

Если вы биолог,
постарайтесь как можно
лучше изучить химию,
иначе химики вам не
поверят. Если же вы
сильны в химии, они вам
поверят, даже если вы не
правы.

Э. Рэкер

ВТОРИЧНЫЙ МЕТАБОЛИЗМ И ЗАПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА СЕМЕНИ

Апель Полина
2018

ЧТО ПОЧИТАТЬ

- Медеведев
- Хелдт «Биохимия растений»
- Страсбургер т2
- Якушкина
- Открытое образование
- <https://www.youtube.com/watch?v=0yq8AF0EuKM&list=PL3XfyvuZrRNs-6s44-BhtQoSGzVilPzy8&index=3&t=0s>
- <https://www.youtube.com/watch?v=mrOvcAQxR-0&list=PL3XfyvuZrRNs-6s44-BhtQoSGzVilPzy8&index=5>
- https://www.youtube.com/watch?v=8AL_48yUuB8&list=PL3XfyvuZrRNs-6s44-BhtQoSGzVilPzy8&index=4
- https://www.youtube.com/playlist?list=PLcsjsqLLSfNCw_vLjHBM45kl5y80W000N
- https://www.youtube.com/playlist?list=PLxGo9dxQkqWB3rASXQM_EHV0uaytz_fEzs

Первичные метаболиты

Необходимы для поддержания жизнедеятельности, роста, развития, воспроизводства

Есть у всех

Одинаковые

Вторичные метаболиты

Синтезируются не у всех видов растений, в специальных органах/тканях/клетках

Но нужны всему организму

Функции разнообразны, в составе смесей

Низкомолекулярные

Биологически активные

Синтез из немногих

первичных метаболитов

ЗАЧЕМ НУЖНЫ?!

Растению

Запасающая функция

Защита от поедания

«Биохимические инструменты» - для взаимодействия с окружающей средой (привлечение опылителей/врагов тех, кто напал/микроорганизмов)

Нам

Медицина, косметика, парфюмерия

Пищевая промышленность (красители, ароматизаторы, консерванты, загустители)

Техническое применение (лаки, краски, полимеры, затвердители, дубящие вещества)

ЯДЫ...

Класс вещества	Приблизительное число известных соединений	Пример	Источник
Алкалоиды	10 000	Сенеционин	<i>Senecio jacobaea</i>
Сердечные гликозиды	200	Дигитоксин	<i>Digitalis purpurea</i>
Цианогенные гликозиды	60	Амигдалин	<i>Prunus amygdalus</i>
Глюкозинолаты	150	Синигрин	<i>Brassica oleracea</i>
Фуранокумарины	400	Ксантотоксин	<i>Pastinaca sativa</i>
Иридоиды	250	Аукубин	<i>Aucuba japonica</i>
Изофлавоноиды	1 000	Ротенон	<i>Derris elliptica</i>
Непротеиногенные аминокислоты	400	β -Цианоаланин	<i>Vicia sativa</i>
Полиацетилены	650	Энантотоксин	<i>Oenanthe crocata</i>
Хиноны	800	Гиперицин	<i>Hypericum perforatum</i>
Сапонины	600	Лемнатоксин	<i>Phytolacca dodecandra</i>
Сесквитерпенлактоны	3 000	Гименоксин	<i>Hymenoxis odorata</i>
Пептиды	50	Вискотоксин	<i>Viscum album</i>
Белки	100	Абрин	<i>Abrus precatorius</i>

КЛАССИФИКАЦИЯ

Биохимическая

Изопреноиды (35 000)

Алкалоиды (12 000)

Фенольные соединения (8 000)

Минорные группы (10 000)

- Цианогенные гликозиды (при повреждении растения выделяется HCN, бобовые, розоцветные, злаки, маниок)
- Глюкозимолаты (при повреждении растения выделяются токсичные газы, крестоцветные)
- Непротеиногенные АК (очень токсичны, канаванин – аналог Arg)
- Амины
- Необычные ЖК
- Специфические сахара

Медицинская

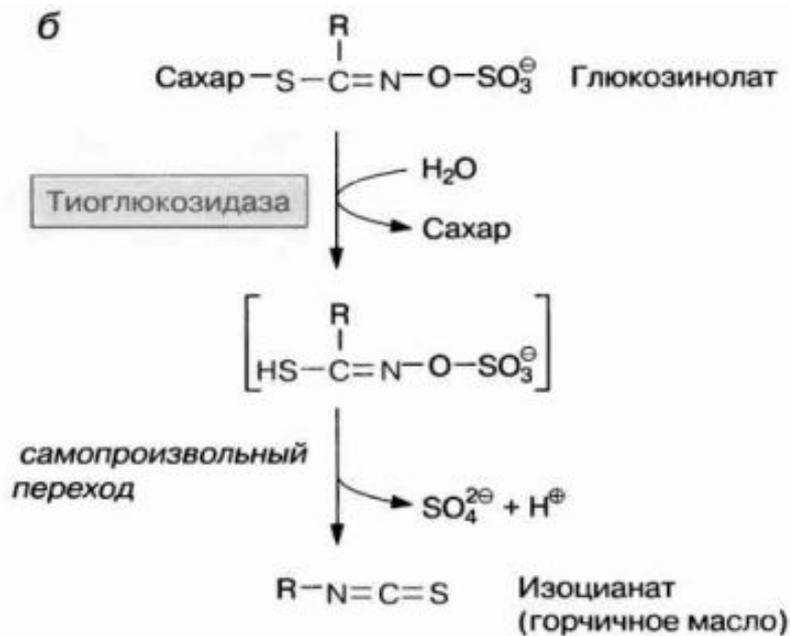
Эфирные масла

Сердечные гликозиды

Горечи

Камеди и смолы

HCN –
синильная
кислота



КАЦИЯ

Медицинская

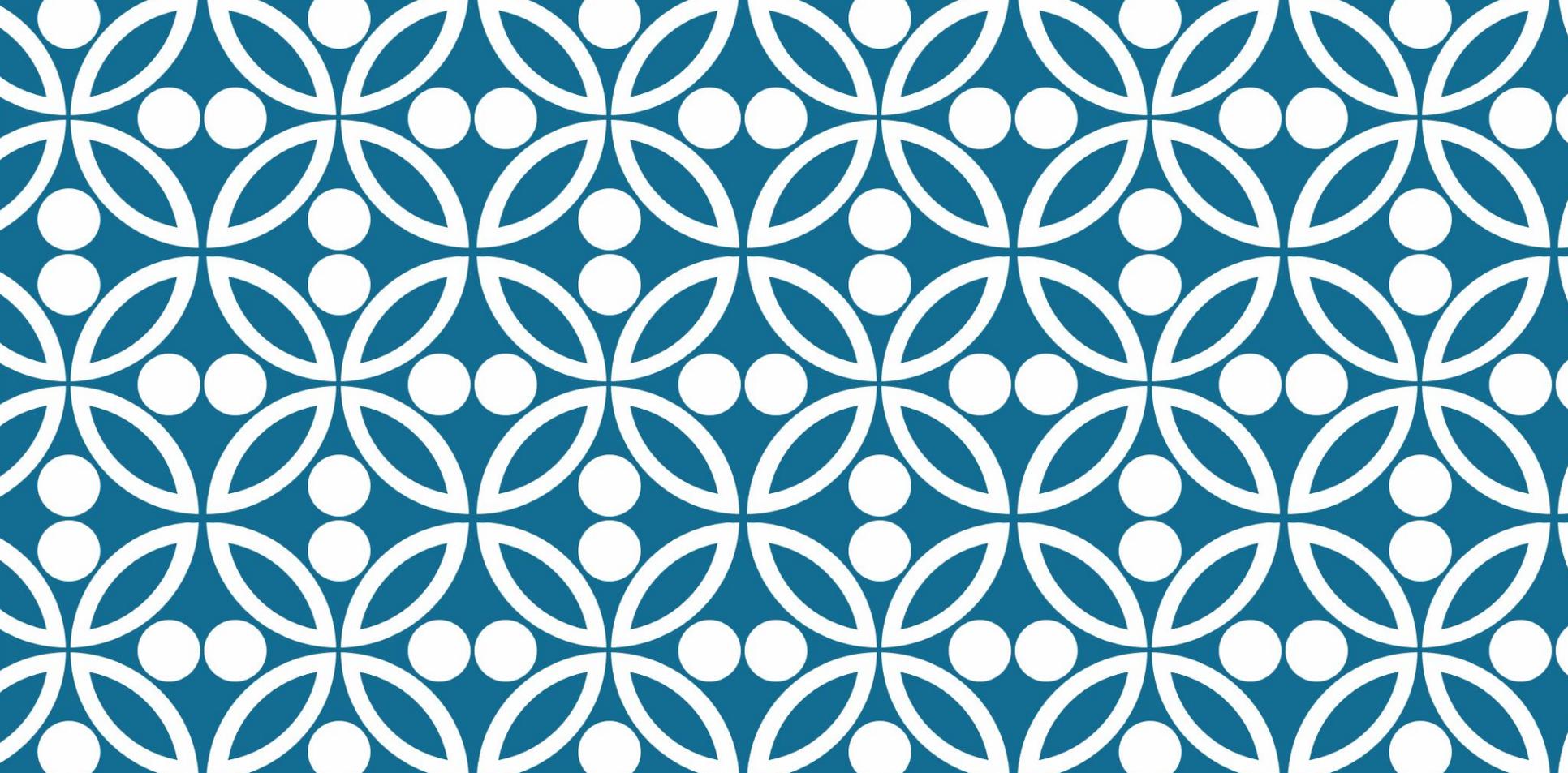
Эфирные масла

Фенольные соединения

Минорные группы (10 0

- Цианогенные гликозиды (при повреждении растения выделяется HCN, розоцветные, злаки, маниока)
- Глюкозимолаты (при повреждении выделяют токсичные газы)
- Непротеиногенные АК (очень редкие)
- Амины
- Необычные ЖК
- Специфические сахара





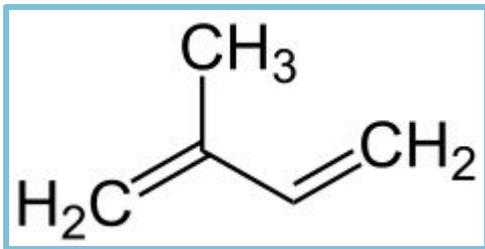
ИЗОПРЕНОИДЫ

ИЗОПРЕНОИДЫ

35 000 соединений

треть планетарной массы
углеводородов

Изопрен (гемитерпен)

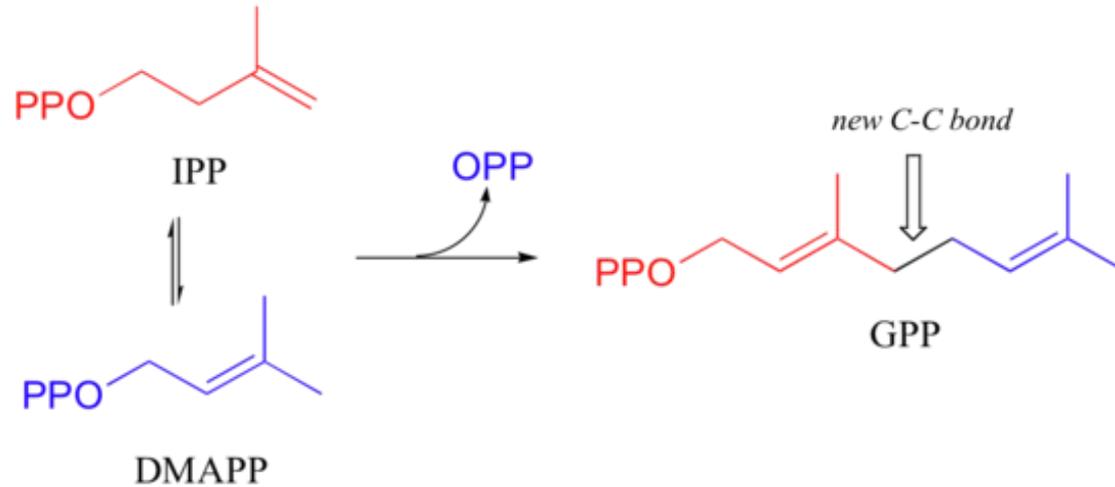


Испаряются в жаркую погоду
(сизоватая дымка) → охлаждение
растения, защита ФС аппарата

- + фитонцидный эффект
- + защита поедания

Синтез из ацетил-СоА и мевалонвой кислоты
Или из 3-Ф-глицериновой кислоты и ПВК

Синтез в хп и не только...



Диметилаллилпирофосфат

Изопентенилпирофосфат

Геранилпирофосфат

Изопентенилпирофосфат-изомераза

Голова к голове

Голова к хвосту

ГОЛОВА К ХВОСТУ

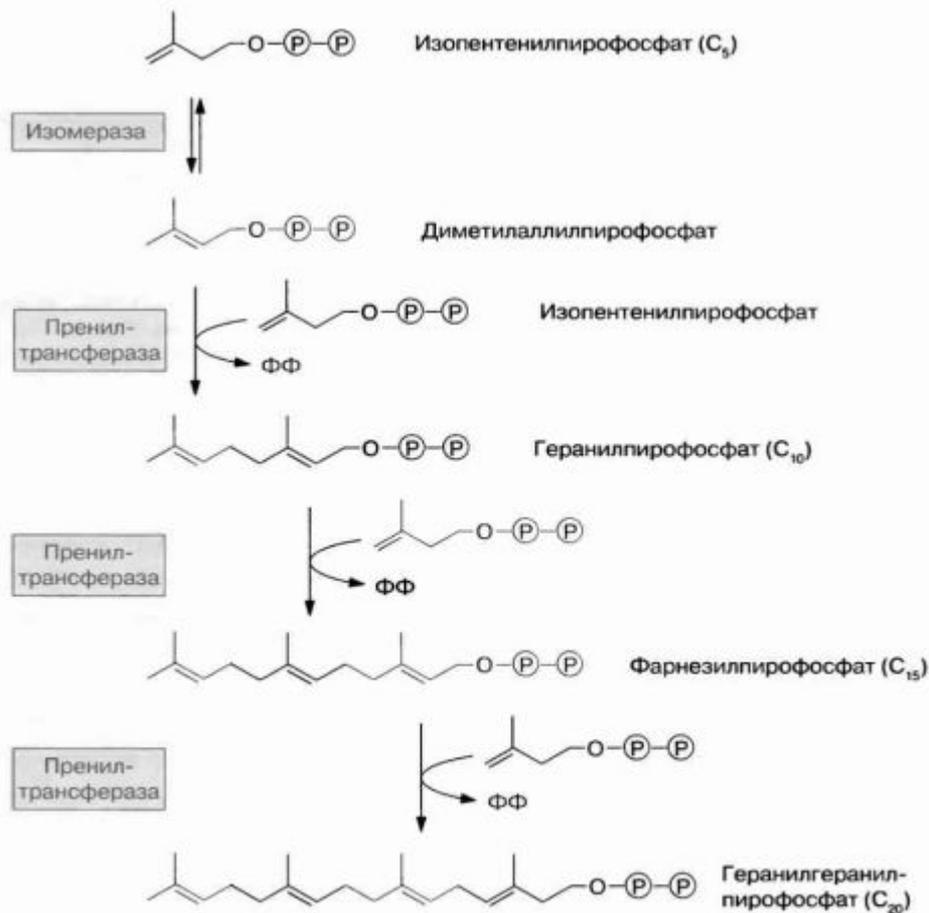
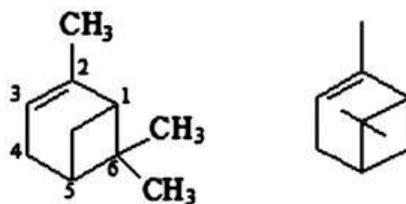


Рис. 17.4. Получение молекул изопреноидов различной длины за счет последовательного присоединения изопренильных фрагментов по принципу «голова-к-хвосту»

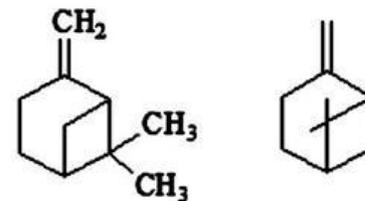
C10 - МОНОТЕРПЕНЫ

Скипидар (terpentine) →
канифоль при затвердевании



α -пинен

т. кип = 155-156°C



β -пинен

т. кип = 162-164°C

Гемитерпены C₅ изопрен

Монотерпены C₁₀ ментол

Сесквитерпены C₁₅ зингиберен (из имбиря)

Дитерпены C₂₀ фитол, гиббереллины

Сестертерпены C₂₅ мало, у морских

Тритерпены C₃₀ стероиды, сапонины

Тетратерпены C₄₀ каротиноиды

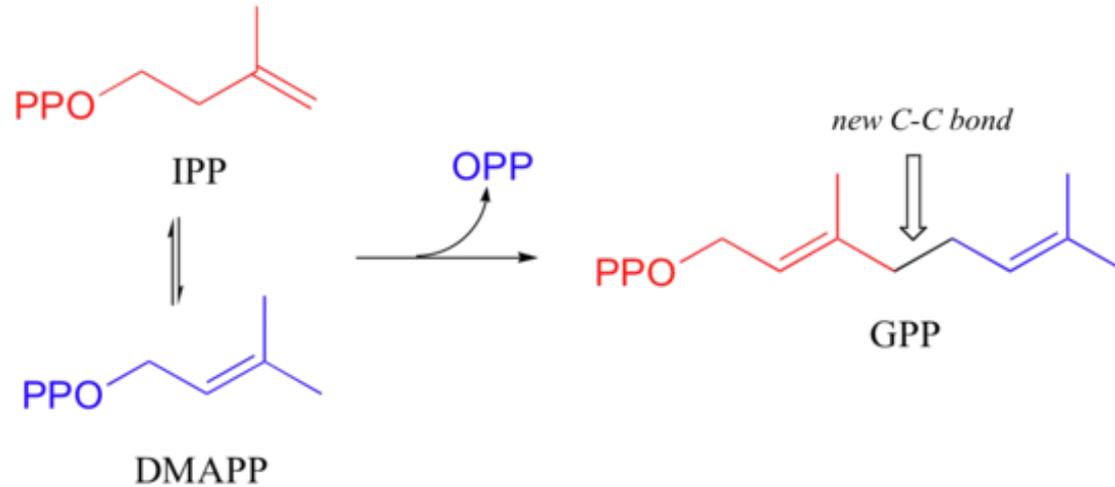
Политерпены C_n*5 каучук, гуттаперча

Голова к
хвосту

Голова к
хвосту

Голова к голове

При синтезе каждого нового звена присоединяется
DMAPP



Диметилаллилпирофосфат

Изопентенилпирофосфат

Геранилпирофосфат

Изопентенилпирофосфат-изомераза

Голова к голове

Голова к хвосту

C10

Ментол

Гераниол $\xrightarrow{\text{циклизаци}}$ Тимол,
□ Герань Я карвакрол
□ Роза Тимьян

Ваниль

Лимональ

Цитраль

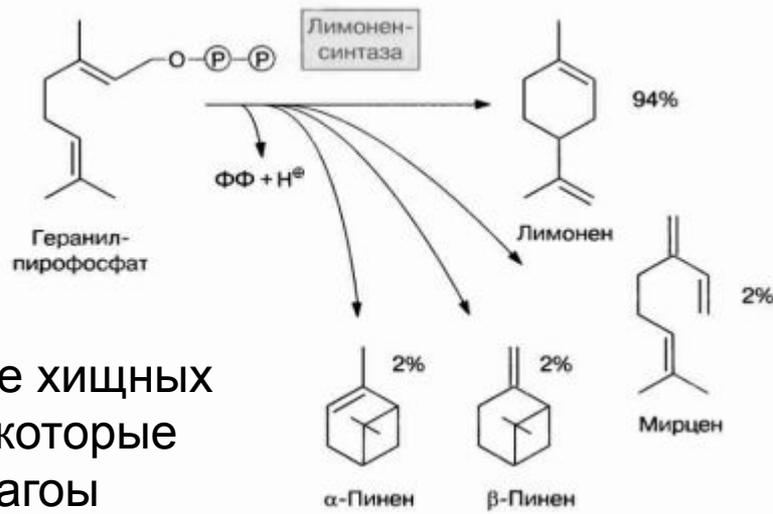
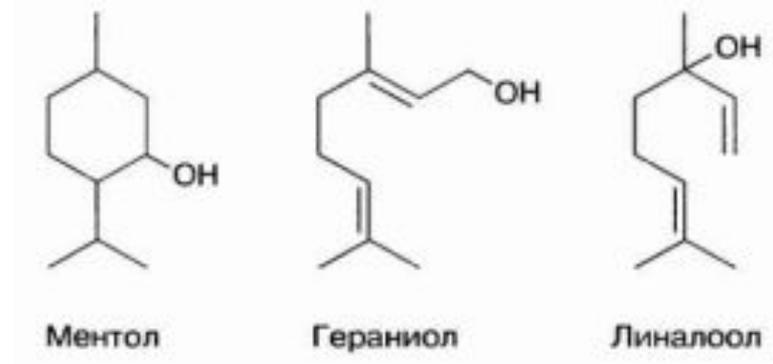
Пинен, мирцен

Эфирное масло ромашки

Защита от поедания (короеды) – пиретриновая кислота -
хризантема

Быстро разрушаются – нужны модификации

Пиретроиды – защита от эктопаразитов



Привлечение хищных насекомых, которые едят фитофаги

C15

Зингиберен (из имбиря)

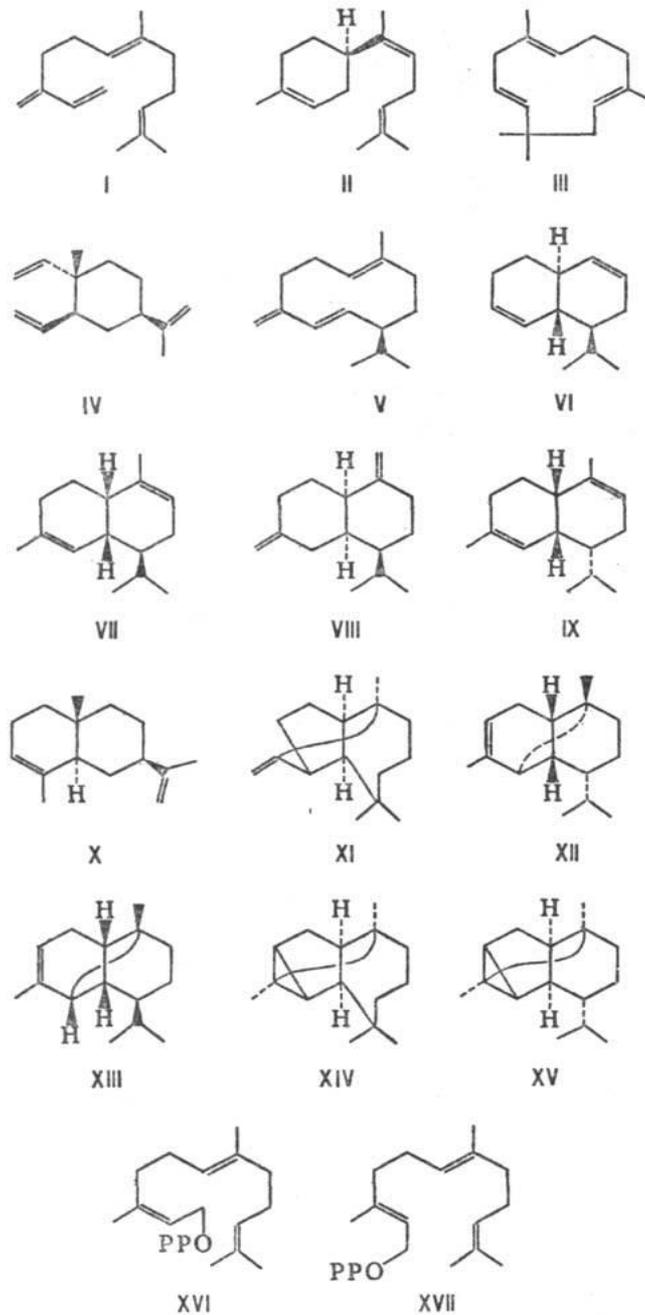
Костунолид (лактон) у
подсолнечника и полыни –
очень горький

Госсипол – хлопчатник –
защита от насекомых,
бактерий и грибов

Сиренин – аттрактант гамет
Allomyces

Ювабион тормозит
развитие насекомых

Капсидол – фитоалексин

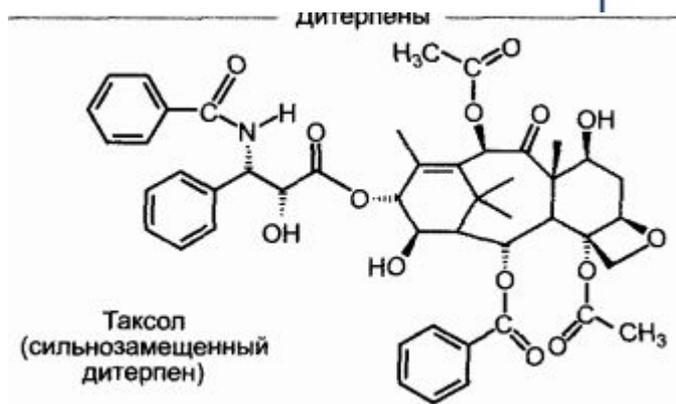


C20

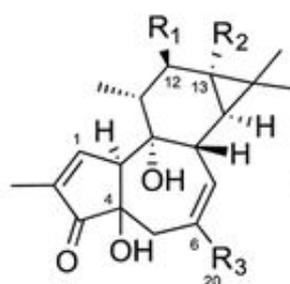
Смолы - абиетовая кислота, пихта

Форбол (молочайные) – токсичен для кожи - защита

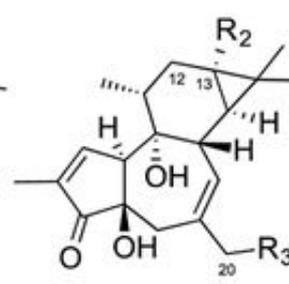
Таксол ?



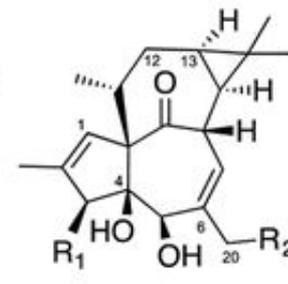
29 diterpenoids evaluated for selective inhibition of chikungunya virus (CHIKV) and HIV-I/HIV-II



phorbol esters
(1-22)



12-deoxyphorbol esters
(23-25)



ingenol esters
(26-28)

С30

Фитоэқдизон

- Мешает нормальной линьке (похож на эқдизон)
- Защита от насекомых, Nematoda
- Из моралевого корня (левзеи)
- У нас стимулирует иммунную систему

Лимоноиды – наиболее мощные репелленты

- Азадирахтин

S30 + САХАР

S30 + сахар – сапонины (soap)

Женьшень, мыльнянка, очиток

Сахар увеличивает растворимость, поверхностно активные соединения, гидрофобные и гидрофильные части

Растворение мембран клеток ЖКТ, лейкоцитов

У батата - **ямогенин**, из него синтезируют прогестерон-подобные соединения, используемые для контрацепции

Карденолиды (сердечные гликозиды) – S30 + моносахарид – нарушение работы Na/K АТФазы => нарушение работы сердца. Но в больших концентрациях – в медицине.

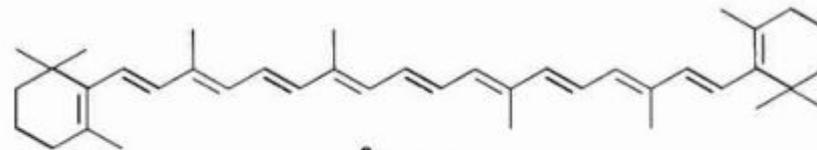
Бабочка-монарх

C40 - КАРОТИНОИДЫ

Альфа – бета, эпсилон кольца

Бета – бета, бета кольца

- Растягивает мембраны из галактолипидов
- Бета-кольцо → ретиналь



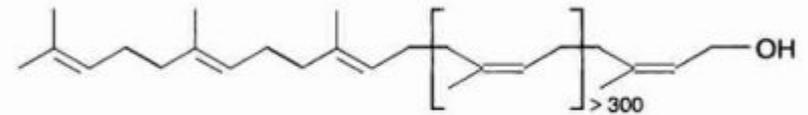
β-каротин
(тетратерпен)

ПОЛИТЕРПЕНЫ

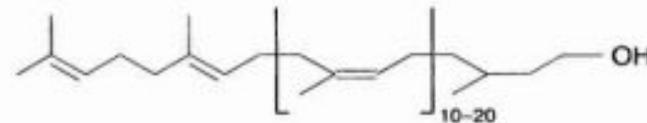
Каучук (цис-), гуттаперча(транс-)

Гевея, коксагыз, манихот, фикус

Долихол – затравка для синтеза олигосахаридов для гликозилирования белков



Каучук
(политерпен)



Долихол

КАК ПЕРВИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ

Фитольный хвост

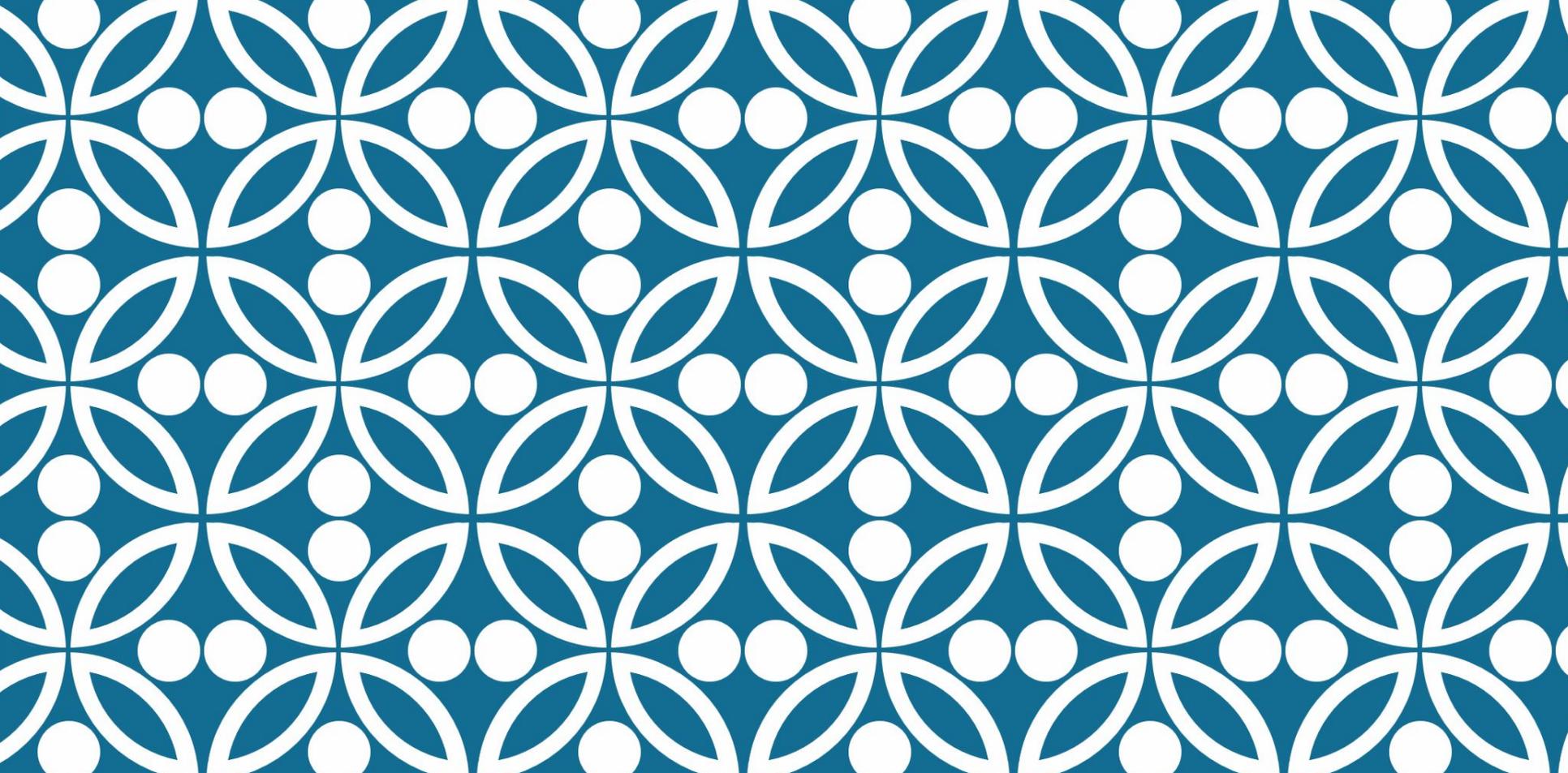
Убихинон и пластохинон

АБК

Брассиностероиды

Гиббереллины

Витамины К, Е, А



АЛКАЛОИДЫ

АЛКАЛОИДЫ

12 000 соединений
Синтез из АК

Похожие на щелочь (alkali)

Азот и кольца

Мало у голосемянных, споровых, коэволюция с теплокровными животными (защита от поедания)

Много у цветковых,

Особенно у пасленовых

Не растворимы в воде, растворимы в органических растворителях, но обычно в виде солей – растворимы в воде

КЛАССИФИКАЦИЯ

Протоалкалоиды

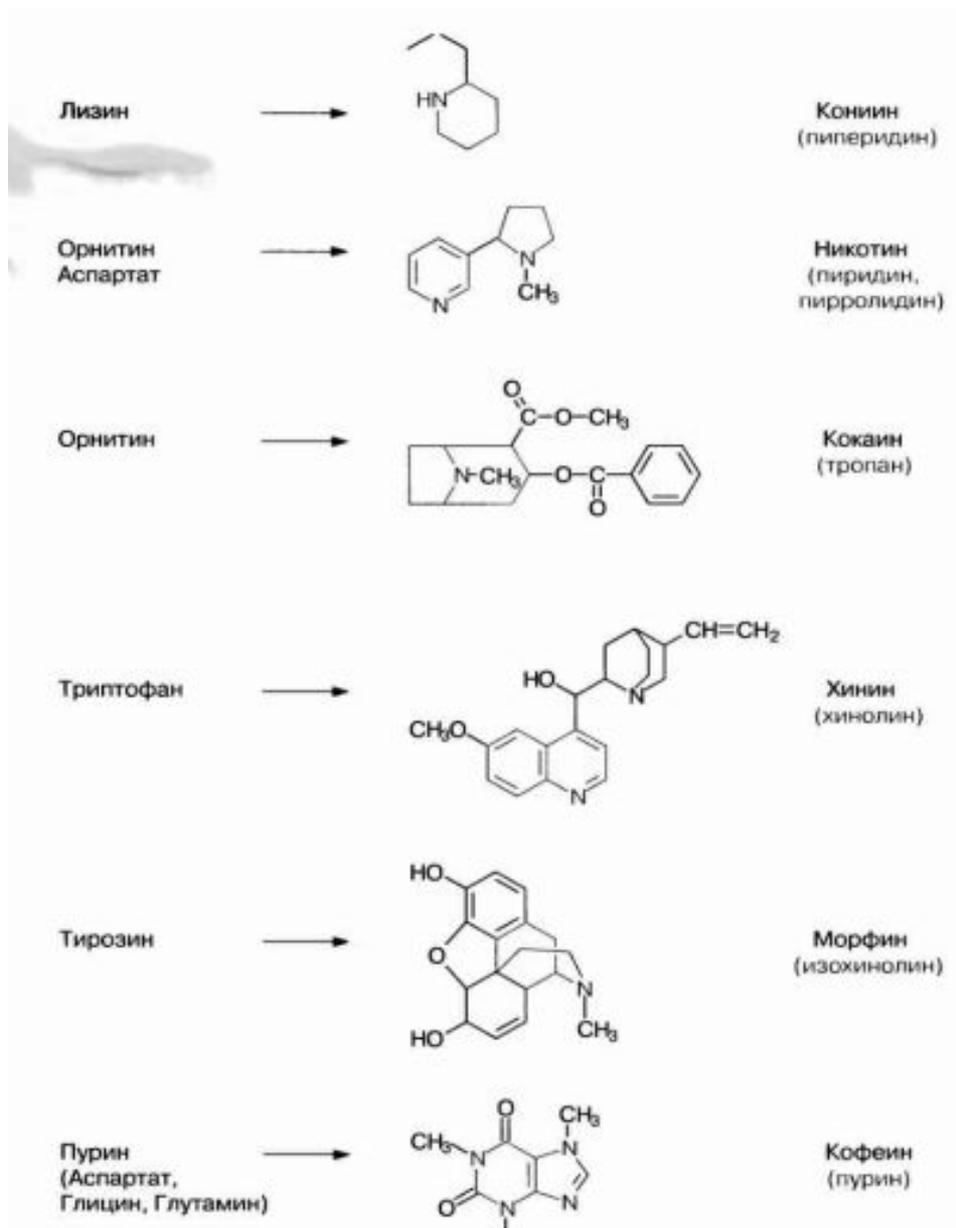
- Есть азот вне кольца → щелочные свойства
- Колхицин, капсаицин, эфедрин

Истинные алкалоиды

- Азот в составе кольца изначально

Псевдоалкалоиды

- Азот в составе кольца, но! Появляется в конце биосинтеза (синтез не из АК)
- Соланин, аконитин, атизин



Некоторые
алкалоиды и
аминокислот
ы, из которых
они
синтезируютс
я

КАК ЛЕКАРСТВА

Винбластин – нарушение клеточного деления Противопухолевый

Хинин – против лихорадки

Аймалин – снижение АД

Колхицин – из крокуса – для получения полиплоидов, увеличения урожайности, противоопухолевый

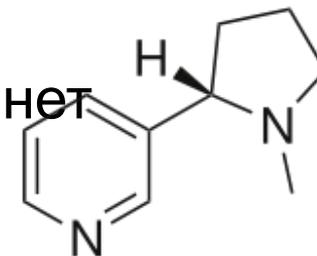
Капсаицин – красный острый перец – вырабатывается в семенах, распределяется по всему организму. Действует на болевые рецепторы → выделение эндорфинов. Репелленты

Алкалоиды красавки и белены (атропин) – расстройства мышления, дурашливость, невнятность речи, галлюцинации, эйфория, оцепенение, покраснение кожи, сухость во рту, уменьшение температуры кожи, ЧСС, расширение зрачков

Соланин – картофель, особенно в кожуре – защита от поедания, по составу ≈ гликозиды, сапонины, возбуждение, а затем угнетение нервной системы, разложение эритроцитов. Расщепляется эстеразой.

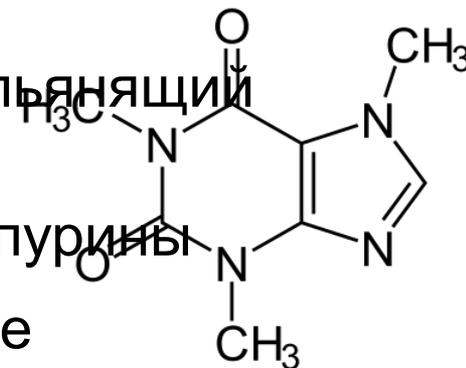
Кониин – яд, от которого умер Сократ

Никотин – пиридиновый алкалоид, вырабатывается в корнях, транспортируется по ксилеме, защита от поедания насекомыми, быстро разрушается → модификации – неоникотиноиды, есть в очитке, но нет в петунии



Аконитин, атизин – с пищей, водой, через кожу – слюнотечение, рвота, понос, слабость, аритмия, зуд, двигательное возбуждение, параличи

Галантамин – нарцисс, синтез из тирозина – пьянящий запах



Кофеин – теин, матеин, гуаранин – похож на пурины

Протоанемонин – анемонин (лютик) → жжение

Кокаин

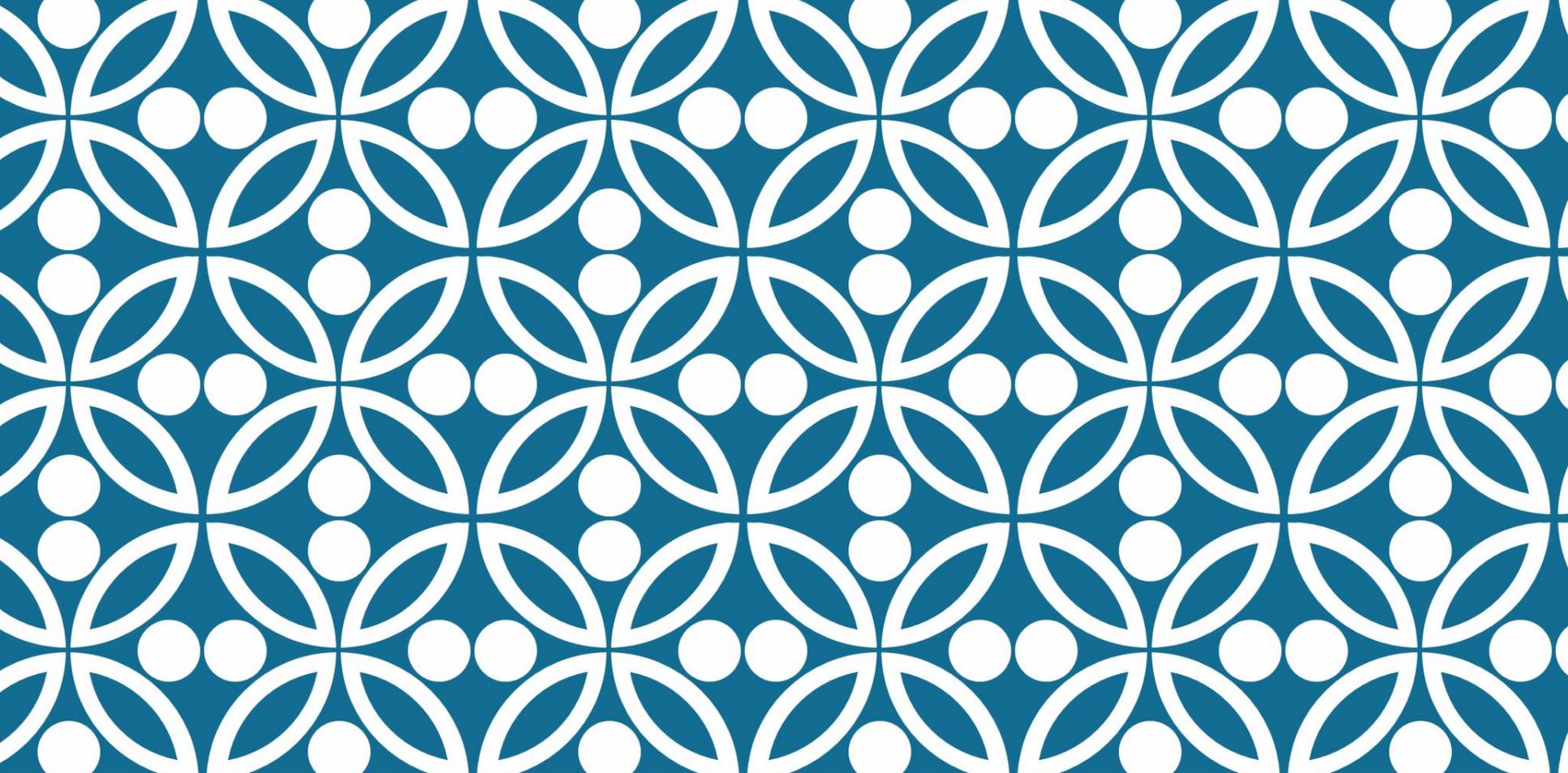
Хинин – лечение малярии

Морфин

Таксол – противоопухолевый



Беталаины – бетаксантины и бетацианины – у
гвоздичных, не могут быть вместе с антоцианами



ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

8000 соединений

Названия по числу колец и дополнительных С

Качественная реакция с Fe^{3+}

Синтез в шикиматном пути

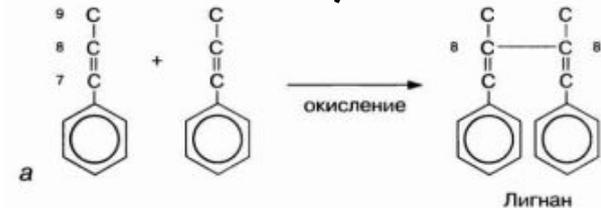
Фермент ФАЛ – фенилаланинаммияклизная реакция

Катехин чая – продукты окисления катехинов – слабоявляющий эффект – виноделие, чай, какао

Таннины – разветвленные полимеры катехинов, прочно связываются с белками

Лигнин

□ Лигнан - токсичный



Салициловая кислота – регуляция системной защиты при внедрении патогена, поранении, синтез АО и термогенез у ароидных, обжигает слизистые, летучая форма- метилсалицилат. Модификации – аспирин

Фуранокумарины – псорален, ангелицин, гиперицин – Борщевик Сосновского, лайм, морковь и другие зонтичные, запах сена

□ Псорален – вставляется между АО – УФ ловушка для АФК, нарушение структуры ДНК, обжигание кожи

□ Антибиотики

Флавоноиды – 2 или 3 шестичленных цикла, антоцианы, халконы

- Антоцианид + сахар = антоцианы
- Из них синтезируются танины

Флавононы - нарингенин у грейпфрута, гесперидин у мандарина, апельсина

Флавоны и флавонолы – желтые, поглощение в более коротковолновой области спектра – защита от УФ

- Капилляроукрепляющие

Стильбены – антибиотики

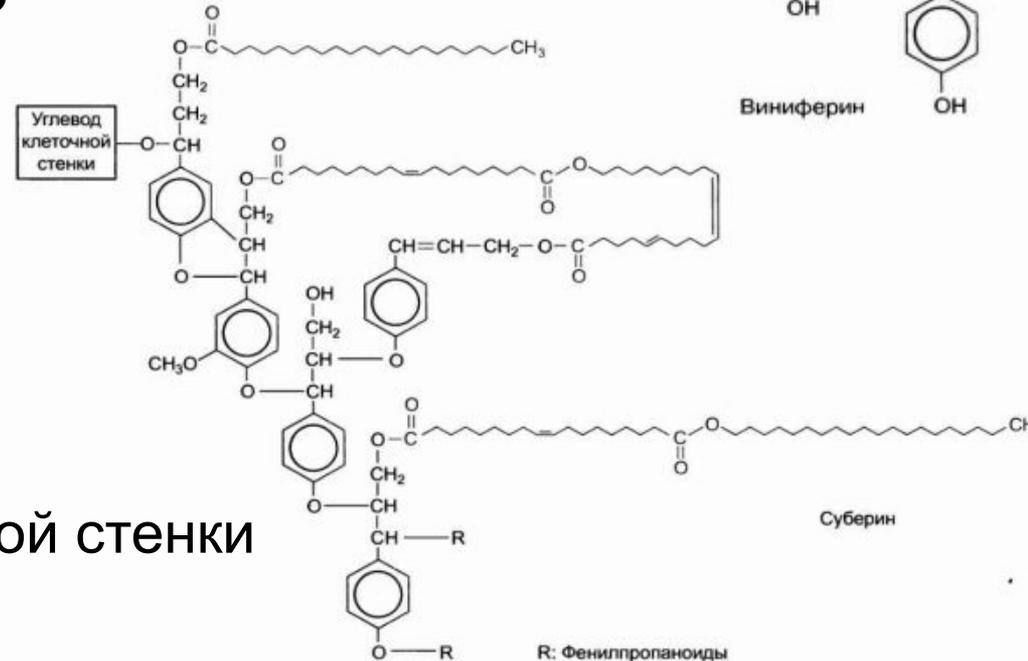
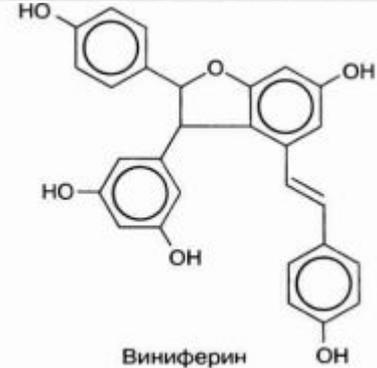
- Виниферин у винограда

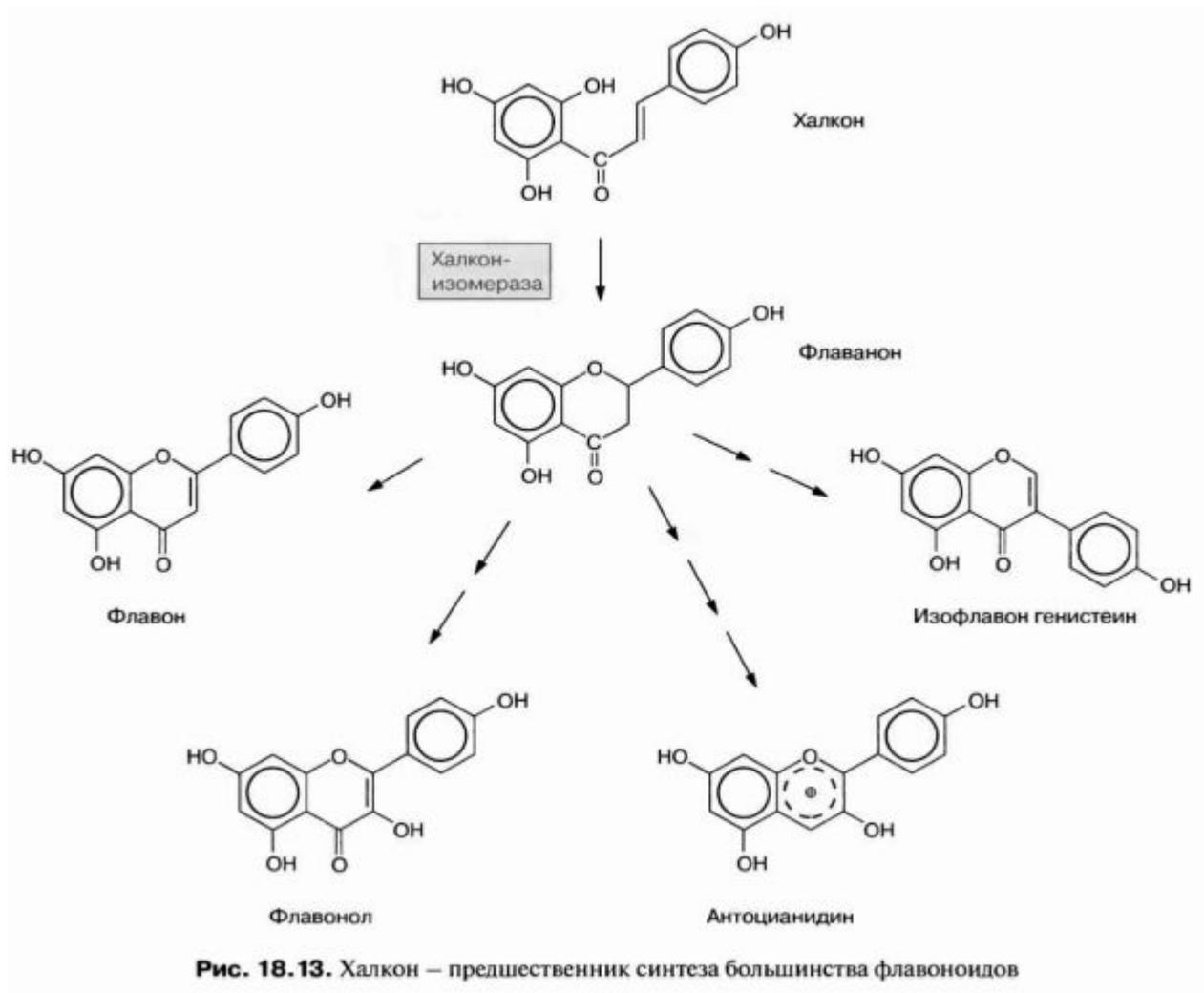
Коричные кислоты

Компоненты вторичной клеточной стенки (суберин, кутин)

Антоцианидин	Структура	Цвет*
Пеларгонидин	—	Красно-оранжевый
Цианидин	3'-ОН	Красный
Пеонидин	3'-ОСН ₃	Розовый
Дельфинидин	3'-ОН, 5'-ОН	Голубовато-фиолетовый
Петунидин	3'-ОСН ₃ , 5'-ОН	Пурпурный
Мальвидин	3'-ОСН ₃ , 5'-ОСН ₃	Красно-пурпурный

* Зависит от pH среды и ряда других факторов. — Прим. ред.





ПОЛИФЕНОЛЫ

Могут образовывать связи с коллагеном – дубление кожи, увеличение прочности

Дубительные вещества

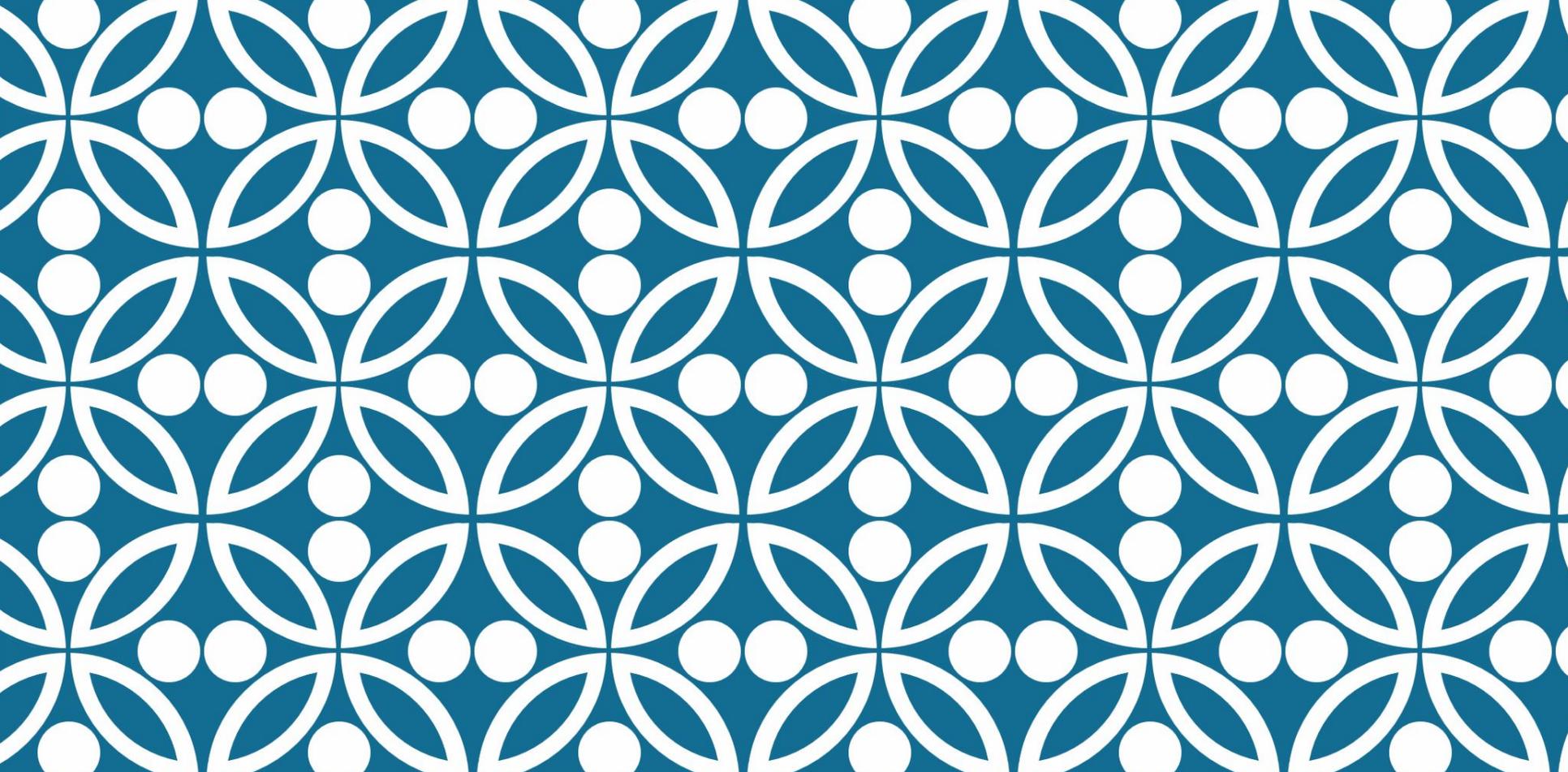
- Качественная реакция с желатином - образуются хлопья
- Теофлавин, галлотаннин (и другие танины)

Псевдодубители

СИГНАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

Бобовые выделяют флавоны и флавононы, которые действуют на *Rhizobium*

Фитоалексины при инфицировании (+ изопреноиды)



ЗАПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА СЕМЕНИ

Белки
Жиры
Углеводы

БЕЛКИ

Альбумины

- Растворимы в воде
- В основном, ферменты
- До 15%

Глобулины

- Растворимы в растворах нейтральных солей
- До 25% - горох

Проламины

- При гидролизе – много NH_3 и пролина
- Растворимы в 70% спирту
- До 50% - кукуруза

Глютелины

- Растворимы в слабых растворах щелочей
- До 70% - рис
- Глютен

Оптимальный
баланс АК
Много
незаменимых

Клейковина

ЖИРЫ

Семя запасает масла и липиды

ЖК ограничивают скорость прорастания

УГЛЕВОДЫ

Моно- и дисахариды – в околоплоднике Вкусно!

Полисахариды – запасаются в семени Сложно есть!