях. При механическом повреждении фитофагами растительных тканей фитоантисипины начинают взаимодействовать с соответствующими ферментами, в результате чего происходит образование токсичных соединений, участвующих в защитных реакциях растительного организма. К прототоксинам относят *цианогенные гликозиды* и *глюкозинолаты*.

Three structural classes of specialized metabolites

Phenolic: e.g. Flavonoids; Salicylic acid; Lignins etc

Although hugely diverse, specialized metabolites are derived from a few dozen highly versatile central intermediates, which are modified in lots of different ways



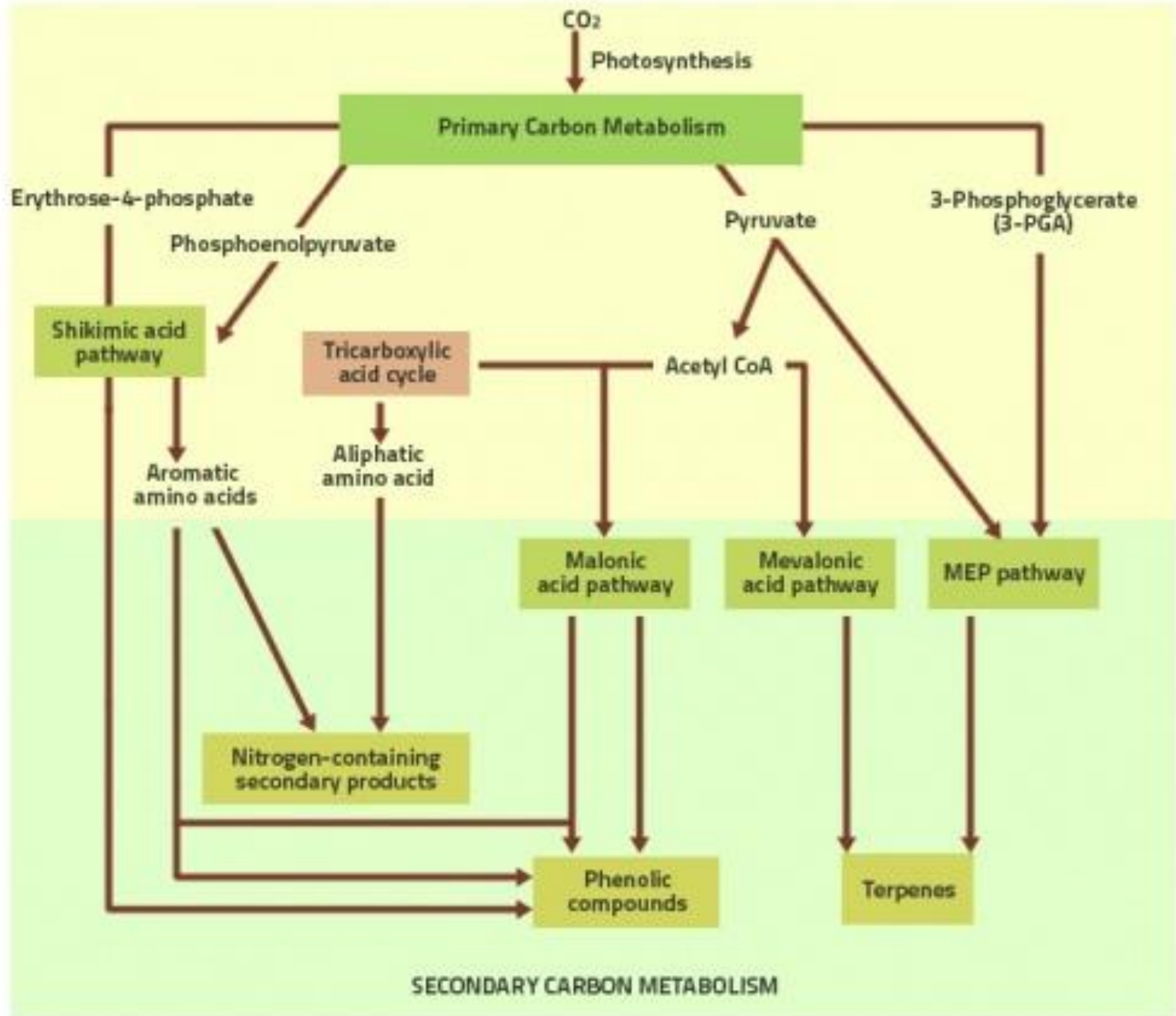
Alkaloids

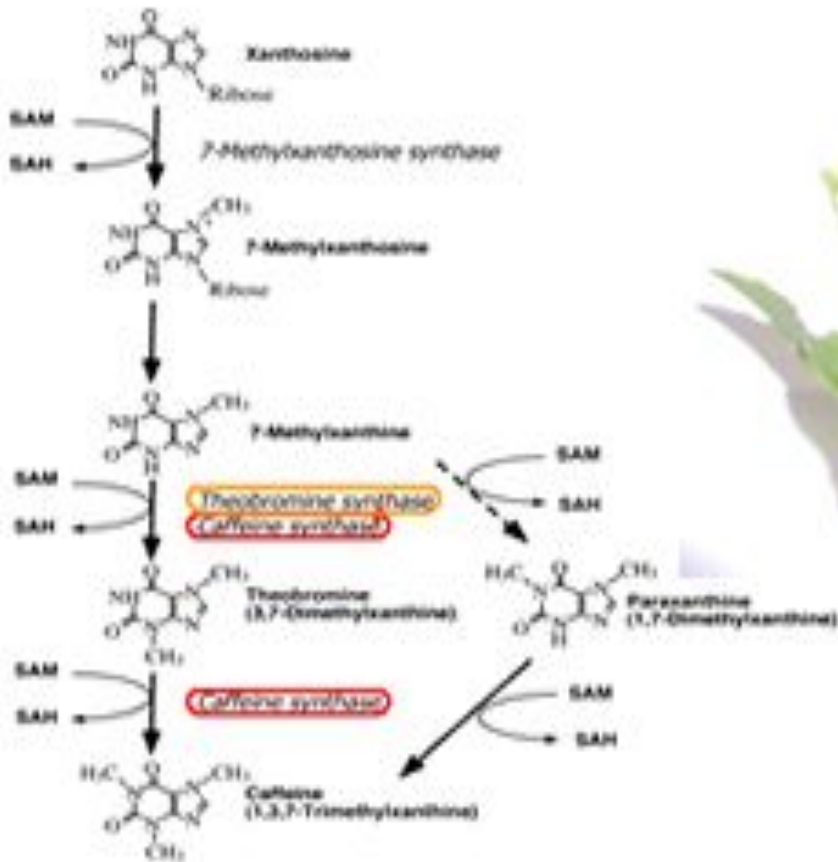
Terpenoids:
e.g. Limonoids
Saponins
Pinene

У рослин вторинні метаболіти беруть участь у взаємодії рослини з навколишнім середовищем, у формуванні захисних реакцій.

TABLE 42.3 A selected list of plant species used in hairy root cultures for the production of secondary metabolite(s)

<i>Plant species</i>	<i>Secondary metabolite(s)</i>
<i>Nicotiana tabacum</i>	Nicotine, anatabine
<i>Atropa belladonna</i>	Atropine
<i>Datura stramonium</i>	Hyoscyamine
<i>Lithospermum erythrorhizon</i>	Shikonin
<i>Catharanthus roseus</i>	Ajmalicine, serpentine
<i>Cinchona ledgeriana</i>	Quinine alkaloids
<i>Mentha vulgaris</i>	Monoterpenes
<i>Solanum laciniatum</i>	Steroid alkaloids





Pathway for the biosynthesis of theobromine and caffeine in plants

Кофеїн-вторинний метаболіт рослин, що виконує захисну функцію. Є алкалоїдом

Одержання з біомаси культивованих *in vitro* клітин біологічно активних речовин

