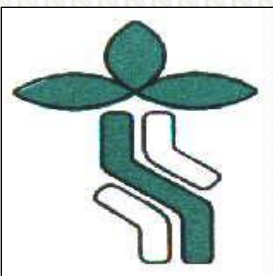


Sekundární produkty rostlinného metabolismu



Jihočeská univerzita
Přírodovědecká fakulta
České Budějovice



Ústav molekulární
Biologie rostlin
AV ČR
České Budějovice

Jiří Šantrůček

jsan@umbr.cas.cz

(A)



(B)



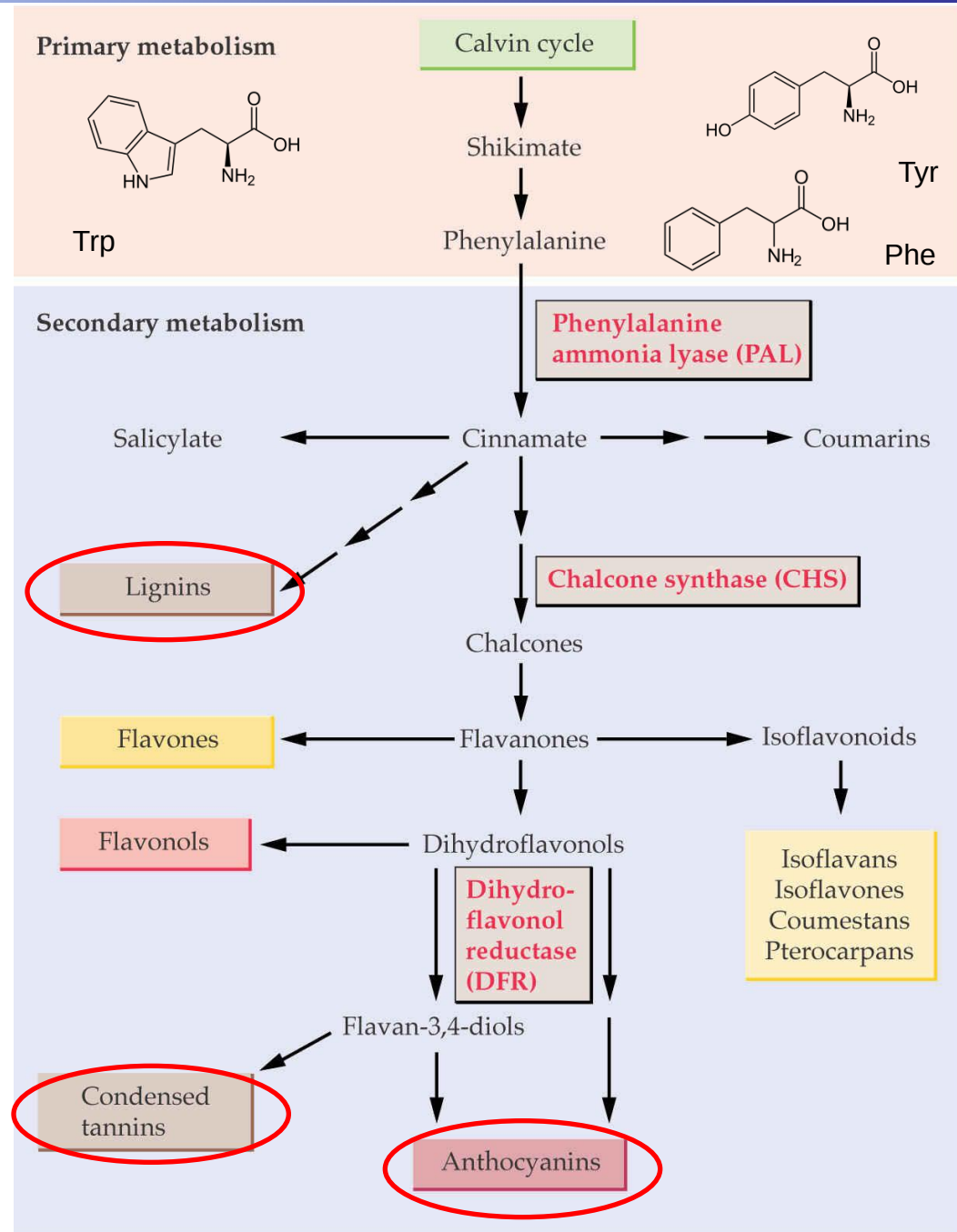
Socha boha spánku korunovaného
tobolkou makovice. Gazi, 1250-1200 BC

Sekundární rostlinné produkty

- Sekundární rostlinné metabolity
= rostlinné produkty, které nemají žádnou zjevnou roli v základním metabolismu růstu a vývoje rostlin.
- Spíše význam pro přežití (interakce s patogenem, opylovači ...)
- Tři základní skupiny:
 - » terpeny
 - » fenolické látky
 - » alkaloidy

Šikimátová cesta je metabolická dráha, kterou vznikají v chloroplastu aromatické aminokyseliny tyrosin, tryptofan a fenylalanin.

Ty se (neznámo zatím jak) transportují přes obálku (membrány) chloroplastu do cytosolu, kde fenylalanin slouží (kromě syntézy proteinů) k masivní produkci sekundárních metabolitů v tzv. fenypropanové cestě. Významné konečné produkty této cesty ukazuje obr. (salicyláty, lignin, flavonoidy, taniny, anthokyaniny).

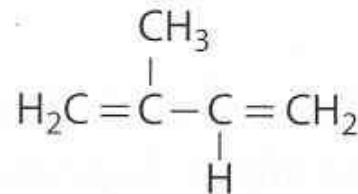


terpeny

Terpentýn???

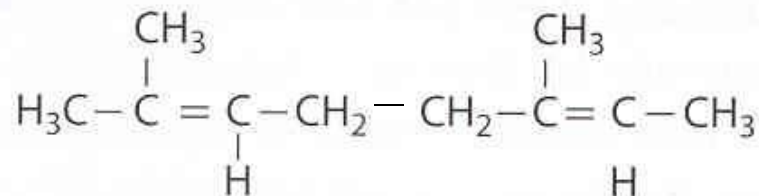
- Odvozeny z izoprenu

isopren



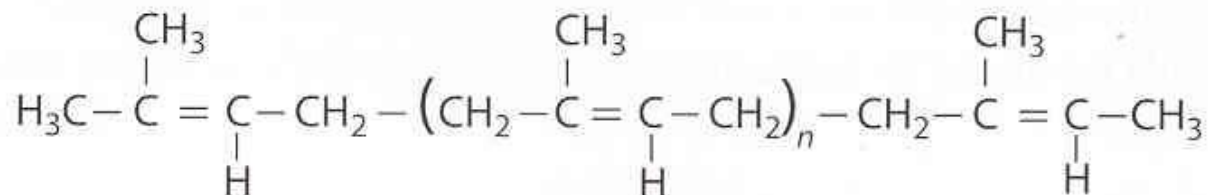
Isoprene unit

Monoterpeny
(2 isopren. jednotky)



Monoterpene

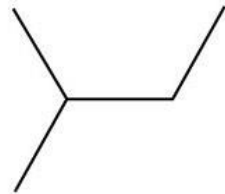
Sesquiterpeny
(3 isopren. jednotky)



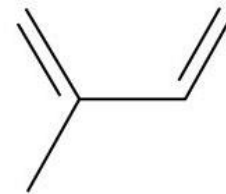
Polyterpene

terpeny

- Odvozeny z izoprenu

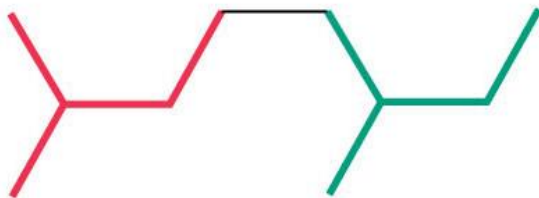


Isopentane

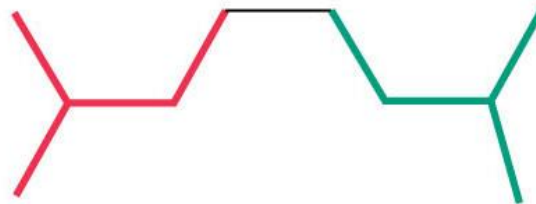


Isoprene

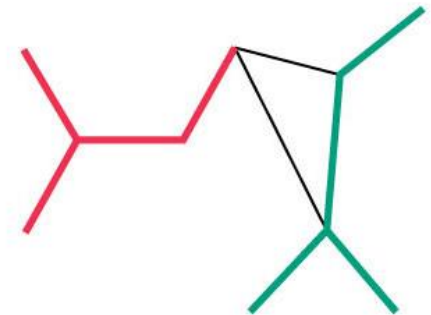
2-methyl-1,3-butadien



Head-to-tail



Head-to-head



Head-to-middle

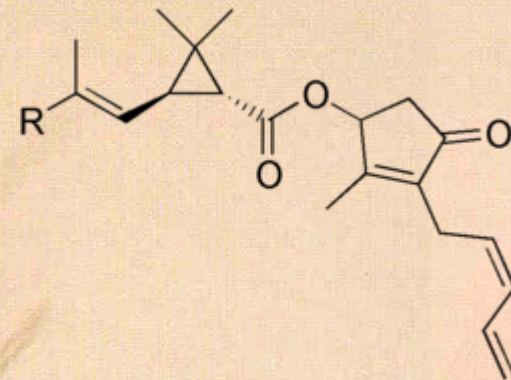
Různé možnosti kombinace izoprenových jednotek v monoterpenech

Monoterpeny

použití: parfémy, koření
(bazalka, oregáno, šalvěj, tymián)

Insekticid pyrethrin (nízká
toxicita pro savce; neurotoxin
hmyzu; nahrazuje organofosfáty)

Nepeta racemosa - šanta hroznovitá – žlaznaté trichómy



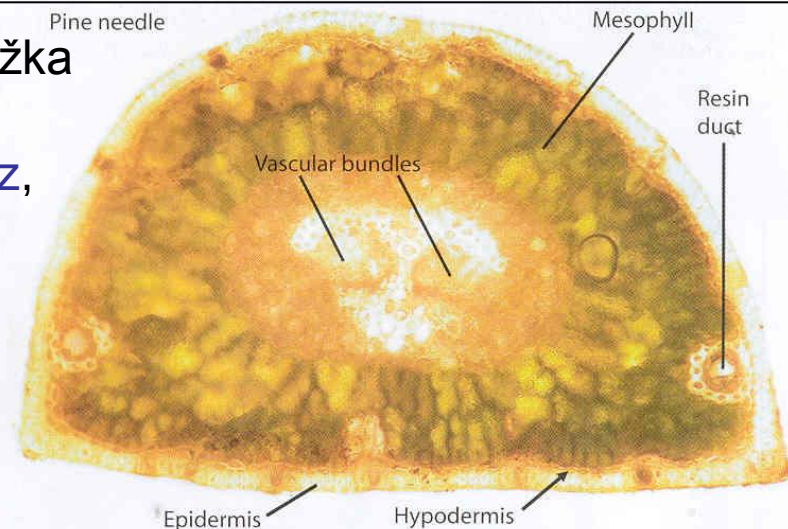
Lavoslav (Leopold) Ružička
(Chorvatský Čech, Švýcarsko)

1939 Nobelova cena za chemii (výzkum terpenů)



Nepeta racemosa - šanta hroznovitá

**Diterpeny = složka
silic**
toxické pro hmyz,
polymerizují





Výron pryskyřice při primárním poranění
= ochrana proti kůrovci

Pryskyřice = **mono-, sesqui-, diterpeny**

Volatilní monoterpeny – signál pro kůrovce
(rozezná strom) ale také SOS od stromu k patogenům,
predátorům kůrovce.



Azadirachta indica (**Neem**)
 (suchovzdorný strom jižní Asie)
 Triterpen v oleji semen = **přírodní
 Insekticid**. Netoxický pro savce,
 Použití v tradiční medicíně



Asclepia
 Larvy monarchů
 se živí na rostlině,
 která obsahuje
 triterpény. Ty
 se hromadí v
 křídlech motýlů
 a činí je **toxickými
 pro predátory**.



Náprstník
 Digitalin = triterpen (glykosidický; **povzbuzení
 srdečního svalu**,
 1785 William Withering – začátek
 moderní farmakologie)

TRITERPENY

TETRA-, POLYTERPENY

karotenoidy (karotén, lykopén), ABA = tetraterpeny



Kaučukovník brazilský



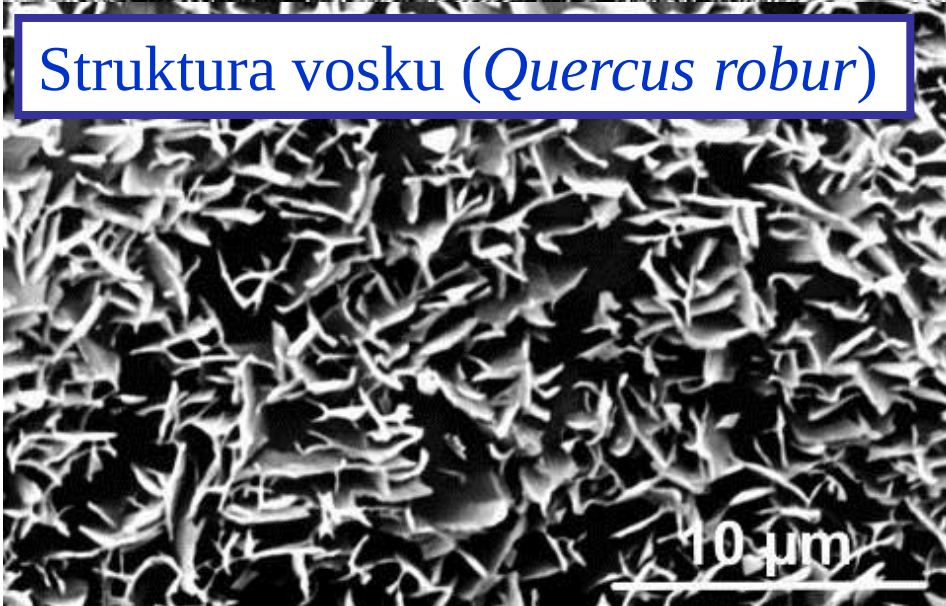
Latex = polyterpen (+voda, v latexových žlázách).
Vulkanizuje přidáním síry. Střední Amerika – míče.

Kutin, vosky, suberin

struktura kutinu (*Vinca major*)



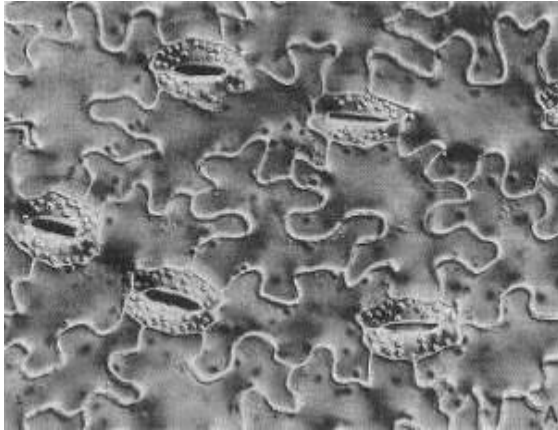
Struktura vosku (*Quercus robur*)



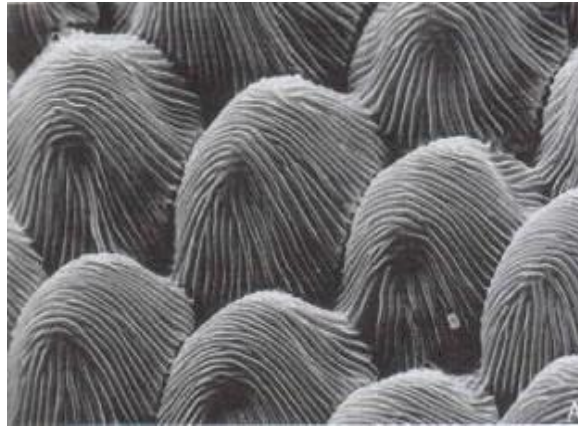
- Dlouhořetězcové alifatické látky a jejich deriváty
- Na styku živé rostlinné buňky a vzduchu
- Lipofilní
- Ochrana před:
 - Ztrátou vody
 - Patogeny
 - UV

Fine structure of leaf surfaces covered by cuticles

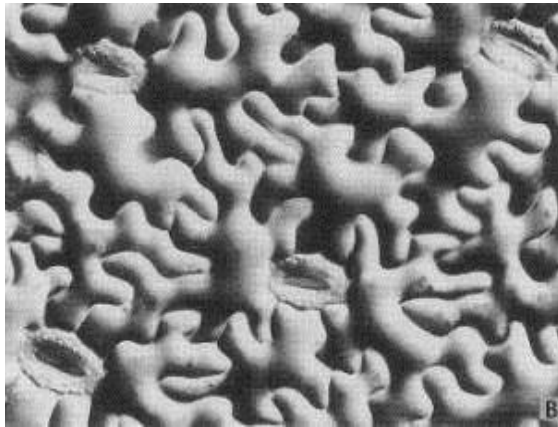
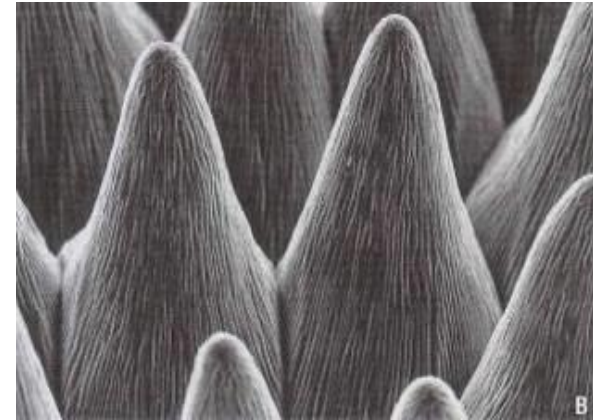
Caltha palustris



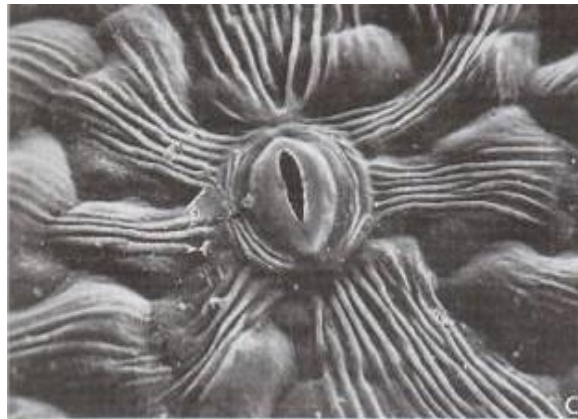
Anthemis tinctoria



Viola tricolor



Caltha palustris

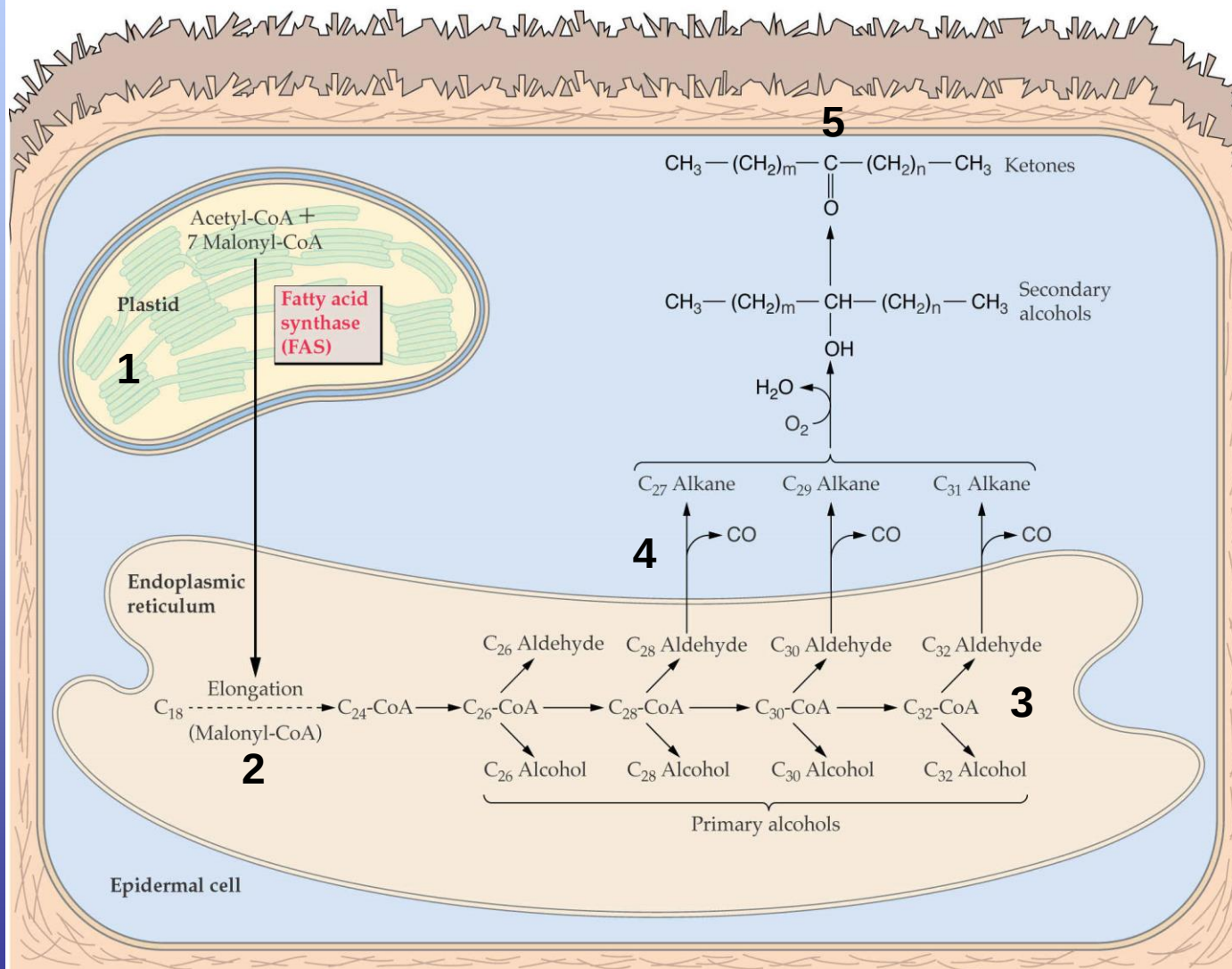


Parthenocissus tricuspidata



Neoporteria brevicylindrica

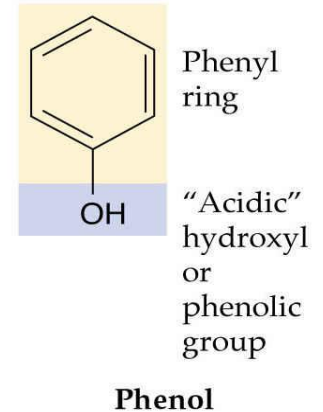
Kutin, vosky - biosyntéza



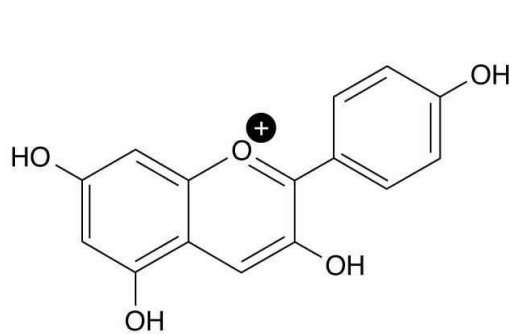
1. C_{16} a C_{18} mastné kyseliny v plastidech
2. Prodlužování o dva C v endoplasmatickém retikulu
3. Redukce na aldehydy, alkoholy
4. Export, dekarboxylace (lichý počet C)
5. Transport ven z buňky přes kutinovou matrix

Fenolické látky - flavonoidy

- Antokynany (skupina flavonoidů)
- Červená, růžová, modrá barva květů, plodů i listů.
- pH závislost (plicník: červená → fialová → modrá)
- **Visuální a chemické atraktanty opylovačů**



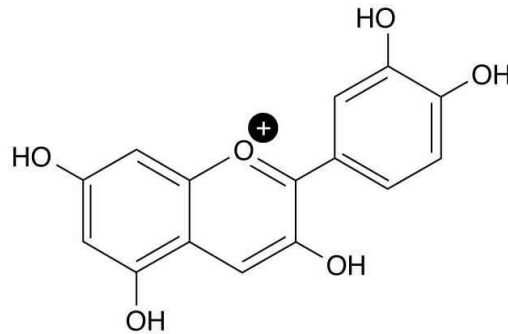
flavonoidy - antokyany



Pelargonidin



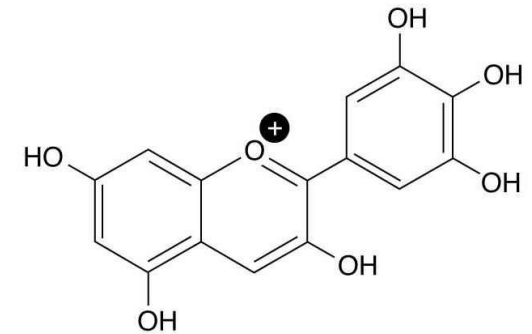
Pelargonium
(Geranium)



Cyanidin



Rosa
(Rose)



Delphinidin



Delphinium
(Larkspur)

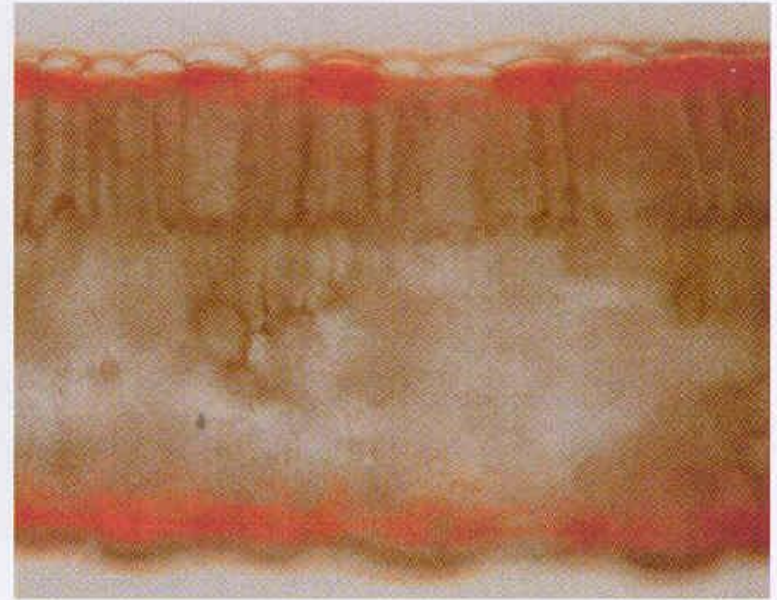
Stračka (*Ranunculaceae*)

flavonoidy - antokyany

- Rozpustné ve vodě, hromadí se ve vakuole (na rozdíl od karotenoidů) = **ochrana před fotooxidací**



(a)



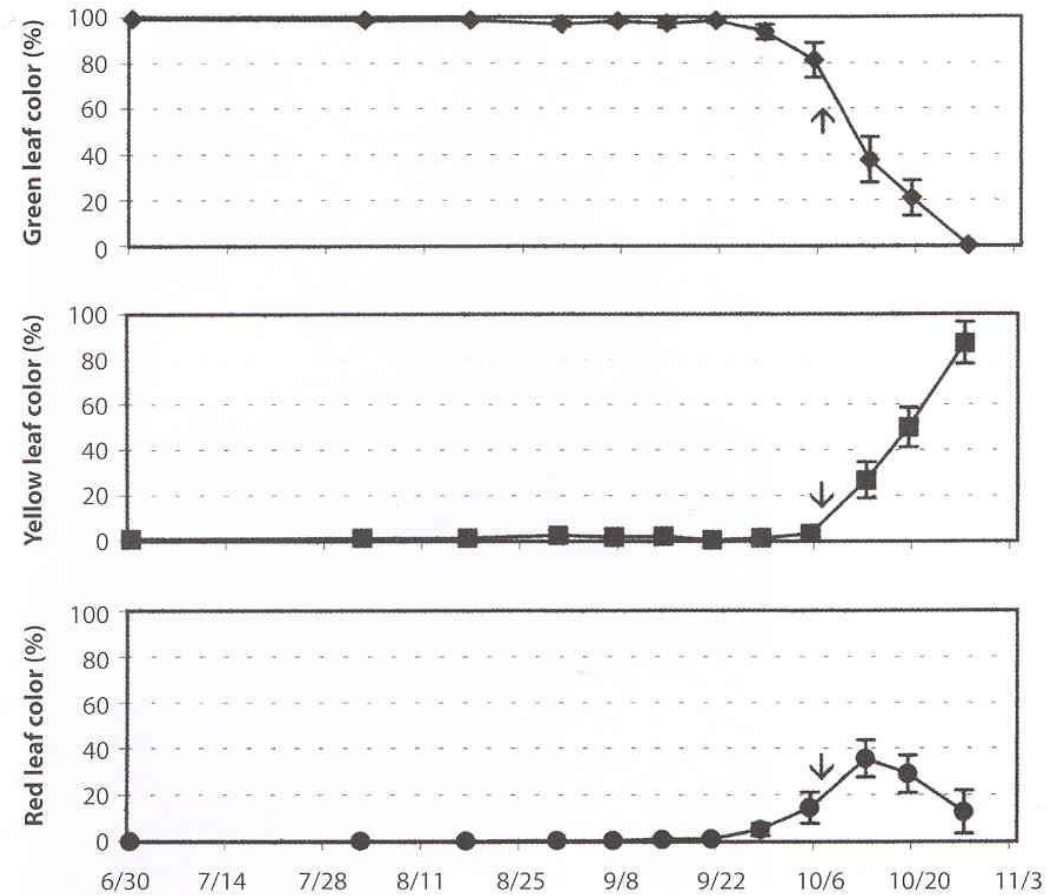
(b)

Hromadění antokyanů ve vakuolách epidermálních buněk (b) brslenu (*Euonymus*) (a)

Dovoluje odtransportovat dusík z chloroplastů při senescenci bez poškození listů fotooxidací. An. také působí jako **osmoprotektant při nízké teplotě** (jaterník).

flavonoidy - antokyany

- Hromadění ve vakuolách pokožky spouštěno sníženou teplotou



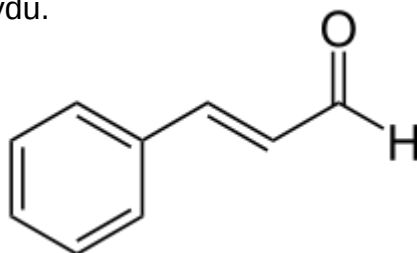
Javor cukrový (*Acer saccharum*). Šipka = první mráz

Fenolické látky

skořice

- Cinnamaldehyd se přirozeně vyskytuje v kůře skořicovníku ceylonského a dalších druhů skořicovníku (*Cinnamomum*), například v kafrovníku nebo skořicovníku čínském. Tyto stromy jsou přírodním zdrojem skořice, esenciální olej skořicové kůry obsahuje okolo 90 % cinnamaldehydu.

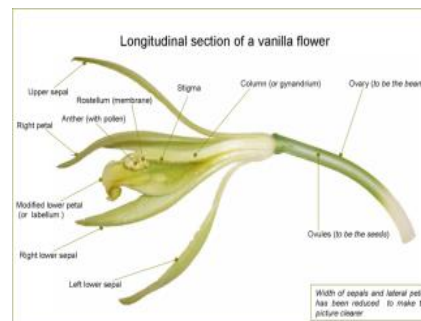
cinnamaldehyd



vanilka

Vanila planifolia

vanilovník plocholistý (orchidej, Mexiko)

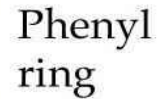


vanilin



flavonoidy - taniny

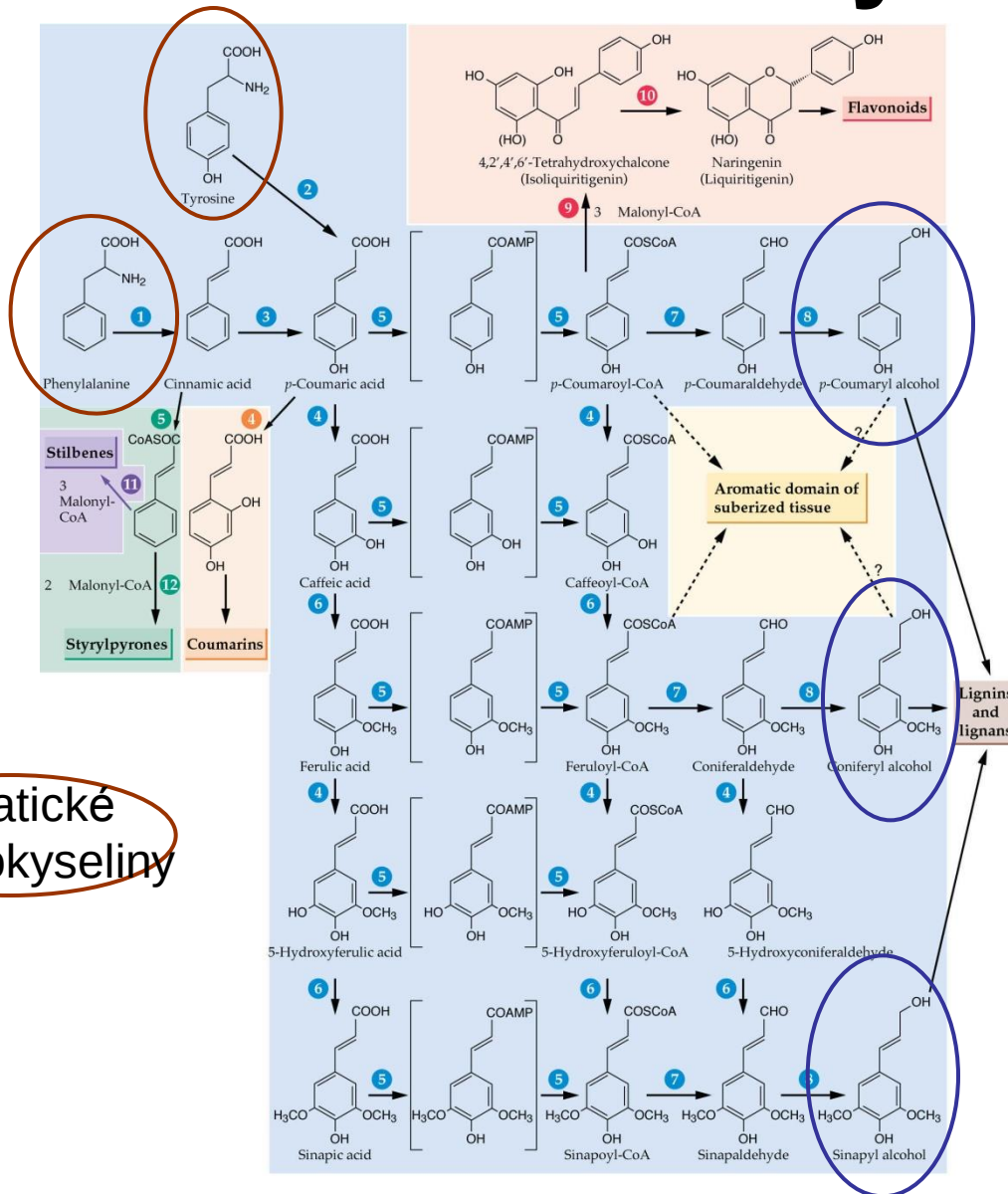
- Polymerizované flavonoidy
- Váže se na kolagen kůže, **zabraňuje mikrobiální infekci** (koželužnictví – Egypt 3000 let BC).
- Hromadění v jádrovém dřevě, kůra dubů, smrků, kaštanů = komerční zdroj;
čaj, červené víno, trnky – vazba taninu na proteiny slin. žláz = „svíravá“ chuť.
- Separovány od proteinů buňky ve váčcích, uvolněny při žvýkání (negativní efekt na trávení ale může zabránit nadýmání skotu, proti parazitům zažívacího traktu).



“Acidic”
hydroxyl
or
phenolic
group

Phenol

monolignoly



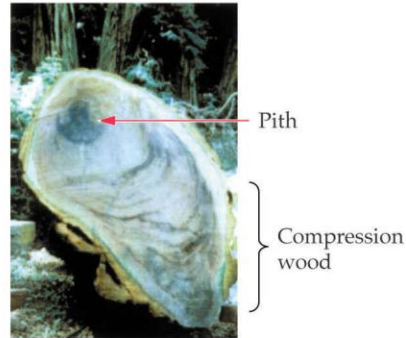
Aromatické aminokyseliny

Fenolické látky - lignin

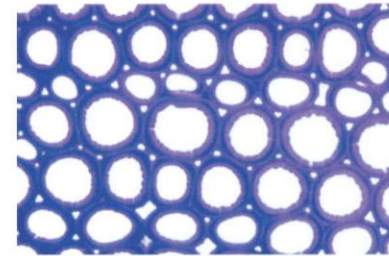
(A)



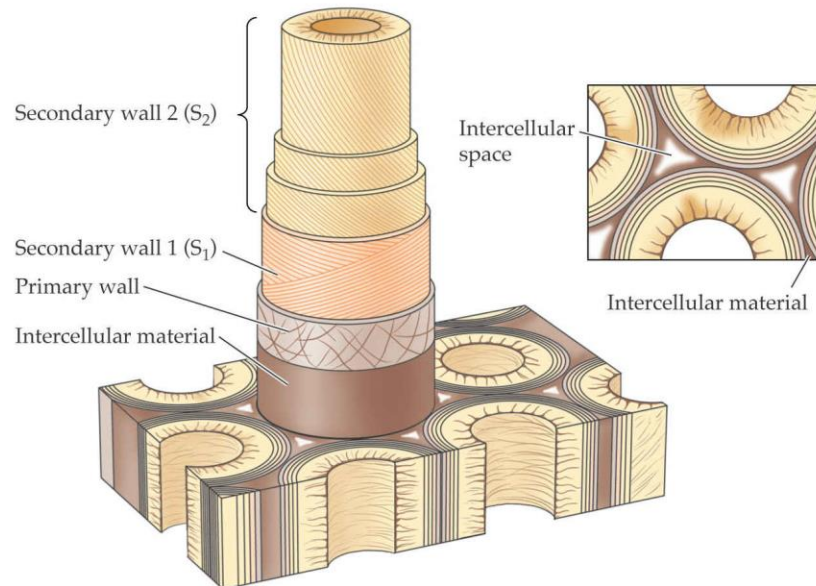
Compression wood

(B) *Sequoia sempervirens* stem

(C) Compression wood xylem

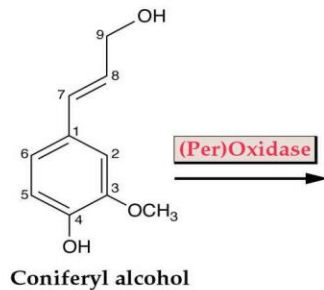


(D) Compression (reaction) wood tracheid

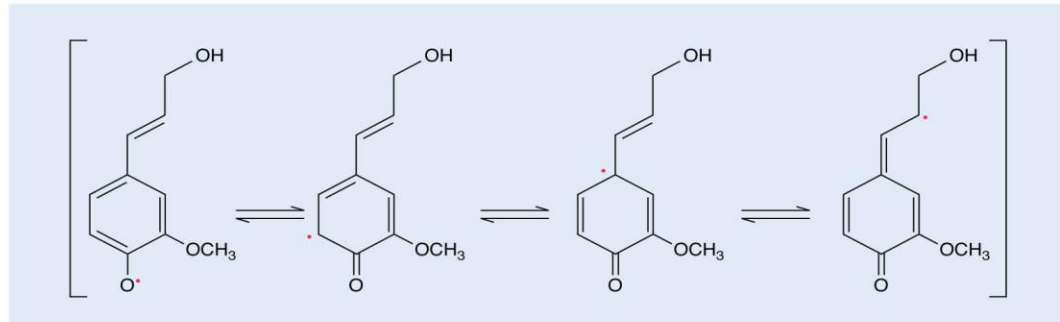


Kompresní dřevo – více ligninu,
méně celulózy
(tensní - opak)

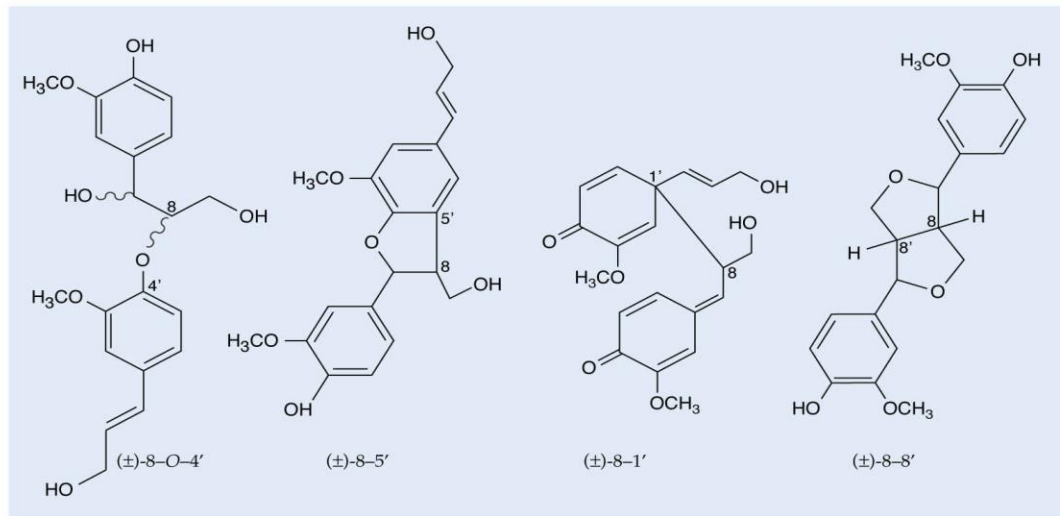
Fenolické látky - lignin



(Per)Oxidase



Coupling with neighboring free radical by way of a nonenzymatic process, followed by either intramolecular cyclization or reaction with H_2O



Repetition of process (enzymatic oxidation followed by nonenzymatic coupling)

"Lignin" polymer formation in vitro

Koniferylalkohol



lignan

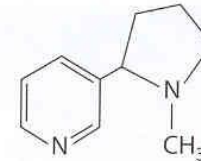
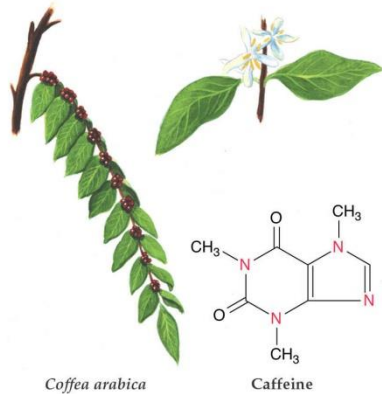


lignin

Lignum=dřevo (latinsky)
Nebuněčná „výplň“ dřeva

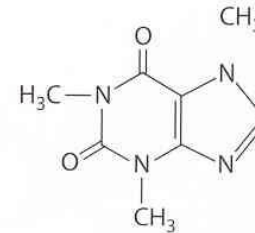
Alkaloidy

- N-obsahující většinou heterocyklické
- Syntéza většinou z aminokyselin
- Některé strukturně podobné neurotransmiterům



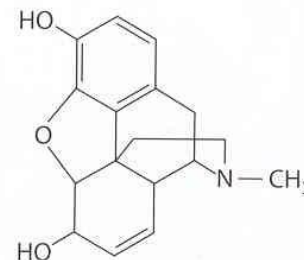
Nicotine

Solanaceae,
 syntéza v kořenech,
 akumulace v listech.
Neurotoxin (hmyz)
 Uvolňuje adrenalin
 (savci)



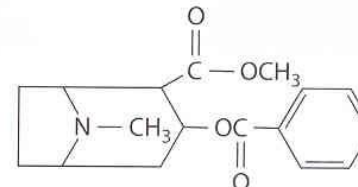
Caffine

Coffea, Camelia,
Theobroma
Neurostimulant
Diuretikum
 Čína, Etiopie, Mayové
Insekticid, alelopatický



Morphine

V latexu makovic
 (*Papaver somniferum*)
 Opium – užíváno od
 Neolitu
 Opiové války Anglie-
 Čína (1839-42, 56-60)



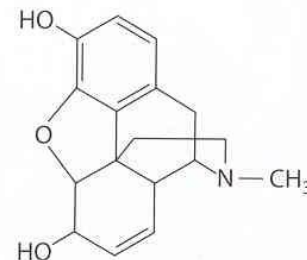
Cocaine

Alkaloidy - morfin

- Jeden z 25 alkaloidů opia. Další: **heroin**, **papaverin** (uvolňuje křeče vnitřního svalstva - proti průjmům), **kodein** (kašel)
- Utišuje bolest
- Váže se na receptory v mozku, míše, střevech, žaludku
- Návykový



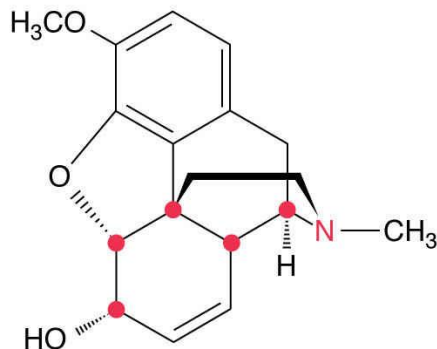
*V latexu makovic
(Papaver somniferum)
Opium – užíváno od
Neolitu
Prodej opia do Číny
opiové války Anglie-
Čína (1839-42, 56-60)*



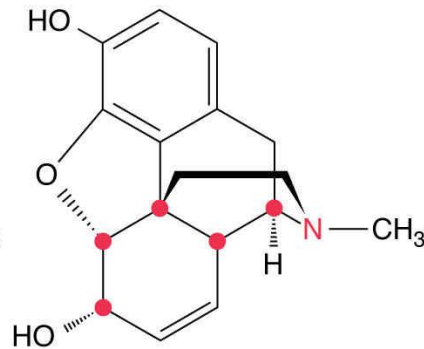
Morphine

Alkaloidy – kodein, morfin

(A)

*Papaver somniferum*

Codeine

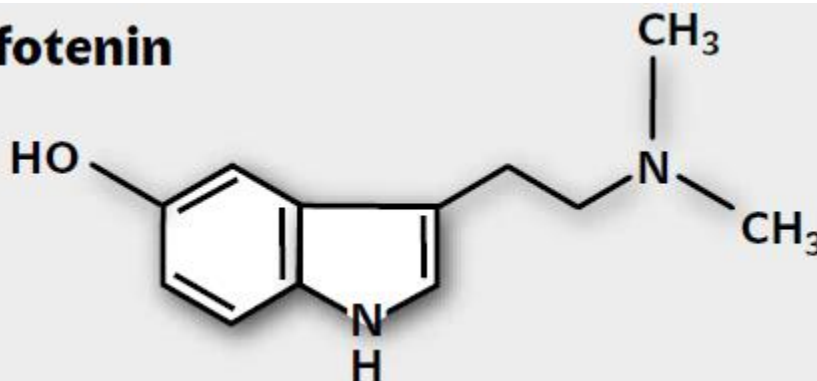


Morphine

(B)



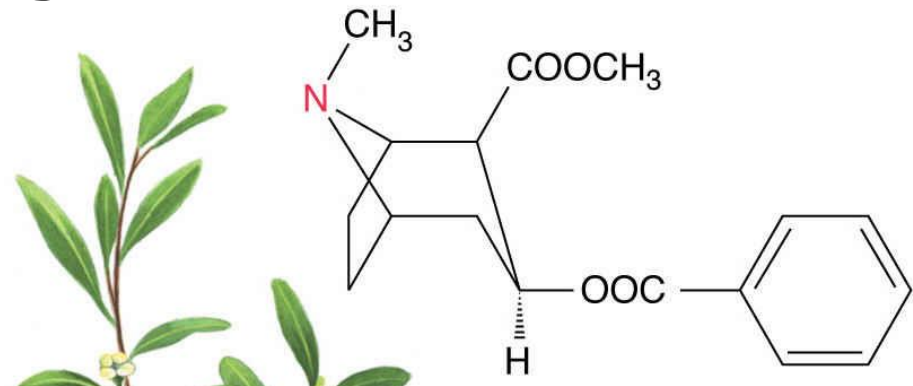
- kodein (kašel)

bufotenin

Další součásti ropušího jedu jsou indolové alkaloidy. Nejznámější z nich, bufotenin, halucinogen s psychotropním účinkem, je rovněž přítomen i v některých rostlinách. Obsah bufoteninu v ropuším jedu může být až 4,7 %. Jeho halucinogenní dávka je 0,05 mg/kg váhy (3,5 mg pro 70 kg vážícího člověka), což odpovídá necelému 0,1 g ropušího sekretu. Účinek bufoteninu na člověka je stejný jako účinek LSD nebo psilocybinu.

Alkaloidy - kokain

- Užíván jako stimulant CNS andskými indiány
- Purifikace – PhD práce v Německu 1860
- Víno s listy coca – Itálie (chemik Angelo Mariani, víno zvané Vin Mariani)
- Coca-Cola vyvinuta v Georgii jako americké kokové víno, během prohibice změněno na nealkoholický nápoj. Obsahoval kokain z listů coca a kofein z ořechů *Cola nitida*. Od 1904 se používají listy coca, z kterých byl extrahován kokain.

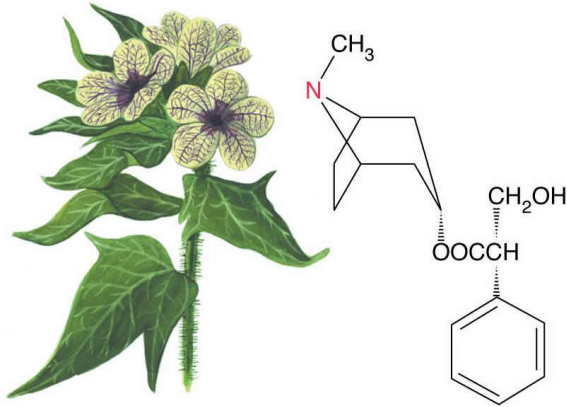


Cocaine

Kokainovník pravý

Erythroxylon coca*Cola acminata*

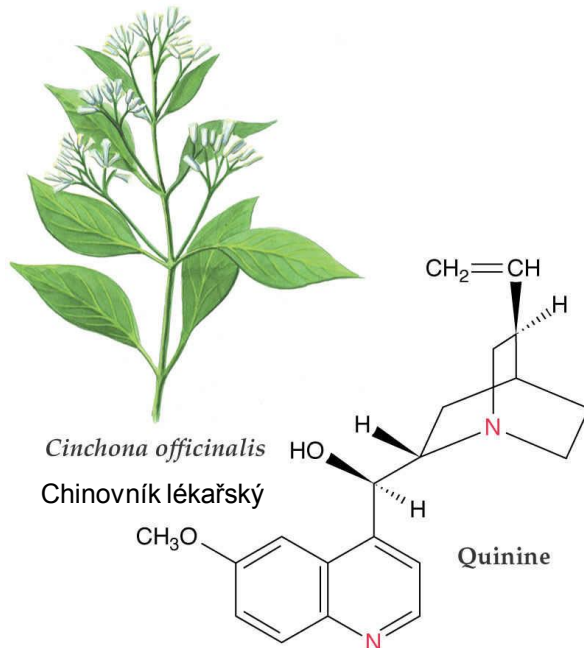
Rostliny s jedovatými alkaloidy



Hyoscyamus niger
Blín černý

Atropine

- Atropin (alkaloid) rozšiřuje zorničky (model pro syntézu syntetických drog)



Cinchona officinalis
Chinovník lékařský

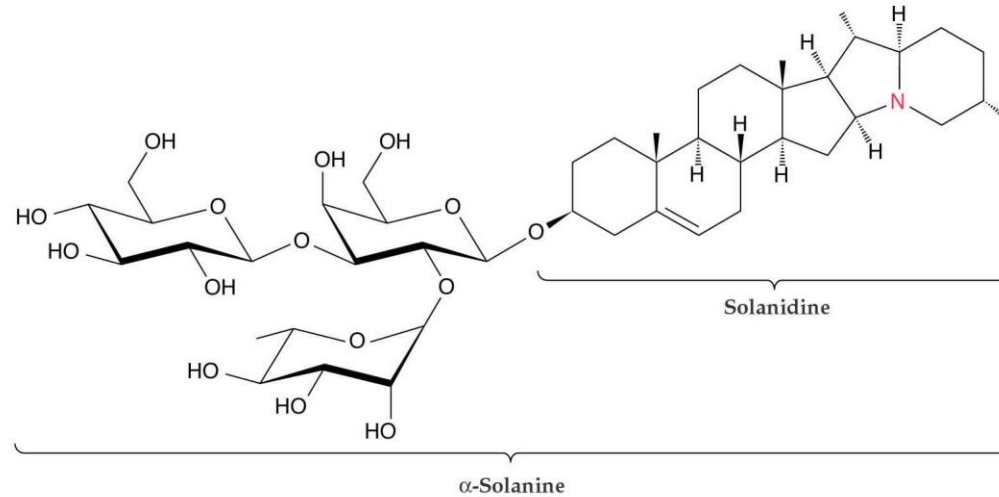
Quinine

- Chinin (antimalarický alkaloid z *Cinchona officinalis*). Antimalarický tonik obsahující výluh z *C. officinalis* umožnil evropanům kolonizaci tropů.

Rostliny s jedovatými alkaloidy



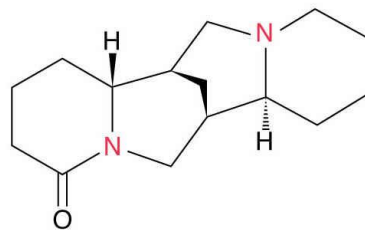
Solanum tuberosum



- Solanin (alkaloid), inhibitor cholinesterázy, teratogenní účinky klíčků brambor
- Lupanin (alkaloid), hořký, toxický ovcím, nejvíce v semenech, teratogenní

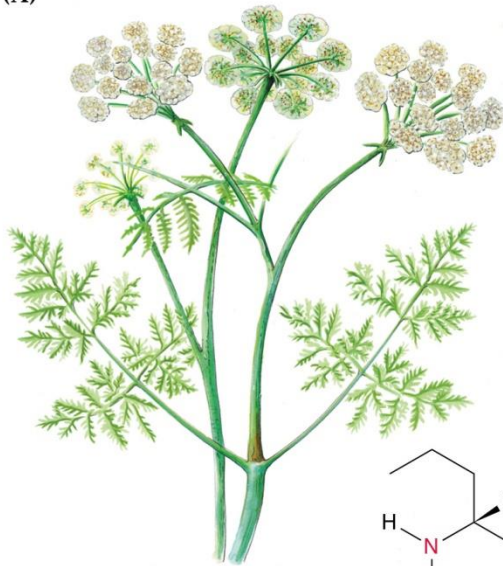


Lupinus polyphyllus

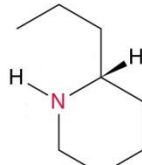


Lupanine

(A)

*Conium maculatum*

Bolehlav plamatý, hemlock



(B)



Coniin – extrémně toxický alkaloid, první úspěšně syntetizovaný. Způsobuje paralýzu motorických nervových zakončení. R. 399 BC byl prý pomocí něho popraven Socrates poté co vypil coniin obsahující jedovatý nápoj. Obraz Jacques-Louis David 1787.

Alkaloidy

- Chemický obranný systém rostlin, který se vyvinul selekčním tlakem predace.

SHRNUTÍ

- Šikimátová a fenylpropanová cesta syntézy
- Sekundární rostlinné metabolity:
 - Terpeny (mono-, di-, tri-, ... silice, pryskyřice)
 - Fenolické látky (antokyany, lignin, tanin, ...)
 - Alkaloidy (dusík obsahující, heterocykly, neurotoxické)
- význam pro přežití: obrana proti patogenům, herbivorům (mikroorganismy, hmyz, kopytníci), toxicita, odpuzování
- význam pro reprodukci: opylovači (feromonové, vizuální signály)
- Strukturní a protistresová funkce: lignin, osmoprotekce, UV-filtr
- Vy(zne)užití lidmi