فسيولوجى نبات خاص

نواتج الأيض الثانوى فى النبات

الجزء الأول «التربينات والفينولات»

أ.د/ أحمد لطفى ونس

استاذ النبات وعميد الكلية

شاهد المحاضر فيديو على الروابط التالية:

https://youtu.be/muZyoayDo_Y

https://youtu.be/OJy3TJCcook

نواتج الأيض الثانوى

نواتج الأيض الثانوى: هى مركبات تنتج من خلال مسارات أيضية فرعية (عمليات أيض ثانوية) باستخدام مركبات وسطية تنتج أثناء عمليات الأيض الإبتدائى «أيض الكربوهيدرات والبروتينات» وتشمل كل من التربينات والفينولات والقلويدات وغيرها.

أهمية نواتج الأيض الثانوى:

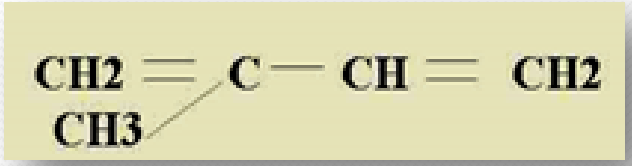
١) لها أهمية كبرى للنبات كمصدر للصبغات النباتية أو مصدر للهرمونات النباتية أو الفيتامينات أو المرافقات الإنزيمية أو القواعد النيتروجينية أو الزيوت العطرية.

٢) بعض هذه المركبات مثل الفينولات والقلويدات يمثل خط الدفاع الثانى للنبات.

٣) العديد من تلك المركبات له أهمية كبرى للإنسان حيث تستخدم فى كثير من الصناعات الهامة مثل الصناعات الدوائية وصباغة الجلود وصناعة الصابون وإستخلاص الزيوت العطرية وفى صناعة مستحضرات التجميل وفى الصناعات الغذائية كمكسبات للطعم والرائحة وفى صناعة المطاط ...الخ

أولاً: التربينـــات Terpenoids

تشمل التربينات عدد كبير من المواد الهامة للنبات أهمها الزيوت الطيارة **Essential Oils** والكاروتينويدات **Carotenoids** والمطاط **Rubber** وبعض الهرمونات النباتية مثل الجبريللين وحمض الأبسيسيك.



وحدة أيزوبرين

❖ التركيب البنائى للتربينات:

تبنى التربينات من وحدات صغيرة تحتوى كل منها على خمس ذرات كربون وهى ما تعرف بالأيزوبرين **Isoprene** ولا يدخل الأيزوبرين فى بناء التربينات إلا بعد تنشيطه وإتحاده مع البيروفوسفات ليكون **Isopentenyl Pyrophosphate (IPP)**، وتقسم التربينات إلى مجموعات تبعاً لعدد وحدات الأيزوبرين الداخلة فى تركيبها، حيث يتكون **Hemiterpene** من وحدة أيزوبرين واحدة بينما تحتوى **Monoterpenes** على وحدتين أيزوبرين وهى إما أن تكون ذات سلسلة مفتوحة أو تكون ذات تركيب حلقى، كذلك فإن **Sesquiterpenes** يتكون من ثلاث وحدات أيزوبرين و **Diterpenes** يحتوى على أربعة وحدات .. وهكذا كما هو موضح بالجدول التالى، أما عديد التربين فيتكون من عدد كبير من وحدات الأيزوبرين وتكون ذات سلسلة مفتوحة فقط.

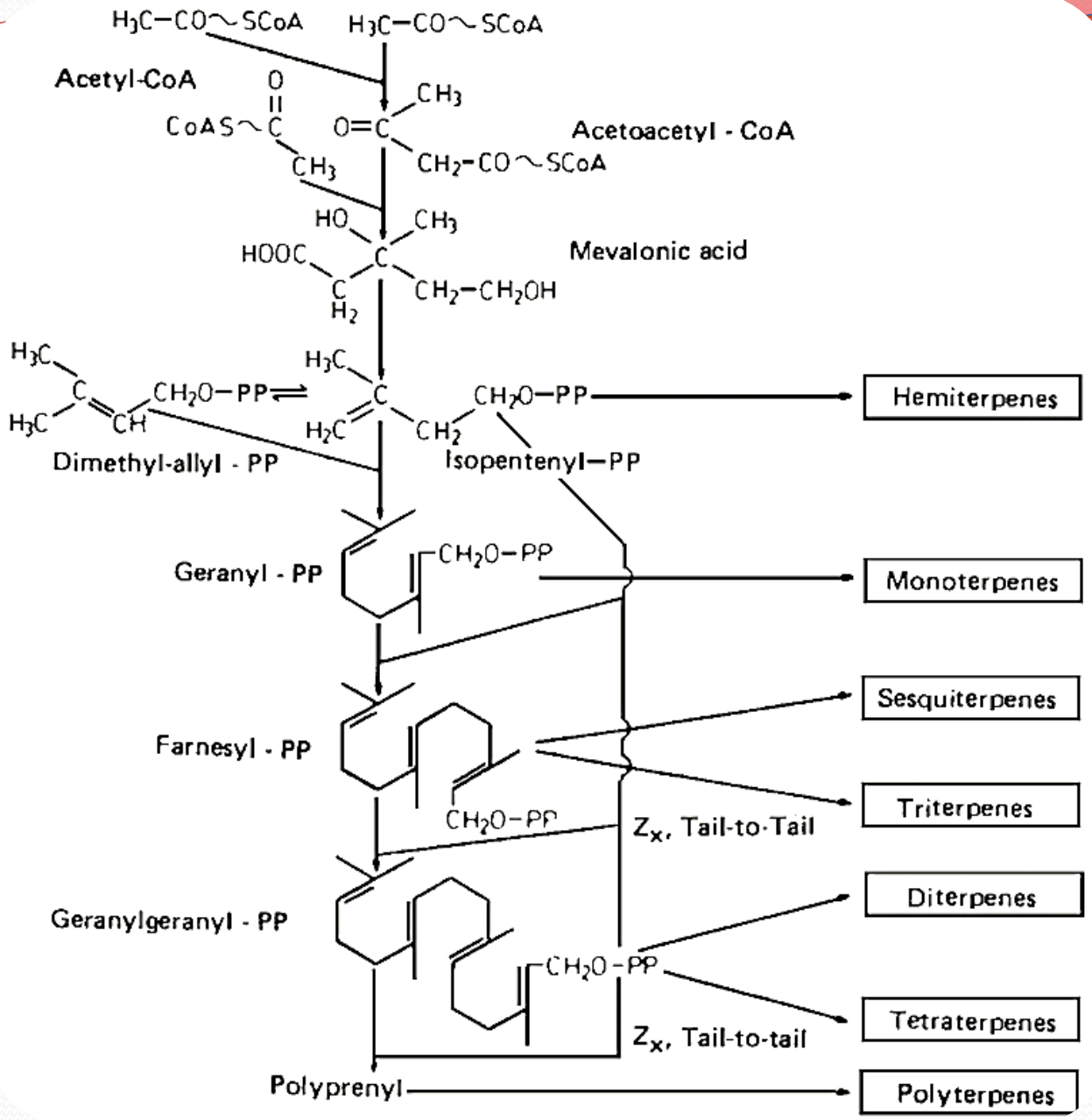
5 - C	5 - C Unite	Examples
1 X 5 - C	Hemiterpenes	"Prenyl" reduce in Quinones and Coumarins
2 X 5 - C	Monoterpenes	Open chain: Citral ، Geraniol، linalool. Monocyclic: Limonene ، Menthol، Thymol، Menthone ، Carvone ، Cineole. Bicyclic: Camphor ، Pinene.
3 X 5 - C	Sesquiterpenes	Open chain: Farnesol. Cyclic: Cadinene.
4 X 5 - C	Diterpenes	Open chain: Phytol. Cyclic: Gibberellins ، resin acids.
6 X 5 - C = 2X15 - C	Triterpenes	Open chain: Squalene Cyclic: Triterpene alcohols and acids ، Steroids ،Gossypol ، Cucurbitacine.
8 X 5 - C = 2X20 - C	Tetraterpenes	Carotenoids ، Carotenes، Xanthophylls.
n x 5 - C	Polyterpenes	Rubber، Gutta-percha، Balata.

Terpenoids Biosynthesis بناء التربينات

يبدأ بناء التربينات باستخدام وحدات **Acetyl CoA** الناتجة من هدم السكر أثناء التنفس فبدلاً من إتمام حرقها فى فرن الخلية أو دورة حمض الستريك المعروفة بدورة كربس يسحب **Acetyl CoA** ليتحد مع جزىء أخرى منه ليعطى مركب **Acetoacetyl CoA** ثم يضاف إليه جزىء ثالث لينتج فى النهاية المركب المعروف باسم حمض الميفالونيك **Mevalonic acid** وذلك بمساعدة المرافق الإنزيمى **$NADPH_2$** ثم يتحول حمض الميفالونيك إلى أيزوبرين نشط وهو عبارة عن **Isopentenyl pyrophosphate** بعد نزع مجموعة **CO_2** وجزىء ماء من حمض الميفالونيك وحدوث عملية فسفرة فى وجود **ATP**.

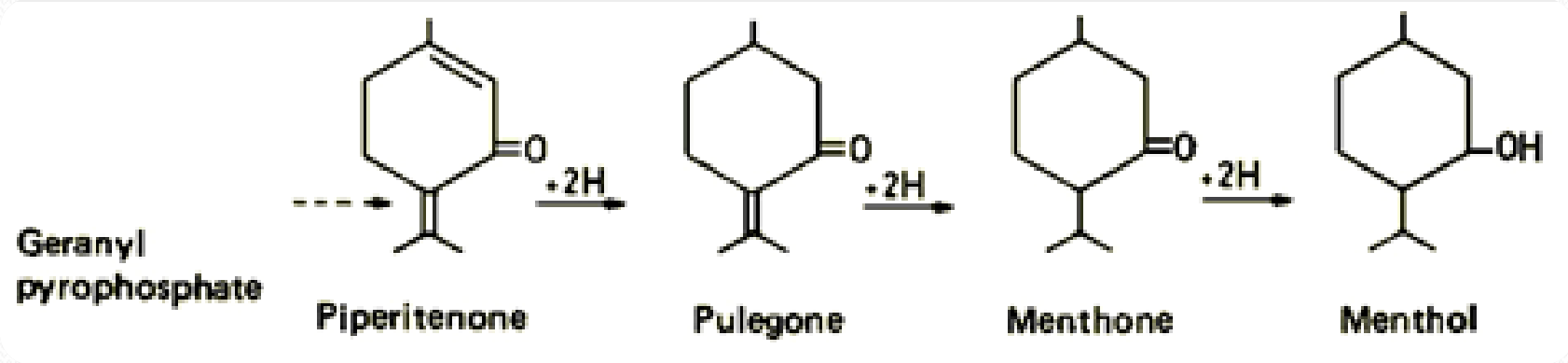
يتحول جزىء من Isopentenyl pyrophosphate (IPP) إلى شبيهه الأيزوميرى المعروف باسم Dimethyl Allyl- PP والذى يندمج مع جزىء أخر من Isopentenyl pyrophosphate ليكون السلسلة المفتوحة للتربين الأحادى Geranyl-pyrophosphate (Monoterpene) ومنه تتكون التربينات الأحادية الأخرى سواء ذات السلسلة المفتوحة أو الحلقية والتى تختلف فيما بينها فى تأكسد أو إختزال ذرات الكربون داخل الهيكل الكربونى للتربين.

ويمكن الحصول على Farnesol و Granylgeranyl بإضافة وحدات أخرى من IPP وتتم الإضافة – رأس إلى ذيل – بمعنى إتحاد مجموعة الرأس فى IPP مع الذيل فى Geranyl وهى CH_2 group وبذلك تتكون التربينات الثلاثية والرباعية وكذلك التربينات العديدة مثل المطاط وغيره.

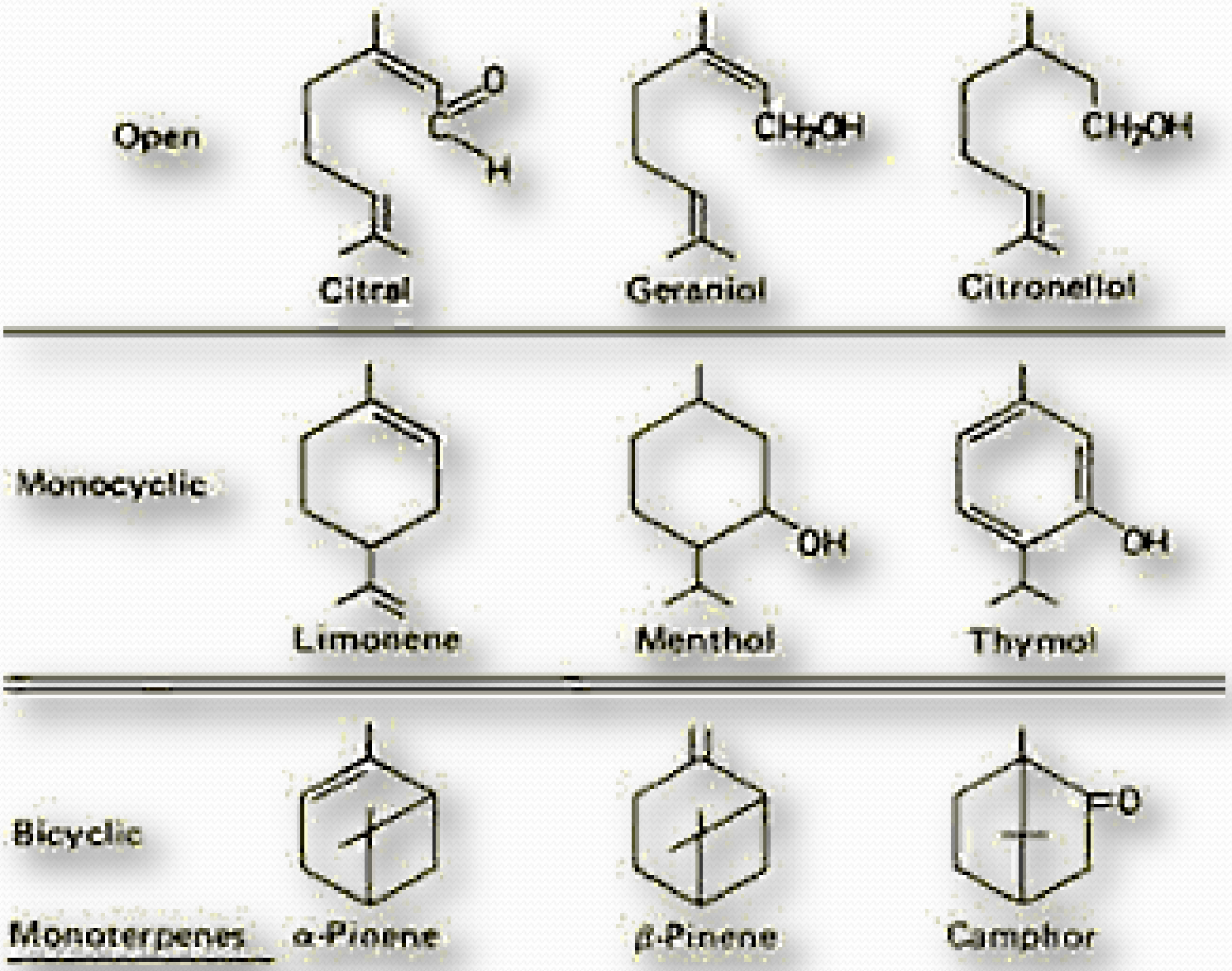

Acetyl-CoA
Acetoacetyl - CoA
Mevalonic acid
Dimethyl-allyl - PP
Isopentenyl–PP
Geranyl - PP
Farnesyl - PP
Geranylgeranyl - PP
Polyprenyl
Hemiterpenes
Monoterpenes
Sesquiterpenes
Triterpenes
Diterpenes
Tetraterpenes
Polyterpenes
Zx, Tail-to-Tail
Zx, Tail-to-tail

Monoterpenes التربينات الأحادية

أمكن عن طريق الأبحاث الخاصة بالنظائر المشعة C^{14} تتبع التفاعلات الخاصة بتكوين **Monoterpenes** بداية بال **Precursors** وهو كما سبق ذكره **Acetyl CoA** ثم تكون حمض الميفالونيك حتى بناء **IPP** ثم **Geranyl-PP** ومنه تتكون التربينات الأحادية الأخرى سواء المفتوحة أو الحلقية وكذلك تحول التربينات إلى أشباهها فعلى سبيل المثال يتحول **Geranyl- PP** إلى مركب **Piperitenone** فى عدة خطوات وسطية غير معروفة ثم يتحول الأخير الـ **Pulegone** ثم **Menthone** ثم إلى **Menthol** وذلك على ثلاث درجات من الهدرجة.

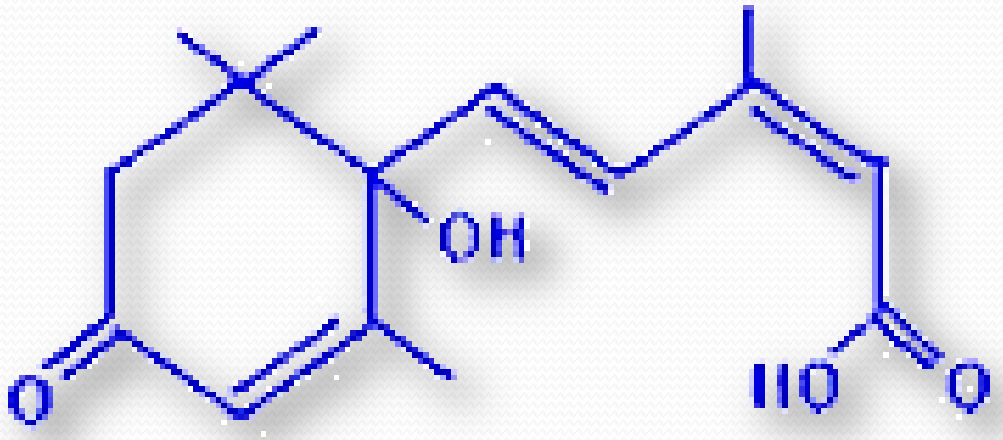


Monoterpenes التربينات الأحادية



تربينات الـ Sesquiterpenes

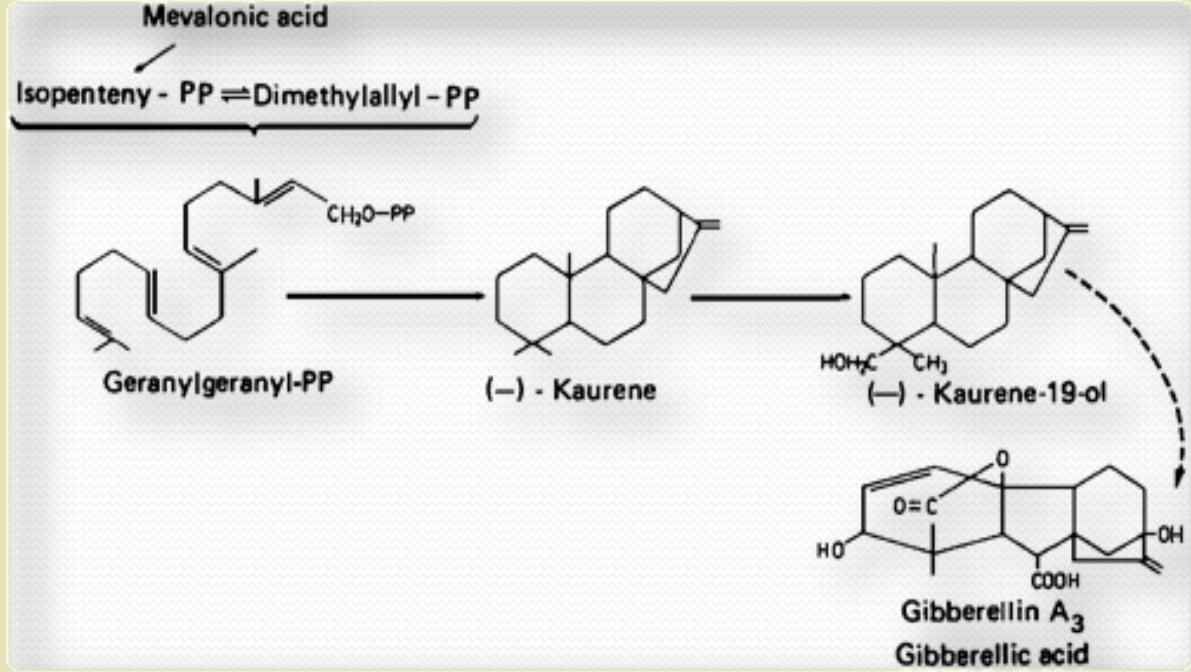
وهى التربينات التى تحتوى على ثلاث وحدات من الأيزوبرين وهى قليلة الوجود فى الطبيعة ومن أمثلتها **Farnesol** وهو تربين ذو سلسلة مفتوحة ويعتبر أحد المركبات الهامة التى تدخل فى تركيب الزيت العطرى لأزهار الزنبق والليمون، أما الصورة الحلقية لمثل هذه التربينات فهو حمض الأبسيسيك والذى يعتقد أنه ينتج مباشرة من الميفالونيك كما سبق شرحه أو من هدم صبغة **Zeaxanthin** وهى من الكاروتينويدات.

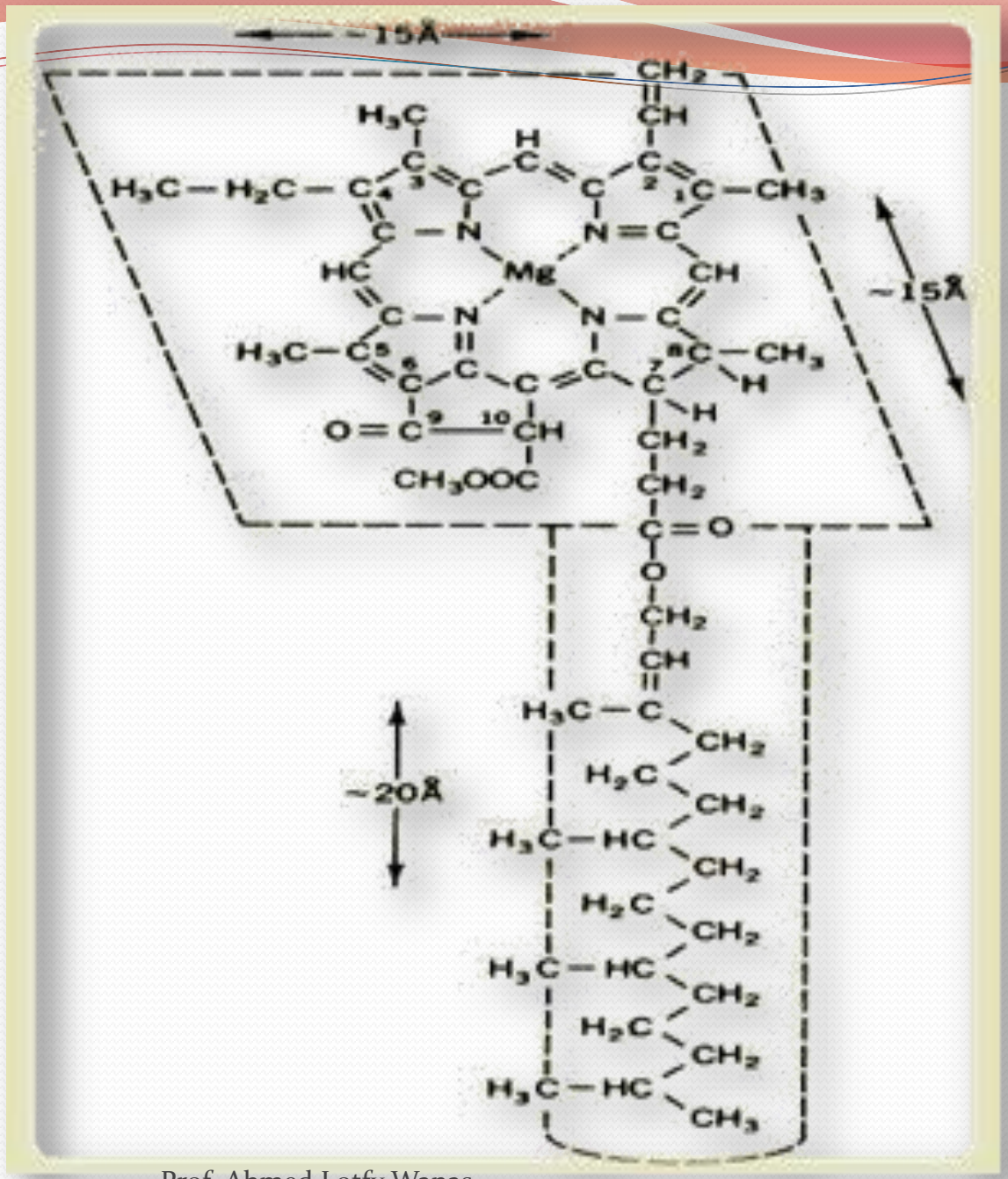


Abscisic acid (ABA)

التربينات الثنائية Diterpenes

وهى التربينات التى يحتوى هيكلها على أربع وحدات من الأيزوبين وأهم المركبات التابعة لهذا القسم مركبان هامان هما الفيتول والجبريللين، أما الفيتول فهو تربين ثنائى ذو سلسلة مفتوحة يدخل فى تكوين جزيء الكلوروفيل حيث تربط حلقة البيرول الرابعة فى البورفرين مع الفيتول ويتم الإتحاد بين مجموعة الكربوكسيل على حلقة البيرول مع مجموعة الهيدروكسيل بالفيتول ليتكون الإستر المعروف باسم الكلوروفيل.




~15Å
~15Å
~20Å
Mg

التربينات الثلاثية Triterpenes

وهى التربينات التى تحتوى على ست وحدات من الأيزوبين ويتم تكوينها عن طريق إتحاد وحدتين من مركب Farnesyl- pyrophosphate. ويتبعها مجموعة من المركبات الهامة التى توجد بصفة خاصة فى المملكة الحيوانية مثل الكوليستيرول والهرمونات الجنسية الإستيرودية ومجموعة فيتامين د وجلوكسيدات القلب والصابونين.

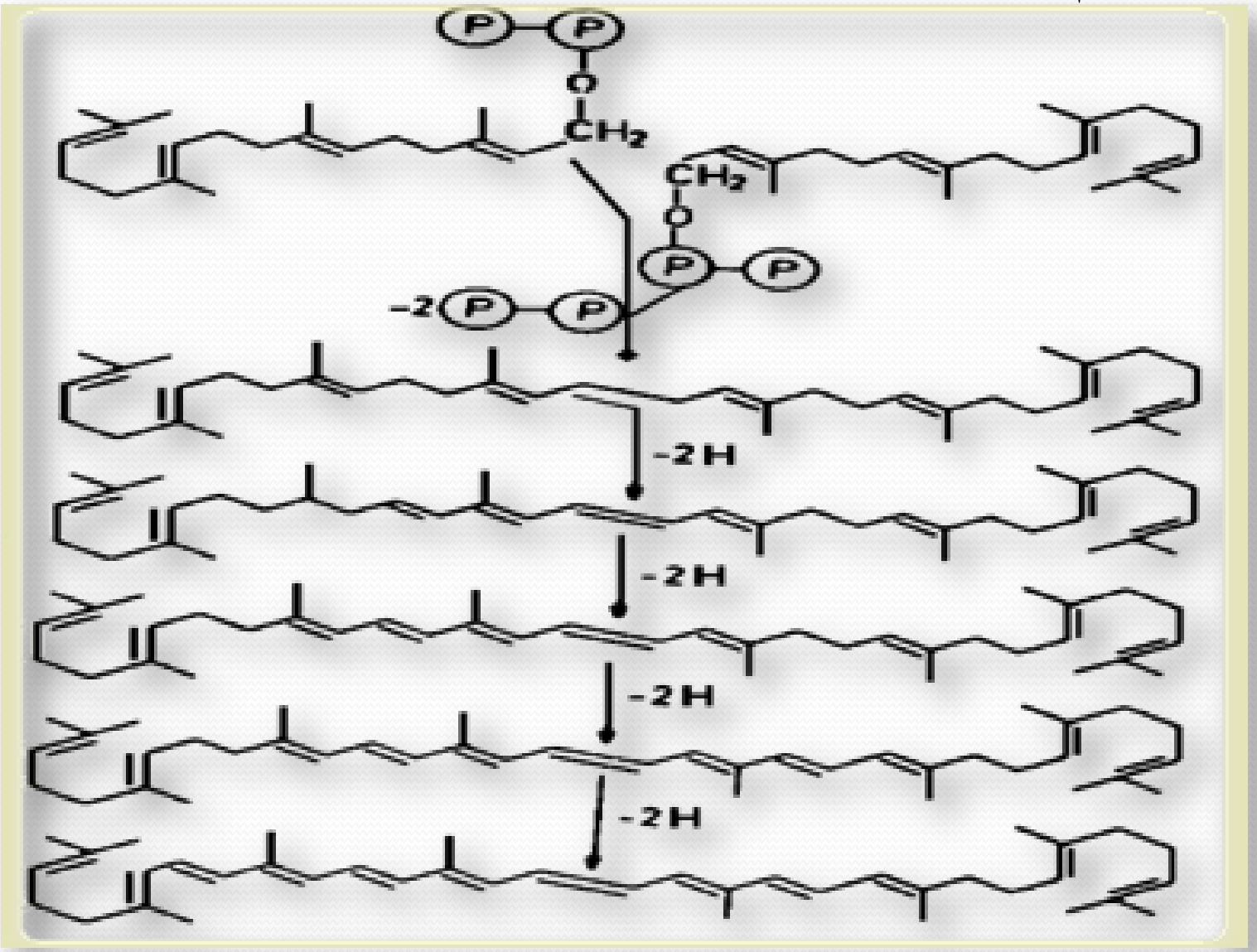
التربينات الرباعية Tetraterpenes (Carotenoids)

تنقسم الكاروتينويدات الى مجموعتين كبيرتين وهما: الكاروتينات والزانثوفيلات، فالكاروتينات تتكون من ٤٠ ذرة كربون وتنتج من إتحاد ثمان وحدات من الأيزوبرين (زيل – زيل) وتختلف فيما بينها فى درجة عدم تشبعها Unsaturation أما الزانثوفيلات فهى مشتقات من الكاروتينات عن طريق الأكسدة.

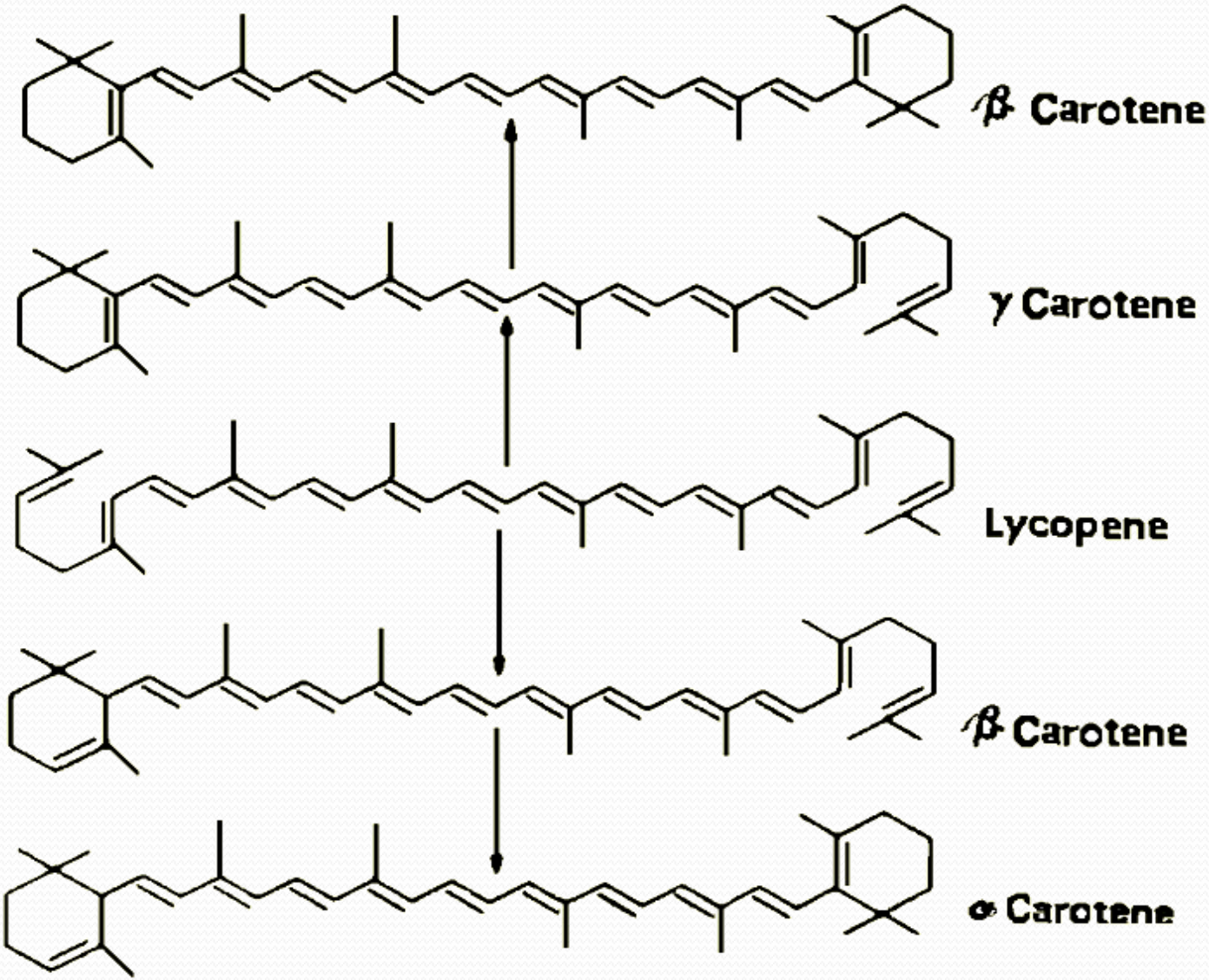
يتكون الهيكل الكربونى للكاروتينات من إضافة Geranyl geranyl pyrophosphate ثم عن طريق عدة تفاعلات نازعة للأيدروجين يتكون الكاروتين والنيروسبورين والليكوبين وتظل تلك المركبات ذات السلسلة المفتوحة غير ثابتة حتى تتكون الحلقات فى نهايتها ثم تتأكسد الكاروتينات ليتكون منها الزانثوفيلات فى النهاية.

شكل يوضح بناء الكاروتينات من ٤٠ ذرة كربون ناتج من اتحاد مجموعتين من مجاميع **Geranyl** الذى يتحول بواسطة نزع ذرتى أيدروجين إلى الفيتون ثم الفيتوفلين ثم الكاروتين فالنيروسبورين ثم الليكوبين على التوالى.

geranyl- PP

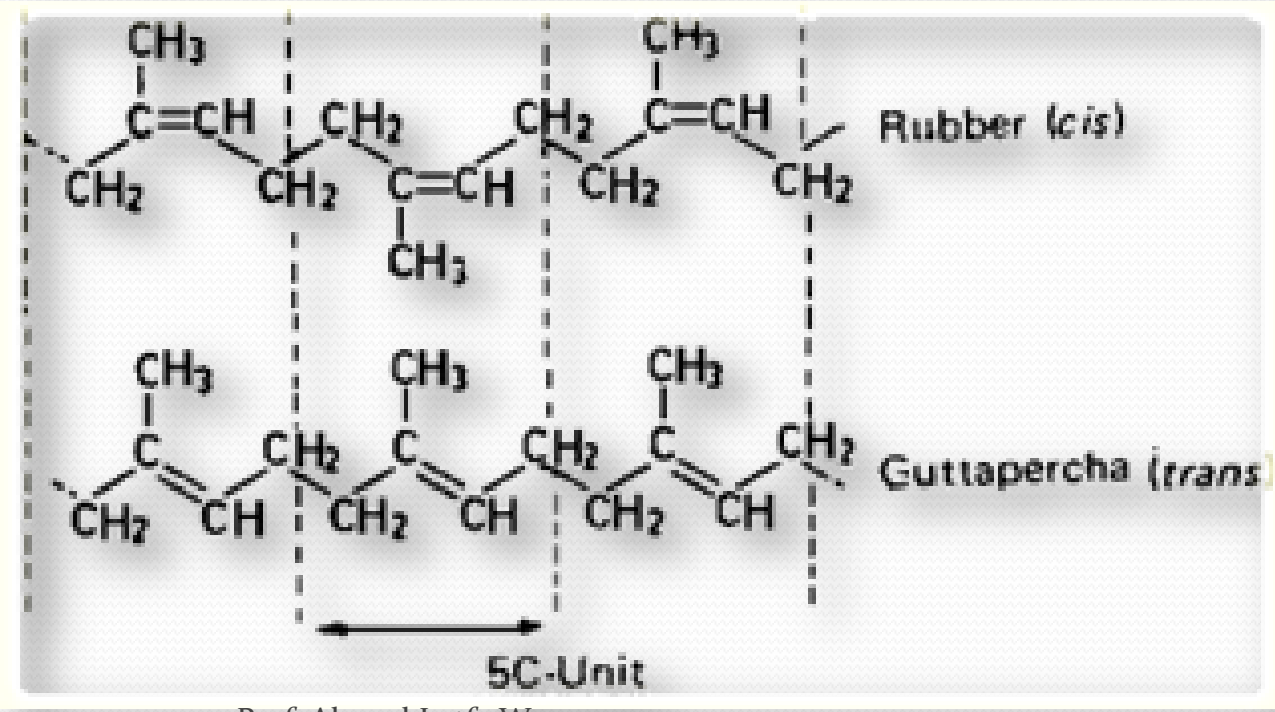


شكل يوضح تحول الليكوبين إلى باقى أنواع الكاروتينات وتحلق الحلقات الطرفية فى المركب الهيدروكربونى.



Polyterpenes التربينات العديدة

تتكون التربينات العديدة من إتحاد عدد كبير من وحدات الأيزوبرين لتكون ما يعرف بالتربينات العليا **High terpenes** وأهم مركباتها المعروفة هى **Rubber**، **Guttapercha**، **Balata** جميعها تشبه المطاط فى خواصها ويوجد المطاط فى حوالى ٢٠٠٠ نوع نباتى ولكن بكميات محدودة فى معظمها، ويوجد بكمية كبيرة فقط فى عدد من نباتات العائلات **Asclepiadaceae**، **Moraceae**، **Euphorpaceae**، **Compositae** وتبنى التربينات العديدة من وحدات الأيزوبرين والتى يتراوح عددها من ٥٠٠ إلى ٥٠.٠٠٠ وحدة كما بالشكل التالى:



ثانيا: الفينولات Phenols

الفينولات ثانى مجموعة من نواتج الأيض الثانوى فى النبات وهى مواد تحمل فى تركيبها الهيدروكسيل على حلقة البنزين العطرية، وتقسم الفينولات إلى المجموعات التالية:

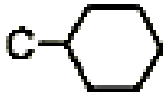
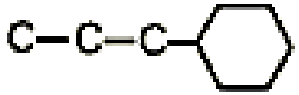
الفينولات البسيطة وهى التى تحتوى على حلقة بنزين مرتبطة بواحدة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل.

الأحماض الكربوكسيلية الفينولية **Phenol carboxylic acids** وتتكون من حلقة بنزين مرتبطة بمجموعة حامضية وهى مجموعة الكربوكسيل **COOH** وكذلك واحدة أو أكثر من مجموعات الهيدروكسيل وقد تحمل أيضا مجموعات آخرى مثل مجموعة الميثيل.

مجموعة الفينايل بروبان **Phenylpropanes** ومشتقاتها ويتكون هيكلها الكربونى من حلقة بنزين بالإضافة إلى سلسلة جانبية من ثلاث ذرات كربون، وتتضمن هذه المجموعة أهم الفينولات داخل النبات مثل حمض السيناميك، كحول السيناميك والكيومارين واللجنين.

مشتقات الفلافون **Flavone derivatives** وهى مجموعة تضم المركبات الفينولية التى تتميز بالهيكل الكربونى للفلافون والذى يتكون من ثلاث حلقات بنزين هم **A ، B** وحلقة وسطية تحتوى على الأكسجين وتشمل الفلافونات والأنثوسيانينات.

جدول يلخص أهم مجموعات الفينولات وهياكلها الكربونية

C – Skeleton	Group	examples
	Simple Phenols	Hydroquinone Arbutin
	Phenolcarboxylic acids	P - Hydroxybenzoic acid Protocatechuic acid
	Phenylpropanes	Cinnamic acids Cinnamic alcohols Coumarins Lignin
	Flavon derivatives	Flavanones Flavones Flavonols Anthocyanidins

ومعظم الفينولات السابقة الذكر لا توجد حرة داخل خلايا النبات بل توجد مرتبطة فى صورة جلوكسيد أو فى صورة إستر سكرى حيث تودع فى الفجوات العصارية للخلايا وتنفرد حين الحاجة إليها.

التمثيل الحيوى للفينولات Phenols Biosynthesis

التمثيل الحيوى للفينولات Phenols Biosynthesis

يتم تكوين النظام الحلقى Aromatic system للفينولات داخل النباتات الراقية من خلال عدة مسالك أهمها:

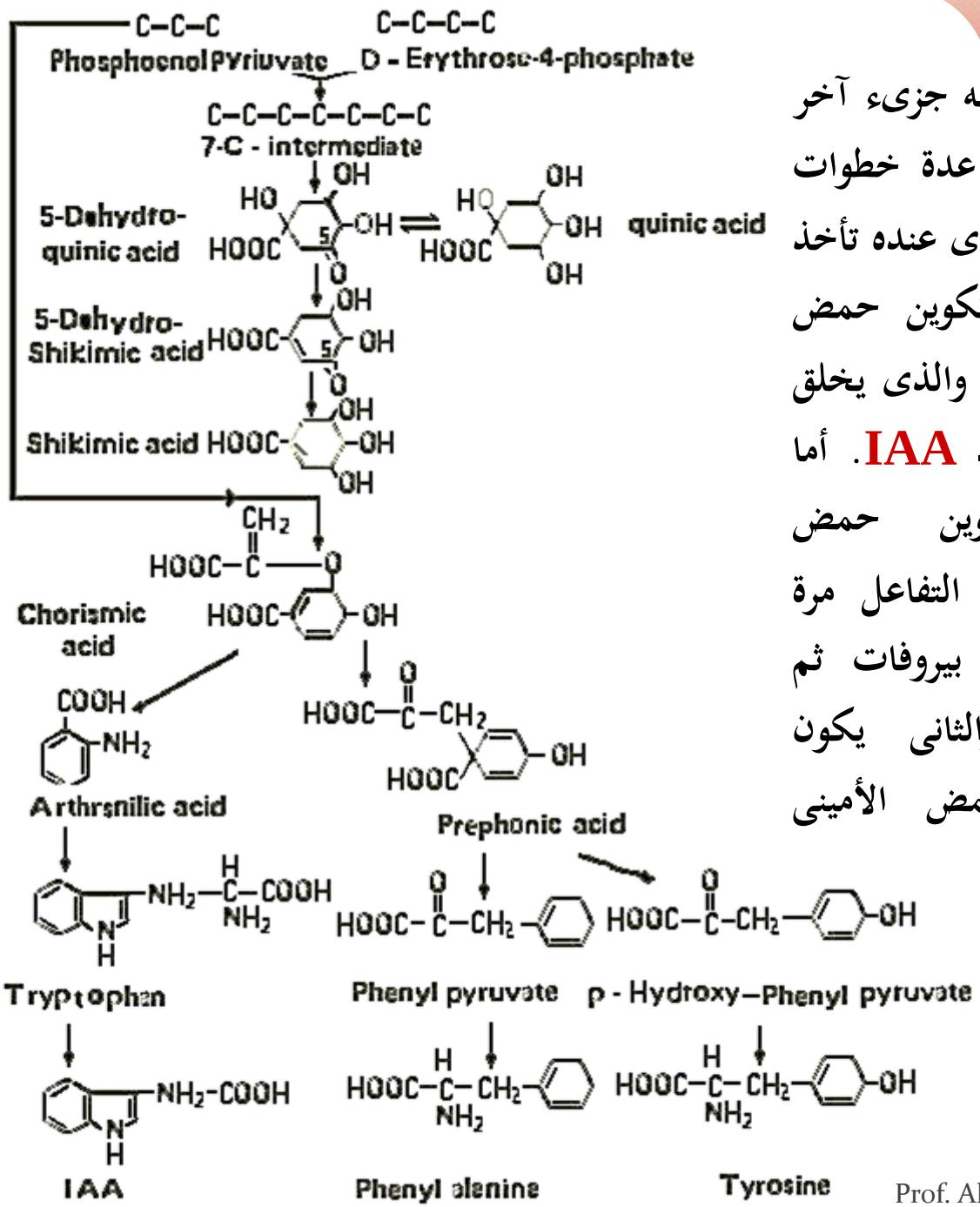
مسلك حمض الشيكميك The shikimic acid pathway

مسلك الأسيتل مالونيت The Acetyl malonate pathway

أولاً : مسلك حمض الشيكميك The shikimic acid pathway:

يعتبر مسلك حمض الشيكميك ذو أهمية كبيرة للنبات ليس فقط لدوره فى إنتاج الفينولات بل أيضا لدوره فى بناء الأحماض الأمينية الأروماتية مثل الفينايل ألانين، تيروسين والتربتوفان.

يبدأ بناء حمض الشيكميك بإتحاد مركب فوسفو إينول بيروفات والذى يتكون فى نهاية عملية الإنحلال الجليكولى Glycolysis مع السكر الرباعى إرثيروز-٤-فوسفات والذى يتكون خلال دورة البنتوزات Pentose cycle لتكوين مركب وسطى ذو سبع ذرات كربون والذى ما يلبث أن يتحلق إلى مركب 5- dehydroquinic acid والذى يتحول جزء منه بعد إختزاله إلى حمض Quinic acidثم يأخذ التفاعل فى هذا المسلك طريقة حتى يتكون حمض الشيكميك كما بالشكل التالي:



يضاف إلى حمض الشيكميك السابق بنائه جزىء آخر من فوسفو إينول حمض البيروفيك فى عدة خطوات ليتم تكوين **Chorismic acid** والذى عنده تأخذ التفاعلات طريقان أحدهما يقود الى تكوين حمض **Anthranilic acid** ثم التربتوفان والذى يخلق منه إندول حمض الخليك المعروف بالـ **IAA**. أما الطريق الأخر فيؤدى إلى تكوين حمض **Prephonic acid** وعنده يأخذ التفاعل مرة أخرى طريقان أحدهما يكون الفينايل بيروفات ثم الحمض الأمينى الفينايل ألانين والثانى يكون هيدروكسى فينايل بيروفات ثم الحمض الأمينى التيروسين.

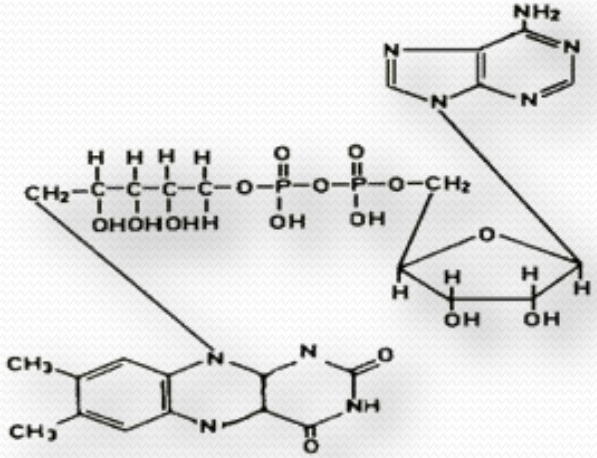
يتضح مما سبق أن هذا المسلك يخدم فى تكوين مركبات عضوية ذات أهمية كبرى للنبات وهى:

١. الأحماض الأمينية الأروماتية.

٢. من الفينايل ألانين يتم بناء حمض السينناميك.

٣. تكوين الأحماض الكربوكسيلية الفينولية مثل حمض الشيكميك والديهيدروشيكميك والكوينيك ولو أن أهميتها للنباتات الراقية غير معروفة.

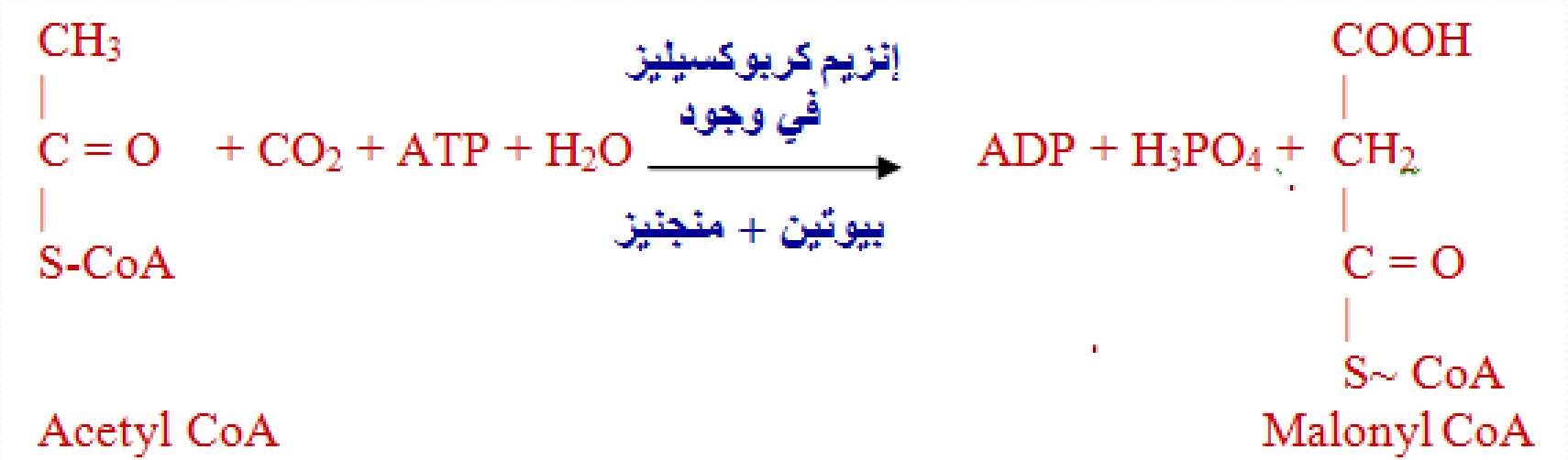
٤. تكوين مركبات **Benzoquinones** والتى تتكون عن طريق تفاعلات معقدة تبدأ **Hydroxyphenyl pyruvate** ومن أهم تلك المركبات صبغة **Plastoquinone** والتى لها دور فى عمليات تمثيل الكربوهيدرات.

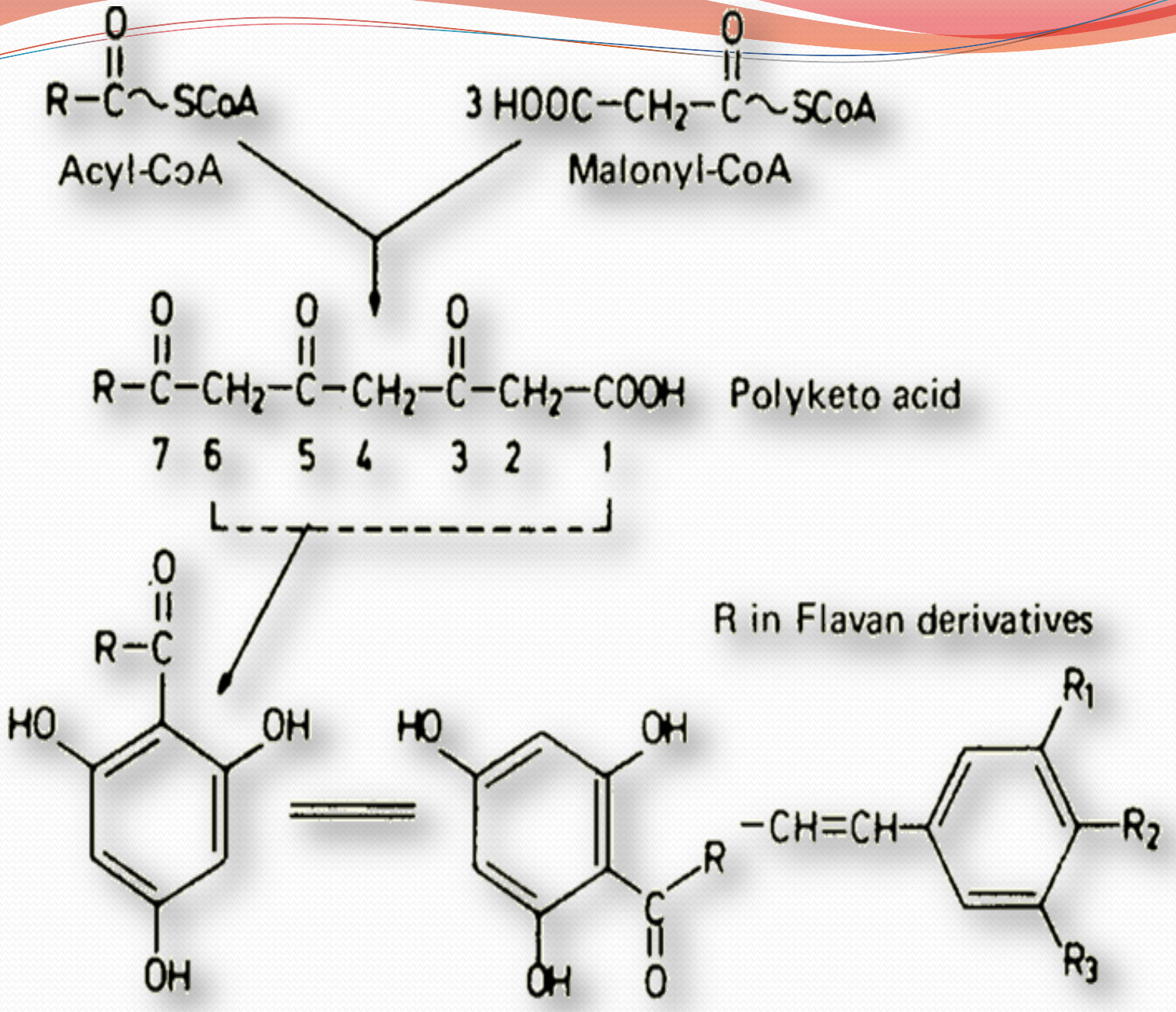


التركيب البنائى لصبغة البلاستوكينون

ثانياً: مسلك الأستيل مالونيت The Acetyl malonate pathway

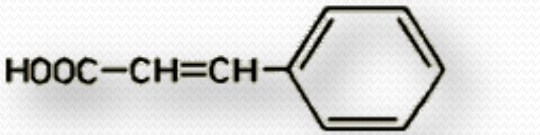
يأتى هذا المسلك لتكوين الفينولات مشابهاً لبناء الأحماض الدهنية حيث يبدأ كل منهما من **Acetyl CoA** ويبدأ هذا المسلك فى تكوين الفينولات التابعة لمجموعة الفلافونات بثلاث وحدات من **Malonyl CoA** والتى تتحد معاً مع إحداث عملية نزع للكربوكسيل **Decarboxylation** بينها وباتحادهم مع جزىء من **Acetyl CoA** يتم بناء مركب **Polyketo acid** والذى يتحلق **Cyclize** بطرق مختلفة لينتج عنها فى النهاية فينولات هيدروكسيلية مثل **Phloroglucino**.



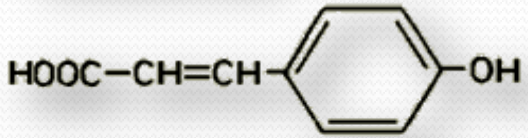

R–C~SCoA
Acyl-CoA
3 HOOC–CH2–C~SCoA
Malonyl-CoA
R–C–CH2–C–CH2–C–CH2–COOH
Polyketo acid
7 6 5 4 3 2 1
R in Flavan derivatives
HO
OH
OH
HO
OH
R
OH
O
–CH=CH–
R1
R2
R3

١. مجموعة حمض السيناميك Cinnamic acid

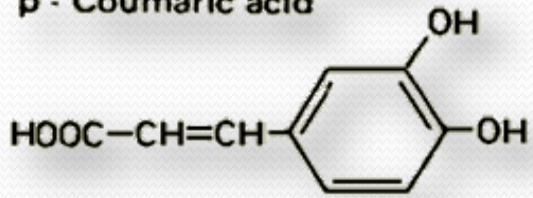
تضم هذه المجموعة حمض السيناميك وعدد من المركبات الفينولية الأخرى موضحة فى الشكل التالى والذى يظهر فيها أيضا التركيب البنائى لها.



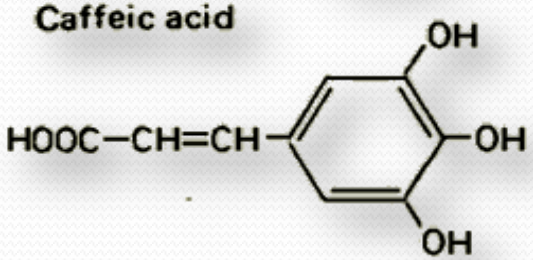
Cinnamic acid



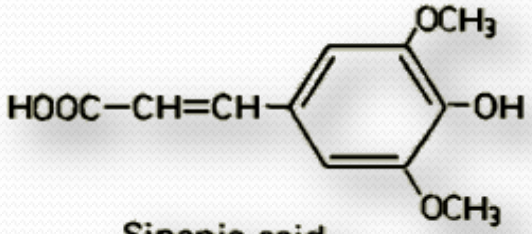
p - Coumaric acid



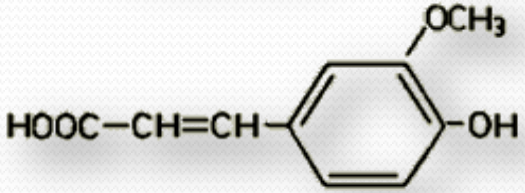
Caffeic acid



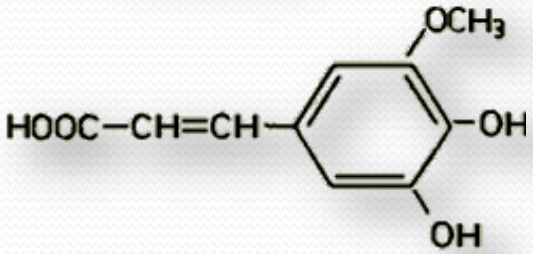
3,4,5-Trihydroxy - cinnamic acid



Sinapic acid

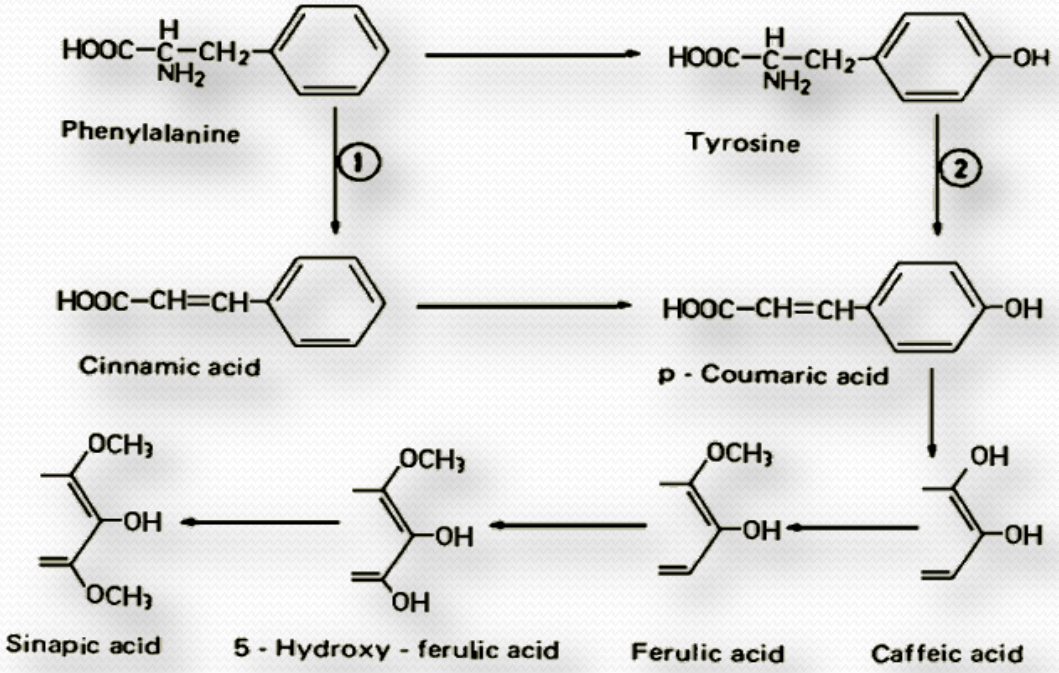


Ferulic acid



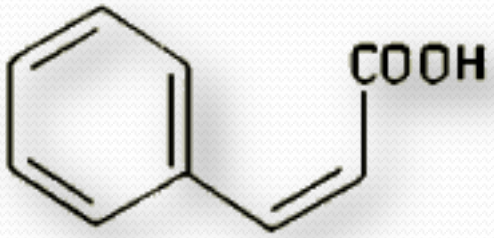
5-Hydroxy-ferulic acid

أما عن بناء حمض السيناميك نفسه فيتكون من الحمض الأمينى الفينايل ألانين أوالتيروسين عن طريق أكسدة ونزع مجموعة الأمين **Oxidation and Deamination** فينتج حمض السيناميك ويتم تكوين حمض الكيوماريك بإضافة مجموعة هيدروكسيل لحمض السيناميك أو يتم تكوينه عن طريق أكسدة ونزع مجموعة الأمين من الحمض الأمينى تيروسين، وبنفس الطريقة يتم بناء باقى افراد عائلة حمض السيناميك. وكما سبق الذكر فان تلك الفينولات لا توجد حرة بل فى صورة جلوكسيدات أو إسترات سكرية باستثناء حمض **Caffeic acid** والذى يوجد عادة فى صورة حمض **Chlorogenic acid**.

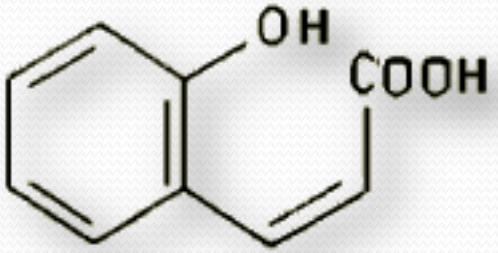


٢- مجموعة حمض الكيومارين Coumaric acid

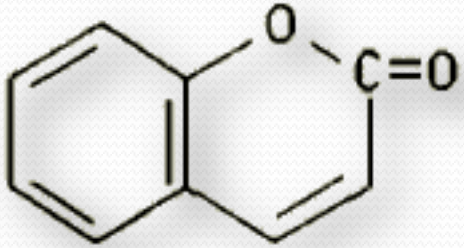
عندما يتأكسد حمض السينامك فى الوضع ٥ للسلسلة الجانبية له وتكوين حلقة اللاكتون بنزع جزىء من الماء سوف يؤدى ذلك لتكوين الكيومارين.



Cis-Cinnamic acid



o-Hydroxy-*cis*-cinnamic acid

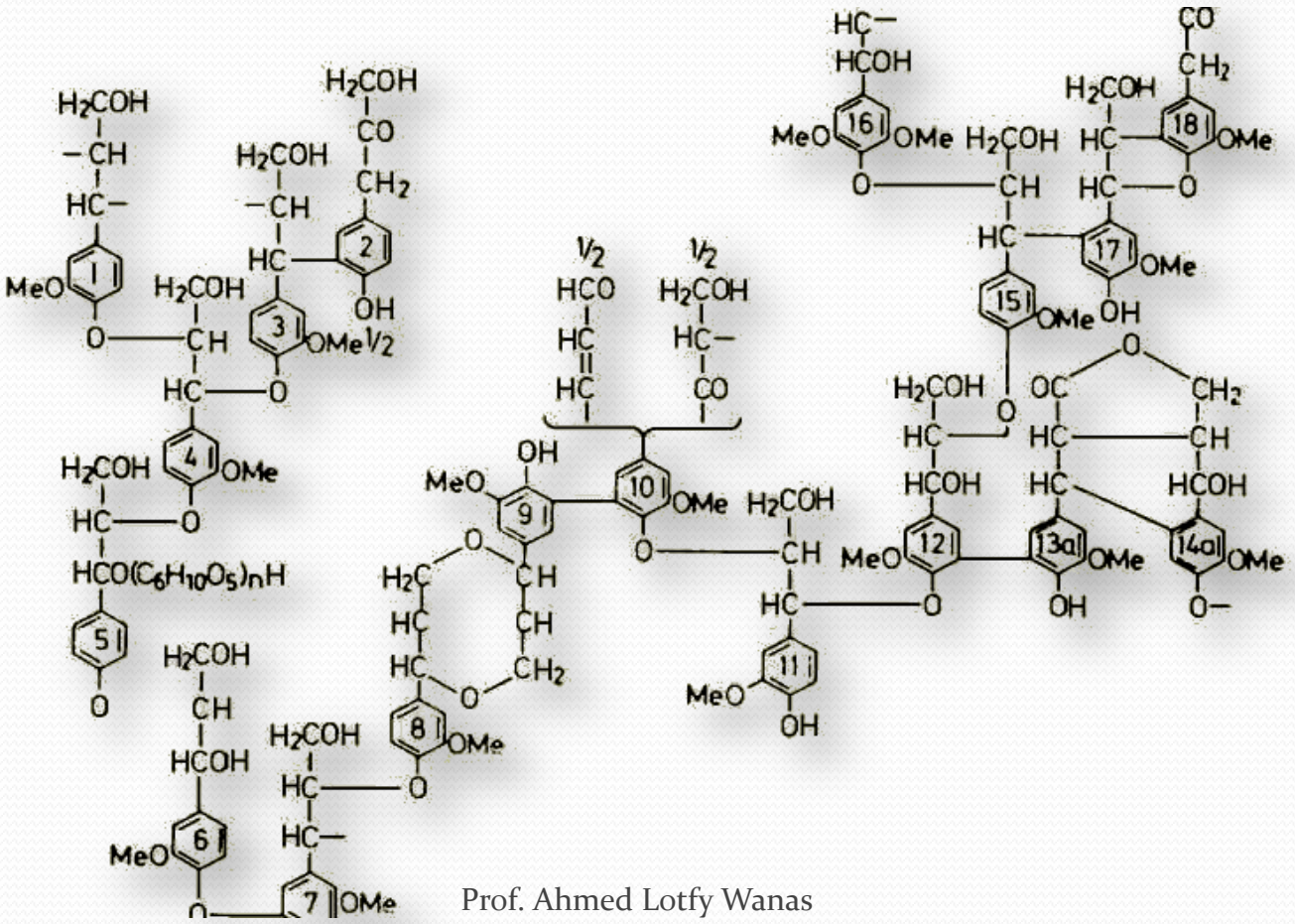


Coumarin

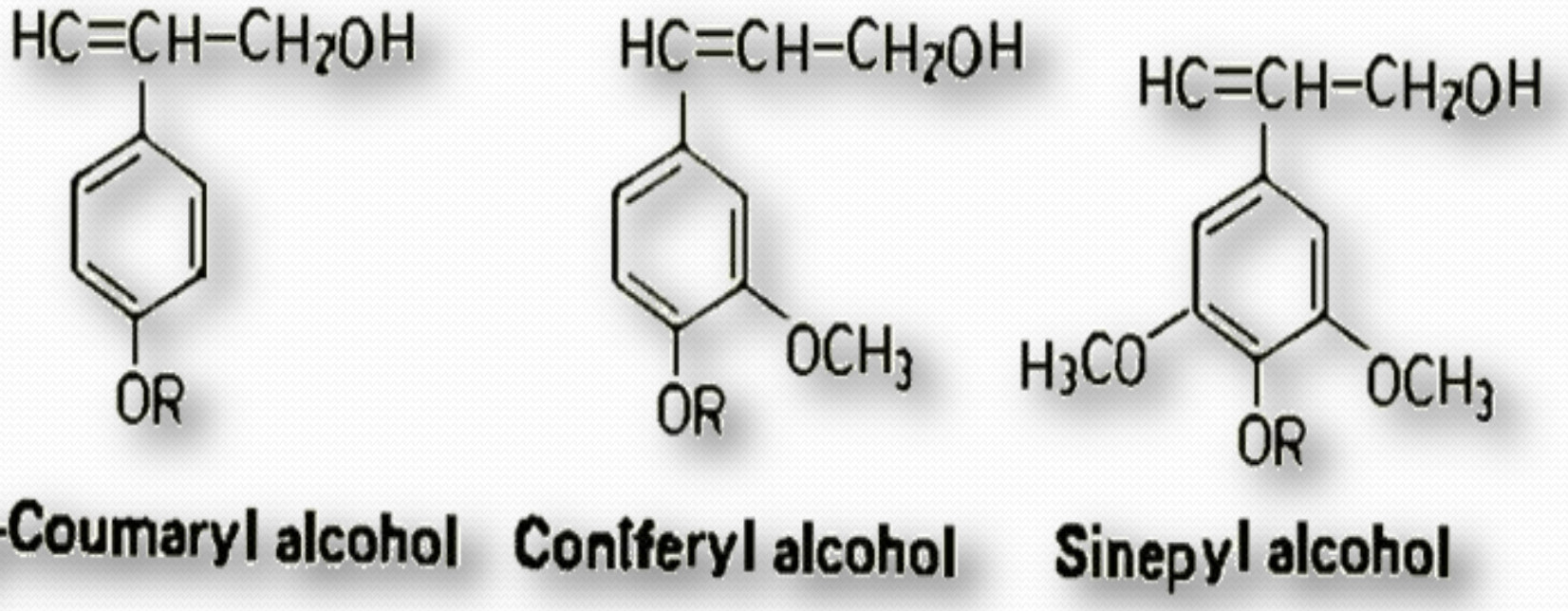
ويعتبرالكيومارين فسيولوجيا أنشط الفينولات فهو المسئول عن تثبيط نمو الكائنات الدقيقة التى قد تهاجم النبات وهو السبب فى تثبيط إنبات بعض البذور وإستطالة الخلايا. ولعل النشاط الفسيولوجى للكيومارين راجع إلى دوره فى خفض مستوى الأكسين الداخلى بالنبات من خلال تنشيطه لإنزيم أكسيديز إندول حمض الخليك والذى يؤدى إلى هدم الفيتوأكسين. ومن ناحية أخرى، وجد أن الكيومارين له تأثير معاون **Synergesting effect** للمعاملة بمنظمات النمو التابعة لمجموعة الأكسينات، حيث وجد أنه يعطل المراكز النشطة فى إنزيم **IAA oxidase** فيثبط نشاطه مما يدفع الأكسين للعمل بكفاءة أعلى.

٣- اللجنين Lignin

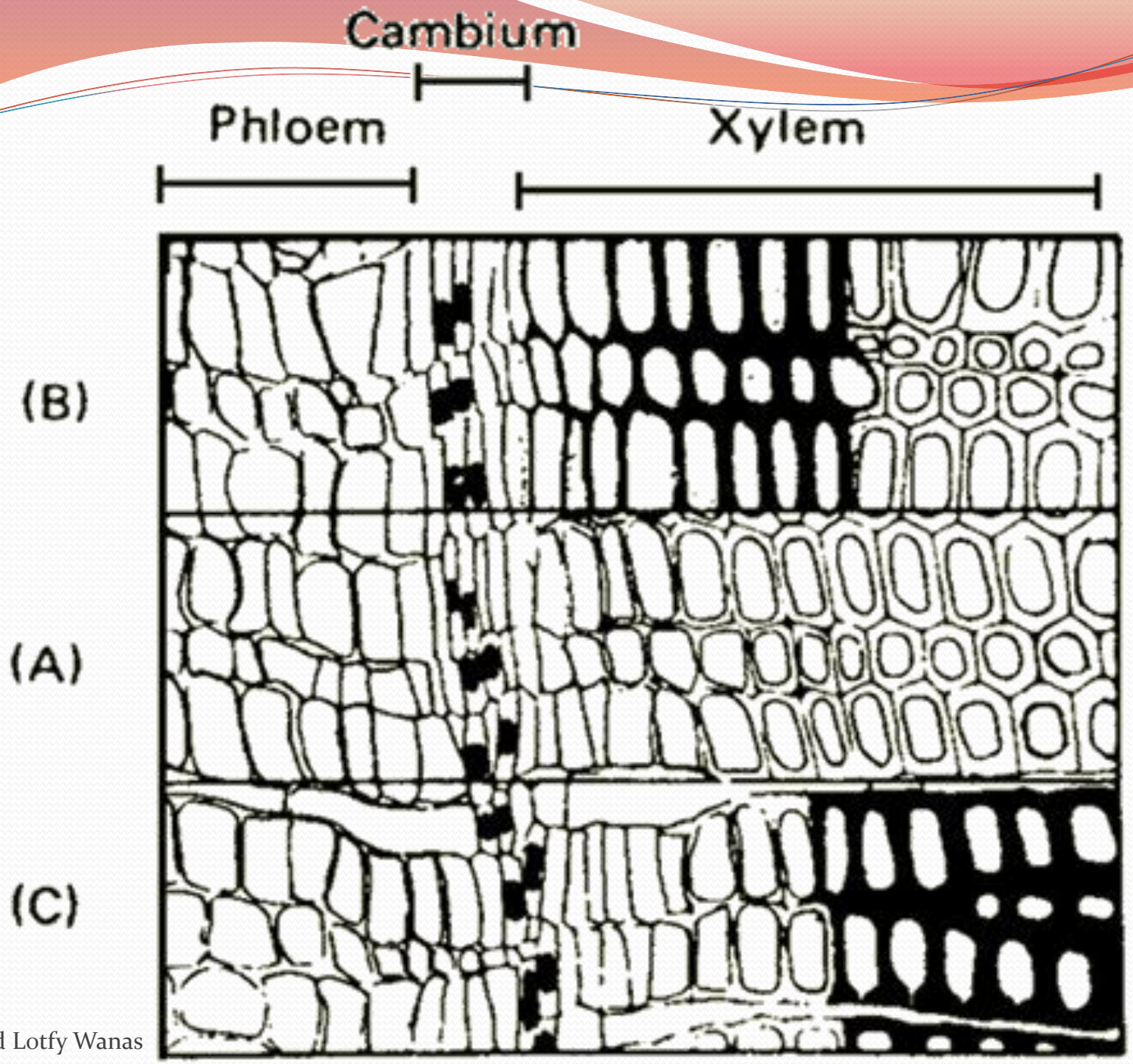
يعتبر اللجنين أهم ثانى مركب عضوى بعد السليولوز وعن طريقه أمكن نقل الحياة النباتية من الماء إلى الأرض حيث أنه ساعد على صلابة النباتات وتحملها الظروف الجوية على الأرض وقد وضع **Freudenberg & Nrish** سنة ١٩٦٨ تصور لتركيب اللجنين حيث يتكون من بلمرة وحدات **Phenylpropane** والتى ترتبط فى ثلاث اتجاهات كما بالشكل التالى



ويبدأ بناء اللجنين باستخدام مركبات مجموعة حمض السيناميك مثل حمض الكيوماريك **Coumaric acid** وحمض الكونيفريك **Coniferic acid** وحمض سينبك **Sinapic acid** والتى تختزل إلى ما يقابلها من الكحولات وذلك بمساعدة المرافق الإنزيمى $NADPH_2$.

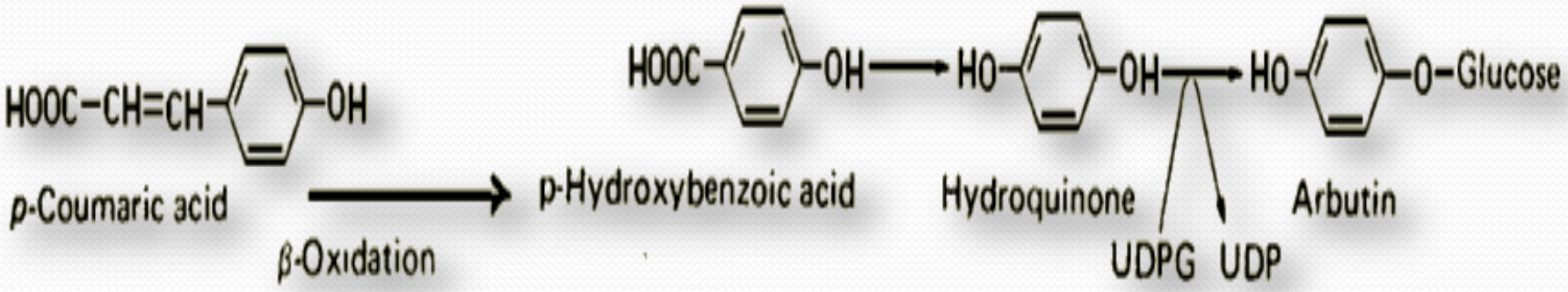


ثم تتحد الكحولات الفينولية مع السكريات لتكوين الجلوكسيدات المقابلة أيضا والتى يحدث لها أكسدة وبلمرة **dehydropolymerization** وذلك بإستخدام عدة انزيمات مثل **Phenol oxidase**، **Peroxides** لتكوين اللجنين وترسيبه على جدر خلايا الخشب لتزداد صلابة.


Cambium
Phloem
Xylem
(B)
(A)
(C)

٤ – الاحماض الكربوكسيلية الفينولية Phenol carboxylic acids

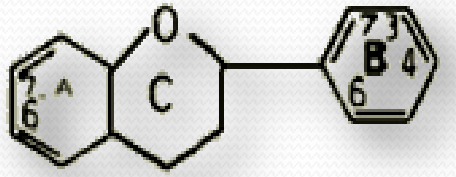
يتبعها مركبات مثل هيدروكسى حمض البنزويك **p-hydroxybenzoic acid** وحمض الجاليك **Gallic acid** وعادة تدخل تلك المركبات خاصة حمض الجاليك فى تكوين التأنينات وهى المادة السائدة فى الثمار قبل النضج والمسببة للطعم القابض بالثمار. عادة يتم بناء هذه الأحماض الكربوكسيلية الفينولية من حمض الكيوماريك بأكسدته كما بالشكل التالي:



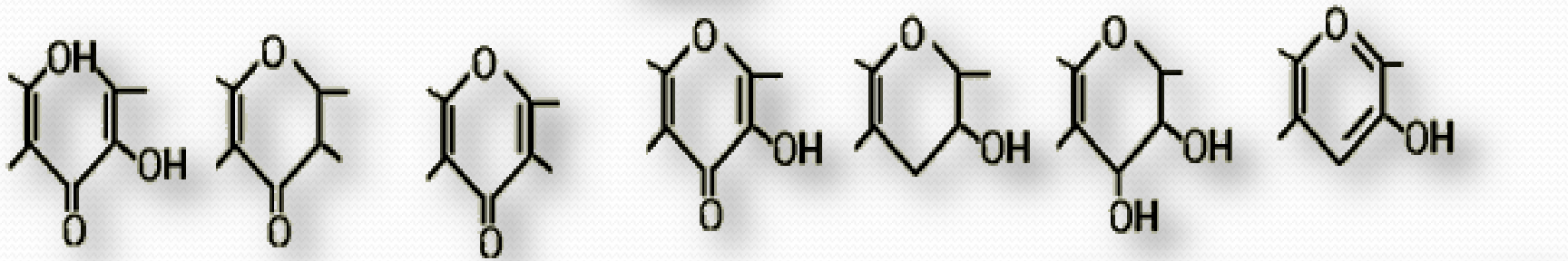
٥- مشتقات الفلافون Flavone Derivatives

تمثل الفلافونات مجموعة كبيرة من المركبات الفينولية ولقد إشتق الاسم من اللون الأصفر حيث يطلق على اللون الأصفر باللاتينية **Flavus** وعادة تقسم مشتقات الفلافون تبعا لحالة التأكسد فى حلقتها المركزية إلى عدد من المجموعات كما يلى:

Prof. Ahmed Lotfy Wanas



Flavan

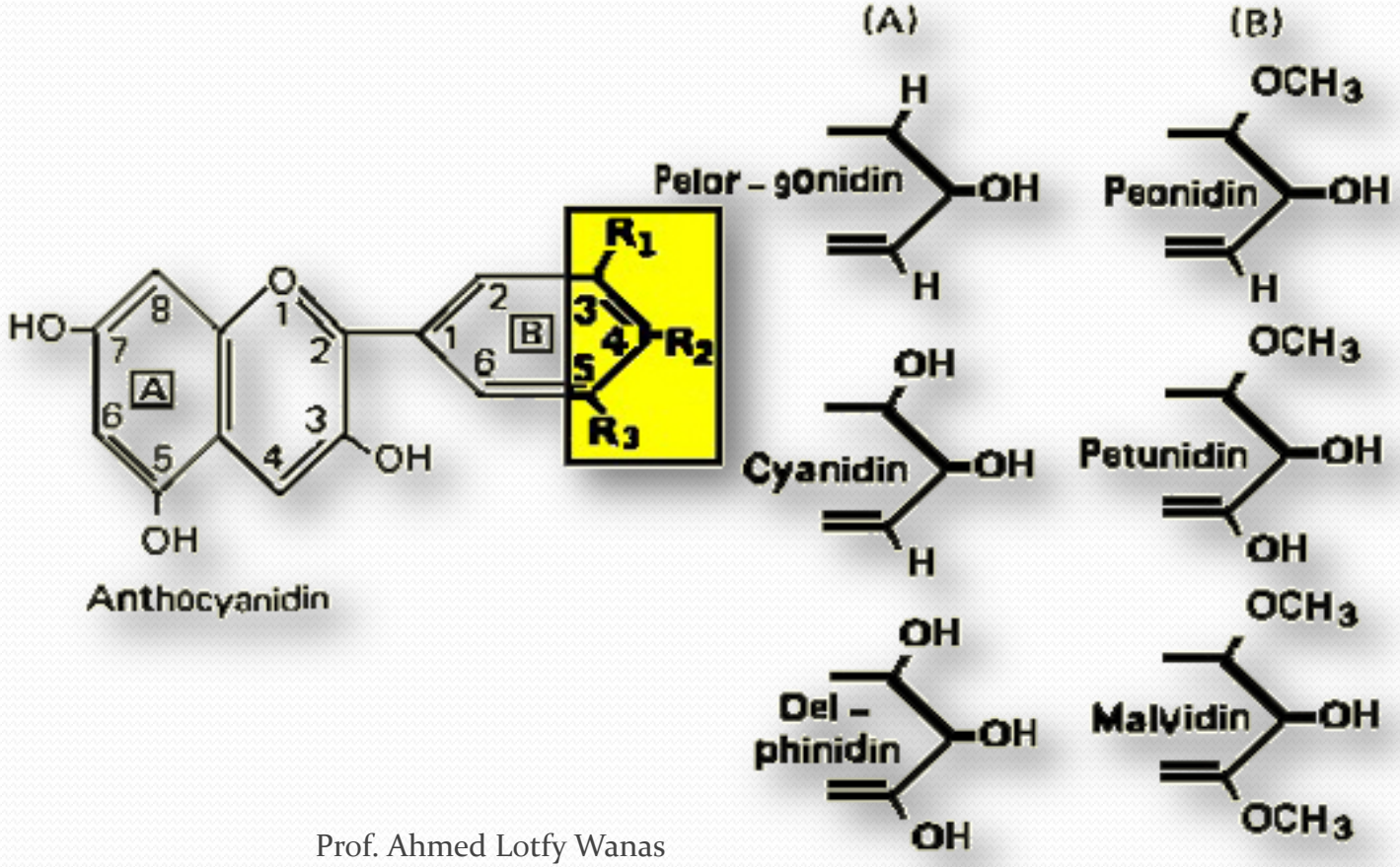


Chalcone Flavanone Flavone Flavonol Catechin Flavan-3,4-diol Anthocyanidin

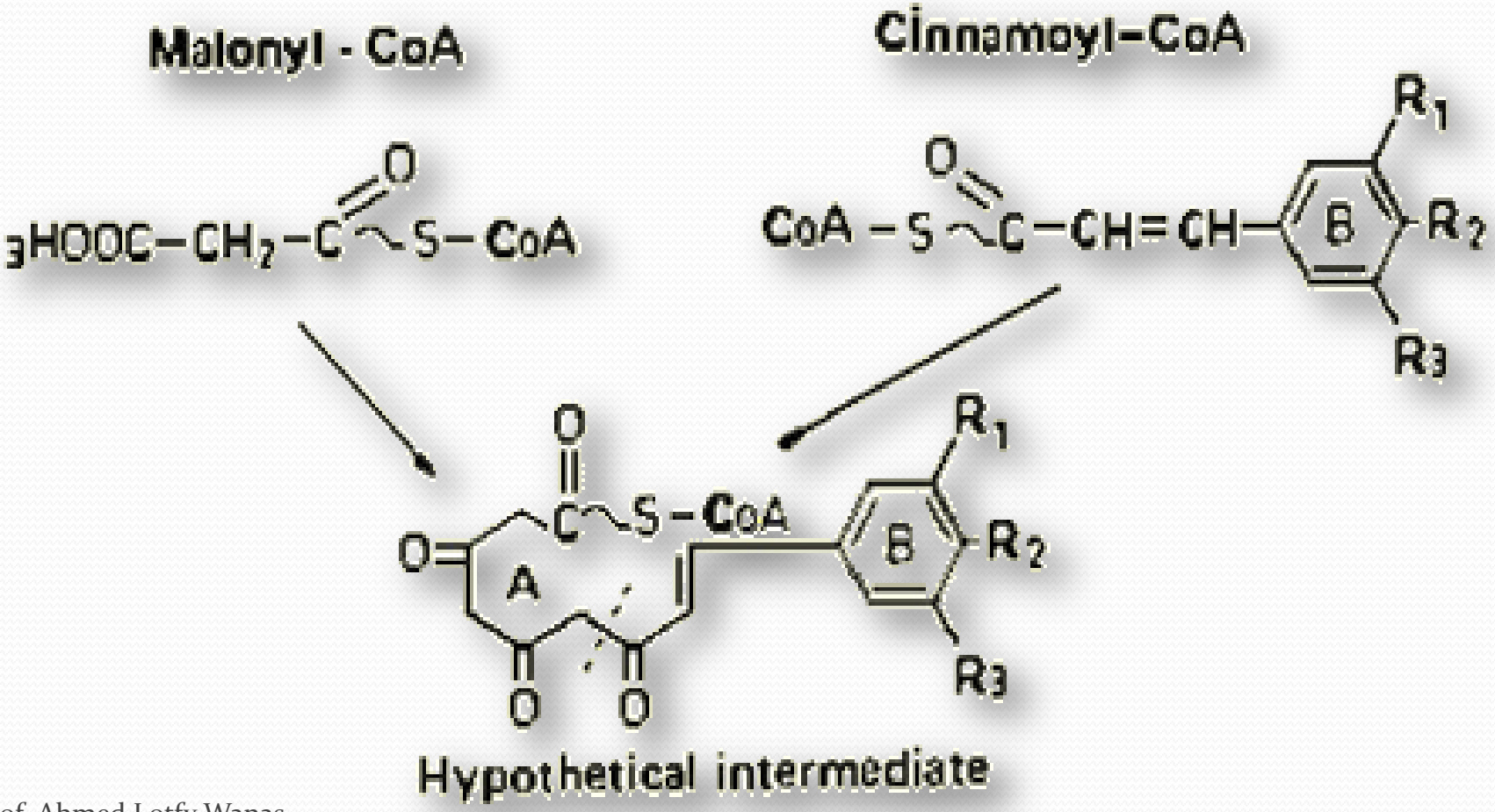
وتوجد الفلافونات أيضاً فى النبات فى صورة جلوكسيدات حيث يتصل السكر مع الهيدروكسيل على الحلقة **A** فى هيكل الفلافون. وتوجد تلك المركبات بكثرة خاصة فى البذور أما المركب المعروف **Flavan 3-ols** ، **Flavan 3,4-diols** ، فهم منشأ ثانى أكبر مجموعة من التأنينات.

أما الأنثوسيانينات فهى إحدى مشتقات الفلافونات أيضا ويرجع إليها لون الأزهار الحمراء والزرقاء والتى عادة توجد ذائبة فى العصير الخلوى لخلايا البشرة كما توجد أيضا فى الأجزاء الخضرية للنباتات الورقية كما فى نباتات الزينة.

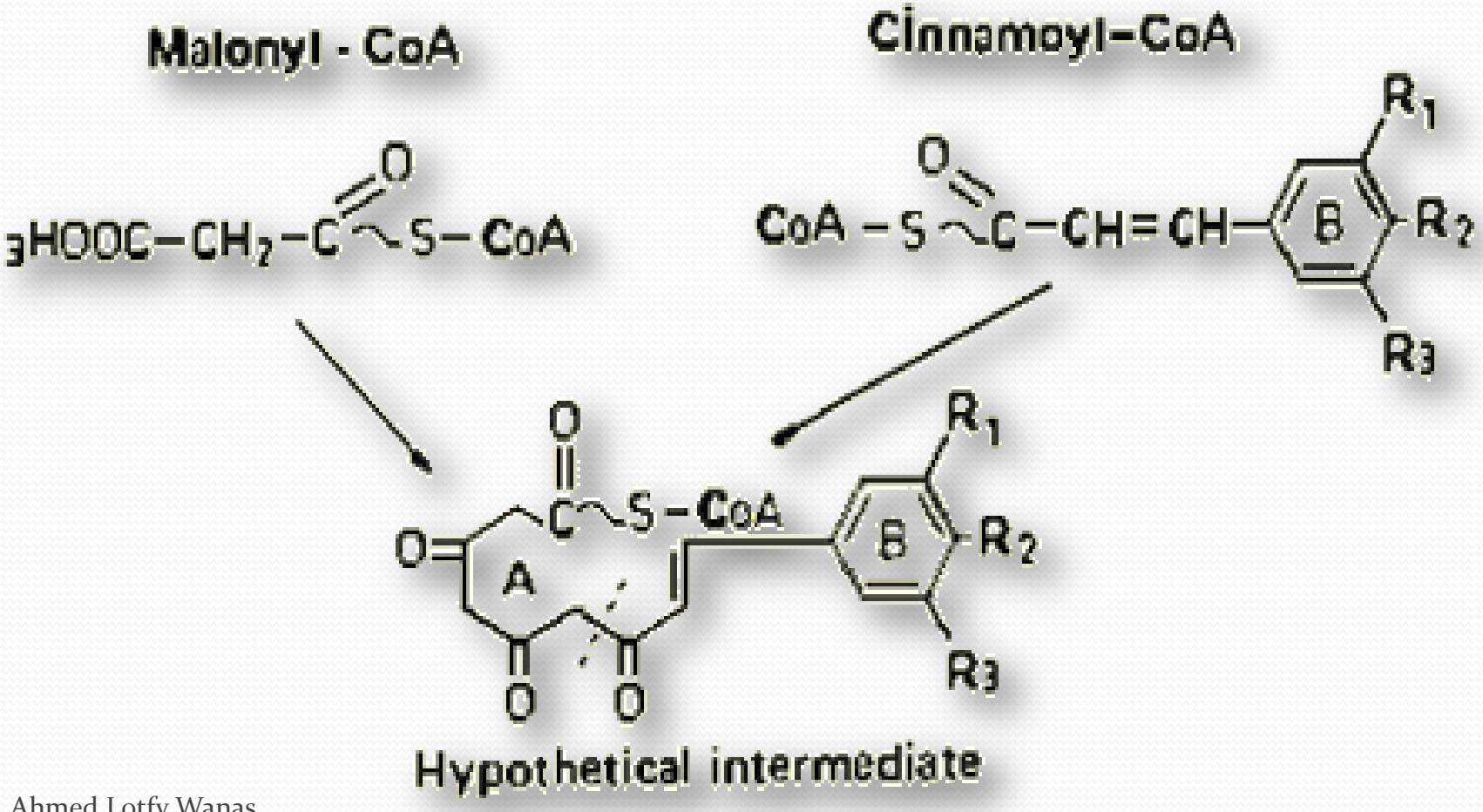
والأن دعنا نلقى مزيدا من الضوء عن الأنثوسيانينات فالأشكال التالية تمثل أهم تلك الأنثوسيانينات ويبدو فيها أن الاختلاف بين الأنثوسيانينات يرجع إلى الحلقة **B**

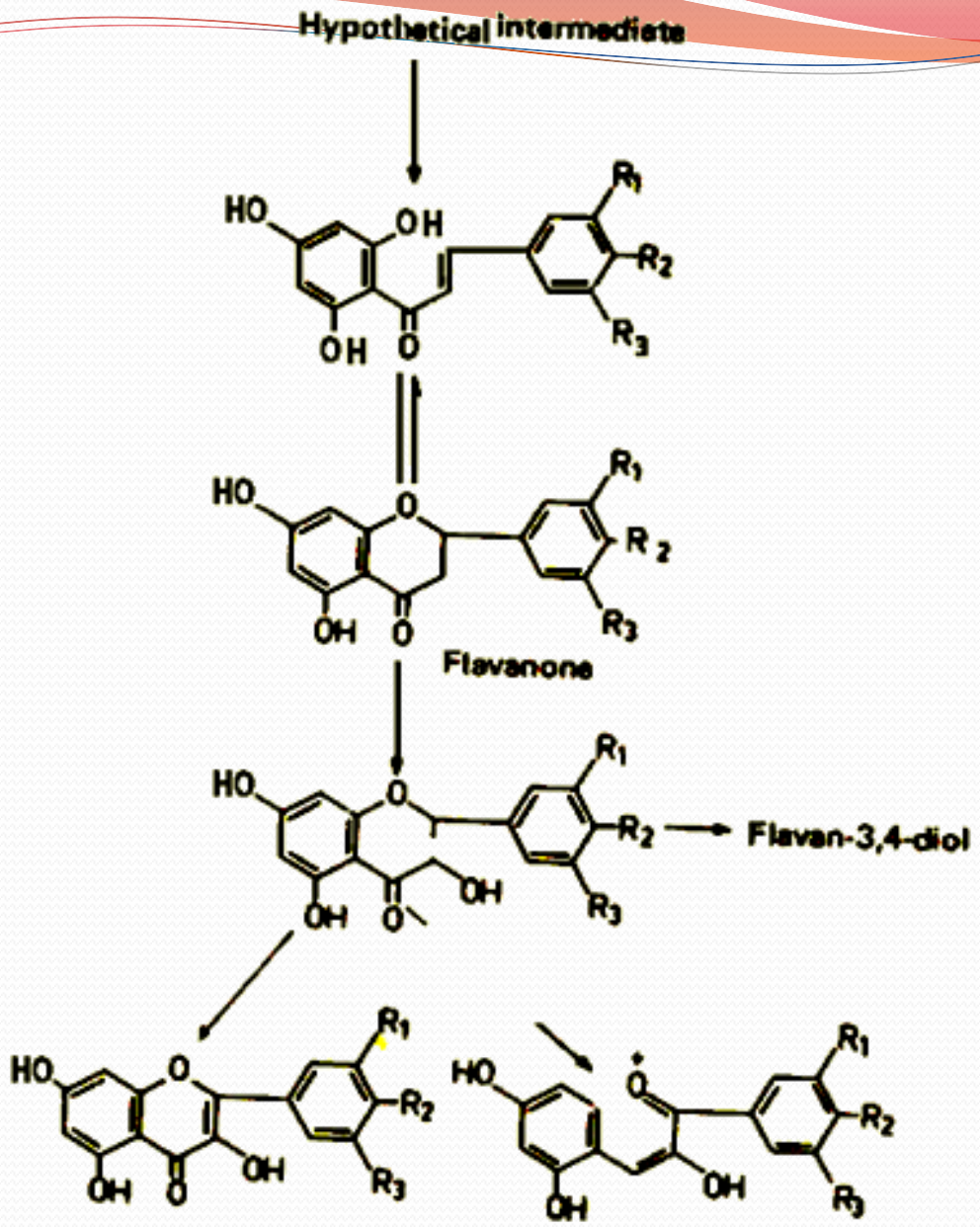


ويتم البناء الحيوى للفلافونات أولاً بتكوين الهيكل الكربونى للفلافونات (I5C) وذلك باتحاد ٣ جزيئات من Malonyl CoA مع Cinnamoyl CoA (إستر حمض السيناميك مع CoA) فيتكون مركب وسطى وهو Hypothetical ثم تغلق السلسلة المفتوحة به ليتكون Chalcone والذى بدوره يتحول إلى Flavone ثم مشتقات المختلفة كما بالشكل التالى.



ويتم البناء الحيوى للفلافونات أولاً بتكوين الهيكل الكربونى للفلافونات (I5C) وذلك باتحاد ٣ جزيئات من Malonyl CoA مع Cinnamoyl CoA (إستر حمض السينامليك مع CoA) فيتكون مركب وسطى وهو Hypothetical ثم تغلق السلسلة المفتوحة به ليتكون Chalcone والذى بدوره يتحول إلى Flavone ثم مشتقات المختلفة كما بالشكل التالى.




Hypothetical intermediate
HO
OH
OH
O
R1
R2
R3
Flavanone
Flavan-3,4-diol