Лекція 15

# Вторинні метаболіти та їх роль в регуляції фізіологічних процесів у рослині

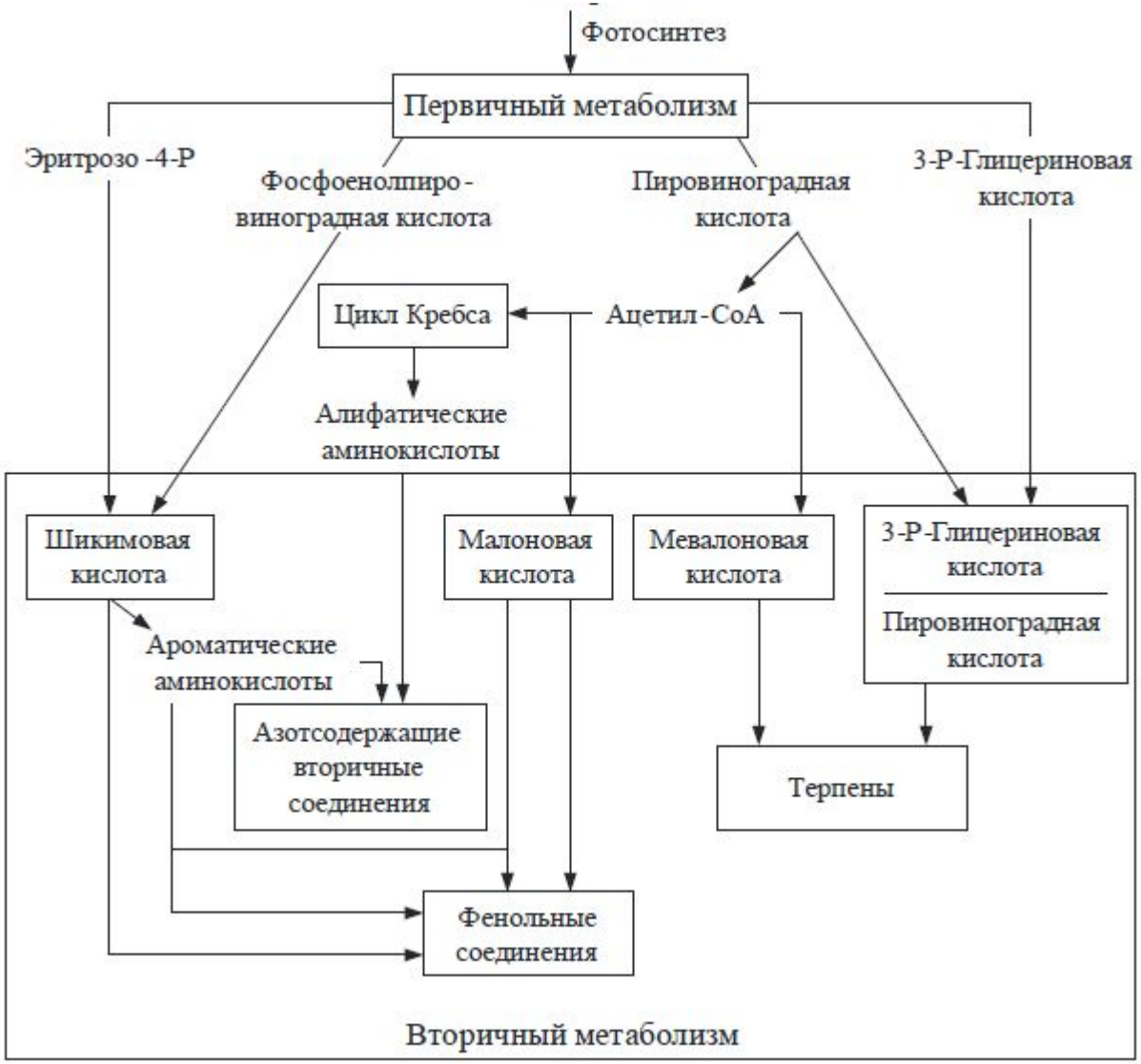
- Вторинні метаболіти — органічні сполуки, які безпосередньо не залучені до росту, розвитку або розмноження клітин організму в нормальному стані.

- 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



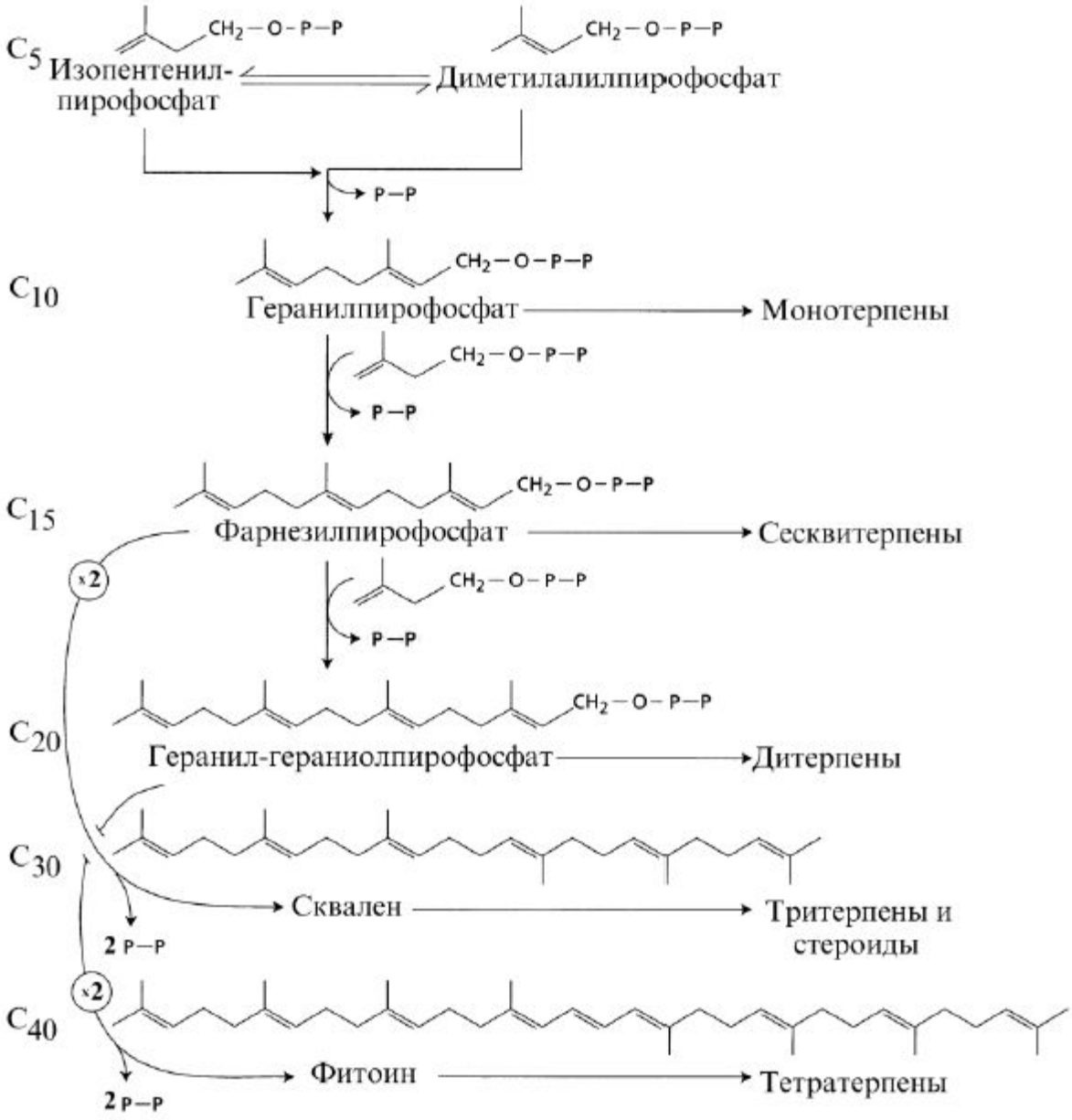
# Основні класи вторинних метаболітів рослин

- ізопреноїди (терпеноїди)
- фенольні сполуки
- алкалоїди
- мінорні сполуки (зокрема: небілкові амінокислоти, біогенні аміни, ціаногенні глікозиди, глікозиди гірчичних масел (ізотіоціанати), беталаіни, 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

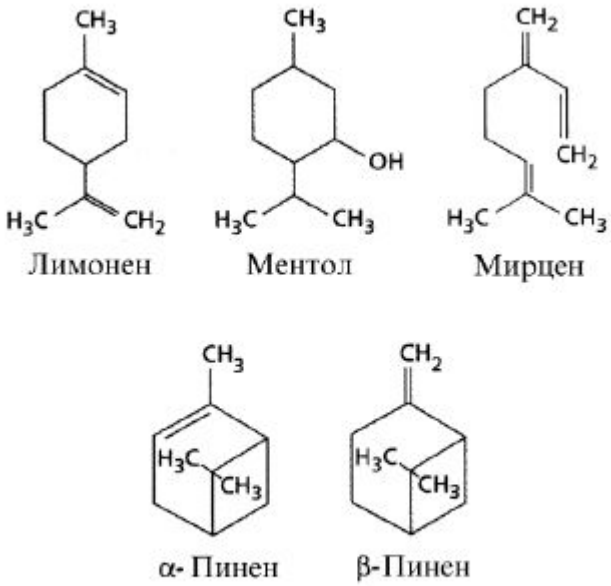
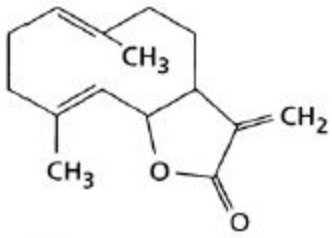
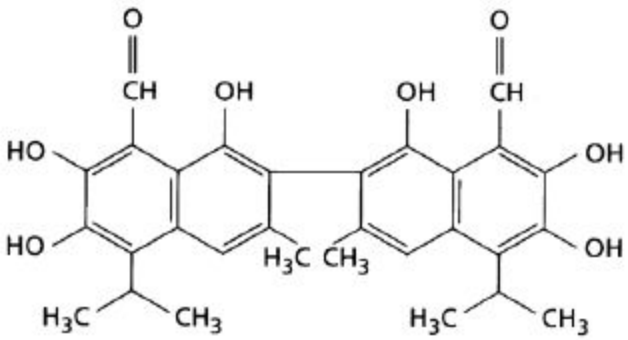



**Рис. 15.3.** Монотерпены

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. Монотерпены часто находятся в железистых волосках на поверхности листа и служат своеобразной вывеской токсичности растения, отпугивая фитофагов.

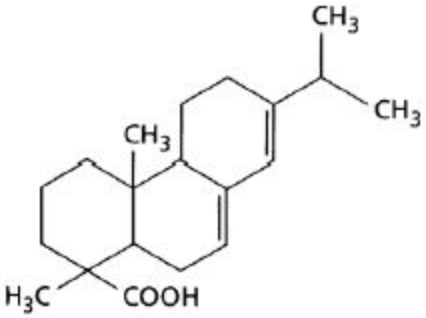



Костунолид

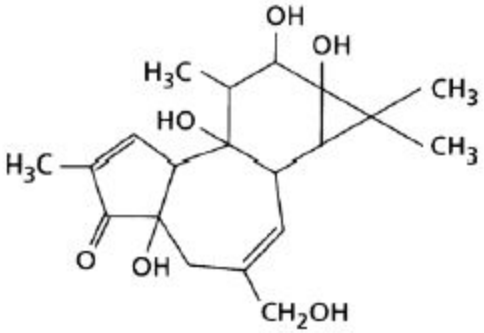



Госсипол

**Рис. 15.4.** Сесквитерпены

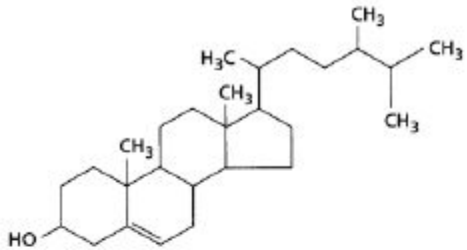



Абиетовая кислота

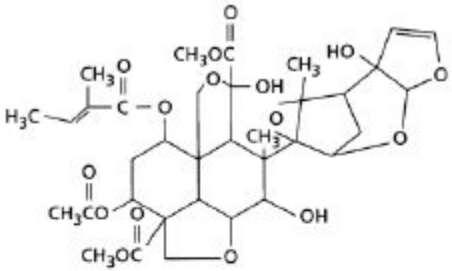



Форбол

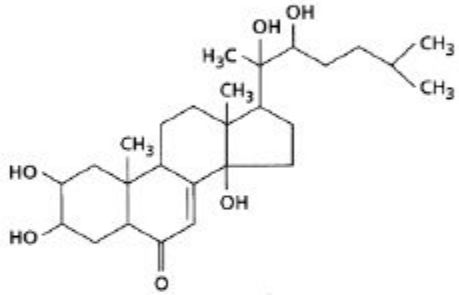
**Рис. 15.5.** Дитерпены



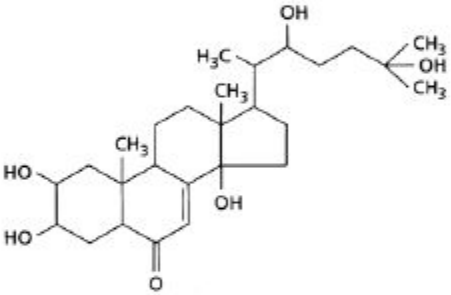
Ситостерол



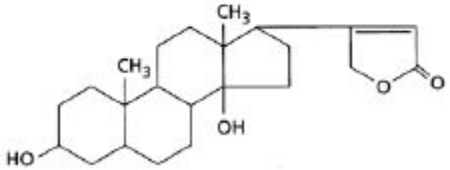
Азадирахтин



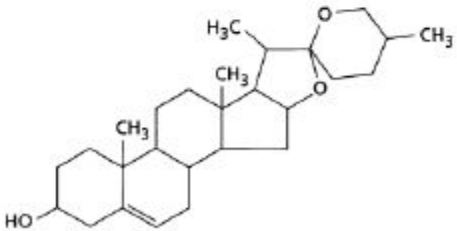
Понастерон А



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 — тритерпены, воска, таннины и алкалоиды.

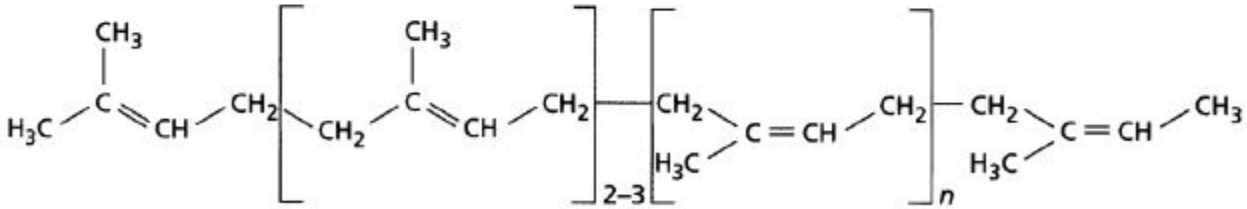



**Рис. 15.7.** Строение каучука

# Фенольні сполуки

*Фенольными 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.

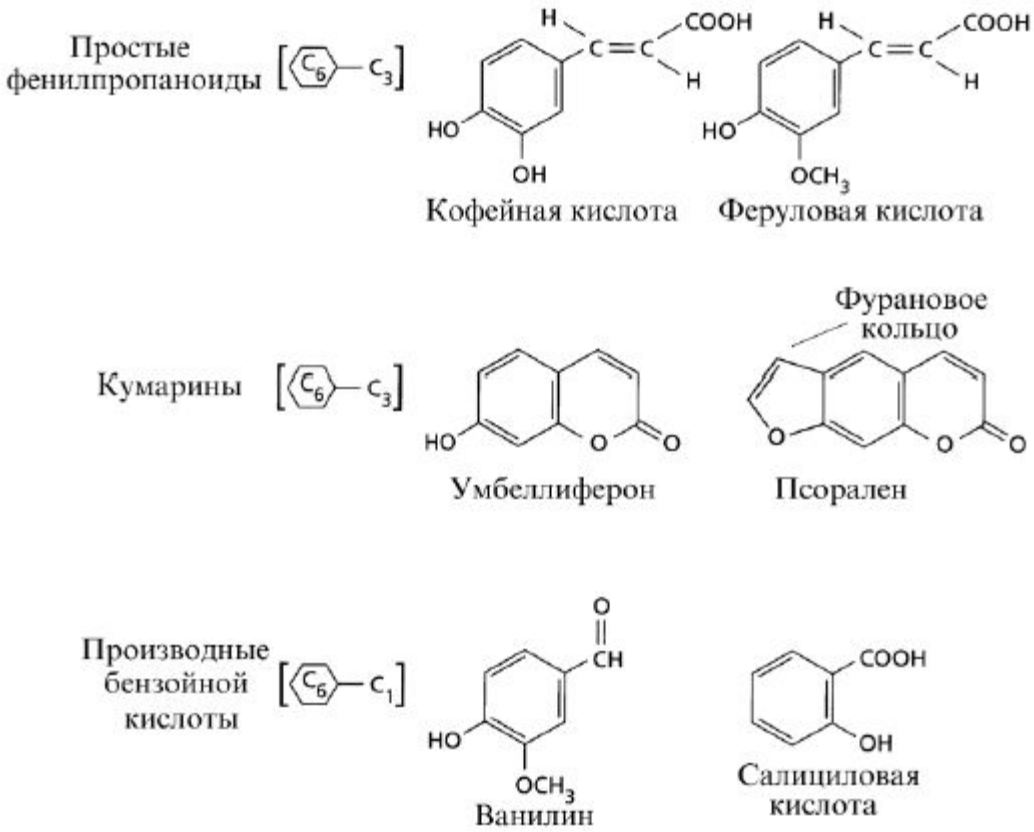
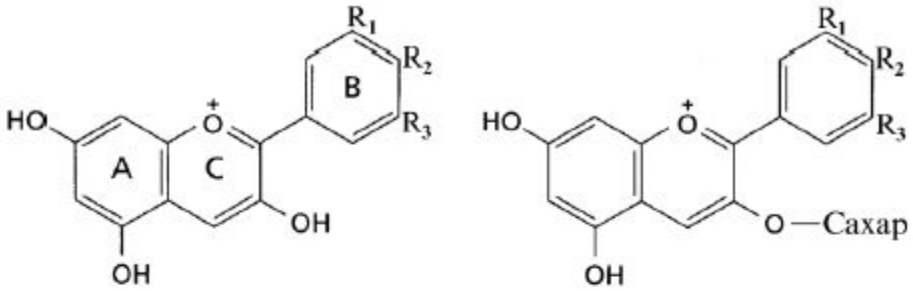



**Рис. 15.9.** Простые фенилпропаноиды, кумарины и производные бензойной кислоты

# 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 таннины. 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.




Антоцианидин Строение антоцианов

**Рис. 15.10.** Антоцианы и антоцианидины

***Таблица 15.1.*** *Антоцианидины*

| **Антоцианидины** | **Группы-заместители (R)** | **Цвет** |
|---|---|---|
| Пеларгонидин | $R_2 - OH$ | Оранжевый |
| Цианидин | $R_1 - OH,\ R_2 - OH$ | Фиолетовый |
| Дельфинидин | $R_1 - OH,\ R_2 - OH,\ R_3 - OH$ | Сиреневый |
| Пеонидин | $R_1 - OCH_3,\ R_2 - OH$ | Розовый |
| Петунидин | $R_1 - OCH_3,\ R_2 - OH,\ R_3 - OCH_3$ | Пурпурный |

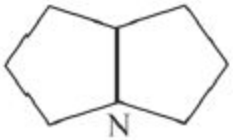
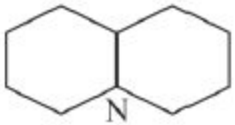
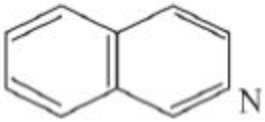
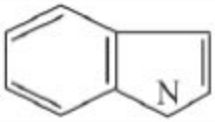
**Флавононы** особенно часто встречаются в плодах различных видов цитрусовых (в кожуре грейпфрута *нарингенин*, в кожуре апельсина и мандарина *гесперидин*). Нарингенин имеет горький вкус, а гесперидин — нет.

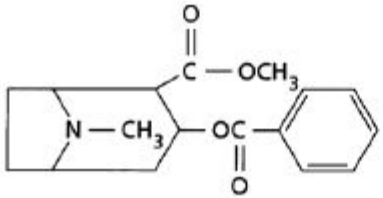
**Флавоны** и **флавонолы**, имеющие желтый цвет, обычно встречаются в виде гликозидов. Наиболее распространенными агликонами флавонов являются *апигенин*, содержащийся в петрушке и цветках хризантемы, а также *трицин*, найденный в пшенице, рисе и люцерне. Агликонами флавонолов чаще всего служат *кемпферол*, *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

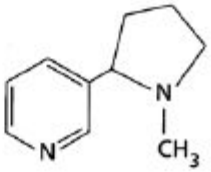
Алкалоиды представляют собой чрезвычайно активные вещества, оказывающие сильное фармакологическое воздействие на животный организм; многие из них являются ядами. Алкалоиды — большая группа азотсодержащих вторичных веществ, найденных у 20% видов сосудистых растений. Термин "алкалоид" был использован в 1819 г. немецким фармакологом Майсснером (C. 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*

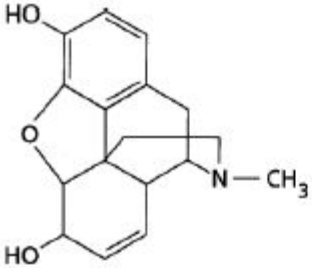
| Тип алкалоида | Структура | Предшественник | Примеры |
|---|---|---|---|
| Пирролидины | | Орнитин | Никотин |
| Производные тропана | | Орнитин | Антропин, кокаин |
| Группа пиперидина | | Лизин или ацетат | Кониин |
| Группа пирролизидина |  | Орнитин | Ретрорсин |
| Группа хинолизидина |  | Лизин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



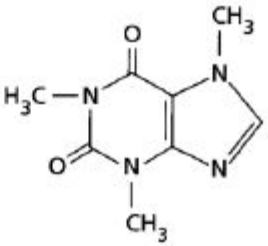

Кокаин




Никотин




Морфин




Кофеин

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

# Мінорні 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 иминокислоты, 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.

# Мінорні вторинні метаболіти

*Амины*, как правило, представляют собой декарбоксилированные белковые и небелковые аминокислоты. В растениях имеется большое количество аминов, которые подразделяют на моноамины (одна аминогруппа), диамины (две аминогруппы) и полиамины.

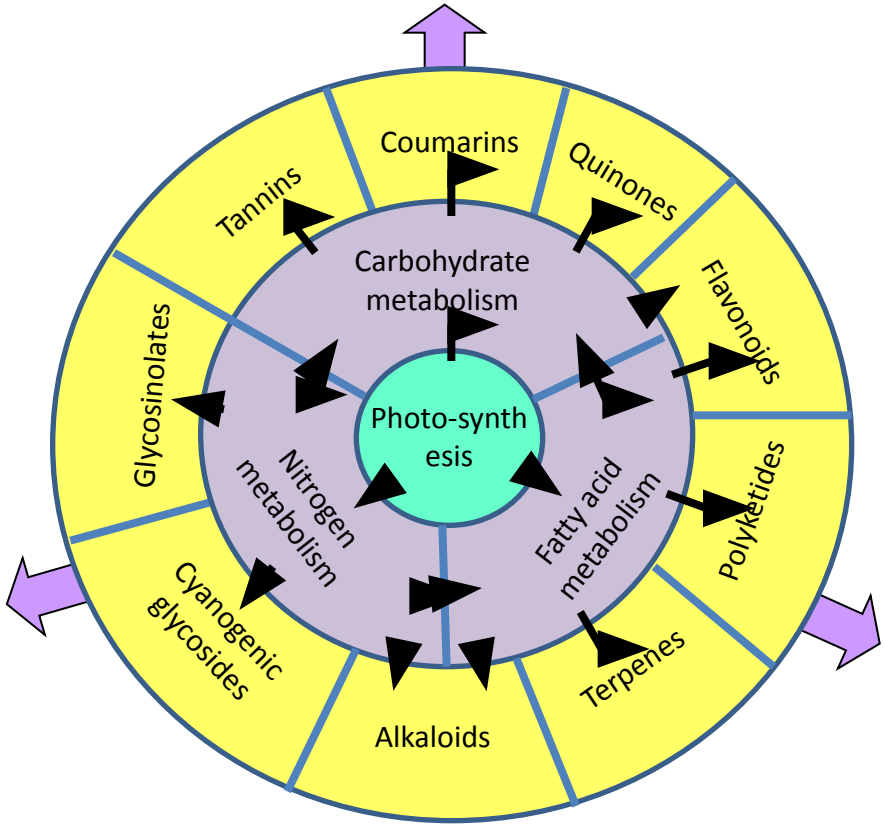
К *необычным жирным кислотам* относятся те, которые отличаются длиной углеродной цепи, иным расположением двойных связей, а также наличием в молекуле дополнительных функциональных групп. Известно несколько сотен таких соединений.

*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**

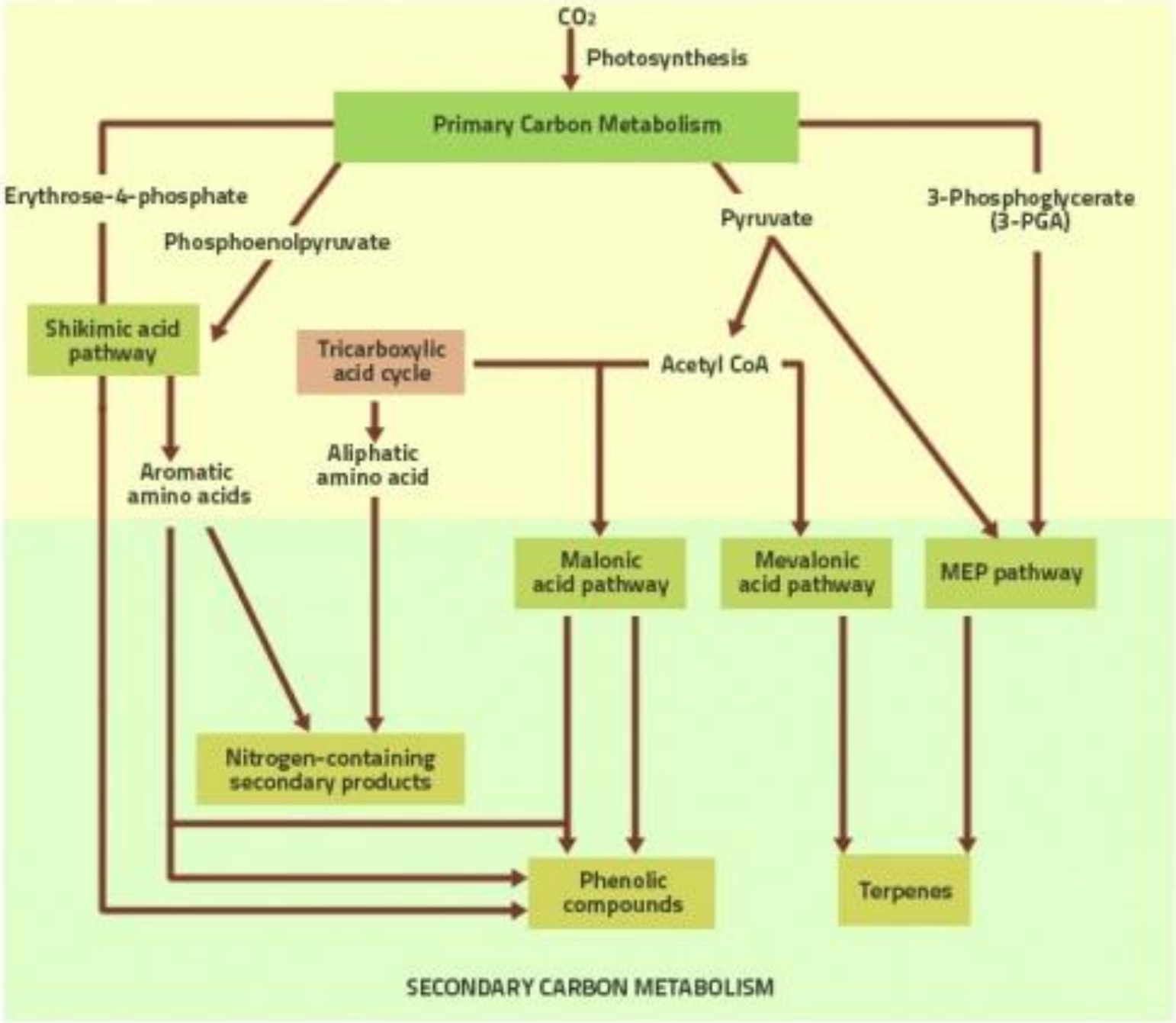
**Terpenoids:**
**e.g. Limonoids**
**Saponins**
**Pinene**

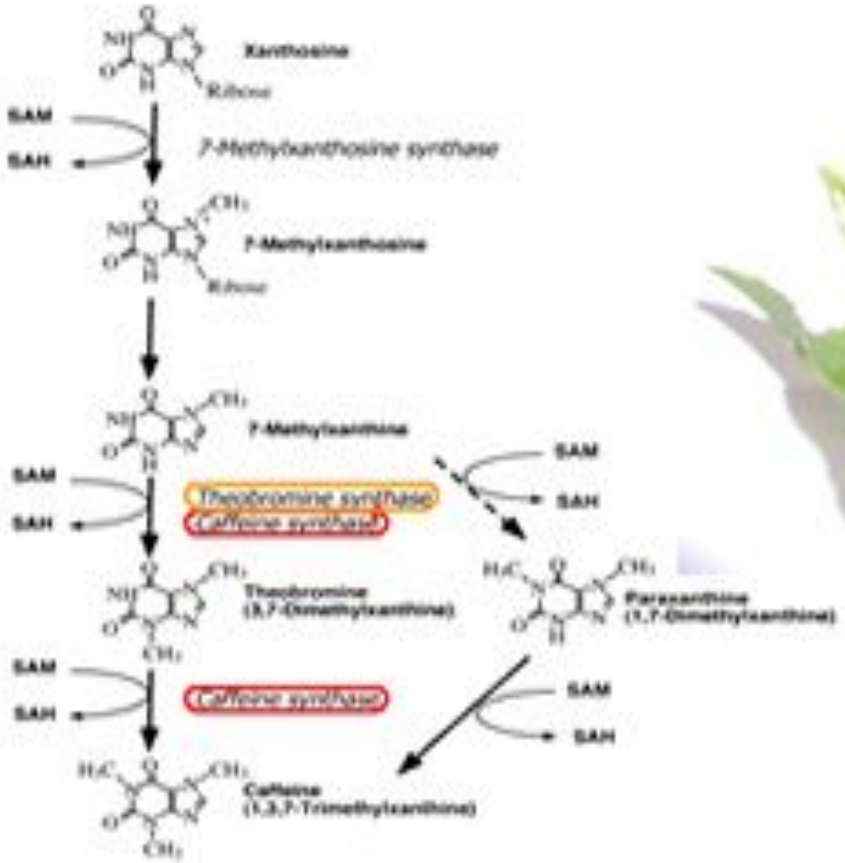
Redrawn from Hartmann, T. (1996). Diversity and variability of plant secondary metabolism: a mechanistic view. Entomologia Experimentalis et Applicata 80: 177-188.

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)**

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


$CO_2$
Photosynthesis
Primary Carbon Metabolism
Erythrose-4-phosphate
Phosphoenolpyruvate
Pyruvate
3-Phosphoglycerate (3-PGA)
Shikimic acid pathway
Tricarboxylic acid cycle
Acetyl CoA
Aromatic amino acids
Aliphatic amino acid
Malonic acid pathway
Mevalonic acid pathway
MEP pathway
Nitrogen-containing secondary products
Phenolic compounds
Terpenes
SECONDARY CARBON METABOLISM



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

лікарські засоби, харчові добавки

душисті речовини

продукти вторинного метаболізму рослин

барвники

інсектициди