

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/watch?v=8AL_48yUuB8&list=PL3XfyvuZrRNs-6s44-BhtQoSGzVilPzy8&index=4)
- [https://www.youtube.com/playlist?list=PLcsjsqLLSfNCw\\_vLjHBM45kl5y80W000N](https://www.youtube.com/playlist?list=PLcsjsqLLSfNCw_vLjHBM45kl5y80W000N)
- [https://www.youtube.com/playlist?list=PLxGo9dxQkqWB3rASXQM\\_EHV0uaytz\\_fEzs](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	$\beta$ -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

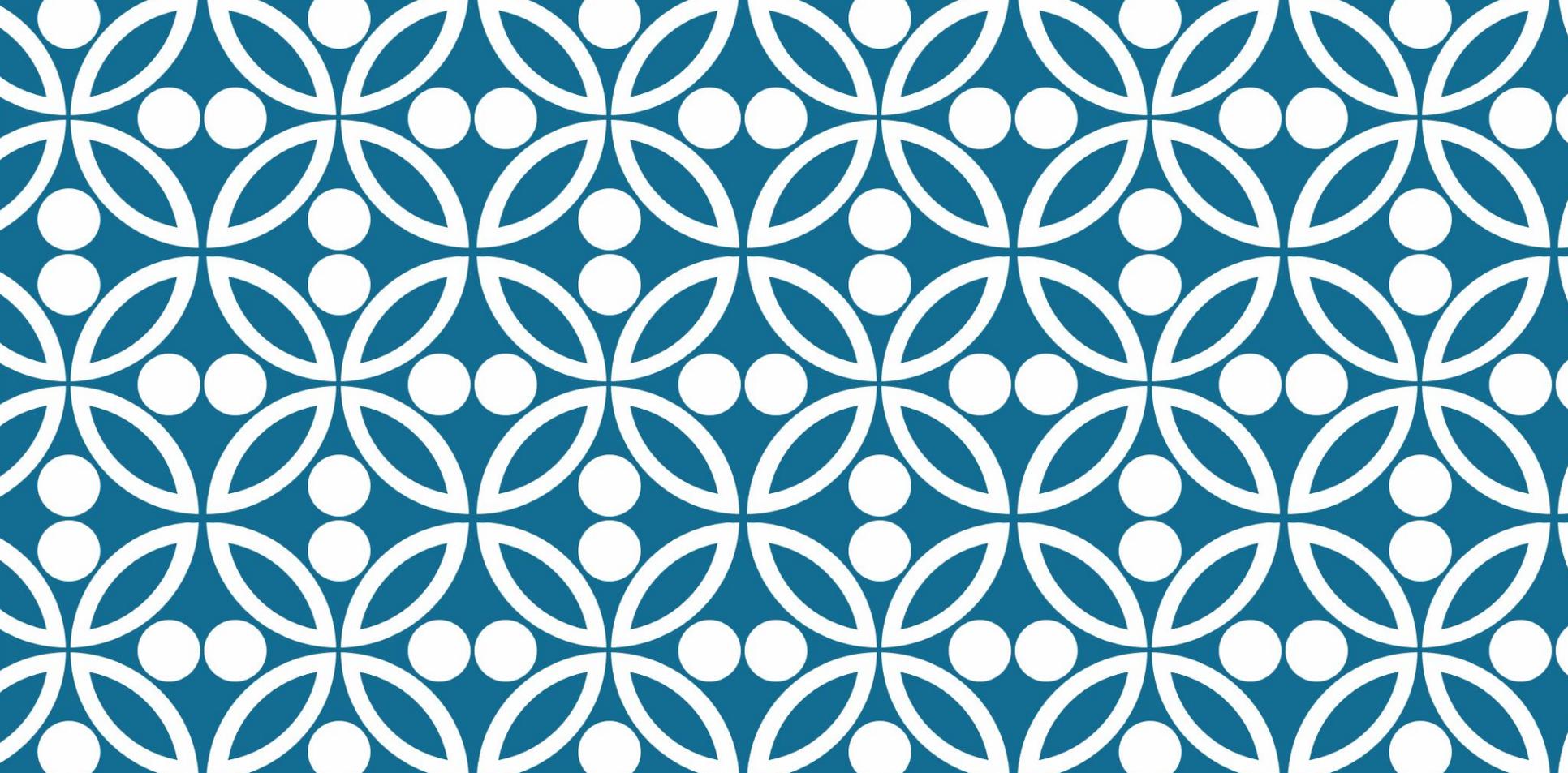
Эфирные масла

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





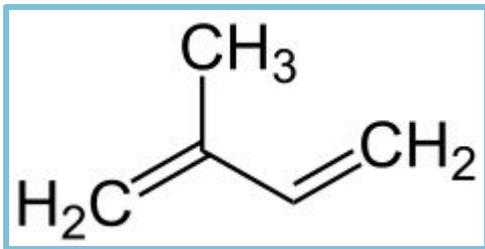
# ИЗОПРЕНОИДЫ

# ИЗОПРЕНОИДЫ

35 000 соединений

треть планетарной массы углеводородов

Изопрен (гемитерпен)

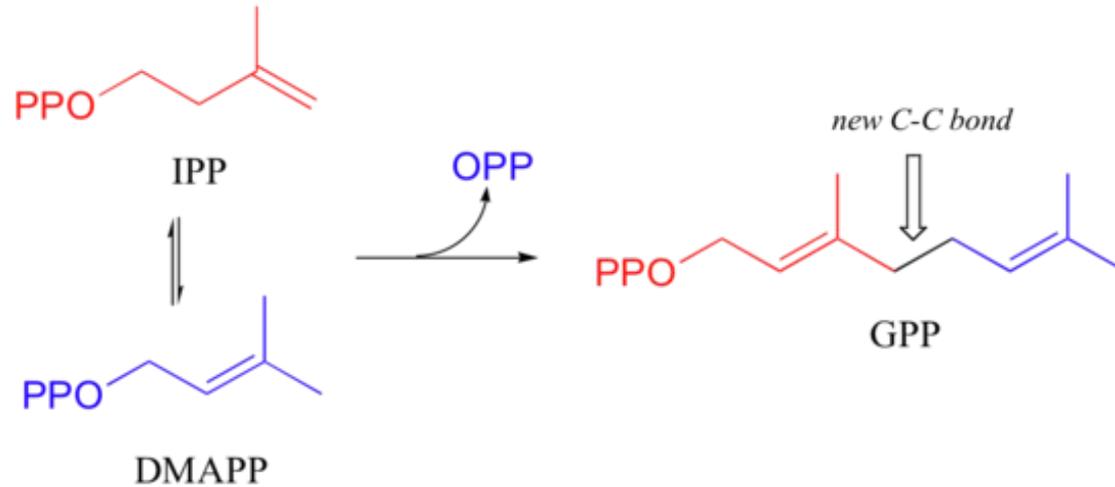


Испаряются в жаркую погоду (сизоватая дымка) → охлаждение растения, защита ФС аппарата

- + 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

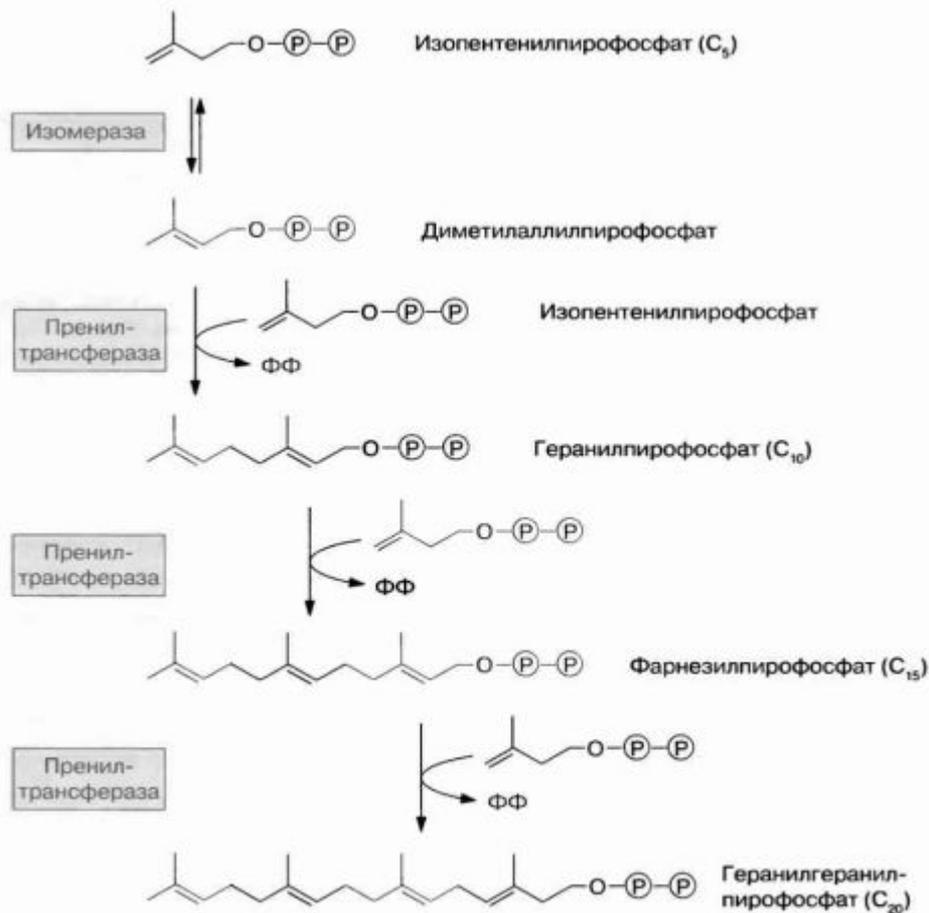
Геранилпирофосфат

Изопентенилпирофосфат-изомераза

Голова к голове

Голова к хвосту

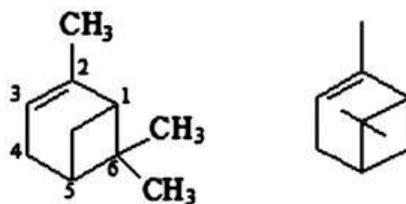
# ГОЛОВА К ХВОСТУ



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

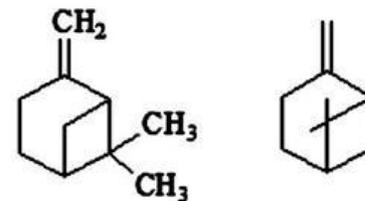
# C10 - МОНОТЕРПЕНЫ

Скипидар (terpentine) →  
канифоль при затвердевании



$\alpha$ -пинен

т. кип = 155-156°C



$\beta$ -пинен

т. кип = 162-164°C

Гемитерпены C<sub>5</sub> изопрен

Монотерпены C<sub>10</sub> ментол

Сесквитерпены C<sub>15</sub> зингиберен (из имбиря)

Дитерпены C<sub>20</sub> фитол, гиббереллины

Сестертерпены C<sub>25</sub> мало, у морских

Тритерпены C<sub>30</sub> стероиды, сапонины

Тетратерпены C<sub>40</sub> каротиноиды

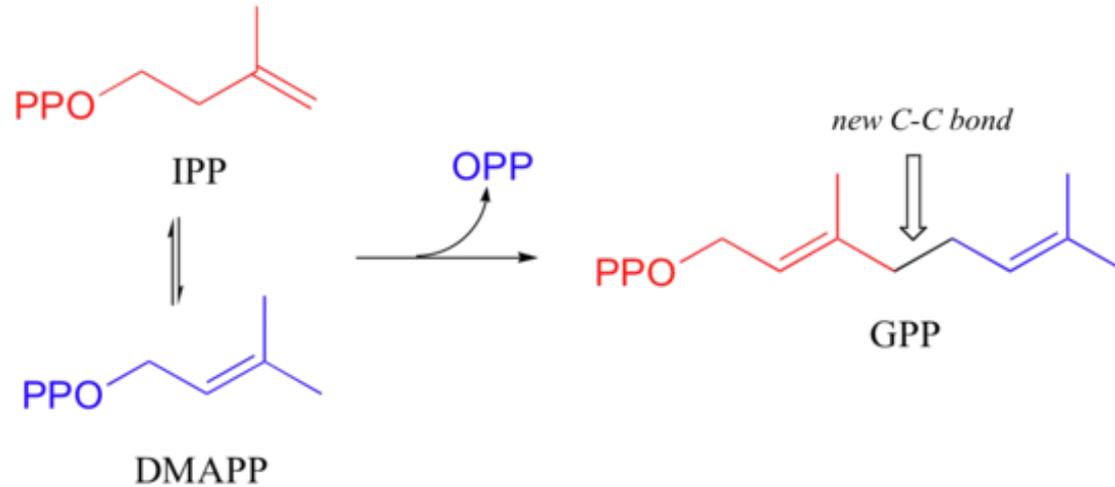
Политерпены C<sub>n</sub>\*5 каучук, гуттаперча

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, карвакрол  
□ Герань Я  
□ Роза Тимьян

Ваниль

Лимональ

Цитраль

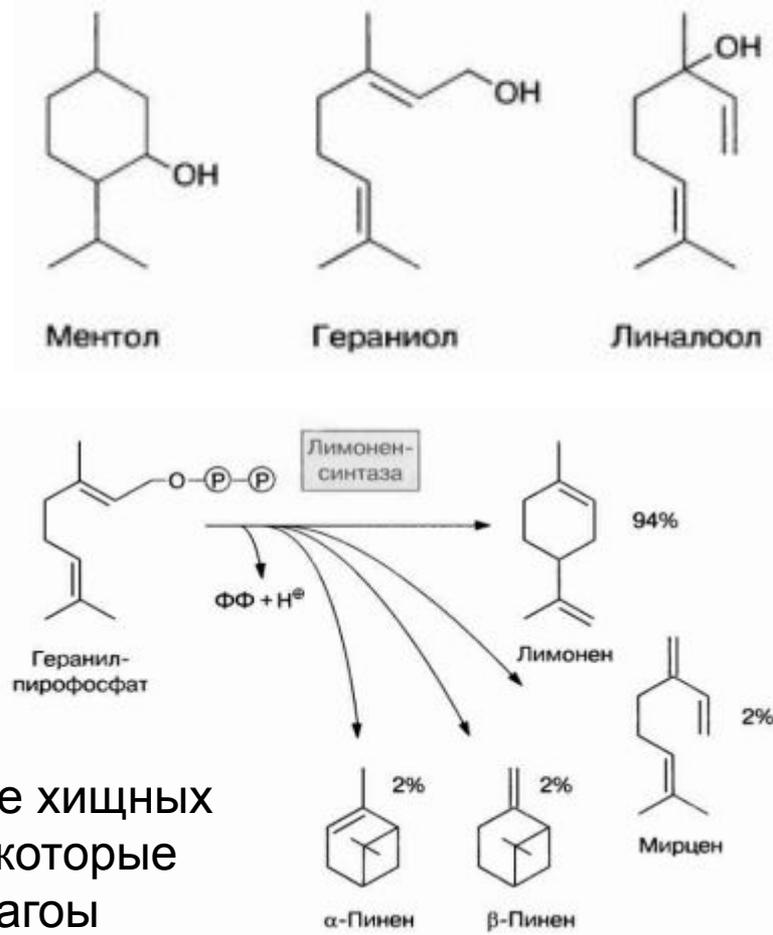
Пинен, мирцен

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)

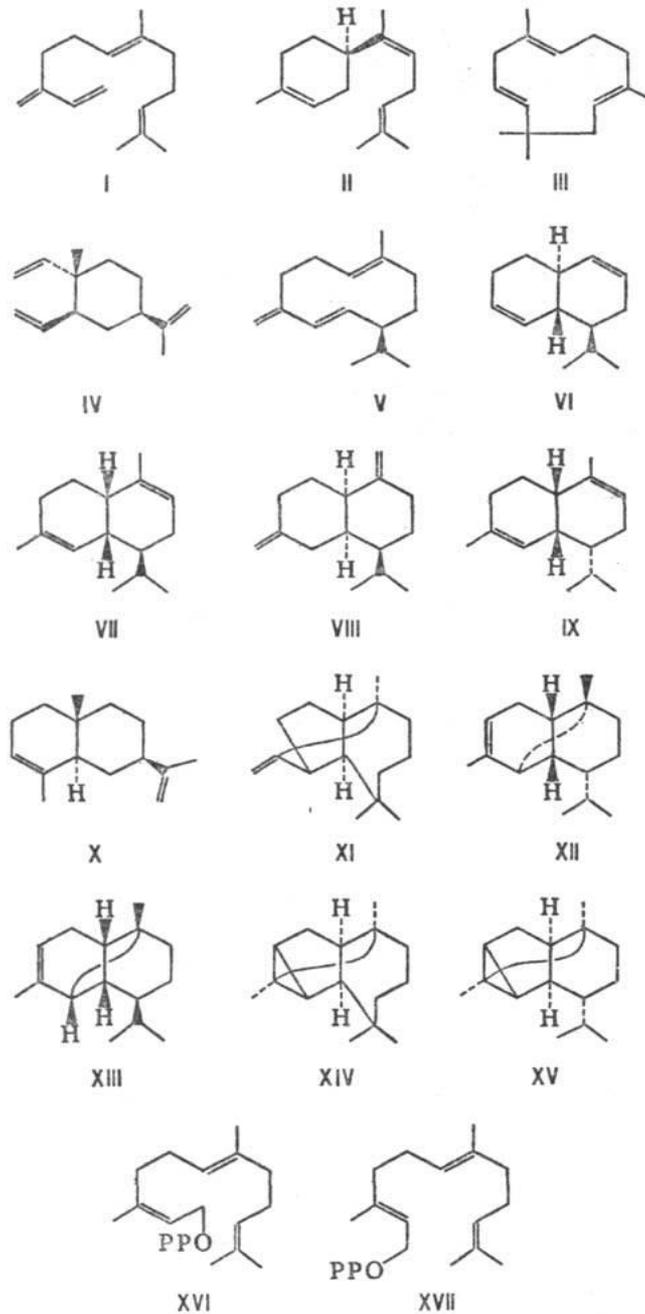
Костунолид (лактон) у  
подсолнечника и полыни –  
очень горький

Госсипол – хлопчатник –  
защита от насекомых,  
бактерий и грибов

Сиренин – аттрактант гамет  
*Allomyces*

Ювабион тормозит  
развитие насекомых

Капсидол – фитоалексин

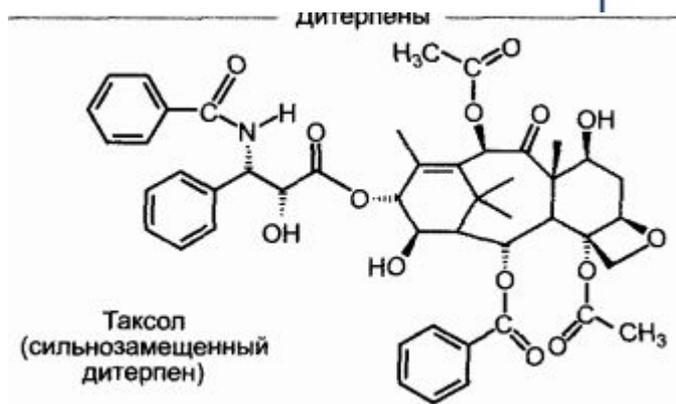


# C20

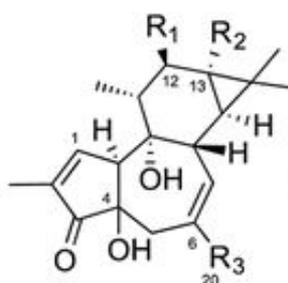
Смолы - абиетовая кислота, пихта

Форбол (молочайные) – токсичен для кожи - защита

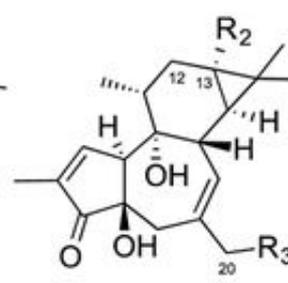
Таксол ?



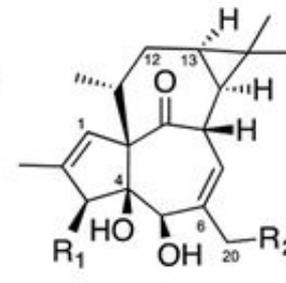
29 diterpenoids evaluated for selective inhibition of chikungunya virus (CHIKV) and HIV-I/HIV-II



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.**

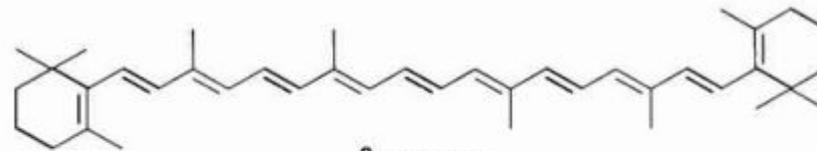
Бабочка-монарх

# C40 - КАРОТИНОИДЫ

Альфа – бета, эпсилон кольца

Бета – бета, бета кольца

- Растягивает мембраны из галактолипидов
- Бета-кольцо → ретиналь



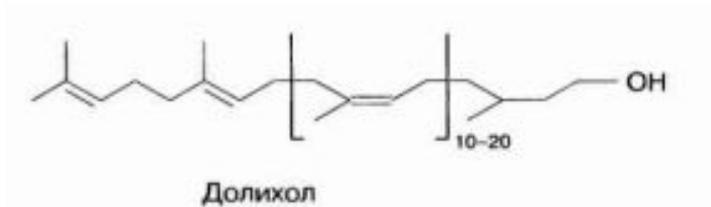
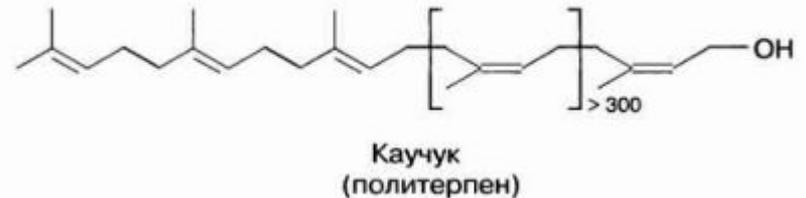
β-каротин  
(тетратерпен)

# ПОЛИТЕРПЕНЫ

Каучук (цис-), гуттаперча(транс-)

Гевея, коксагыз, манихот, фикус

Долихол – затравка для синтеза олигосахаридов для гликозилирования белков



# КАК ПЕРВИЧНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ

Фитольный хвост

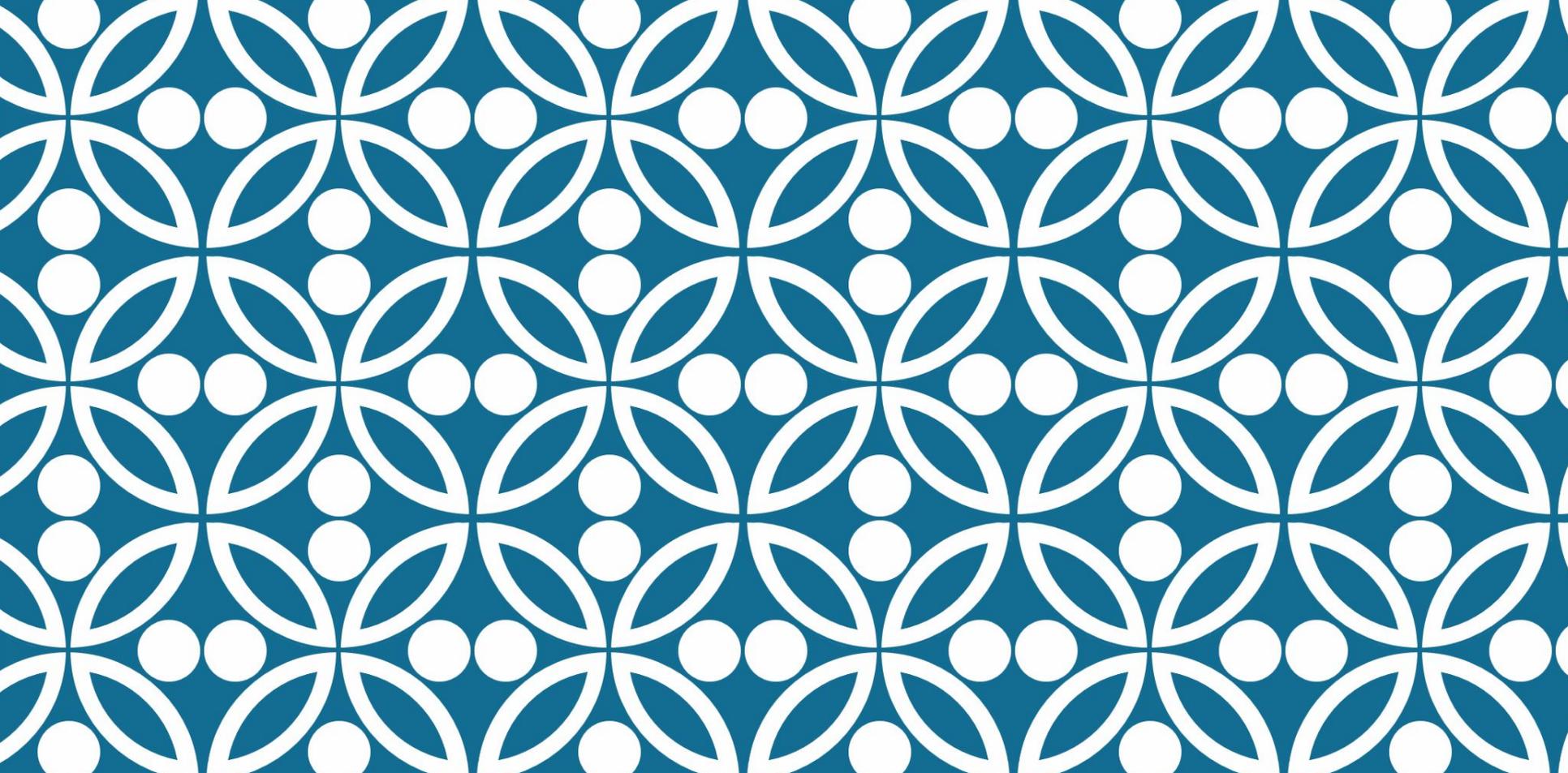
Убихинон и пластохинон

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

Козволюция 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

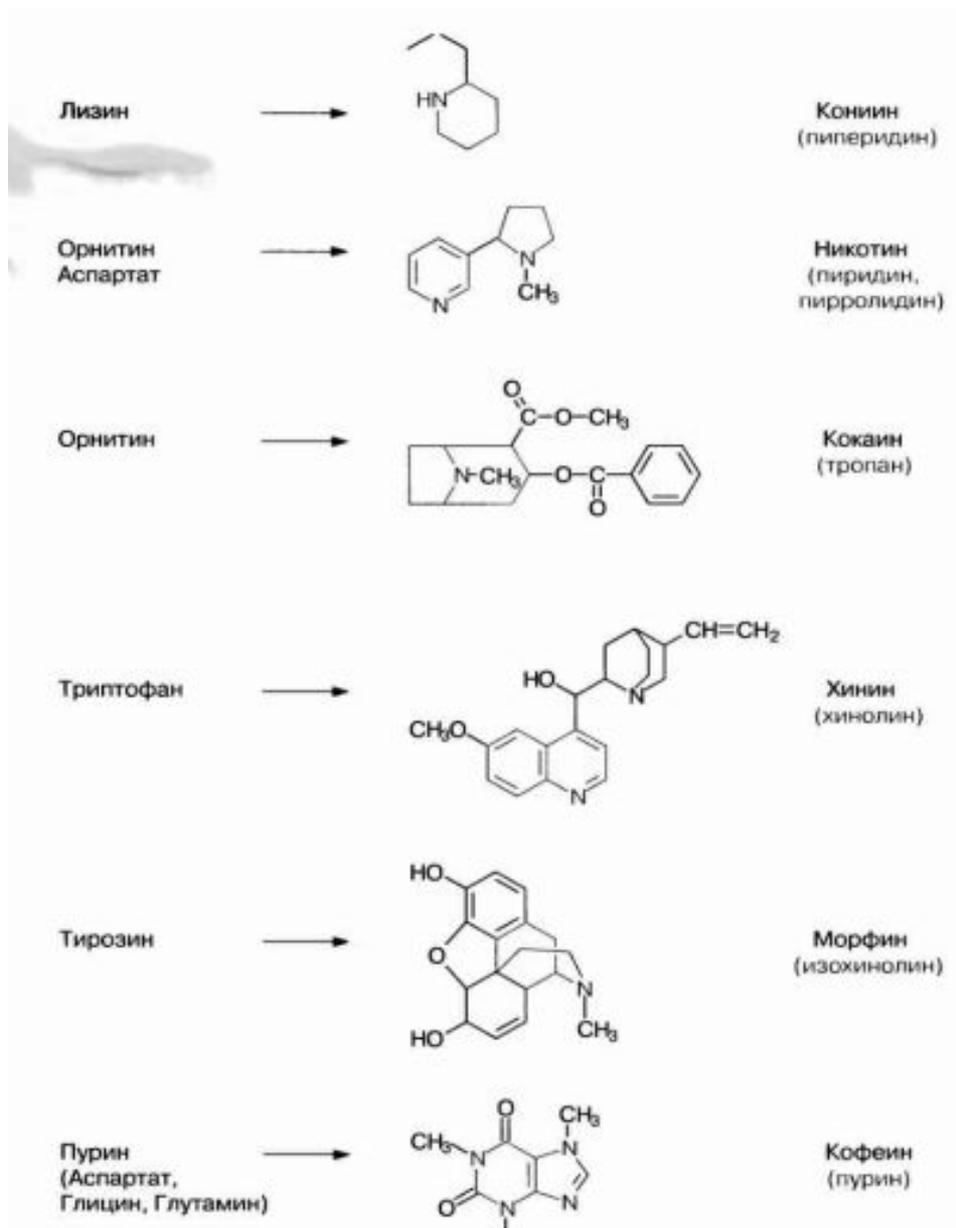
- Есть азот вне кольца → щелочные свойства
- Колхицин, капсаицин, эфедрин

## 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 Противоопухолевый

Хинин – против лихорадки

Аймалин – снижение АД

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

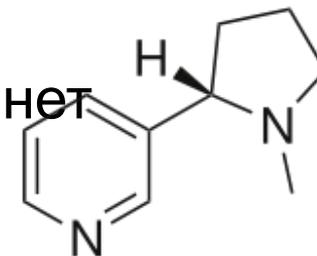
**Капсаицин** – красный острый перец – вырабатывается в семенах, распределяется по всему организму. Действует на болевые рецепторы → выделение эндорфинов. Репелленты

**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.

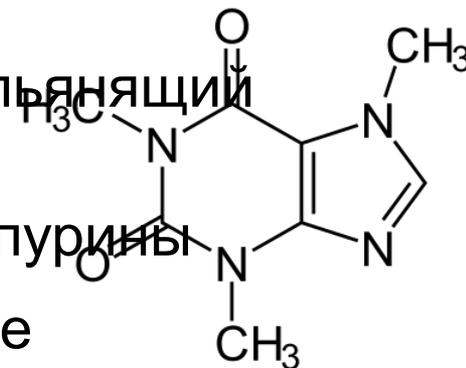
**Кониин** – яд, от которого умер Сократ

**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**

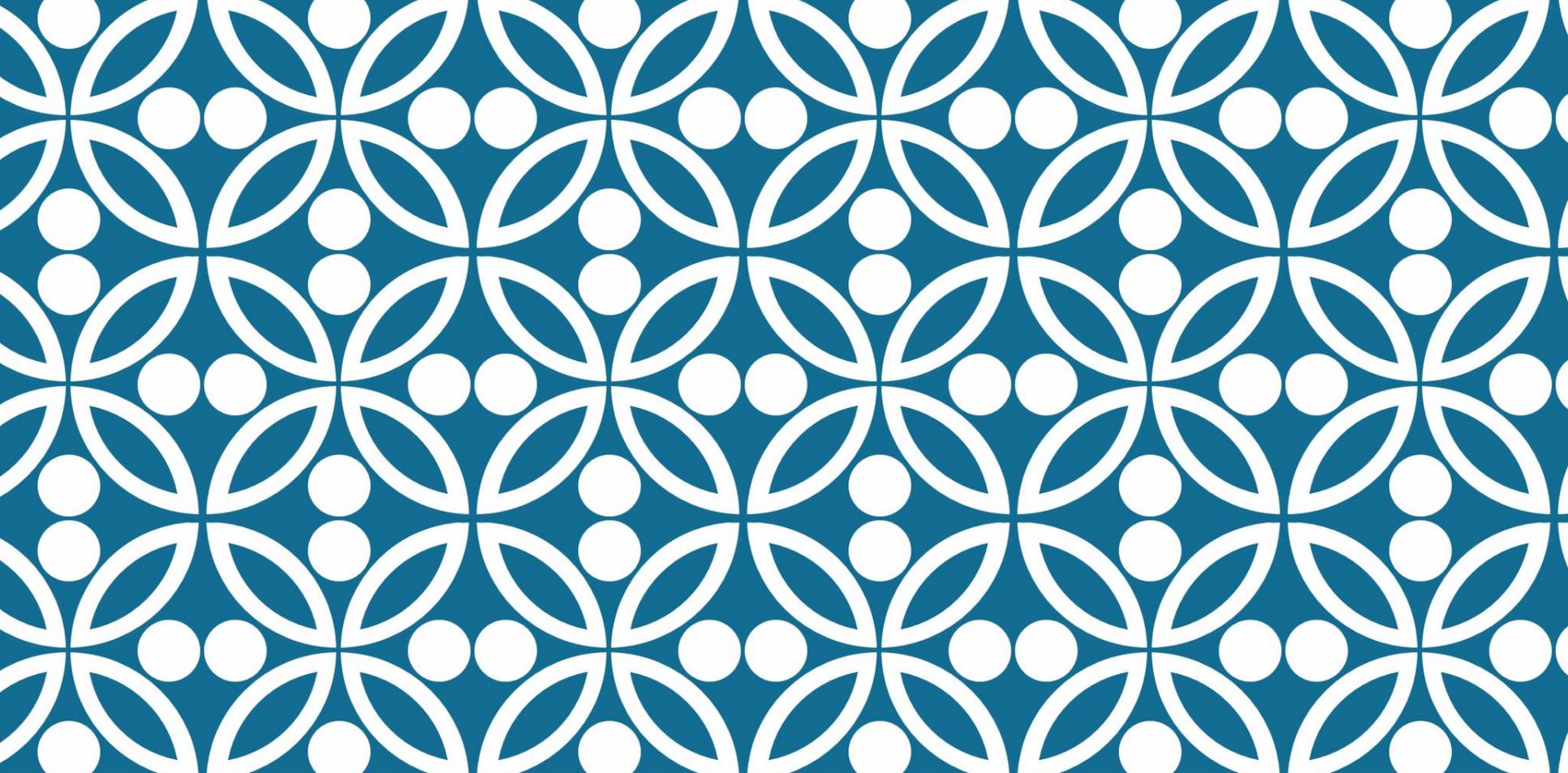
**Хинин** – лечение малярии

**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

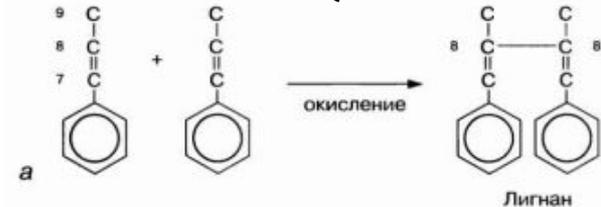
Фермент ФАЛ – фенилаланинаммияклизная реакция

**Катехин** чая – продукты окисления катехинов – слабвяжущий 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

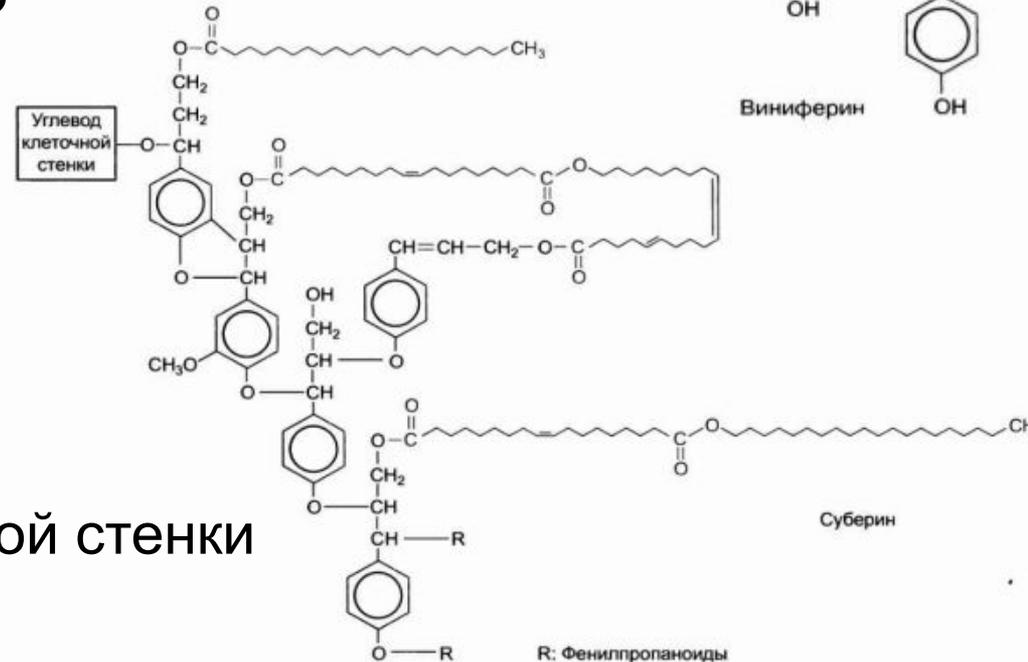
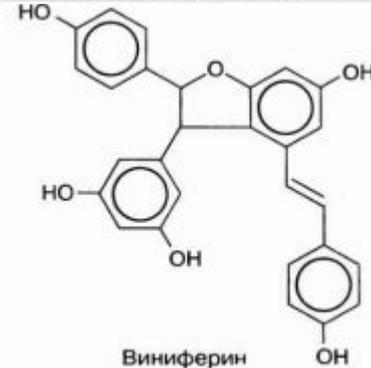
- Виниферин у винограда

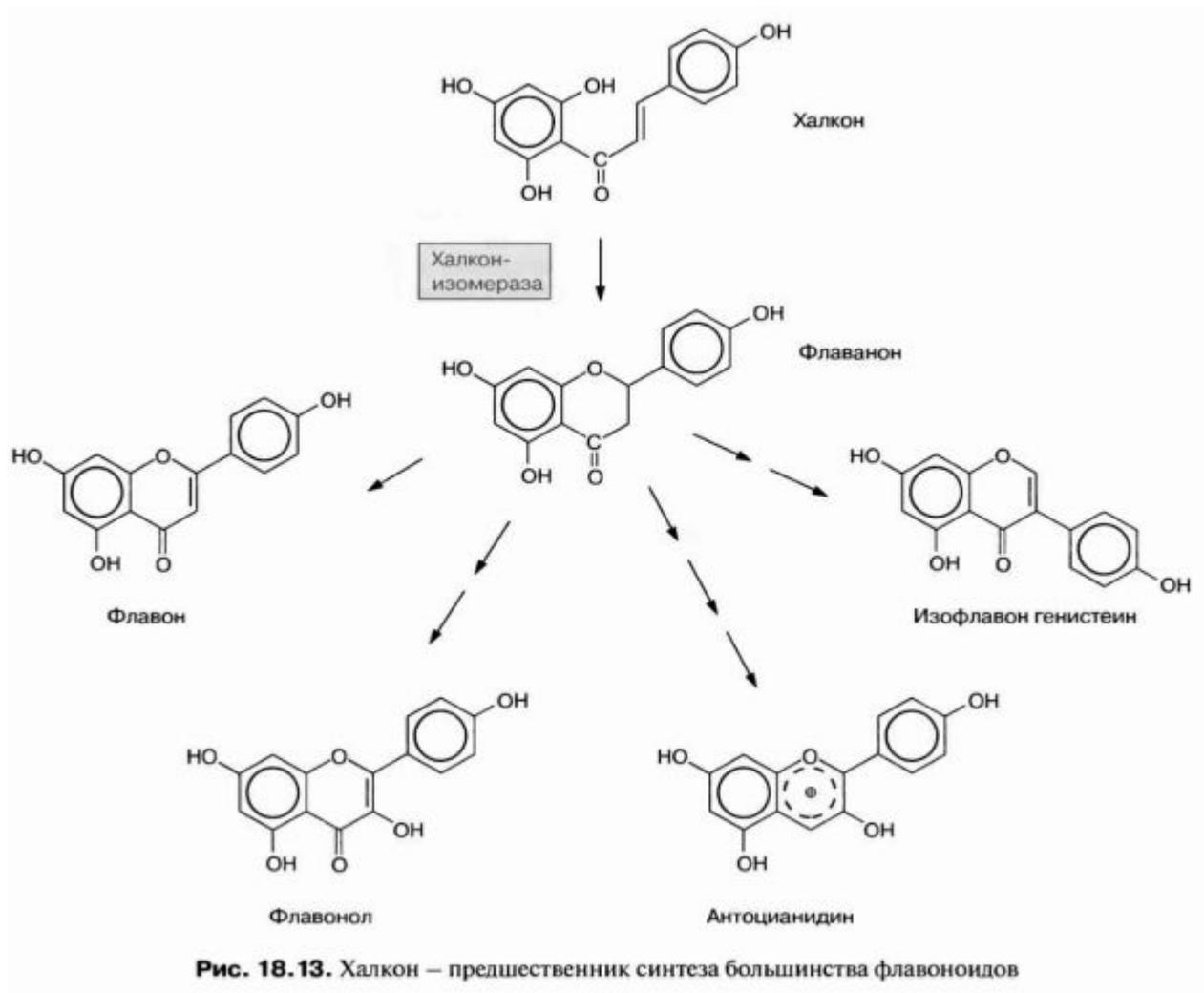
**Коричные кислоты**

**Компоненты вторичной клеточной стенки (суберин, кутин)**

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

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





# ПОЛИФЕНОЛЫ

Могут образовывать связи с коллагеном – дубление кожи, увеличение прочности

## Дубительные вещества

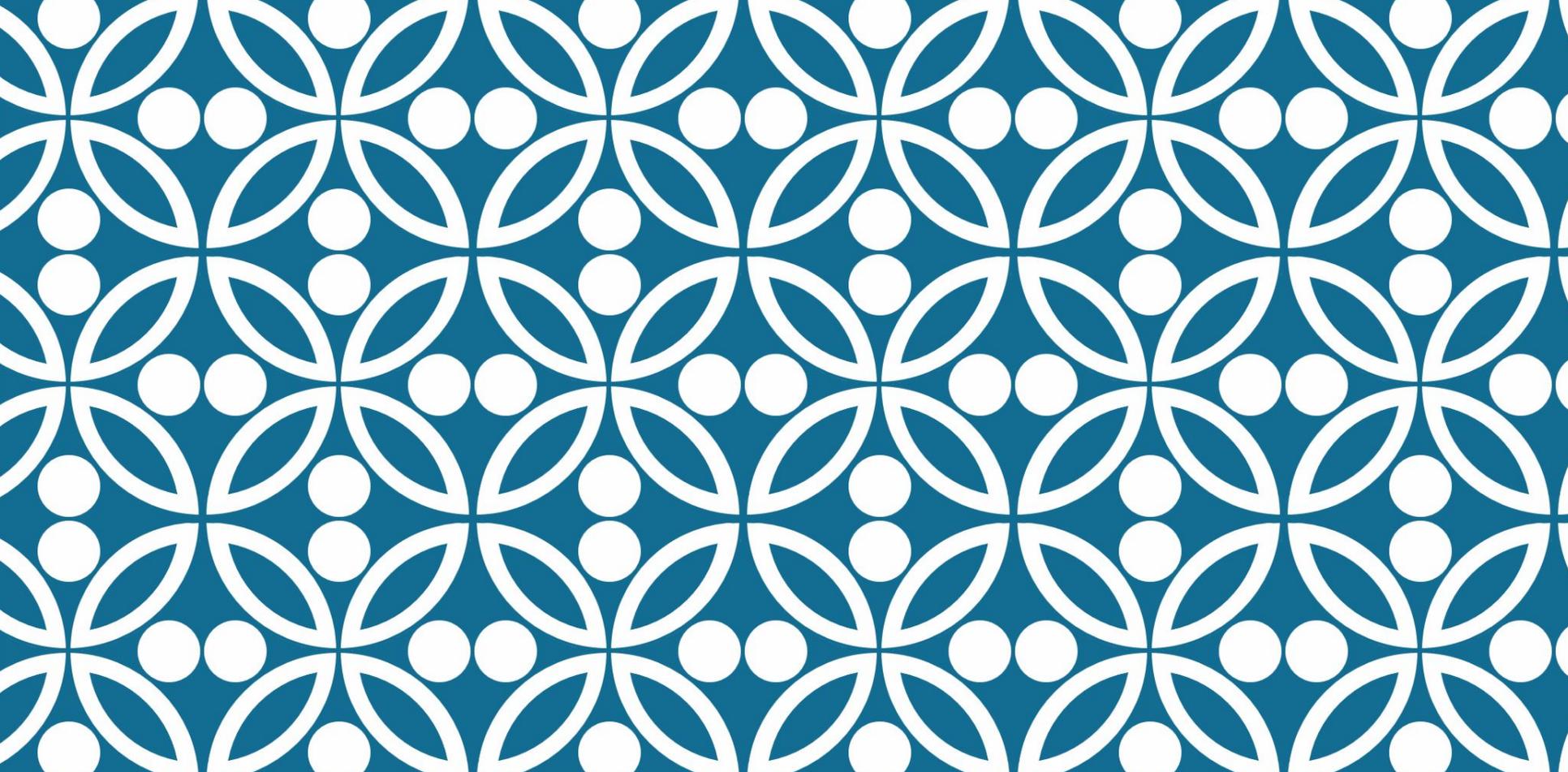
- Качественная реакция с желатином - образуются хлопья
- Теофлавин, галлотаннин (и другие танины)

## 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  $\text{NH}_3$  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!