

# Вторичный метаболизм

**Первичный метаболизм** – совокупность химических реакций в организме, обеспечивающих его веществами для построения тела и энергией для поддержания жизнедеятельности.

**Первичные метаболиты** имеют функциональное значение на уровне клетки.

**Вторичный метаболизм** – уникальный набор биохимических соединений и их химических превращений у конкретного вида растения.

## Соединения вторичного метаболизма

- свойственны лишь определенным, иногда очень немногим, организмам;
- образуются преимущественно у малоподвижных живых организмов – растений и грибов, а также у прокариот;
- функционируют на уровне целого растения;
- часто выполняют функции внешнего и внутреннего взаимодействия;
- защищают растение от вредителей и патогенов;
- участвуют в размножении растений, придавая окраску и запах цветам и плодам;
- имеют выраженные ароматические, биологические, токсические свойства.



# Вторичный метаболизм

Понятие «первичных» и «вторичных» компонентов клетки было введено в немецким биологом Альбрехтом Косселем (1891 г.).

К настоящему времени идентифицировано более 100 000 индивидуальных соединений вторичного метаболизма.

## Признаки вторичных метаболитов:

- присутствуют не во всех растениях;
- обладают биологической активностью;
- имеют относительно небольшую молекулярную массу (2-3 кДа);
- синтезируются из небольшого набора исходных соединений.

## Принципы классификации вторичных метаболитов:

- эмпирическая классификация, основанная на определенных свойствах вторичных метаболитов;
- химическая классификация, основанная на признаках химической структуры вторичных метаболитов;
- биохимическая классификация, базирующаяся на способах биосинтеза вторичных метаболитов;
- функциональная классификация, основанная на функциях вторичных метаболитов в растении.

# Классификация вторичных метаболитов

Органические кислоты алифатического ряда

Гидроароматические соединения

Фенольные соединения

Гликозиды

Эфирные масла

Каучук и гуттаперча

Алкалоиды

Регуляторы роста растений

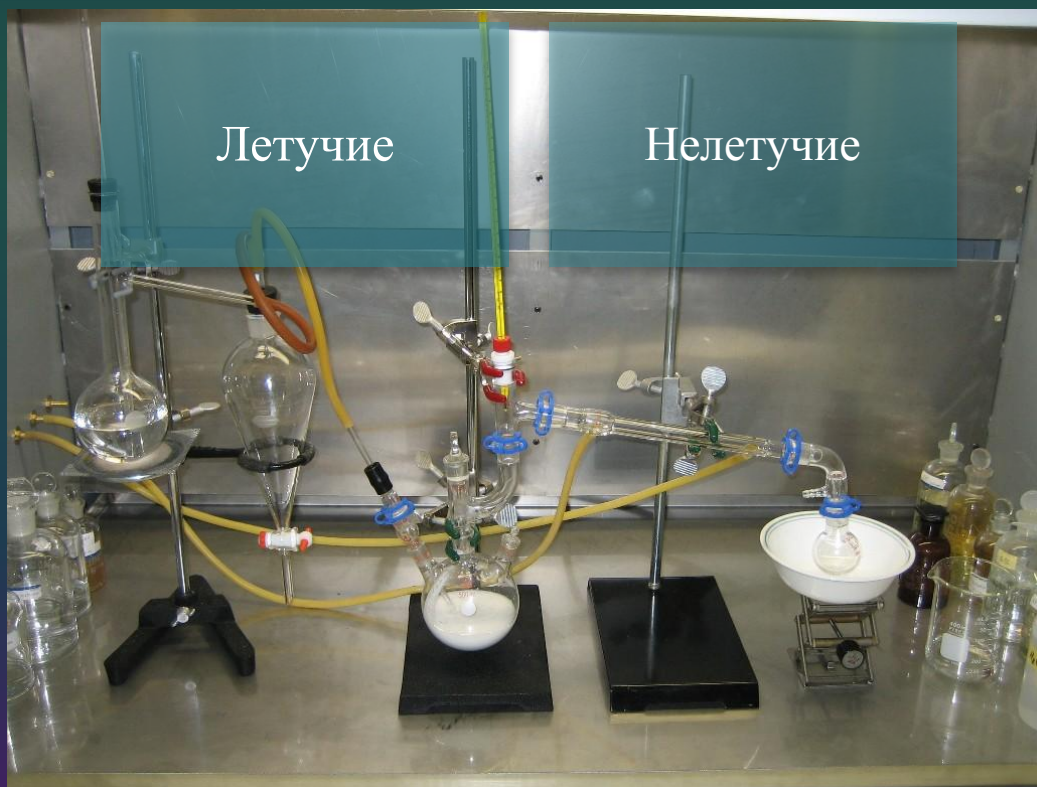
Антибиотики. Фитонциды

# Органические кислоты алифатического ряда

Одноосновные  
кислоты

Двухосновные  
кислоты

Трехосновные  
кислоты



# Одноосновные кислоты

**Муравьиная кислота  $\text{H} - \text{COOH}$ .** Подвижная жидкость с резким запахом. Найдена в яблоках, в малине; в виде сложных эфиров содержится в яблоках.

**Уксусная кислота  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ .** Встречается в различных плодах и растительных соках. В больших количествах образуется при уксуснокислом брожении. Составляет до **85%** всех кислот в зерне пшеницы и кукурузы. Содержится в свободном виде и в виде различных сложных эфиров в яблоках. Применяется в пищевой промышленности.

**Масляная кислота  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .** Встречается в небольших количествах в разных растениях, в свободном виде и в виде сложных эфиров. Свободная масляная кислота обладает сильным и весьма неприятным запахом. Масляная кислота образуется при маслянокислом брожении. В растениях найдены  **$\beta$ -окси- $\alpha$ -кетомасляная кислота** и  **$\gamma$ -окси- $\alpha$ -кетомасляная кислота ( $\text{H}_3\text{C} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{COOH}$  и  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH}$ )**. Применяется в парфюмерной и кондитерской промышленности в виде ее сложных эфиров, являющихся ценными ароматическими веществами. Например, метиловый эфир масляной кислоты обладает запахом яблок, этиловый — ананасов.

**Гликолевая (оксиуксусная) кислота  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .** Найдена во многих растениях.



# Одноосновные кислоты

**Молочная кислота  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ .** Обнаружена во многих растениях. Довольно заметное количество ее обнаружено в листьях малины. Часто образуется при анаэробном дыхании растений; при молочнокислом брожении, вызываемом молочнокислыми бактериями – при изготовлении различных молочнокислых продуктов (кефир, кумыс, простокваша), при приготовлении жидких дрожжей для хлебопечения, при заквашивании овощей. Применяется в кожевенном деле при обработке кож, в текстильной промышленности в качестве протравы, в медицине, в пищевой промышленности при изготовлении конфет, безалкогольных напитков.

**Пировиноградная кислота  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$ .** Простейшая кетокислота. Играет чрезвычайно большую роль как важнейший промежуточный продукт при диссимилиации углеводов в растении, а также при спиртовом и молочнокислом брожении. Найдена в луке, горохе, проростках ячменя и во многих других растениях. Во многих растениях обнаружена оксипировиноградная кислота  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH}$ .

**Глиоксилевая (глиоксалева) кислота  $\text{HOC} - \text{COOH}$ .** Простейшая альдегидокислота. Найдена в различных плодах и проростках, в пшенице, картофеле и других растениях. Играет важную роль в обмене веществ у многих микроорганизмов, а также в прорастающих семенах масличных растений.



# Двухосновные кислоты

**Щавелевая кислота  $\text{HOOC} - \text{COOH}$ .** Чрезвычайно широко распространена в растениях, как в свободном виде, так и в виде солей. Особенно часто содержится в растениях в виде щавелевокислого кальция, который накапливается иногда в очень больших количествах, в форме сросшихся между собой кристаллов. Большие количества щавелевой кислоты содержат некоторые мясистые растения (так называемые суккуленты, например, молодило). В плодах и ягодах она содержится в незначительном количестве - от **0,005%** до **0,06%**. Щавелевая кислота может накапливаться в результате развития на сахарных растворах некоторых плесневых грибов.

**Малоновая кислота  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .** Найдена в листьях фасоли, люцерны и других бобовых растений, в плодах лимона, в цветах георгин, в зеленых частях растений пшеницы, овса и ячменя.

**Янтарная кислота  $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .** Образуется в небольшом количестве при спиртовом брожении. Содержится во многих растениях, в частности в ягодах красной смородины, в незрелой вишне, крыжовнике и винограде, в черешне и яблоках. Янтарная кислота может накапливаться в результате окисления спирта некоторыми плесневыми грибами.

**Щавелевоуксусная кислота  $\text{HOOC} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .** Является весьма важным промежуточным продуктом обмена веществ, связывающим между собой превращения углеводов и аминокислот. Играет важную роль в биосинтезе аспарагиновой кислоты, аланина и аспарагина. Найдена во многих растениях.



# Двухосновные кислоты

Альфа-кетоглутаровая кислота  **$\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$** . Является важным промежуточным продуктом обмена веществ, участвуя в образовании аланина, глутаминовой кислоты и глутамина. Во многих растениях также обнаружен ряд производных  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты, например,  $\gamma$ -метилена- $\alpha$ -кетоглутаровая кислота и  $\gamma$ -окси- $\alpha$ -кетоглутаровая кислота ( **$\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$**  и  **$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$** ).

**L-яблочная (оксиянтарная) кислота  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$** . Чрезвычайно широко распространена в растениях. В некоторых плодах, в рябине, барбарисе и кизиле, содержится главным образом яблочная кислота. В ягодах барбариса ее содержится до **6%**. Яблочная кислота преобладает в яблоках и вообще в семечковых и в косточковых плодах. Она отсутствует в citrusовых плодах и в клюкве. Яблочная кислота содержится в семенах злаков и бобовых, а также в листьях. В растениях табака и махорки ее содержится до **6,5%**. Большие количества яблочной кислоты накапливаются в вегетативных органах суккулентов - молодила, агавы, кактусов. Например, у агавы и молодила яблочная кислота составляет до **8-10%** сухого вещества. Она содержится также в плодах томатов. Яблочная кислота имеет приятный вкус и безвредна для организма человека. Она применяется при изготовлении фруктовых вод и некоторых кондитерских изделий.





# Двухосновные кислоты

**Винная (диоксиянтарная) кислота**  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ . Встречается в растениях в виде оптически активной **D**-винной кислоты, а также в виде рацемической **D,L**-винной или виноградной кислоты. Встречается преимущественно в растениях более южных широт. В значительном количестве **D**-винная кислота содержится в винограде вместе с **L**-яблочной и виноградной кислотами. В других плодах и ягодах **D**-винная кислота либо содержится в весьма незначительном количестве, либо отсутствует. При изготовлении виноградных вин получают значительные количества отходов в виде винного камня, или кремортартара, – кислую калиевую соль винной кислоты  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOK}$ . Винная кислота и винный камень широко применяются при производстве фруктовых вод, для изготовления химических разрыхлителей теста, в текстильной промышленности при изготовлении протравы и красок, в медицине. В радиопромышленности и в химии применяется так называемая сегнетова соль – двойная калий-натриевая соль винной кислоты  $\text{KOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COONa}$ .

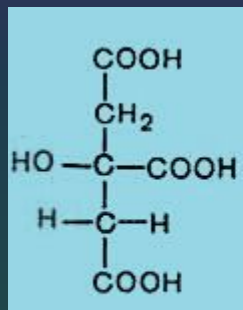
С винной и виноградной кислотами были произведены исследования Луи Пастера, выяснившего природу рацемических соединений и разработавшего методы их разделения на составляющие их оптические изомеры.

**Фумаровая кислота**  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  найдена в некоторых растениях (маковых), в лишайниках и во многих грибах. Плесневый гриб ***Aspergillus fumaricus*** при сбраживании сахара образует до **60–70%** фумаровой кислоты. Фумаровая кислота является промежуточным продуктом при биосинтезе аспарагиновой кислоты высшими растениями и бактериями.

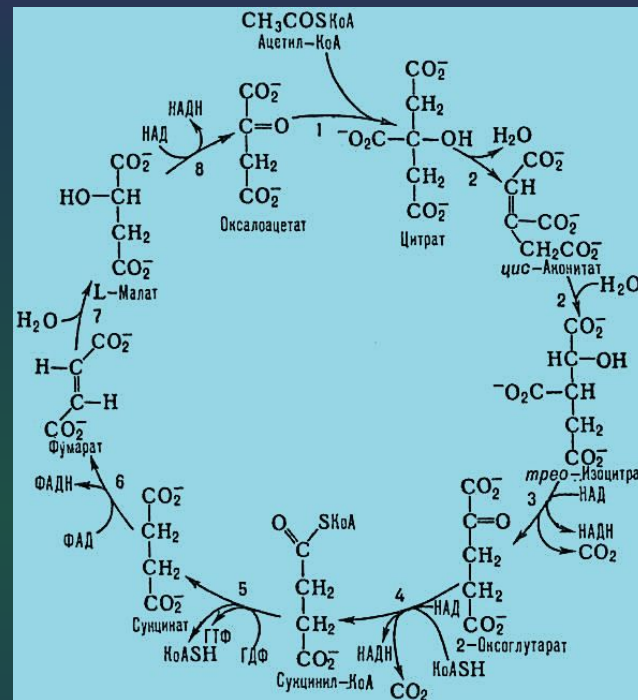


# Трехосновные кислоты

## Лимонная кислота.

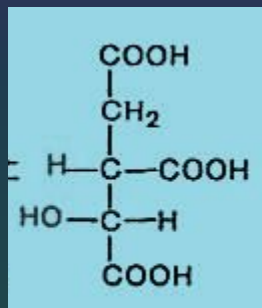


Лимонная кислота очень широко распространена в растениях. В южных широтах ее содержание в них бывает выше, чем в северных. В смородине, малине, землянике лимонная кислота преобладает над яблочной. В плодах citrusовых содержится главным образом лимонная кислота. В лимонах лимонная кислота составляет до **9%** сухой массы. Значительное количество лимонной кислоты содержится в листьях и стеблях махорки (**7–8%** от сухого веса). На этом основано заводское получение лимонной кислоты из отходов махорочной промышленности. Лимонная кислота может быть получена при выращивании на растворах сахаров некоторых плесневых грибов из родов **Aspergillus** и **Penicillium**. Лимонная кислота применяется в пищевой промышленности, в качестве консерванта при переливании крови.



# Трехосновные кислоты

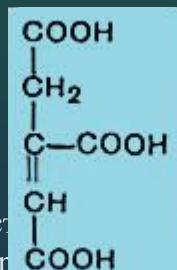
## Изолимонная кислота.



Содержится в довольно значительных количествах в суккулентах. В молодых листьях *Bryophyllum calycinum* изолимонной кислоты содержится до **18%** на сухое вещество листьев. В ягодах ежевики изолимонная кислота составляет **2/3** всех органических кислот. Изолимонная кислота играет существенную роль в качестве одного из важных промежуточных продуктов обмена углеводов и органических кислот в растении.



## Цис-аконитовая кислота.



Найдена в заметных количествах в растении аконита (**Aconitum**), от которого и получила свое название. Довольно широко распространена в растениях и играет в них важную роль в качестве промежуточного продукта диссимиляции углеводов. Цис-аконитовая кислота обнаружена в проростках и листьях злаков.

# Гидроароматические соединения

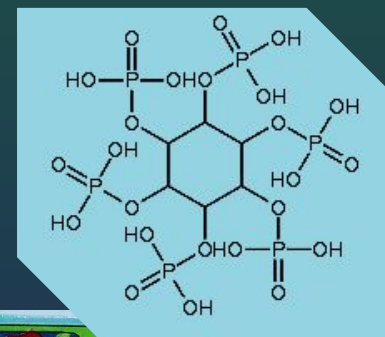
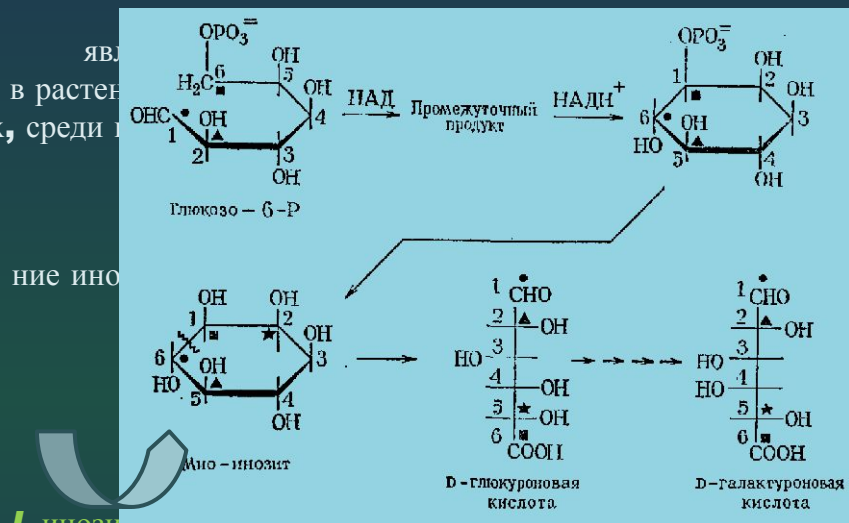
**Инозит**  $C_6H_{12}O_6$  – циклический шестиатомный спирт, производным гексагидробензола. Инозит ряда изомеров и их метилированных производных, среди наиболее распространен миоинозит.

**Миоинозит** легко образуется в растениях и дрожжей из глюкозо-6-фосфата; также легко происходит превращение глюкозуновой и галактуроновой кислоты.

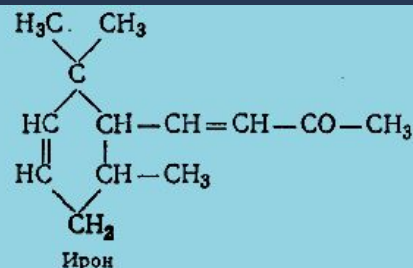
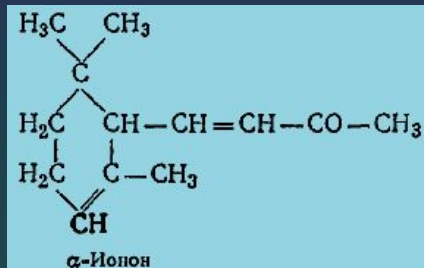
Биосинтез и дальнейшие превращения миоинозита:

Из миоинозита образуются все другие изомеры инозита: **D-инозит**, **L-инозит**, **сциллит**. Миоинозит относят к витаминам, так как он в малых количествах необходим для роста дрожжей и растительных тканей, а также для нормальной жизнедеятельности животных.

Соединяясь с шестью молекулами фосфорной кислоты, миоинозит образует **инозит-фосфорную кислоту**, чрезвычайно широко распространенную в растениях в виде ее кальций-магниевой соли, которая носит название **фитина**. Инозитфосфорная кислота расщепляется на инозит и свободную ортофосфорную кислоту под действием фермента фитазы, содержащегося в дрожжах и в проросшем зерне.



# Гидроароматические соединения, содержащие иононовое кольцо



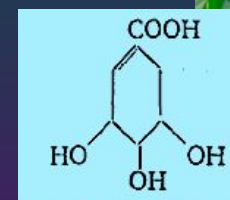
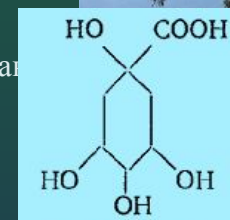
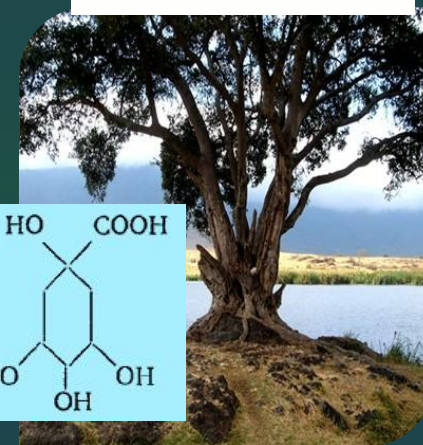
**Хинная кислота** найдена в молодых побегах ели (до **13,5%** сухого веса), в табаке, в коре хинного дерева (до **9%**), в сливах, яблоках и винограде, в чернике и клюкве, в зернах кофе, плодах айвы, яблок, в ягодах крыжовника, ежевики.

Хинная кислота может использоваться микроорганизмами для образования фенольных соединений.

Хинная кислота, будучи введена в ткани растений, превращается в фенилаланин. Содержание хинной кислоты в растениях колеблется в зависимости от времени года, следовательно, является важным промежуточным продуктом обмена веществ у растений.

**Шикимовая кислота** является ключевым промежуточным продуктом в биосинтезе ароматических аминокислот и фенольных соединений.

Исходными соединениями для хинной и шикимовой кислот являются фосфоенолпировиноградная кислота и эритрозо-**4**-фосфат. Под действием конденсирующего фермента они образуют **2**-кето-**3**-дезоксид-**7**-фосфоарабогептоновую кислоту. Последняя с высвобождением фосфатного остатка циклизуется в **5**-дегидрохинную кислоту, которая при участии дегидрохиназы превращается в **5**-дегидрошикимовую кислоту.



# Фенольные соединения

Образование фенольных соединений является одной из характерных особенностей растительной клетки.

Фенольным соединением называется вещество, содержащее в своей молекуле ароматическое (бензольное) кольцо, которое несет одну, две или более гидроксильных групп.

Простейшие фенольные соединения (соединения  $C_6$ -ряда)

Соединения  $C_6-C_1$ -ряда (оксibenзойные кислоты и их производные)

Соединения  $C_6-C_3$ -ряда (фенилпропаноиды)

Флавоноиды (соединения  $C_6-C_3-C_6$ -ряда)

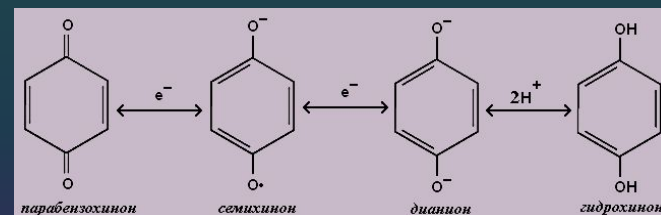
Изофлавоноиды и неофлавоноиды

Стильбены (соединения  $C_6-C_2-C_6$ -ряда)

Бензохиноны, нафтохиноны и антрахиноны

Димерные фенольные соединения

Полимерные фенольные соединения



# Фенольные соединения

## Функции фенольных соединений:

- наличие полифенол-полифенолоксидазной системы позволяет окислять аминокислоты, аскорбиновую кислоту, цитохром С, яблочную и лимонную кислоты, полифенолы с рядовым расположением оксигрупп и т.п.;
- окисление триптофана хиноном приводит к образованию стимулятора роста растений - индолилуксусной кислоты;
- фенольные соединения (убихинон, пластохинон) являются переносчиками электрона;
- регуляторы роста растений. Образование фенольных соединений происходит в молодых растущих тканях, но фенолы способны стимулировать ростовые процессы и подавлять их;
- защитные функции. При механических повреждениях тканей начинается новообразование фенольных соединений. Продукты конденсации образуют защитный слой;
- некоторые фенольные соединения способны сообщать растениям устойчивость по отношению к заболеваниям. Сорты лука с окрашенной шелухой содержат протокатеховую кислоту и благодаря этому не поражаются патогенными организмами ***Collectotrichum*** и ***Diplodia***;
- почти все известные до настоящего времени фитоалексины имеют фенольную природу, например, орхинол, образующийся в клубнях орхидеи;
- антиоксиданты, находят применение в пищевой промышленности для стабилизации жиров;
- разобщение окислительного фосфорилирования.

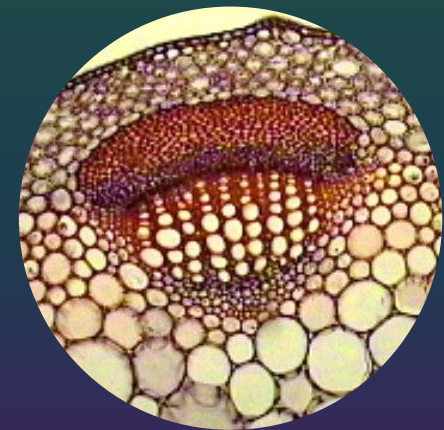
# Фенольные соединения

Группа  $C_6 - C_1$  соединений представлена оксибензойными кислотами: оксибензойной, протокатеховой, ванилиновой, галловой и сиреневой.

n-



Оксибензойные кислоты широко распространены в растениях. Они обычно присутствуют в них в связанной форме и высвобождаются при гидролизе. Наличие ванилиновой и особенно сиреневой кислоты характерно для древесных растений, так как эти кислоты в виде эфиров включаются в состав лигнина.



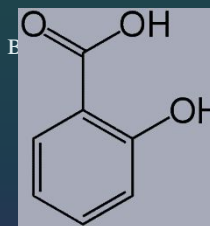
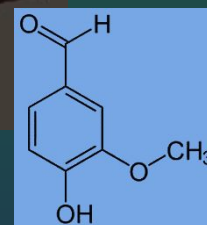
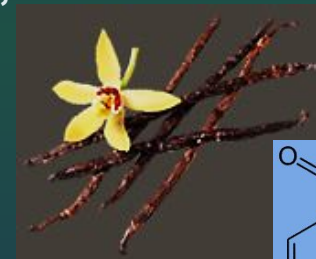
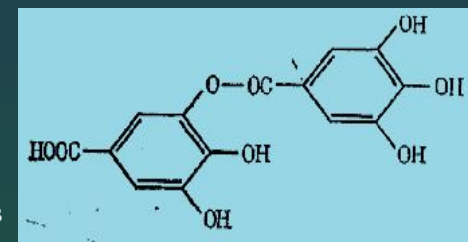
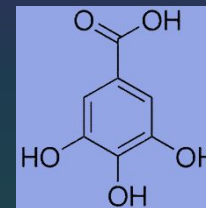


# Фенольные соединения

**Галловая кислота** в природе встречается в чае, коре дуба, дубильных экстрактах. Найдена в растениях как в свободном виде, так и в виде димера — метадигалловой кислоты. Сложноэфирная связь, образуемая за счет фенольной гидроксильной группы одной молекулы фенолкарбоновой кислоты и карбоксильной группы другой, по предложению Э. Фишера называется депсидной связью, а соединения, содержащие такие связи, - депсидами. Депсиды галловой кислоты являются исходными продуктами для образования гидролизуемых дубильных веществ.

**Ванилин (альдегид ванилиновой кислоты)**, обладающий характерным приятным запахом. В виде глюкозида он содержится в плодах ванили. Ванилин широко применяется в мыловаренной и кондитерской промышленности в качестве душистого вещества. Букет старого коньяка связан с наличием ванилина. При изготовлении коньяка ванилин образуется в результате окисления кониферилового спирта. Последний содержится в клепке дубовых бочек, в которых производится многолетняя выдержка коньяков с целью улучшения их аромата.

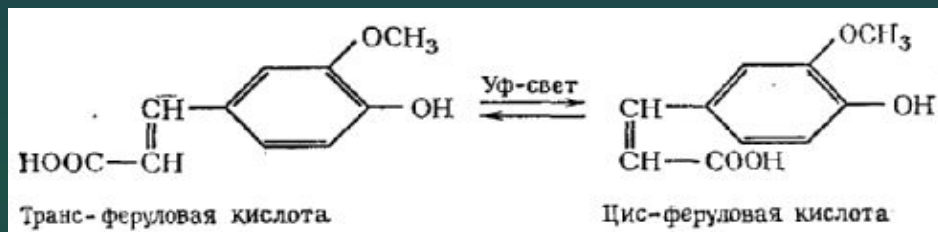
**Салициловая кислота** выделена из ивовой коры итальянским химиком Р. Пирия. Является фитогормоном, играет роли в росте и развитии растений, фотосинтезе, транспирации, поглощении и транспорте ионов. Она опосредует некоторые изменения анатомии листа и структуры хлоропластов. Участвует в эндогенной передаче сигналов. Играет важную роль в устойчивости к патогенам путем индукции связанных с патогенезом белков. Участвует в системной приобретенной устойчивости, в которой патогенная атака на одну часть растения вызывает сопротивление в других частях. Сигнал может перемещаться салициловой кислотой в соседние растения, преобразовываясь в летучий эфир, метилсалицилат.



# Фенольные соединения

Группа  $C_6 - C_3$  – соединений делится на подгруппы оксикоричных кислот и кумаринов.

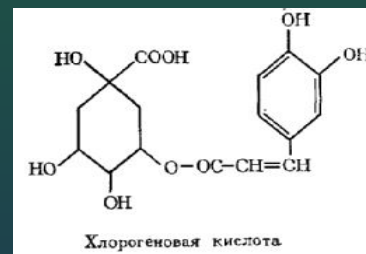
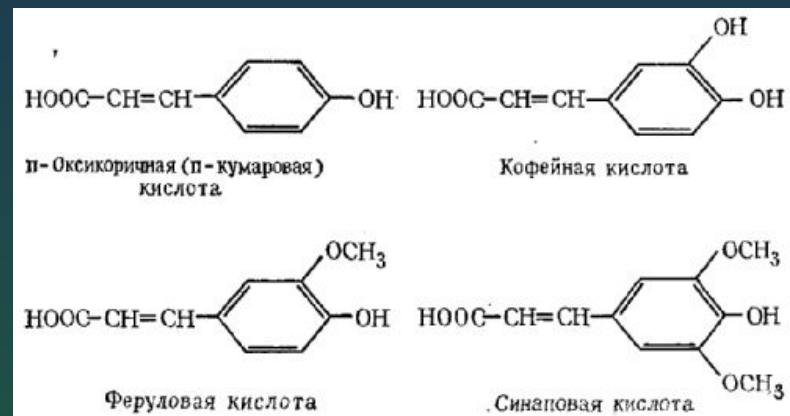
Оксикоричные кислоты - **n**-оксикоричная (**n**-кумаровая), кофейная, феруловая и синаповая - присутствуют в растениях в свободном и в связанном виде. Характерной особенностью оксикоричных кислот является *цис-транс*-изомерия.



В растениях часто встречаются сложные эфиры оксикоричных кислот и гидроароматических кислот (хинной и шикимовой). Характерным примером таких эфиров может служить хлорогеновая (кофеил-**3**-хинная) кислота.

Хлорогеновая кислота чрезвычайно широко распространена в растениях. В больших количествах она содержится в прорастающих семенах подсолнечника и необжаренных зернах кофе, где сопровождается неохлорогеновой (кофеил-**5**-хинной) кислотой.

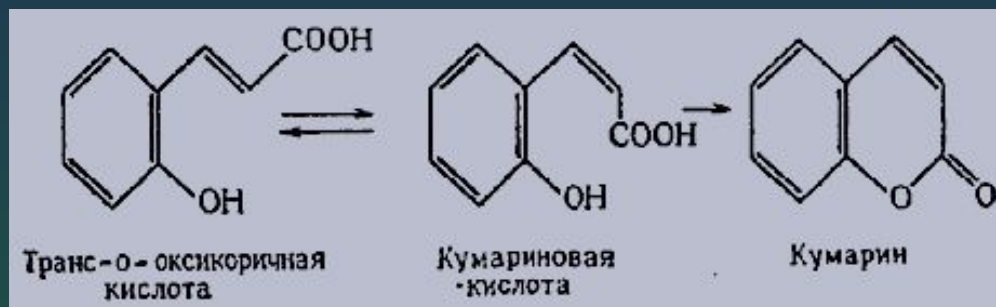
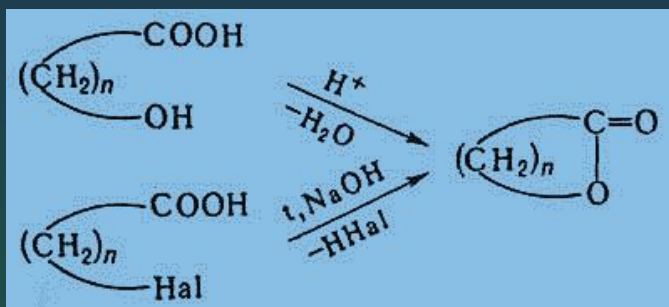
Известны сложные эфиры оксикоричных кислот с алифатическими кислотами. Например, дикофеилвинная (цикориновая) кислота, выделенная из листьев цикория, кофеиляблочная (фазеолиновая) кислота, содержащаяся в листьях фасоли. К этой подгруппе  $C_6 - C_3$  - соединений относятся оксикоричные спирты: **n**-кумаровый, кониферилловый и синаповый. Оксикоричные спирты являются исходными компонентами в биосинтезе лигнина.



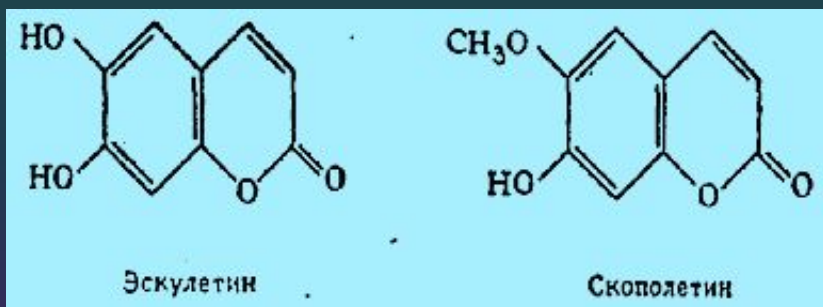
# Фенольные соединения

**Кумарины** - ненасыщенные ароматические лактоны, в основе которых лежит бензо- $\alpha$ -пирон (кумарин) — лактон цис-орто-оксикоричной кислоты.

5,6-



**Кумарин** представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с приятным горьковатым запахом, напоминающим запах сена. Чистый кумарин и цветы донника (в которых кумарин содержится главным образом в виде глюкозида) применяются в качестве ароматизаторов при изготовлении некоторых сортов курительного табака. Большое значение имеет кумарин в парфюмерной промышленности. Значительно чаще, чем сам кумарин, в растениях встречаются его гидроксिलированные производные - эскулетин и скополетин. Эскулетин в виде **7**-глюкозида эскулина накапливается в околоплодниках конского каштана и используется в медицине как капиллярукрепляющее средство.

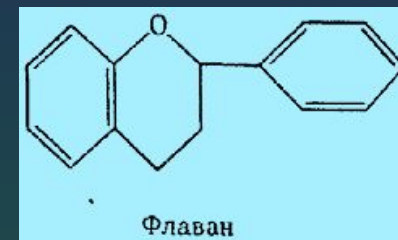


# Фенольные соединения

Группа  $C_6-C_3-C_6$  соединений разнообразна. Принадлежащие к этой группе соединения называются также флавоноидами.

Флавоноиды были исследованы в **1930**-х гг. лауреатом Нобелевской премии **Альбертом де Сент-Дьерди**.

Молекула флавоноида содержит два бензольных ядра и одно гетероциклическое кислородсодержащее (называемое пирановым). Флавоноиды можно рассматривать как производные флаванана.



Известно более **6500** флавоноидов. Исходя из степени окисленности трехуглеродного фрагмента, они делятся на **10** основных классов

катехины

лейкоантоцианидины

флаваноны

флавонолы

флаванолы

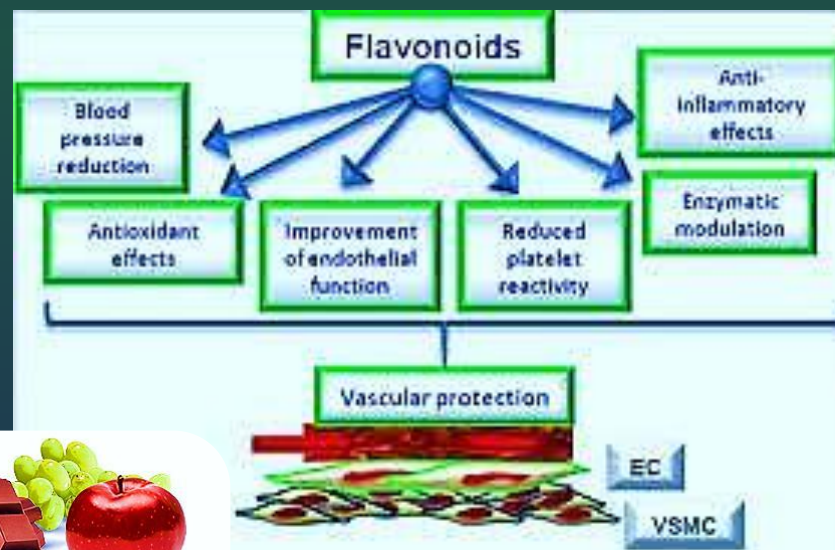
флавоны и изофлавоны

антоцианы и антоцианидины

дигидрохалконы

халконы

ауроны



# Фенольные соединения

**Катехины** являются наиболее восстановленной группой флавоноидных соединений. Катехины встречаются в **4-х** изомерных формах благодаря наличию двух асимметрических атомов углерода.



Катехины широко распространены в растениях, содержатся во многих съедобных плодах и в ягодах. Особенно богаты катехинами молодые побеги чайного растения, они содержат до **30%** катехинов (на сухую массу).



Окислительные превращения катехинов играют важную роль в производстве какао, виноделии и, особенно, в чайной промышленности. Связано это с тем, что продукты окисления катехинов обладают характерным приятным слабо вяжущим вкусом и окраской.



Многие флавоноидные соединения обладают так называемым **P-витаминным** действием на организм животных и человека - они увеличивают упругость кровеносных капилляров и нормализуют их нарушенную проницаемость. Катехины обладают наиболее высокой **P-витаминной** активностью по сравнению со всеми другими группами флавоноидных соединений.

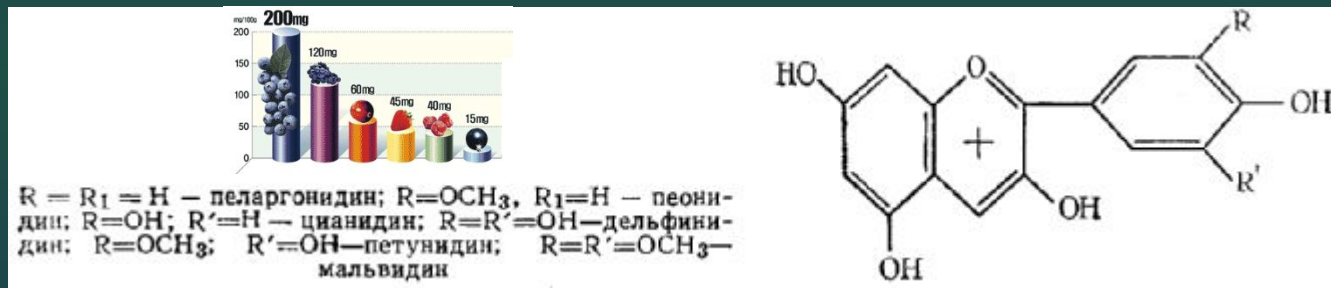
# Фенольные соединения

**Лейкоантоцианы** являются еще более неустойчивыми соединениями. При обработке разбавленными минеральными кислотами переходят в **антоцианидины**.

Впервые были изучены в **1914** г. М.С. Цветом, который показал их широкое распространение в растениях. Наиболее часто встречается **лейкоцианидин**. Помимо простейших лейкоантоцианов, в ряде растений найдены более **олигомерные формы**.



**Антоцианы** – красящие вещества растений. Окрашивают плоды, листья, лепестки цветов в самые разнообразные оттенки, от розового до черно- фиолетового.



Строение антоцианов было установлено в **1913–1916** гг. Р. Вильштеттером. Они содержат в гетероциклическом кольце четырехвалентный кислород (оксоний) и благодаря этому образуют соли. Сосредоточены в вакуолях клеток. В тканях растений присутствуют, как правило, в виде гликозидов. Гликозиды цианидина входят в состав красящих веществ плодов.

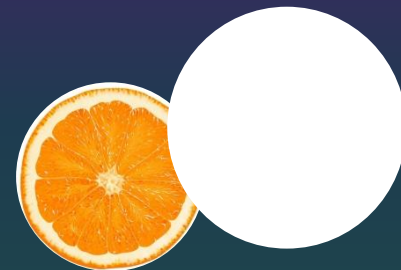
Антоциановая пигментация растительных тканей зависит от многих факторов:

- комплексообразование с ионами металлов (**K**-соли имеют пурпурную окраску, а **Ca**- и **Mg**-соли - синюю),
- строение антоцианидина (метилирование изменяет окраску в красную сторону);
- адсорбция на полисахаридах.

# Фенольные соединения

**Флаваноны** встречаются в плодах цитрусовых.

В кожуре грейпфрута содержится нарингин, а в кожуре мандарина и апельсина - флаванон гесперидин. Нарингин обладает горьким вкусом, гесперидин нет.

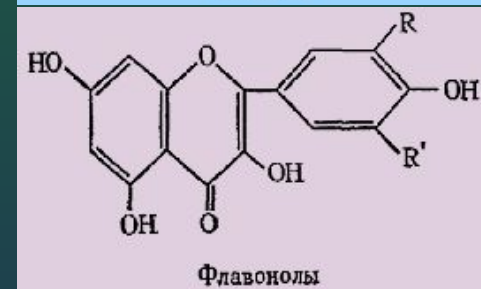
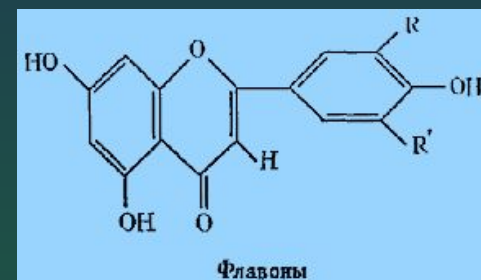


**Флавоны.** Вещества, обладающие желтой окраской.

Обычно встречаются в виде гликозидов. Наиболее распространенными являются **апигенин**, **лютеолин** и **трицин**. Апигенин содержится в петрушке, цветах хризантемы, плодах кислого апельсина (**Citrus aurantium**), трицин найден в пшенице, рисе и люцерне.

**Флавонолы** - чрезвычайно широко распространенные в растениях желтые красящие вещества. Образуют большое число разнообразных гликозидов: кемпферол, кверцетин, мирицетин.

**3**-гликозид кемпферола - **астрагалин** выделен из цветов астрагала и конского каштана, из листьев чая и хурмы. **3**-рамнозид кверцетина — **кверцитрин** содержится в коре многих видов дуба, листьях чая, яблони, ягодах винограда, табаке, хмеле. **3**-рамногликозид кверцетина, называемый **рутином**, встречается в растениях особенно часто. Он широко используется в медицине как капилляроукрепляющее средство.



# Полимерные фенольные соединения

Дубильные вещества

Лигнин

Меланины

## Дубильные вещества

Названы по своей способности дубить невыделанную шкуру, превращая ее в кожу. Эта способность дубильных веществ основана на их взаимодействии с коллагеном, приводящим к образованию устойчивой поперечносвязанной структуры.

Природные дубильные вещества имеют молекулярную массу **1000–5000** и представляют собой смесь близких по составу соединений.

Дубильные вещества

конденсированные

гидролизуемые

галловые

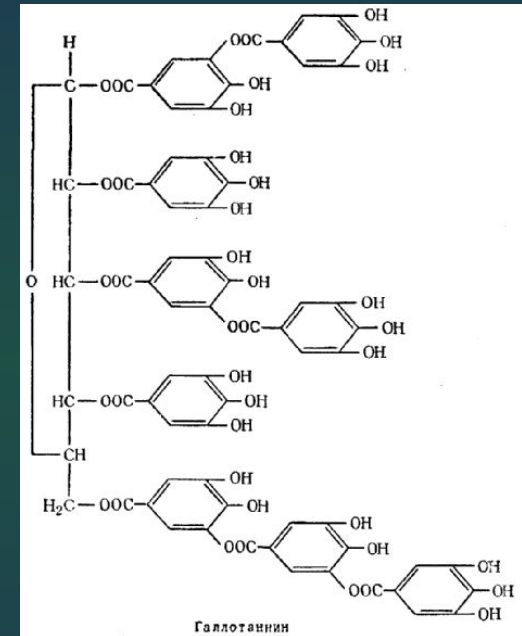
эллаговые





# Полимерные фенольные соединения

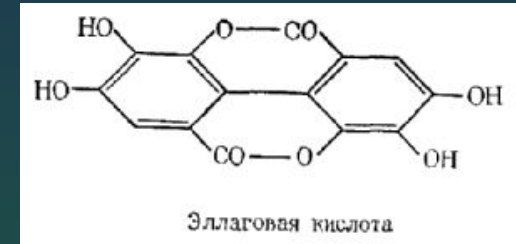
**Галлотаннин**, или китайский таннин, — дубильное вещество листьев сумаха. При кислотном гидролизе или обработке танназой (продуцируется *Aspergillus niger* или *Penicillium glaucum*) галлотаннин расщепляется на глюкозу и галловую кислоту.



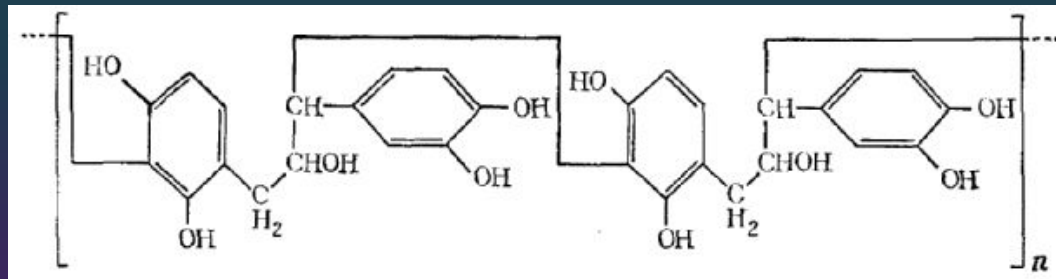
У других галловых дубильных веществ место глюкозы может занимать сахар с разветвленной углеродной цепочкой — гамамелоза. Таково, например, дубильное вещество коры каштана. Дубильное вещество стручков тропического растения *Caesalpinia spinosa* представлено пентагаллоилхинной кислотой и ее аналогами.

# Полимерные фенольные соединения

Эллаговые дубильные вещества отличаются тем, что при их гидролизе образуется нерастворимая эллаговая кислота. Она содержится в корке граната, кожуре незрелых грецких орехов, миробаланах (плоды растения *Terminalia chebula*), древесине эвкалипта.



Конденсированные дубильные вещества при нагревании с разбавленными кислотами подвергаются дальнейшему уплотнению. Они являются полимерами катехинов или лейкоантоцианов или сополимерами этих двух типов флавоноидных соединений. Строение конденсированных дубильных веществ до сих пор недостаточно изучено. Конденсация катехинов сопровождается разрывом гетероцикла и приводит к образованию линейных полимеров с большой молекулярной массой. Источниками конденсированных дубильных веществ являются кора ивы, сосны, ели, лиственницы, древесины некоторых видов акации, каштана и дуба.

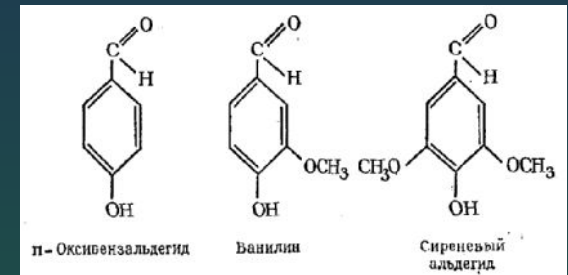
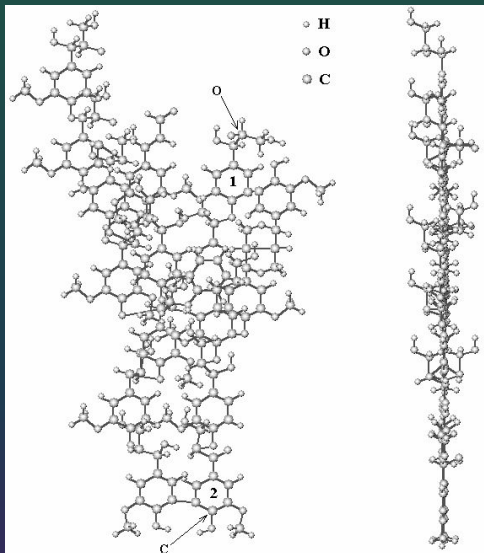


# Полимерные фенольные соединения

## Лигнин

Содержится в одревесневших растительных тканях.  
Аморфное вещество, небольшая часть которого (**5–10%**) растворяется в органических растворителях.

Лигнин не является индивидуальным соединением строго определенного состава. Он инкрустирует целлюлозные фибриллы и тем самым участвует в создании опорных элементов растительных тканей.



Лигнин может быть переведен в растворимое состояние обработкой древесины бисульфитом и сернистой кислотой. На этом основан способ удаления лигнина из древесины, идущей на приготовление целлюлозы и бумажной массы.

Лигнин устойчив по отношению к микроорганизмам благодаря нерегулярной структуре. Лишь немногие из них, и то сравнительно медленно, разрушают лигнин.

По химической природе лигнин является трехмерным полимером фенольной природы. При окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде он расщепляется с образованием ароматических альдегидов: ванилина, сиреневого альдегида и **p**-оксибензальдегида.

# Полимерные фенольные соединения

## Меланины

Фенольные полимеры, строение которых до конца не выяснено.

Окрашены в черный или коричнево-черный цвет. Обнаружены главным образом в тех растениях, которые содержат диоксифенилаланин или родственные ему соединения, например допамин (найден в коже банана).



При щелочном расщеплении меланины образуют пирокатехин, протокатеховую и салициловую кислоты наряду с небольшим количеством **5,6**-диоксииндола. Этим меланины, выделенные из растительных тканей, отличаются от меланинов животных тканей, построенных на основе индольных соединений. Меланины, близкие по свойствам к природным, могут быть получены в результате окисления пирокатехина и тирозина препаратами фермента полифенолоксидазы.

У высших растений меланины образуются при ферментативном или свободнорадикальном окислении флавонолов. Локализуются в покровных тканях плодов, семян, в цитоплазме клеток и в лепестках цветков; ответственны за потемнение тканей. Существуют в восстановленной и окисленной формах. Переход из восстановленной формы меланинов в окисленную сопровождается изменением окраски от светлой к темно-коричневой, повышением адсорбируемости и электроноакцепторной способности, снижением растворимости. Имеют вид аморфного коричневого порошка, нерастворимого в воде и органических растворителях, но растворимого в щелочах. Сочетают свойства слабокислотного катионообменника и окислительно-восстановительного полимера; характеризуются стабильным парамагнитным состоянием.

# Гликозиды

## Общая характеристика гликозидов

Если молекула моносахарида соединяется за счет своего гликозидного гидроксила с каким-либо спиртом неуглеводной природы, то такие соединения называются собственно гликозидами. Соединенная с сахаром часть молекулы гликозида носит название **агликона** («не-сахар»).



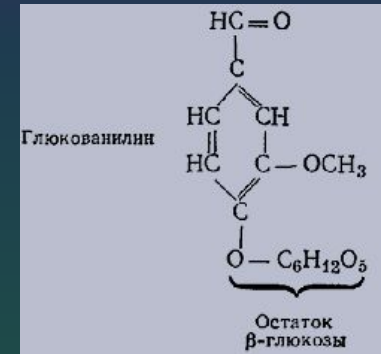
Гликозиды часто являются веществами, обладающими горьким вкусом или специфическим ароматом. Поэтому некоторые из них играют важную роль в пищевой промышленности.

В зависимости от того, какая форма моносахарида,  $\alpha$ - или  $\beta$ -, входит в состав гликозида, мы имеем дело с  $\alpha$ - или  $\beta$ -гликозидом. Дисахариды также являются  $\alpha$ - или  $\beta$ -гликозидами, в которых роль агликона играет тот или иной моносахарид. Поэтому гидролитическое расщепление гликозидов и дисахаридов осуществляется одними и теми же ферментами.

Фермент  $\alpha$ -глюкозидаза гидролизует все  $\alpha$ -глюкозиды и дисахариды, построенные по типу  $\alpha$ -глюкозидов — мальтозу и трегалозу. Фермент  $\beta$ -глюкозидаза расщепляет глюкозиды и соответствующие дисахариды, построенные по типу  $\beta$ -глюкозидов, например целлобиозу.

# Отдельные представители ГЛИКОЗИДОВ

**Глюкованилин.** Глюкозид, содержащийся в плодах ванили. При томлении плодов под действием  $\beta$ -глюкозидазы происходит расщепление глюкованилина на  $\beta$ -глюкозу и агликон ванилин.

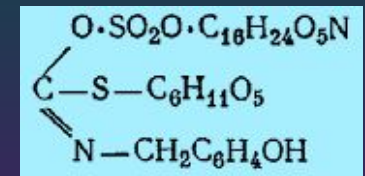
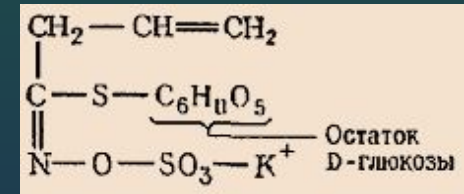


**Амигдалин.** Содержится в листьях и косточках плодов многих растений из семейства розоцветных: абрикоса, горького миндаля, яблони, рябины, вишни, сливы, персика. Особенно большое количество амигдалина имеется в горьком миндале. Амигдалин представляет собою сочетание дисахарида гентиобиозы и агликона, который состоит из остатка синильной кислоты и бензальдегида. Агликон соединен с остатком гентиобиозы  $\beta$ -глюкозидной связью. При кислотном гидролизе амигдалина, кроме составных частей агликона, образуются 2 молекулы глюкозы. Под действием ферментов дрожжей от амигдалина отщепляется лишь одна молекула глюкозы.

**Синигрин.** Семена сарептской горчицы (*Brassica juncea*), черной горчицы (*Sinapis nigra*) и хрен содержат своеобразный гликозид синигрин, в состав которого входит сера.

**Синальбин** содержится в семенах белой горчицы (*Sinapis alba*).

Синигрин и синальбин содержатся в семенах растений семейства крестоцветных. Под действием ферментов, содержащихся в хрене и в семенах горчицы, синигрин расщепляется, и образуется эфирно-горчичное масло, придающее горчице и хрену жгучий вкус. Ферментативное расщепление синигрина стимулирует витамин С.



# Отдельные представители ГЛИКОЗИДОВ

**Соланины.** Гликозиды, содержащиеся в ботве, клубнях и особенно в ростках картофеля, в баклажане, в паслене. В клубне картофеля их содержание обычно весьма незначительно, причем сконцентрированы они главным образом в наружных слоях, отходящих в очистки.



**Соланины** принадлежат к группе гликозидов, в которых агликон является производным **фенантрена**. Эту группу гликозидов, распространенных в растениях из семейства пасленовых, иначе называют также **гликоалкалоид**. В картофеле Р. Куном найдено шесть гликоалкалоидов, у которых агликон соланидин, но различны связанные с ним остатки сахаров :

$\alpha$ -соланин: соланидин + галактоза + глюкоза + рамноза;

$\beta$ -соланин: соланидин + галактоза + глюкоза;

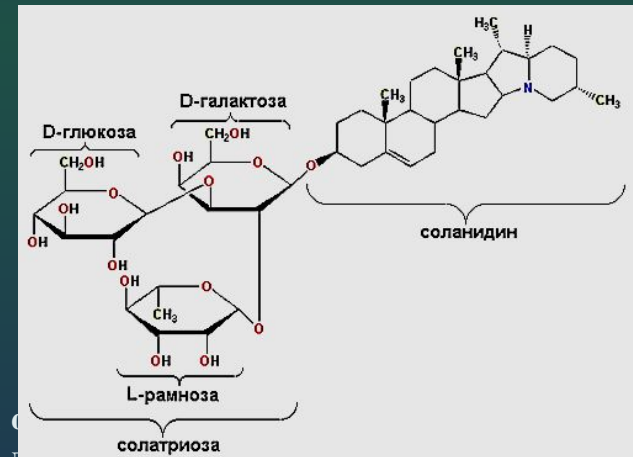
$\gamma$ -соланин: соланидин + галактоза;

$\alpha$ -чаконин: соланидин + глюкоза + рамноза + рамноза;

$\beta$ -чаконин: соланидин + глюкоза + рамноза;

$\gamma$ -чаконин: соланидин + глюкоза.

В диком картофеле ***Solanum demissum*** содержится **демиссин**, близкий к соланидину, но отличающийся от него по составу и строению. Устойчивость к колорадскому жуку связывают с действием демиссина на личинок жука.



# Отдельные представители ГЛИКОЗИДОВ

«Сердечные гликозиды», содержащиеся в растениях родов ***Strophanthus***, ***Digitalis*** и др., принадлежат к группе гликозидов, у которых агликон является производным **циклопентанопергидрофенантрена**. Представителем подобных агликонов является дигитоксигенин наперстянки.

**Сапонины** представляют собой гликозиды с агликонами, являющимися производными **циклопентанопергидрофенантрена** (сапогенины). Сапонины - аморфные, хорошо растворимые в воде ядовитые вещества, которые обладают свойствами давать мыльноопалесцирующие, сильно пенящиеся растворы. Сапонины не содержат азота. При введении в кровь они вызывают гемолиз. При гидролизе сапонины, кроме агликона, дают глюкозу, галактозу, арабинозу и метилпентозы. Ядовитость семян куколя, отбираемых при очистке зерна специальными машинами, объясняется наличием в них сапонины.

Во многих растениях содержатся гликозиды, чрезвычайно легко гидролизующиеся под действием слабых кислот. Их легкая гидролизуемость объясняется наличием в составе агликона **фуранового кольца**. Типичным представителем гликозидов подобного типа является аукубин, содержащийся в значительных количествах в семенах и листьях японского декоративного растения ***Aucuba japonica*** и в тканях гуттаперченового дерева **эвкомии**.





# Эфирные масла и смолы

- нерастворимы в воде, но растворяются органических
- образуются и выделяются в особых железистых волосках смоляных ходах;
- обладают ароматом, которым обусловлены
- перегоняются с водяным паром;
- широко применяются в парфюмерной промышленности, в косметике, пищевой промышленности;
- некоторые семена, содержащие масла, например, кориандр и тмин, применяются в качестве приправ;
- особое значение имеет скипидар, используемый в ряде отраслей химической промышленности в качестве растворителя и сырья для синтезов, например для синтеза камфоры.

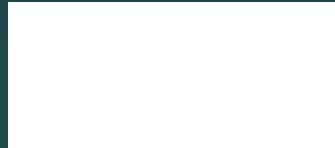
Эфирные масла могут быть выделены **отгонкой** с водяным паром, путем **отжима**, **экстракции** при помощи низкокипящих растворителей или путем **энфлеража** (растительное сырье смешивают со свиным или говяжьим жиром. Жир растворяет в себе душистые вещества, которые затем экстрагируются из жира спиртом и подвергаются очистке от растворимых в спирте глицеридов путем вымораживания).

# Эфирные масла. Терпены

**Терпенами** называются углеводороды, принадлежащие к алифатическому или циклическому ряду, содержащие в своей молекуле **10** атомов углерода, с общей формулой **C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>**.

В основе строения алифатических терпенов лежит молекула изопрена, которая, как известно, лежит также в основе строения каротиноидов, каучука и гуттаперчи:

Терпены разделяют на алифатические и циклические:

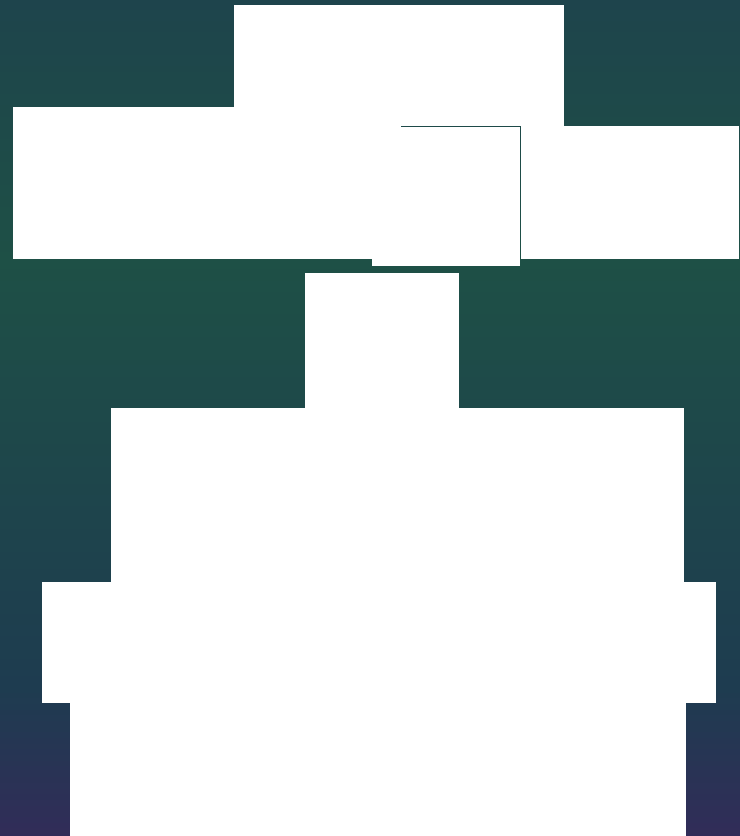


# Терпены

В эфирных маслах содержатся углеводороды большого молекулярного веса, имеющие эмпирические формулы  $C_{15}H_{24}$ ,  $C_{20}H_{32}$  и т.д. Эти углеводороды получили название политерпенов.

Терпены классифицируют по числу изопреновых звеньев, образующих углеродный скелет молекулы:

- Семитерпены —  $C_5H_8$ ,
- Монаотерпены (терпены) —  $C_{10}H_{16}$ ,
- Сесквитерпены (полуторатерпены) —  $C_{15}H_{24}$ ,
- Дитерпены —  $C_{20}H_{32}$ ,  $(C_{10}H_{16})_2$ ,
- Тритерпены —  $C_{30}H_{48}$ ,  $(C_{10}H_{16})_3$ ,
- Тетратерпены —  $C_{40}H_{64}$ ,  $(C_{10}H_{16})_4$ ,
- Политерпены —  $(C_5H_8)_n$ , где  $n > 8$ .



# Алифатические терпены

Алифатические терпены играют незначительную роль.

Типичный представитель алифатических терпенов **мирцен**, содержащийся в ряде эфирных масел. Большое его количество (до **52%**) содержится в эфирном масле **сумаха** – ценного дубильного растения. От **30** до **50%** мирцена содержится в эфирном масле хмеля.

Кислородсодержащие производные алифатических терпенов – альдегиды и спирты.

- **Линалоол** содержится в цветах ландыша, в апельсиновом и кориандровом масле. Он имеет большое значение в парфюмерии и применяется как таковой или же в виде уксуснокислого эфира. Линалоол – жидкость с запахом ландыша. Аромат персиков обусловлен различными сложными эфирами линалоола - уксуснокислым, муравьинокислым, валериановокислым и др.
- **Гераниол** встречается в ряде эфирных масел, например в масле эвкалипта.
- **Цитронеллол** обладает запахом розы и содержится в розовом, гераниевом и других маслах. Гераниол и цитронеллол составляют главную часть розового масла.
- При окислении гераниола образуется альдегид цитраль. **Цитраль** содержится в померанцевом и других эфирных маслах. Цитраль, взаимодействуя с ацетоном, может превращаться в циклическое соединение – ионон, входящий в состав молекулы каротина и витамина А.

# Циклические терпены

## Моноциклические терпены

- **лимонен** (основная часть многих цитрусовых масел) содержится в скипидаре, тминном масле, в масле укропа, в лимонном, мандариновом, тминном, апельсиновом, грейпфрутовом и других маслах;
- **дипентен** содержится в масле из сосновых шишек и хвои, в камфорном масле;
- **терпинолен** содержится в масле апельсина горького (померанца), кориандровом и других маслах;
- **терпинен** содержится в лимонном, можжевелевом, кориандровом маслах.

## Кислородные производные моноциклических терпенов

Вторичный спирт – **ментол**, составляющий главную часть (до **70%**) эфирного масла перечной мяты.

Циклический кетон – **карвон**, содержащийся в эфирных маслах тмина и укропа.



# Циклические терпены

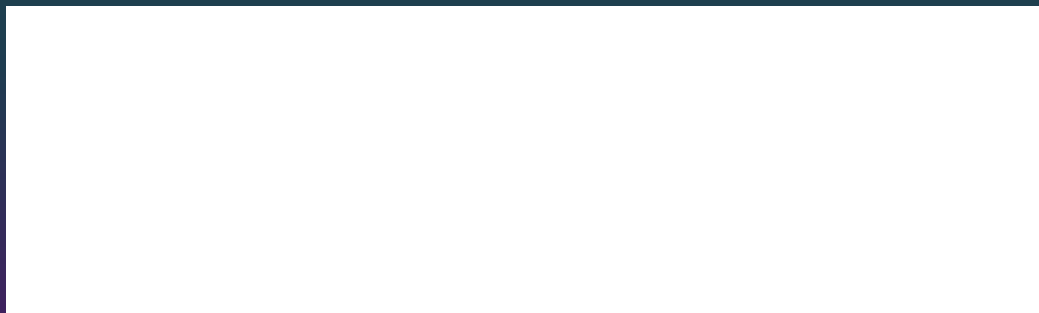
## Бициклические терпены

- **Пинен** является составной частью многих эфирных масел и главным компонентом скипидара. Он обладает характерным скипидарным запахом, легко окисляется на воздухе, превращаясь в смолообразные продукты. Содержится в лимонном, камфорном, эвкалиптовом и других маслах.
- **Камфен** содержится в камфорном, можжевелевом, лимонном, эвкалиптовом, пихтовом, лавандовом, кипарисовом и других эфирных маслах.
- **Карены** содержатся в маслах хвои, запах напоминает аромат сосновой древесины.

Основное фармакологическое действие: бактерицидное, антисептическое, противовирусное, фунгицидное, мочегонное, отхаркивающее, инсектицидное, возбуждающее, раздражающее кожу.

## Кислородные производные моноциклических терпенов

- **Борнеол** является вторичным спиртом, содержащимся в камфарном, лавандовом, розмаринном и пихтовом эфирных маслах, и представляет собой твердое тело.
- При окислении борнеола образуется **камфора**. Камфора содержится в древесине и листьях камфорного лавра, который раньше был единственным источником получения камфоры. В настоящее время камфору получают из полыни (***Artemisia astrachanica***), а также синтетическим путем из скипидара. Камфора применяется в медицине в качестве вещества, возбуждающего сердечную деятельность, и в химической промышленности при изготовлении целлулоида и бездымных порохов.



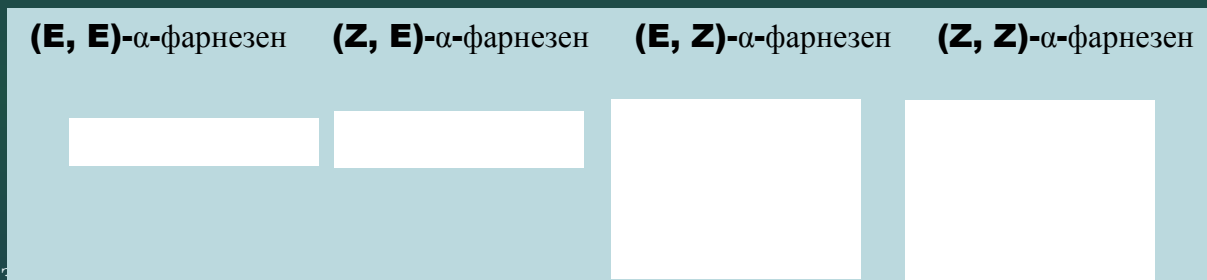
# Сесквитерпены

**Сесквитерпены** встречаются в эфирных маслах (их известно более двух тысяч). Эфирные масла, богатые сесквитерпенами, выделяются из корней, древесины и зеленых частей растений (например, ромашки аптечной, пижмы, тысячелистника, бархатцев и других). Их молекулы состоят из длинных углеродных цепей, менее подвержены окислению и не так летучи, как моно- и бициклические терпены. Эфирные масла, богатые этими соединениями, густые и обладают стойким запахом.

Сесквитерпены разделяют на **алифатические** и **циклические**.

## Алифатические сесквитерпены

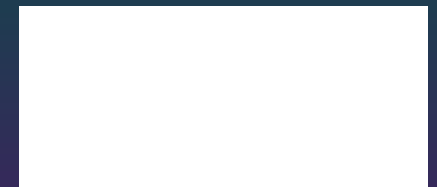
К алифатическим сесквитерпенам относится фарнезен.



**(E, E)-α-Фарнезен** содержится в эфирном масле розового дерева, в масле грейпфрута, в масле цитрусовых фруктов. **(Z, E)-α-Фарнезен** содержится в ряде эфирных масел — апельсиновое, розовое, иланг-иланговое.

## Кислородсодержащие производные алифатических сесквитерпенов

**Неролидол** содержится в эфирном масле апельсиновых цветов и в перуанском бальзаме. Неролидол находит широкое применение в парфюмерной промышленности в качестве фиксатора — он понижает летучесть примешанных к нему низкокипящих и легко испаряющихся веществ. Особенно ценятся фиксаторы, обладающие, подобно неролидолу, приятным запахом.



# Сесквитерпены

**Циклические сесквитерпены.** Основное фармакологическое действие: бактерицидное, противовирусное, антисептическое, фунгицидное, противовоспалительное, обезболивающее, седативное, спазмолитическое, гипотензивное, иммуностимулирующее.

## Моноциклические сесквитерпены:

**бизаболен** содержится в камфорном, бергамотовом, лимонном, хвойном и других маслах.

## Бициклические сесквитерпены:

**кадинен** содержится в хвойном, камфорном, кипарисовом и других маслах.

## Трициклические сесквитерпены:

**сантален** содержится в сандаловом масле;

**аромадендрен** (найден в эфирном масле эвкалипта);

**ледол** выделен из эфирного масла багульника болотного.



# Дитерпены

**Дитерпены** – политерпены, имеющие эмпирическую формулу  $C_{20}H_{32}$ . Не летучи с водяным паром. Основное фармакологическое действие дитерпенов: бактерицидное, фунгицидное, отхаркивающее, гармонизирующее, гормонорегулирующее.

В камфорном масле содержится моноциклический дитерпен **альфа-камфорен**.

**Фитол**  $C_{20}H_{39}OH$ , входящий в состав хлорофилла, может рассматриваться как гидрированный дитерпеновый спирт.

**Витамин А** - моноциклический дитерпеновый спирт.

Дитерпены содержатся в выделениях растений, называемых бальзамами и смолами. Особенно широко распространены в смолах **циклические кислоты**, являющиеся производными дитерпенов, имеющие эмпирическую формулу  $C_{20}H_{30}O_2$ , составляют четыре пятых смолистых выделений хвойных растений (**живицы**). При переработке живицы скипидар отгоняют с водяным паром. Остается твердый остаток, называемый канифолью.

Главную массу канифоли составляют циклические кислоты – **смоляные кислоты**. Смоляные кислоты легко претерпевают ряд изменений на воздухе, при нагревании и под действием кислот. Например, **левопимаровая** кислота под действием уксусной кислоты превращается в сравнительно устойчивую абиетиновую кислоту, широко применяемую при производстве пластических масс, мыла и лаков.

В состав выделяемых растениями смол, кроме смоляных кислот, входят также так называемые смоляные спирты, фенолы, дубильные вещества и углеводороды, подобные трициклическому углеводороду ретену  $C_{18}H_{18}$ .

# Биогенез терпенов

Исходным веществом для синтеза в растениях терпенов, как и других изопреноидов, является активный ацетил  $\text{CH}_3\text{CO}-$ .

# Каучук и гутта

Свыше **2000** растений обладают способностью образовывать в своих тканях каучук.

Главным источником натурального каучука является культивируемое в тропиках каучуконосное дерево гевея (***Hevea brasiliensis***);

Гутта добывается из тропического дерева ***Palaquium gutta***.

Каучуконосами являются кок-сагыз (***Taraxacum koksaghys***) и тау-сагыз (***Scorzonera tau-saghyz***); гуттаперченосами — бересклет (***Evonymus***) и культивируемое в субтропиках дерево эвкомия (***Eucommia***).



# Каучук и гутта

Каучук и гуттаперча представляют собой высокомолекулярные углеводороды, имеющие эмпирическую формулу  $(C_5H_8)_n$  и структурно представляющие собой продукт полимеризации изопрена.



Полиизопреновая цепочка каучука содержит от **500** до **5000** остатков изопрена, а цепочка гуттаперчи — около **100**.

Полиизопреновой цепочке каучука присуща **цис-конфигурация**, а цепочке гуттаперчи - **транс-конфигурация**



# Каучук и гутта

## Каучук

- состоит из молекул, закрученных в клубок;
- при комнатной температуре эластичен, при нагревании переходит в вязкотекучее состояние, при охлаждении или растяжении приобретает кристаллическую (стекловидную) структуру;
- растворяется в бензоле, петролейном эфире, серном эфире, сероуглероде;
- нерастворим в ацетоне и спирте;
- легко вулканизируется.

## Гуттаперча

- состоит из вытянутых почти параллельно молекул;
- при комнатной температуре – твёрдый кожеподобный продукт белого или желтовато-коричневого цвета, обладает пластичностью, при нагревании до **50—100 °С** превращается в мягкую пластичную массу, при охлаждении приобретает кристаллическую (стекловидную) структуру;
- стойка к действию кислот, в том числе соляной и фтористоводородной;
- обладает высокой прочностью, водонепроницаемостью (течение **2** лет не превышает **0,2%**) электроизоляционными свойствами;
- легко вулканизируется.

# Каучук и гутта

Каучук представляет собой смесь полимеров различной молекулярной массы. По мере роста и развития растений средняя молекулярная масса каучука изменяется.

Млечный сок содержит ферменты, в частности протеолитические и окислительные. Высокая ферментативная активность млечного сока связана с биосинтезом каучука.

Каучук может накапливаться в тканях растений - млечных трубках, клетках основной паренхимы, ассимилирующих тканях листа и стебля. Особенно большие количества каучука содержатся в млечном соке.

Глобулы каучука окружены белковым слоем, представляющим собой остатки пластид. Гутта в растениях содержится либо в млечном соке, как у *Palaquium gutta*, либо в особых замкнутых вместилищах, имеющих в различных тканях бересклета и эвкомии. У бересклета наиболее богата гуттой кора корней, у эвкомии – листья.

Состав латекса каучуконосов,%  
каучуковых глобул латексов:

Форма и величина

А — тау-сагыз; Б — кок-сагыз;

Составная часть	Растение		
	гевея	ваточник	тау-сагыз
Вода	<b>70</b>	<b>70</b>	<b>51–64</b>
Минеральные вещества	<b>0,26</b>	<b>1,4</b>	—
Сахара	<b>0,79</b>	<b>4,0</b>	—
Смолы	<b>1,22</b>	<b>23,6</b>	<b>1,3–3,4</b>
Каучук	<b>27,1</b>	<b>3,4</b>	<b>30,0–44,6</b>
Общий азот	<b>0,24</b>	<b>0,46</b>	—

# Биосинтез каучука

- каучук и гута не могут передвигаться по тканям органам растений, и ткани, накапливающие являются местом их синтеза;
- содержащий каучук млечный сок образуется в особых клетках;
- биосинтез каучука связан с мембранами;
- предшественниками каучука и гутты являются углеводы или продукты их превращения;
- биосинтез каучука управляется сложной смесью расположенных на поверхности Эти частицы заполнены обеспечивающим
- полимераза каучука присутствует как в связанном каучуком состоянии, так и в растворе. Связь с цепочкой осуществляется через через присоединение по двойной связи;
- белок «каучук-трансферазаактиватор» (***rubber transferase activator***) играет роль в синтезе полиизопрена;
- идентификация ключевых элементов биосинтеза каучука приближает возможность биотехнологического синтеза;
- большая часть ученых склоняются к тому, что каучук обеспечивает защиту растений от патогенов;
- изолированный стебель гваяулы растет на питательной среде, но в нем не образуется каучук. Если к питательной среде добавить экстракт из листьев, то кусочки стебля накапливают каучук. Экстракты из листьев могут быть заменены уксуснокислыми солями;
- Биосинтез каучука и гутты связан с биосинтезом каротиноидов и терпенов. Все эти вещества синтезируются из активного ацетила при участии кофермента А.

# Алкалоиды

Алкалоиды делят на **3** группы:

- **протоалкалоиды** – образуются из аминокислот, но содержат азот не в гетероцикле;
- **истинные алкалоиды** – образуются из аминокислот и содержат азот в гетероцикле;
- **псевдоалкалоиды или терпеновые алкалоиды** – образуются по изопреновому пути из ацетил-СоА, а азот включают на последних стадиях биосинтеза.

Свойства алкалоидов:

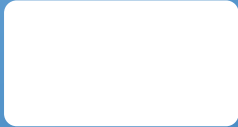
- наличие в молекулах азота, содержащегося в составе гетероциклов;
- алкалоиды являются органическими основаниями и дают соли с кислотами. В алкалоиды содержатся в растениях в виде солей яблочной, винной, лимонной и других кислот.
- в виде солей алкалоиды растворимы в воде. Свободные алкалоиды могут быть получены путем обработки солей щелочами. В свободном виде алкалоиды, как правило, нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях.
- физиологически чрезвычайно активные вещества, оказывающие сильное действие на животный организм. Многие являются ядами;
- большинство алкалоидов действует на нервную систему;
- накапливаются в листьях (табак), коре (хинное дерево), семенах (клещевина), плодах (опийный мак), корневищах (крестовник). Содержание колеблется от **0,1-3%** до **10%**.



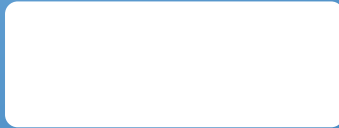
# Алкалоиды



производные пиридина (никотин, норникотин, анабазин)



производные пирролидина



производные хинолина и изохинолина (хинин, морфин)



производные индола (алкалоиды спорыньи )



производные пурина – кофеин и теобромин

# Алкалоиды

## Производные пиридина

- **Кониин** вместе с **метилкониинном**, **коницеином** и другими побочными алкалоидами встречается только в болиголове (***Conium maculatum L.***). Кониин является курареподобным ядом - парализует моторные нервные окончания, вызывает парестезии вследствие паралича окончаний периферических нервов и восходящий паралич центральной нервной системы;
- **Ареколин** содержится в арековой пальме (***Areca catechu L.***). Это судорожный яд, возбуждает окончания блуждающего нерва в кишечнике, усиливает слюноотделение, вызывает брадикардию и расширение венечных сосудов. Антагонист атропина.
- **Пиперин** встречается в плодах черного перца (***Piper nigrum L.***) и в остальных видах. Он раздражает слизистую желудка и усиливает секрецию желудочных желез.
- **Рицинин** - сильно ядовитый алкалоид, содержится в семенах клещевины.
- **Лобелин** содержится в североамериканском растении лобелия (***Lobelia inflata L.***) вместе с побочными алкалоидами: лобеланинином, лобенином, норлобеланином. Вызывают судороги, возбуждают центр дыхания и в то же время вызывают выделение адреналина.
- **Анабазин** - алкалоид, содержащийся в ***Anabasis aphylla L.*** Оказывает инсектицидное действие.

# Алкалоиды

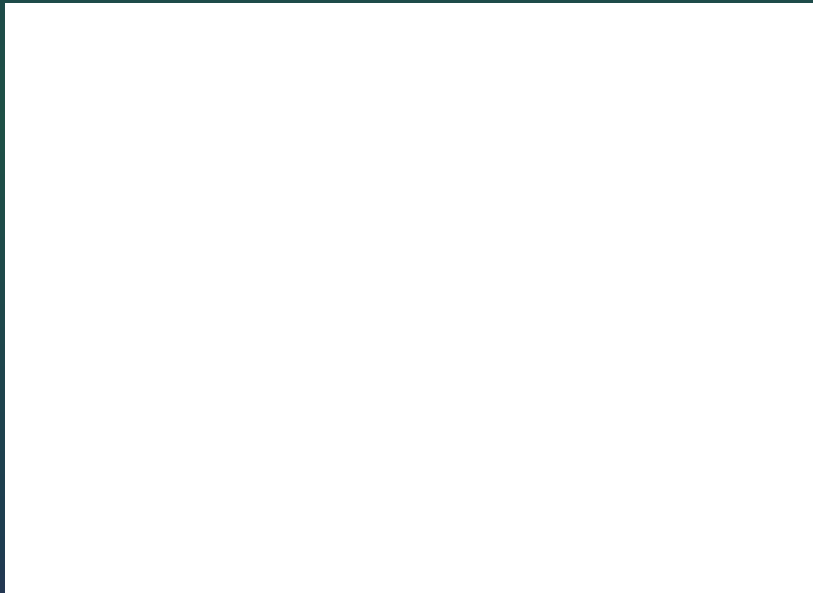
В молекуле никотина соединены между собой **пиридин** и **пирролидин**. Обычно никотин включают в группу **пиридиновых алкалоидов**.

- **Никотин, норникотин** и **анабазин** содержатся в листьях табака (***Nicotiana tabacum L.***). Эти алкалоиды вызывают после короткого возбуждения паралич ганглиев вегетативной нервной системы, повышают кровяное давление и вызывают локальные спазмы сосудов, возбуждают перистальтику кишечника.
- **Никотин** является ядовитым веществом, действующим как на центральную, так и на периферическую нервную систему. При отравлении никотином смерть наступает от паралича дыхания. Никотин в больших количествах получают из отходов табачной промышленности и используют для борьбы с насекомыми, вредящими сельскому хозяйству.
- **Норникотин** является алкалоидом, получаемым при отщеплении метильной группы от никотина.
- **Анабазин** применяется для борьбы с насекомыми, вредящими сельскому хозяйству.

# Алкалоиды

## Производные хинолина

- **Хинин, хинидин, цинхонин и цинхонидин** являются главными алкалоидами хинного дерева (***Cinchona succirubra* Pav.**). Хинин оказывает жаропонижающее действие, замедляет обмен, угнетая энзимные процессы, регулирует ритм сердца (применяется при **arhythmia perpetua**, но более эффективен при этом хинидин), действует и местно анестетически. Он является специфическим средством при лечении малярии.



# Алкалоиды

## Производные изохинолина

- **Морфин** является первым открытым алкалоидом (**1803 г.**, Дерон) Морфин использовался (и продолжает использоваться под строгим контролем) для облегчения боли. Он содержится в опиумном млечном соке опийного мака. Опиумный мак культивируется в среднеазиатских республиках. Опиум содержит большое количество различных алкалоидов и широко применяется в медицине.
- Морфин широко применяется в качестве болеутоляющего средства. В больших дозах является наркотиком.
- Широкое применение морфина во время Американской гражданской войны, согласно предположениям, привело к возникновению «армейской болезни» (морфиновой зависимости) у более **400** тысяч человек. В небольших количествах морфин также образуется в ходе деметилирования кодеина, которое происходит в печени человека. Данный процесс происходит после применения кодеинсодержащих препаратов. Подвергается деметилированию примерно **10%** кодеина.
- В **1874** году из морфина синтезировали диацетилморфин, более известный как героин.

# Алкалоиды

## Производные изохинолина

- **Кодеин** был открыт в опиуме Робикэ в **1832** году, но только в **1842** году Герхардт установил правильную суммарную формулу. Морфин и кодеин настолько близки между собой по строению, что изучение их шло параллельно. По характеру действия кодеин близок к морфину, но болеутоляющие свойства выражены слабее; сильно выражена способность уменьшать возбудимость кашлевого центра. В меньшей степени, чем морфин, угнетает дыхание. Менее тормозит также деятельность желудочно-кишечного тракта. На некоторых людей оказывает наоборот, возбуждающее действие, с сильно выраженной бессонницей. Содержится во многих сиропах от кашля и в других лекарственных препаратах. Применяется при бронхопневмонии, бронхите, головных болях, невралгии (в сочетании с ненаркотическими анальгетиками).
- **Папаверин** вместе с некоторыми алкалоидами (лауданозин, лауданин, наркотин, нарцеин) принадлежит к алкалоидам опия, добываемого из незрелых плодов мака снотворного (***Papaver somniferum L.***). Папаверин и наркотин в отличие от морфина, который также является алкалоидом опия, обладают слабыми наркотическими свойствами. Для папаверина важно его спазмолитическое действие - его применяют в терапии для понижения тонуса гладкой мускулатуры. Остальные изохинолиновые алкалоиды особого практического значения не имеют.

# Алкалоиды

## Производные морфина и криптопина

- Производными фенантрена являются также алкалоиды чистотела (***Chelidonium majus L.***): хелидонин, оксихелидонин и метоксихелидонин. Хелидонин обладает подобными морфину свойствами - оказывает спазмолитическое и успокаивающее действие, однако сангвинарин, который также является алкалоидом чистотела, возбуждает брюшную мускулатуру и вызывает тетанические судороги. Хелеритрин - также алкалоид чистотела, вызывает воспаление кожи и слизистых оболочек.

- Из алкалоидов семейства Лилеевые представляет собой алкалоид, содержащийся в семенах безвременника (***Colchicum autumnale L.***). Он парализует центральную нервную систему, расширяет капилляры и является хорошим болеутоляющим средством при подагре. Колхицин, однако, сильный яд и его следует употреблять с осторожностью. В последнее время интерес к этому алкалоиду очень возрос в связи с его свойствами как митотического яда - он мешает делению клеток, следовательно развитию опухолей. Хорошими антимитозными средствами являются также гомохелидонин и метоксихелидонин, представляющие собой также алкалоиды чистотела.

# Алкалоиды

## Производные индола (алкалоиды спорыньи)

- Группа производных индола охватывает большое число алкалоидов. Наряду с простыми производными индольного кольца имеются алкалоиды, в которых индольное кольцо конденсировано с одним или несколькими 6- и 5-членными кольцами.
- К группе алкалоидов - производных индола относятся алкалоиды, содержащиеся в рожках спорыньи. Спорынья ядовита, и попадание рожков в размолотом виде в муку может привести к массовым отравлениям. Очистка зерна от рожков спорыньи является важнейшей операцией. Рожки спорыньи применяются в медицине.
- В основе строения алкалоидов спорыньи лежит лизергиновая кислота или ее изомер - изолизергиновая кислота, представляющие собой производные индола, синтезируемые в мицелии спорыньи из триптофана и мевалоновой кислоты. Соединяясь с одной или несколькими аминокислотами, пировиноградной кислотой или аминспиртами, лизергиновая кислота образует тот или иной алкалоид спорыньи. Из рожков спорыньи выделено 12 алкалоидов.
- Эти алкалоиды имеют следующие эмпирические формулы, причем каждая формула соответствует двум изомерным алкалоидам:
  - эрготамин и эрготаминин  $C_{33}H_{35}O_5N_5$ ,
  - эргозин и эргозинин  $C_{30}H_{37}O_5N_5$ ,
  - эргокрестин и эргокрестинин  $C_{35}H_{39}O_5N_5$ ,
  - эргокриптин и эргокриптинин  $C_{32}H_{41}O_5N_5$ ,
  - эргокорнин и эргокорнинин  $C_{31}H_{39}O_5N_5$ ,
  - эргобазин и эргобазинин  $C_{19}H_{23}O_2N_3$ .



# Алкалоиды

## Алкалоиды спорыньи

- Алкалоиды спорыньи различаются по образующимся из них при гидролизе продуктам. Алкалоиды, принадлежащие к первым пяти группам, состоят из лизергиновой или изолизергиновой кислоты, соединенной с пептидом и пировиноградной или диметилпировиноградной кислотой.
- В алкалоидах шестой группы лизергиновая или изолизергиновая кислота соединена с каким-либо аминоспиртом.
- Алкалоиды первой и второй групп и третьей, четвертой и пятой групп различаются между собой по тем аминокислотам, которые образуются из них при гидролизе. Так, например, при гидролизе алкалоидов третьей группы образуются лизергиновая кислота, диметилпировиноградная кислота, фенилаланин и пролин; при гидролизе алкалоидов четвертой группы получают: лизергиновую кислоту, диметилпировиноградную кислоту, лейцин и пролин; при гидролизе алкалоидов, принадлежащих к пятой группе, образуются лизергиновая кислота, диметилпировиноградная кислота, валин и пролин.
- Алкалоиды спорыньи являются примером того, что обычно в растении содержится целый комплекс алкалоидов, родственных по химической природе. Такую же картину мы наблюдаем у табака, опийного мака, хинного дерева.
- Алкалоиды спорыньи интересны в том отношении, что, имея в своем составе полипептиды, они указывают на прямую связь между обменом белков и аминокислот, с одной стороны, и образованием алкалоидов в растении, с другой.
- Алкалоиды спорыньи проявляют три основных вида биологической активности: маточную, адренолитическую (спазмолитическую) и оказывают влияние на центральную нервную систему. Бромкриптин тормозит секрецию гормонов передней доли гипофиза, особенно пролактина и соматотропина.
- Некоторые производные лизергиновой кислоты обладают галлюциногенными свойствами. В 1938 г. в лаборатории фирмы «Sandoz» (Швейцария) был произведен химический синтез диэтиламида лизергиновой кислоты — препарата ЛСД-25.

# Алкалоиды

## Производные индола

- **Резерпин** – алкалоид индийского растения *Rauvolfia serpentina*. С **1950** годов он применялся гипотензивное средство. Синтез резерпина осуществлен Вудвордом в **1957** году. Резерпин оказывает сложное воздействие на организм. С влиянием на периферическую нервную систему в значительной мере связано его антигипертензивное действие, а с влиянием на центральные нейрхимические процессы — нейролептическое. До появления современных нейролептических средств резерпин применяли для лечения психических заболеваний. В настоящее время резерпин как антипсихотическое средство применяют редко, в основном его используют для лечения артериальной гипертензии. Назначают чаще в сочетании с другими средствами (диуретики и др.).
- **Стрихнин**, выделенный в **1818** году Пельтье и Кавенту из рвотных орешков — семян чилибухи (*Strychnos nux-vomica*), чрезвычайно токсичен. Может использоваться в качестве пестицида. Стрихнин и другие препараты чилибухи возбуждают ЦНС и в первую очередь повышают рефлекторную возбудимость. Под влиянием стрихнина рефлекторные реакции становятся более генерализованными, при больших дозах стрихнина различные раздражители вызывают появление сильных болезненных тетанических судорог. В терапевтических дозах стрихнин оказывает стимулирующее действие на органы чувств (обостряет зрение, вкус, слух, тактильное чувство), возбуждает сосудодвигательный и дыхательный центры, тонизирует скелетную мускулатуру, а также мышцу сердца, стимулирует процессы обмена, повышает чувствительность сетчатки глаза.

# Алкалоиды

## Производные пиролидин-пиперидина (тропаноловые алкалоиды)

- **Атропин** - главный алкалоид красавки (***Atropa belladonna L.***). Содержится он и в видах скополии (***Scopolia***), белене (***Hyoscyamus niger L.***) и дурмане (***Datura stramonium L.***).
- **Атропин** – важнейшее средство против спазмов. Применяют его при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки, холецистите, желчнокаменной болезни, при спазмах кишечника и мочевых путей, бронхиальной астме, для уменьшения секреции слюнных, желудочных и бронхиальных желез. При болях, связанных со спазмами гладкой мускулатуры, атропин часто вводят вместе с анальгезирующими средствами. Атропин нашел применение в анестезиологической практике, в рентгенологических исследованиях желудочно-кишечного тракта. В глазной практике атропин применяют для расширения зрачка с диагностической целью, а также для терапевтических целей при острых воспалительных заболеваниях и травмах глаза: вызываемое атропином расслабление мышц глаза способствует его функциональному покою и ускоряет ликвидацию патологического процесса.
- **Кокаин** и его побочные алкалоиды (тинамилкокаин и бензоилэкгонин) также являются производными тропанола и представляет собой сложный эфир оксикислоты ряда тропана, носящей название экголина, в которую может быть превращен гидролизом. Они содержатся в листьях кокаинного куста (***Erythroxylum coca Lam.***). Кокаин парализует чувствительные нервные окончания - действует местно обезболивающе. При приеме малых доз вызывает эйфорию и галлюцинации.
- Алкалоиды **пельтьерин**, **изопельтьерин** и **метилпельтьерин** содержатся в коре граната (***Punica granatum L.***). Пельтьерины являются сильными ядами. Их употребляют в качестве эффективных противоглистных средств. У теплокровных животных они оказывают возбуждающее действие на центральную нервную систему.
- **Спартеин** (лупинидин) и сродные ему **саротамнин**, **лупинин**, **генистеин** содержатся только в некоторых бобовых растениях, в ***Lupinus luteus L.*** и ***Sarothamnus scoparius (L.) Wimm.*** Спартеин замедляет и регулирует деятельность сердца. Оказывает действие подобно хинидину и может быть использован вместо него для лечения некоторых форм аритмий.

# Алкалоиды

## Производные пурина

- **Кофеин** – алкалоид, содержащийся в листьях чая *Thea sinensis* (около **2%**), семенах кофе *Coffea arabica* (**1–2%**), в семенах какао *Theobroma cacao*, орехах кола *Cola acuminata*. Белые игольчатые кристаллы или белый кристаллический порошок горьковатого вкуса, без запаха. Медленно растворим в воде, легко - в горячей, трудно - в спирте.
- **Психостимулирующие свойства кофеина.** Кофеин стимулирует психическую деятельность, повышает умственную и физическую работоспособность, двигательную активность, укорачивает время реакции. Появляется бодрость, временно уменьшаются утомление, сонливость. Повышает настроение, способность к восприятию внешних раздражений, психомоторную активность. Уменьшают чувство усталости, временно снижает потребность во сне. Большие дозы могут привести к истощению нервных клеток.
- **Аналептические свойства кофеина** связаны с его влиянием на центры продолговатого мозга. Оказывает стимулирующее действие на дыхательный и сосудодвигательный центры. Возникает учащение и углубление дыхания. Кофеин возбуждает центры блуждающего нерва. На спинной мозг препарат действует только в больших дозах, усиливает спинномозговые рефлексy.
- **Влияние на высшую нервную деятельность** зависит от дозы и типа нервной системы. В малых дозах у кофеина преобладает стимулирующее действие, в больших - угнетающее.
- **Влияние кофеина на сердечно-сосудистую систему** складывается из периферических и центральных эффектов. Кофеин оказывает стимулирующее влияние на миокард. Однако одновременно возбуждаются центры блуждающего нерва, поэтому конечный эффект будет зависеть от преобладания того или иного влияния. Обычно изменения в деятельности сердца невелики. В больших дозах кофеин вызывает аритмии.
- **Влияние кофеина на основной обмен.** Кофеин вызывает гипергликемию, повышает липолиз. В больших дозах вызывает освобождение адреналина. У людей, пьющих кофе, когда они переключаются на напитки без кофеина, проявляются признаки, характерные для синдрома физической и психической зависимости.

# Алкалоиды

## Производные пурина



- **Кофеин** и **теофиллин** – метилированные производные пурина, ингибирующие фосфодиэстеразу цАМФ и защищающие цАМФ от разрушения. Таким образом, стимулирующий эффект гормонов, использующих цАМФ в качестве внутриклеточного сигнала (адреналин, гистамин и многие другие), усиливается и продлевается.
- **Теофиллин** по сравнению с кофеином более токсичен и менее активен как стимулятор ЦНС. **Теофиллин** более активен как диуретик, более токсичен и действует медленнее. Теофиллин оказывает сильное действие на сердце и бронхи и часто используется для лечения бронхиальной астмы, эмфиземы и других легочных заболеваний.
- **Теобромин** содержится в какао, чае (очень немного) и орехах кола. В какао его содержится в семь раз больше, чем кофеина, и именно он делает какао "стимулятором". **Теобромин** действует в **10** раз слабее кофеина.
- **Теобромин** является основным алкалоидом, содержащимся в какао и шоколаде. В какао-порошке могут содержаться различные количества теобромина, от **2** до **10%**. В темном шоколаде обычно содержатся более высокие концентрации теобромина, чем в молочном. Кроме того, теобромин может также содержаться в небольших количествах в орехе кола (**1,0-2,5 %**), ягодах гуараны, **Ilex paraguariensis** (мате), и чаинном растении. В **1** унции молочного шоколада содержится около **60** мг теобромина, а в **1** унции темного шоколада – около **200** мг. Какао-бобы естественно содержат примерно **1-4%** теобромина. Растения с наибольшим количеством теобромина.
- **Теобромин** используется в качестве сосудорасширяющего средства, мочегонного средства, сердечного стимулятора. Теообромин используется для лечения повышенного кровяного давления.

# Алкалоиды

## Алкалоиды различного химического строения

- **Аконитин** и побочные алкалоиды содержатся в аконите (***Aconitum napellus L.***). Все они оказывают парализующее действие на нервную систему. При наружном применении парализуют окончания нервов. Их можно применять при невралгиях для снятия боли, но вследствие их высокой токсичности рекомендуют их избегать.
- **Цитизин** - алкалоид золотого дождя (***Cytisus laburnum L.***). Он содержится и в других растениях: в дроке (***Genista tinctoria L.***), бобровике (***Spartium junceum L.***) и пр. Цитизин оказывает возбуждающее действие на вегетативные ганглии и сердцевинную часть надпочечников. Он возбуждает центр дыхания.
- **Соланин, соланидин** и **солацеин** содержатся в паслене сладко-горьком, паслене черном, картофеле, томатах.
- **Эметин, цефелин** и **психотрин** - алкалоиды корней ипекакуаны (***Radix Ipescacuanhae***). Эметин в малых дозах оказывает отхаркивающее действие, а в больших дозах вызывает рвоту. Это специфическое средство против возбудителя амёбной дизентерии.
- **Галантам** - алкалоид, добываемый из подснежника (***Galanthus nivalis***). Возбуждает парасимпатический нерв, применяется при парезах, миопатиях и др.
- **Курарин, тубокурарин, токсиферин** и др. представляют собой алкалоиды, добываемые из ***Strychnos toxifera Schomb.*** Они вызывают выборочно паралич двигательных нервов. Эти алкалоиды применяются в качестве мышечных релаксантов при подготовке больных к операции, при спазме мышц и др.

# Физиологическое значение алкалоидов

- Никотин отсутствует в семенах табака и начинает образовываться при прорастании семени. Созревание семян табака и накопление в них белков сопровождается снижением содержания никотина. Установлена связь между интенсивностью роста табачного растения, его азотистым питанием и образованием никотина.
- Алкалоид горденин, являющийся производным аминокислоты тирозина, содержится в значительном количестве в молодых растениях ячменя и постепенно исчезает по мере развития и созревания растений. С помощью изотопного метода установлено, что горденин превращается в лигнин.
- Содержание многих алкалоидов в растении подвергается большим колебаниям - за периодами потребления следуют периоды накопления.
- Алкалоиды в процессе жизни растения подвергаются ферментативным превращениям и являются определенной формой, через которую идет превращение азотистых соединений в растениях и в виде которой обезвреживаются и сохраняются азотистые продукты обмена веществ.
- Алкалоиды участвуют в окислительно-восстановительных процессах. В растении ***Senecio ptatyphyllus***, принадлежащем к семейству сложноцветных, алкалоиды платифиллин и сенецифиллин содержатся как в восстановленной форме с трехвалентным азотом, так и в окисленной форме, в виде **N-оксидов**, в которых азот пятивалентен; соотношение восстановленных и окисленных форм алкалоидов изменяется по мере роста и развития растения. **N-оксидные** формы алкалоидов могут отдавать кислород, окисляя при этом аскорбиновую кислоту, лимонную кислоту, гидрохинон, пирогаллол.
- При введении в растения махорки никотина, меченного радиоактивным углеродом, радиоактивность обнаруживается в никотиновой кислоте, амид которой является необходимой составной частью важнейших окислительно-восстановительных ферментов.

# ФИТОНЦИДЫ

Фитонциды – вещества растительного происхождения, обладающие бактерицидным и фунгицидным действием.

- Из чеснока выделен антибиотик **аллицин**. Он подавляет бактерии в концентрации **1:250 000**. Аллицин образуется из содержащейся в чесноке аминокислоты аллиина.
- Из тюльпана (***Tulipa gesneriana***) выделены два соединения - **тулипозид А(1)** и **тулипозид В(2)**, обладающие антибиотическим действием.
- Листья желтой акации, дуба, ольхи, смородины и ряда других растений выделяют **гексен-2-аль** ( $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{—CH=CH—CHO}$ ), который в малых концентрациях убивает простейших.
- Из таких лишайников, как «исландский мох» (***Cetraria islandica***, или ***Usnea barbata***), выделен, например, антибиотик, получивший название **усниновой кислоты**, которая угнетает рост туберкулезных бактерий.
- **Хлорогеновая кислота**, по-видимому, играет роль в создании устойчивости картофеля к фитофторе (***Phytophthora infestans***).
- Устойчивость моркови к ряду повреждающих ее грибов также связана с наличием в ее тканях **бензойной, оксибензойной, кофейной** и **хлорогеновой** кислот.
- В растениях кукурузы и пшеницы найдено вещество, которое угнетает развитие ряда бактерий, грибов и насекомых, повреждающих эти растения. Этот фитонцид представляет собой **6-метоксибензоксазолинон**.