

第二章 植物次生代谢产物概述

2.1 植物次生代谢产物定义

植物资源学

开发和利用

植物内有用的物质

有机物

初生代谢产物：指糖类、蛋白质、脂类、核酸

次生代谢产物：植物产生的大量低分子量有机化合物，也被称为天然产物，如萜类、甾体类、芳香族化合物、黄酮、生物碱等。

特点：数量庞大（数以万计）；参与植物防御、保护、调控、生长发育和生殖；在医药、农业、工业上有重要价值，因此有关天然产物的合成、生物合成、活性研究非常多。

2.2 次生代谢产物分类

偏化学结构的分类：萜类、甾体类、芳香族化合物、黄酮、生物碱等。

结构结合功能的分法：

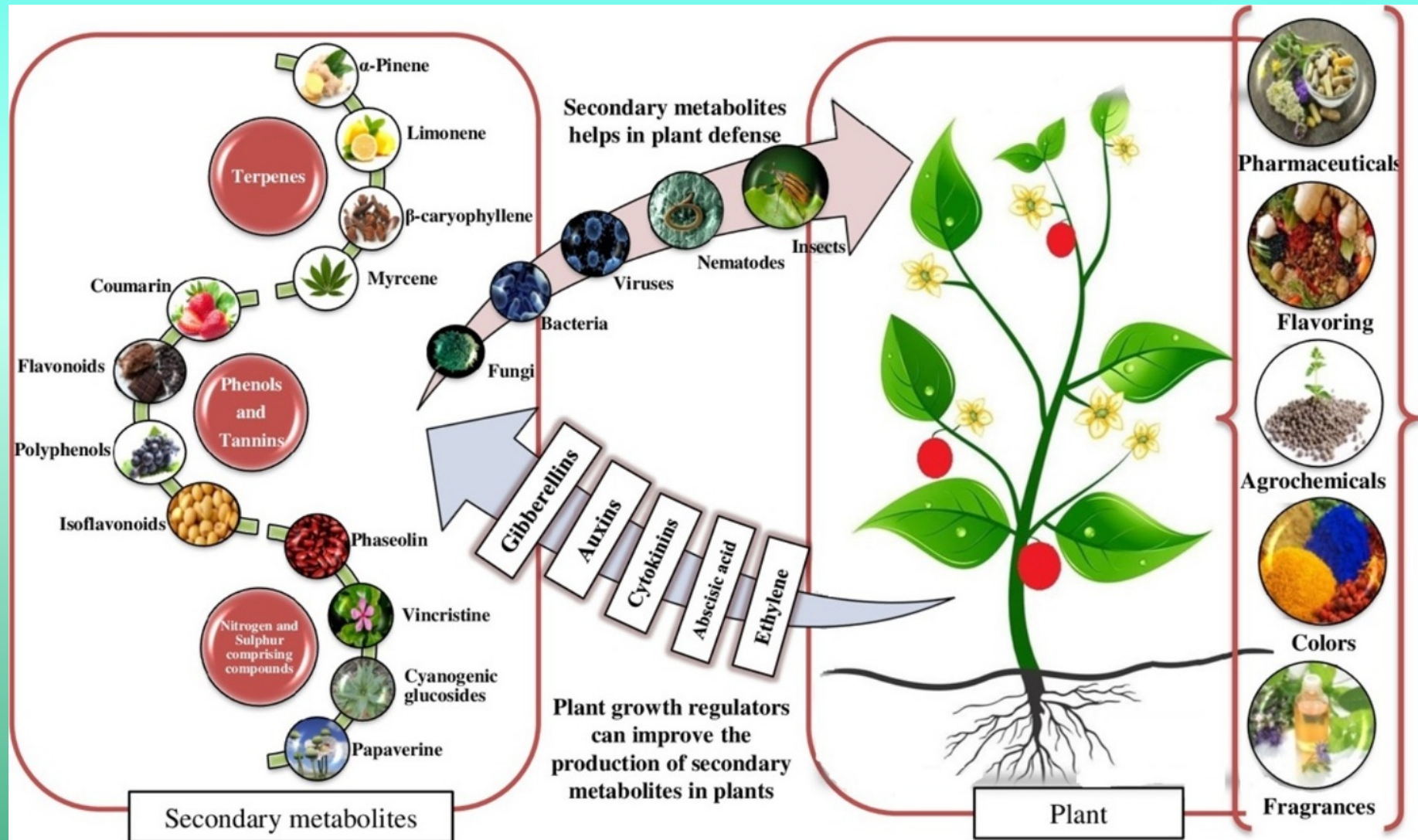
萜类（**terpenes**, 萜烯；松烯）：**cinerin** 瓜菊酯I；**geraniol** 香叶醇；**calotropin**；**strigol**；**caulerpenyne**；**squalane** 角鲨烷

多酚（**polyphenols**）：类黄酮（**flavonoids**）、酚类（**phenols**）；**benzoic acids** 苯甲酸类；**hydrolysable tannins**；**acetophenones** 苯乙酮类；**phenylacetic acids**；**cinnamic acids** 肉桂酸；苯丙烯酸；**coumarins** 香豆素类；**benzophenones** 苯甲酮；**xanthenes**；**stilbenes**；**chalcones**；**lignans** 木脂素类；**secoiridoids** 总裂环环烯醚萜苷。

生物碱（**alkaloids**）：**ajmaline** 西莨菪木碱；**berberine** 小檗碱；**caffeine**；**camptothecin**；**cocaine**；

其他：**Carotenoids** 类胡萝卜素；**Glucosinolates** 芥子油苷；**Polyacetylenes** 多炔类；**Polysaccharides**；**Lectins** 凝集素；**Betalains** 甜菜红素；**Capsaicinoids** 辣椒素；**Chlorophyll**；**Allium compounds** 葱属化合物。

2.3 次生代谢产物功能



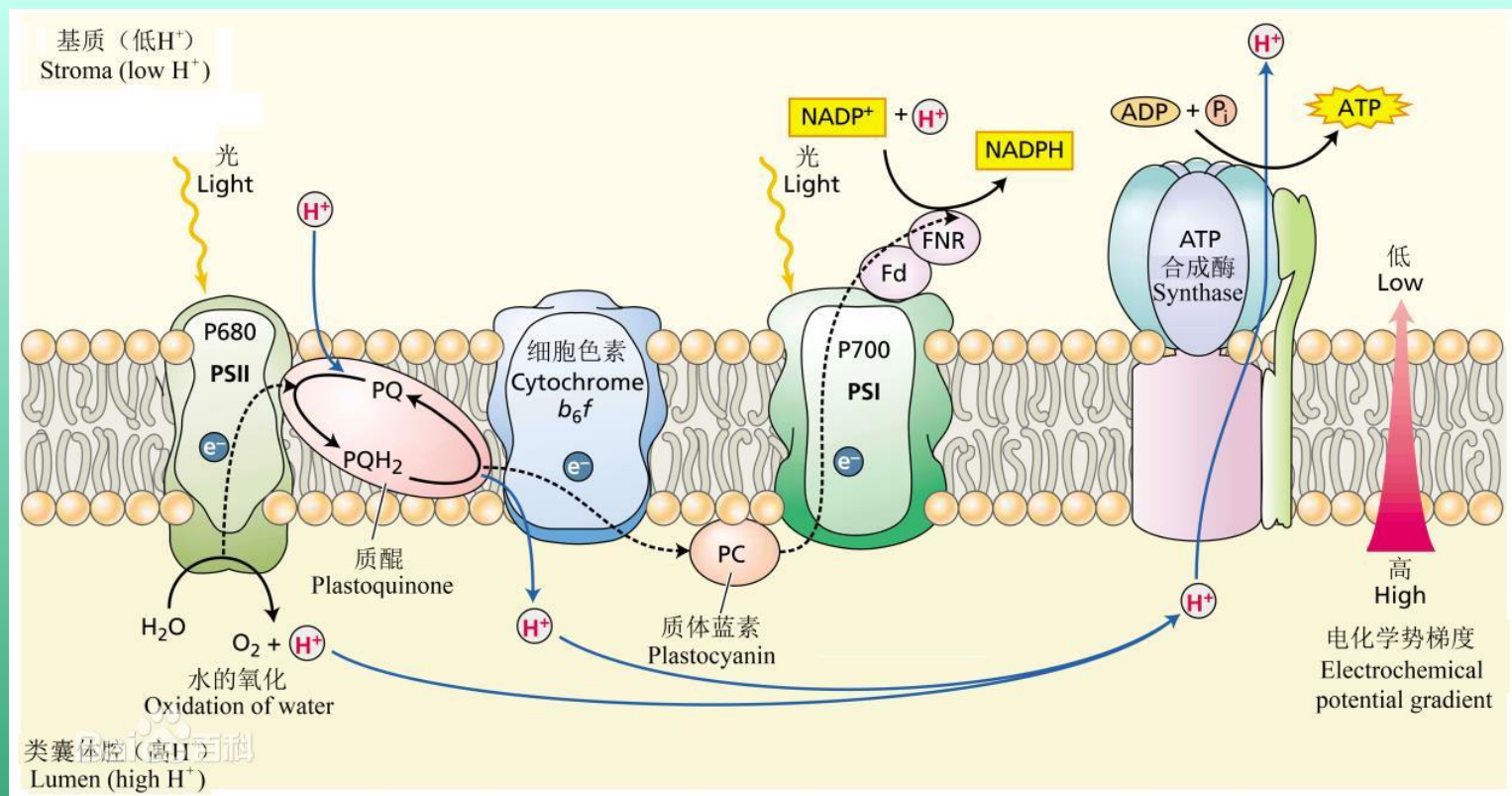
防御、保护、调控、参与生长发育和生殖；对人，药用营养等

2.4 次生代谢产物的代谢途径

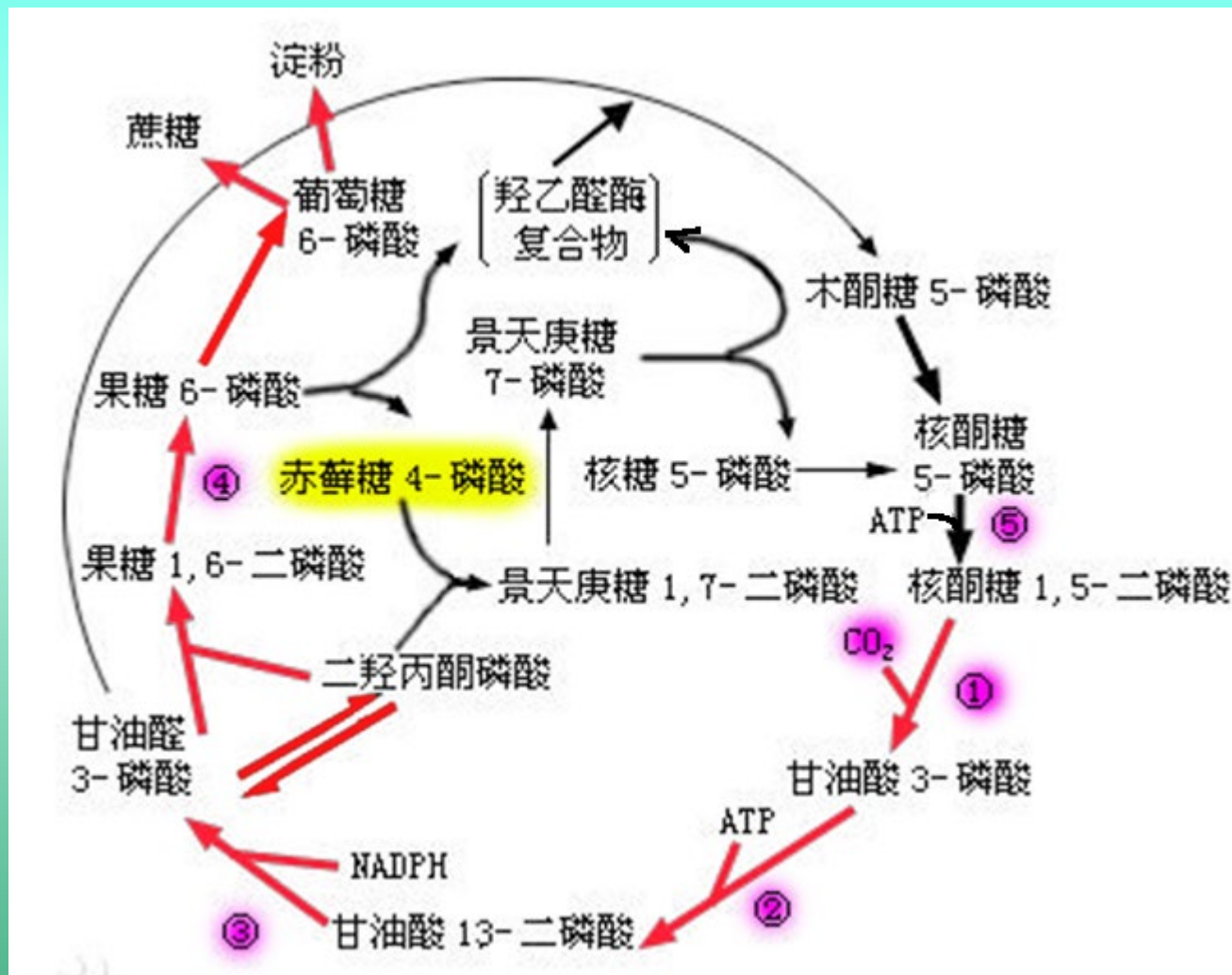
次生代谢产物都来自初生代谢，根本上来自糖代谢

同化作用（叶绿体中）：光合作用、碳同化（C3途径、C4途径、景天酸代谢）

分解作用（细胞质和线粒体）：糖酵解、三羧酸循环、戊糖磷酸途径（磷酸己糖途径）



碳同化1



卡尔文循环 (Calvin cycle) ,

又称还原戊糖磷酸循环（**Reductive pentose phosphate cycle**），

或光合碳还原循环（**Photosynthetic carbon reduction cycle**），

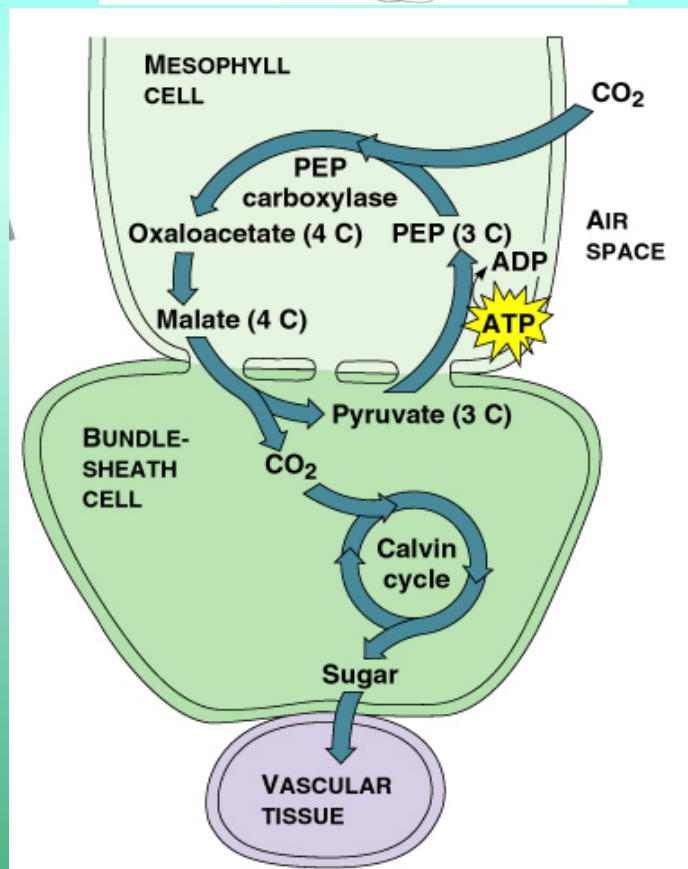
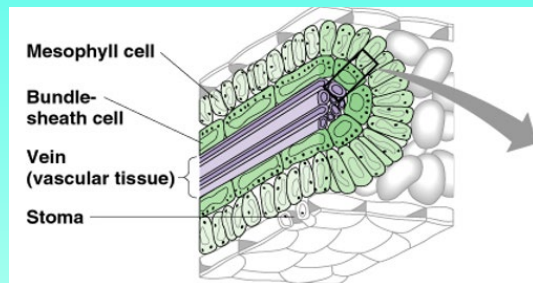
或Calvin-Benson-Bassham 循环,

是在20世纪50年代由Melvin Calvin、Andrew Benson 及 James A. Bassham 等所提出。

赤藓糖-4-磷酸

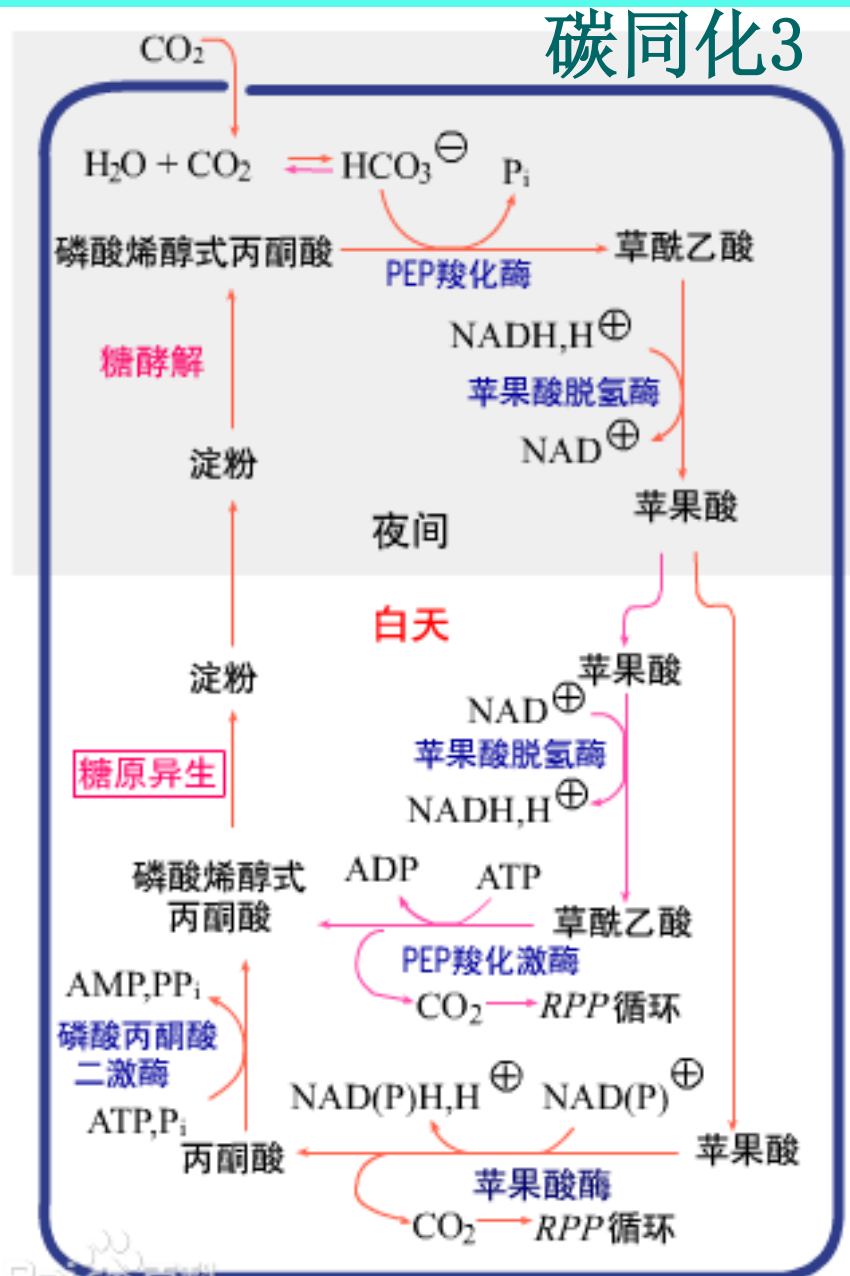
(次生代謝原料)

碳同化2



C4植物代谢途径

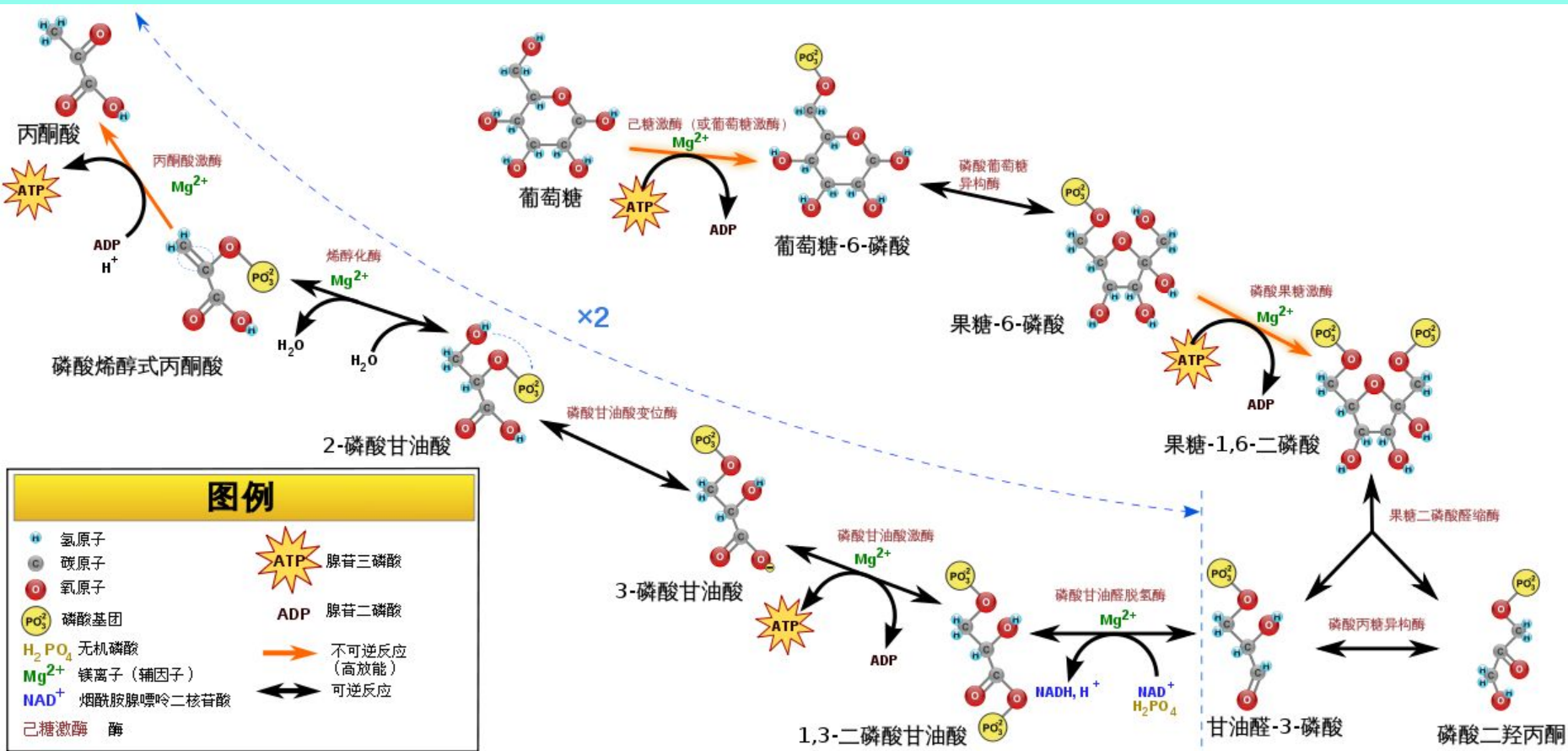
碳同化3



景天科酸代谢途径 (CAM)

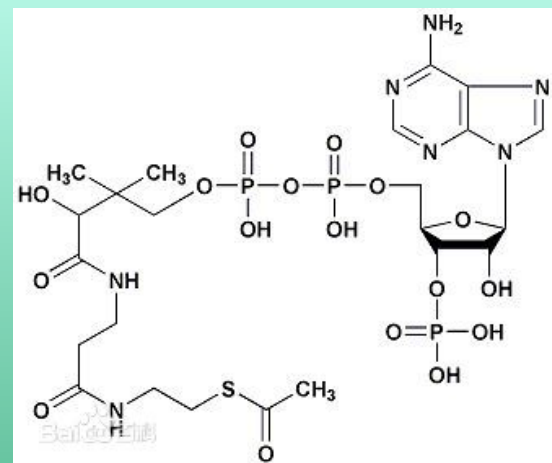
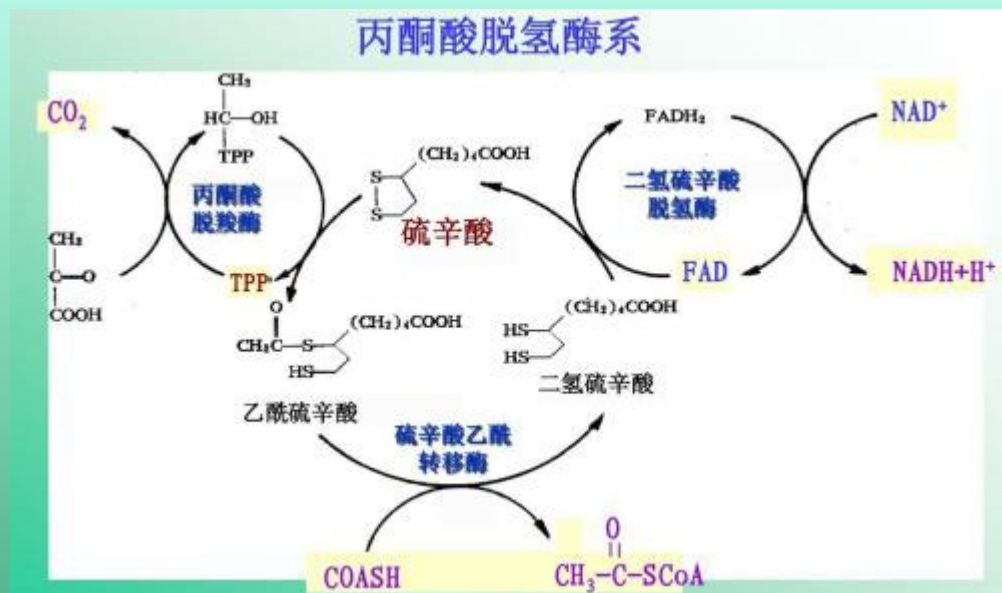
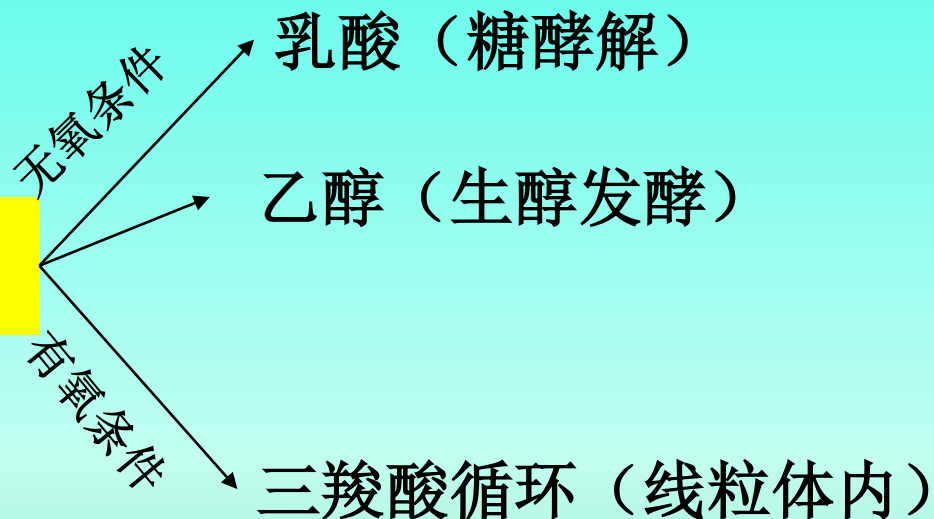
1.糖酵解

糖酵解的全过程包括10个酶连续催化，



PEP (磷酸烯醇式丙酮酸) 为次生代谢的底物

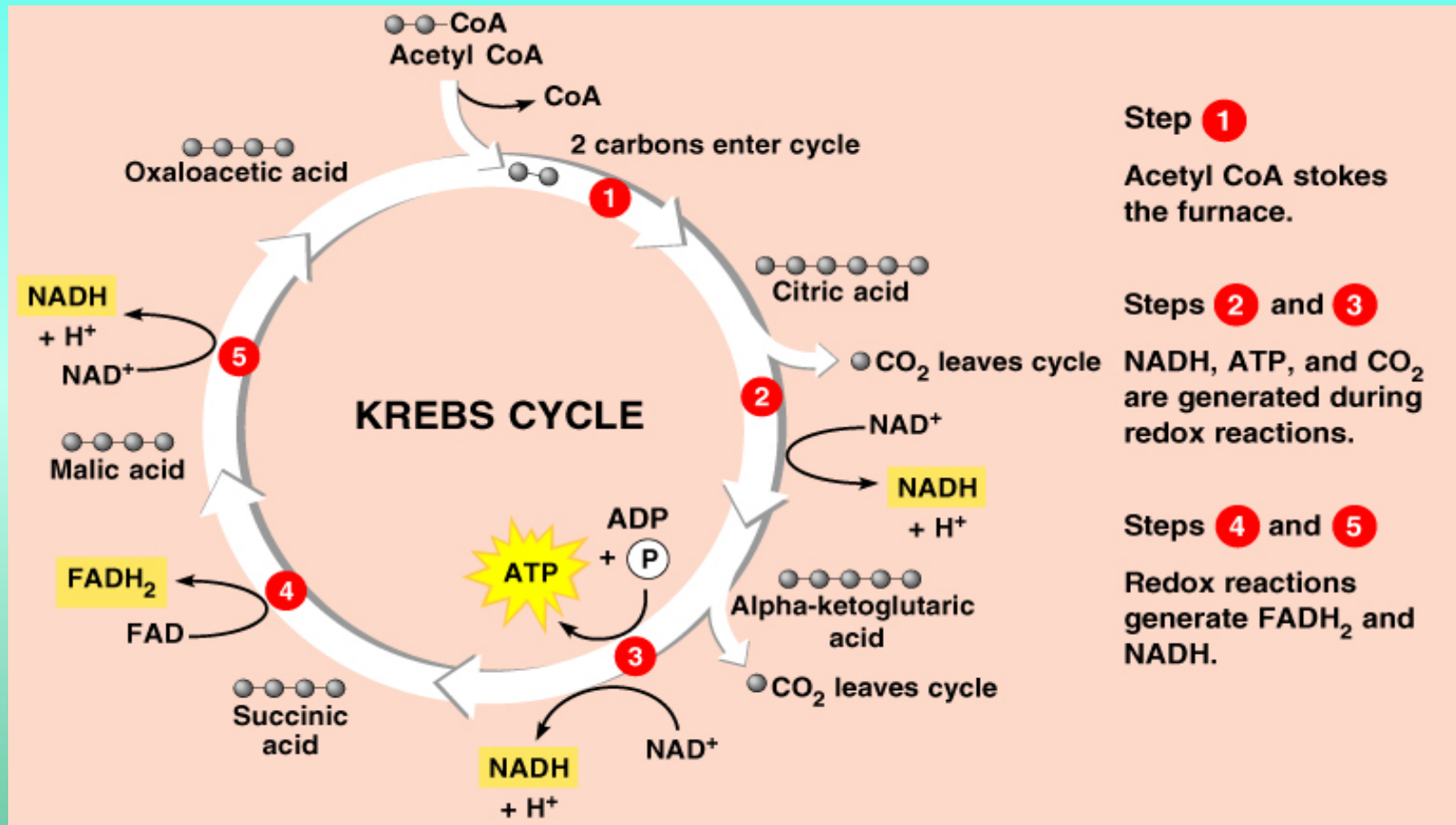
丙酮酸



乙酰辅酶A（次生代谢原料）

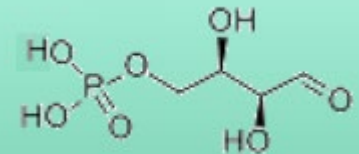
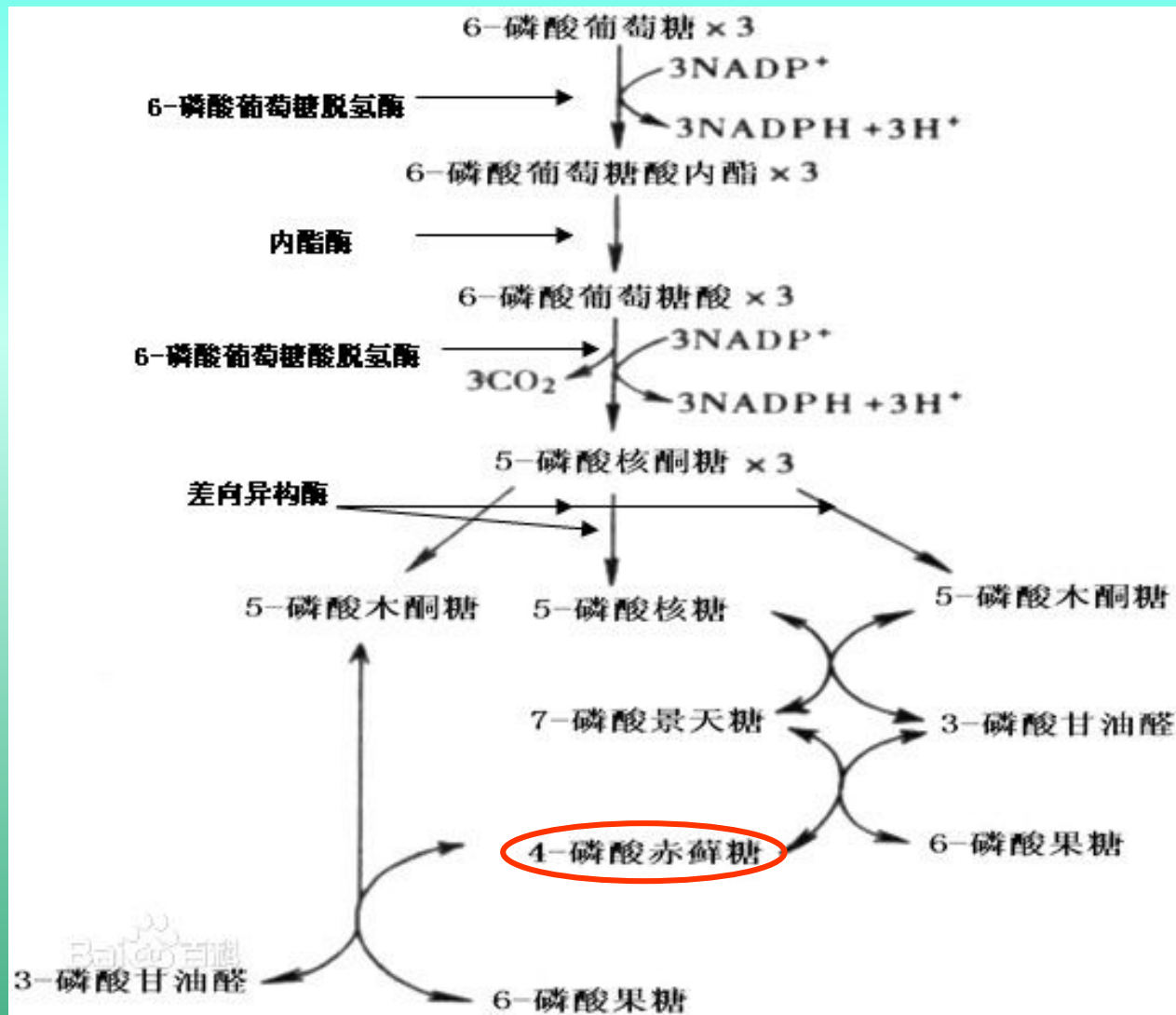
丙酮酸——乙酰辅酶A（线粒体膜上）

三羧酸循环：



该途径产生的有机酸（ α 酮戊二酸，草酰乙酸等）是氨基酸的来源，氨基酸是生物碱的主要来源

戊糖磷酸途径 (Reduced pentose phosphate) :



赤藓糖-4-磷酸

(次生代谢原料)

次生代谢途径

2.5 植物次生代谢与初生代谢的关系

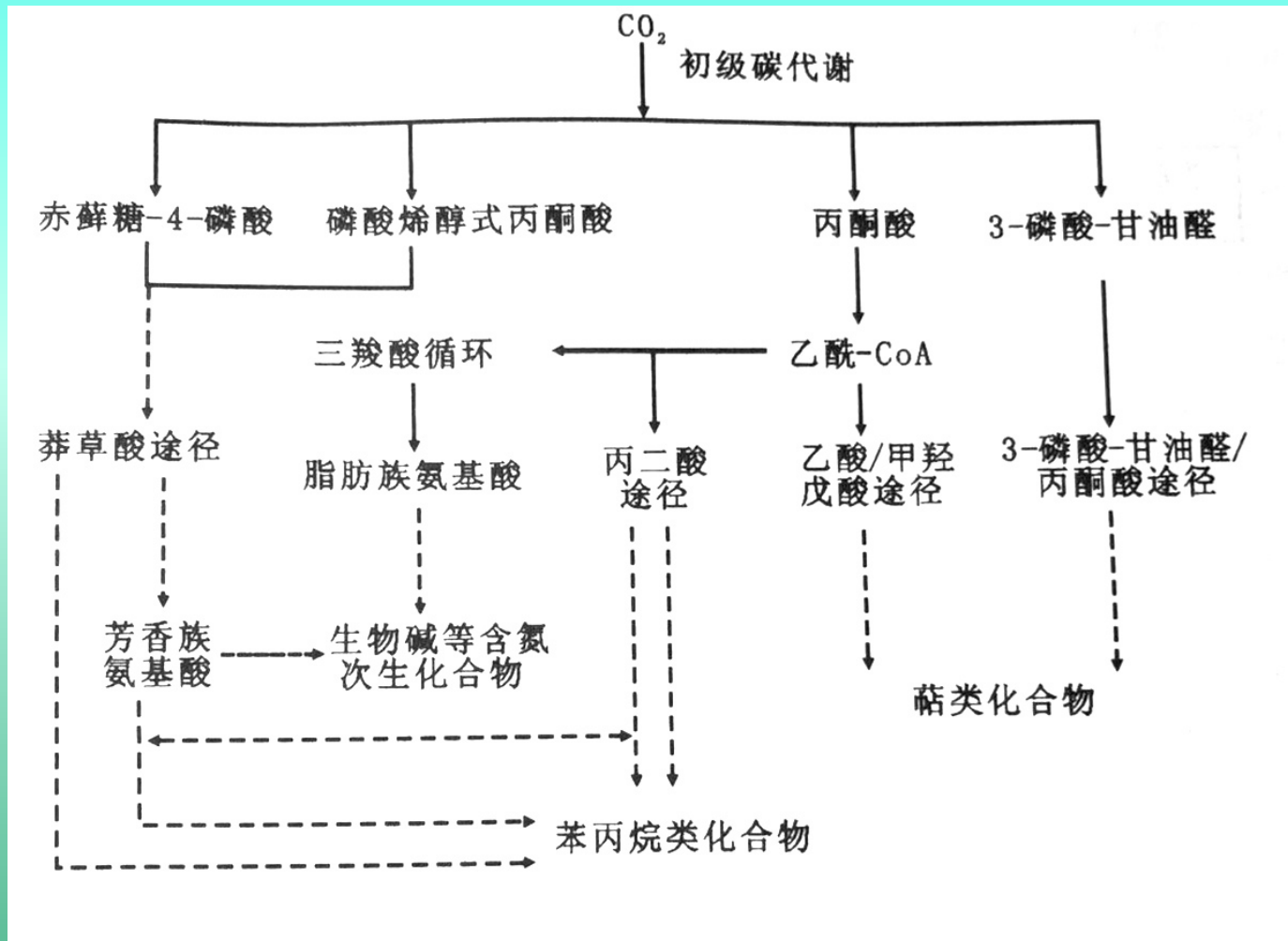
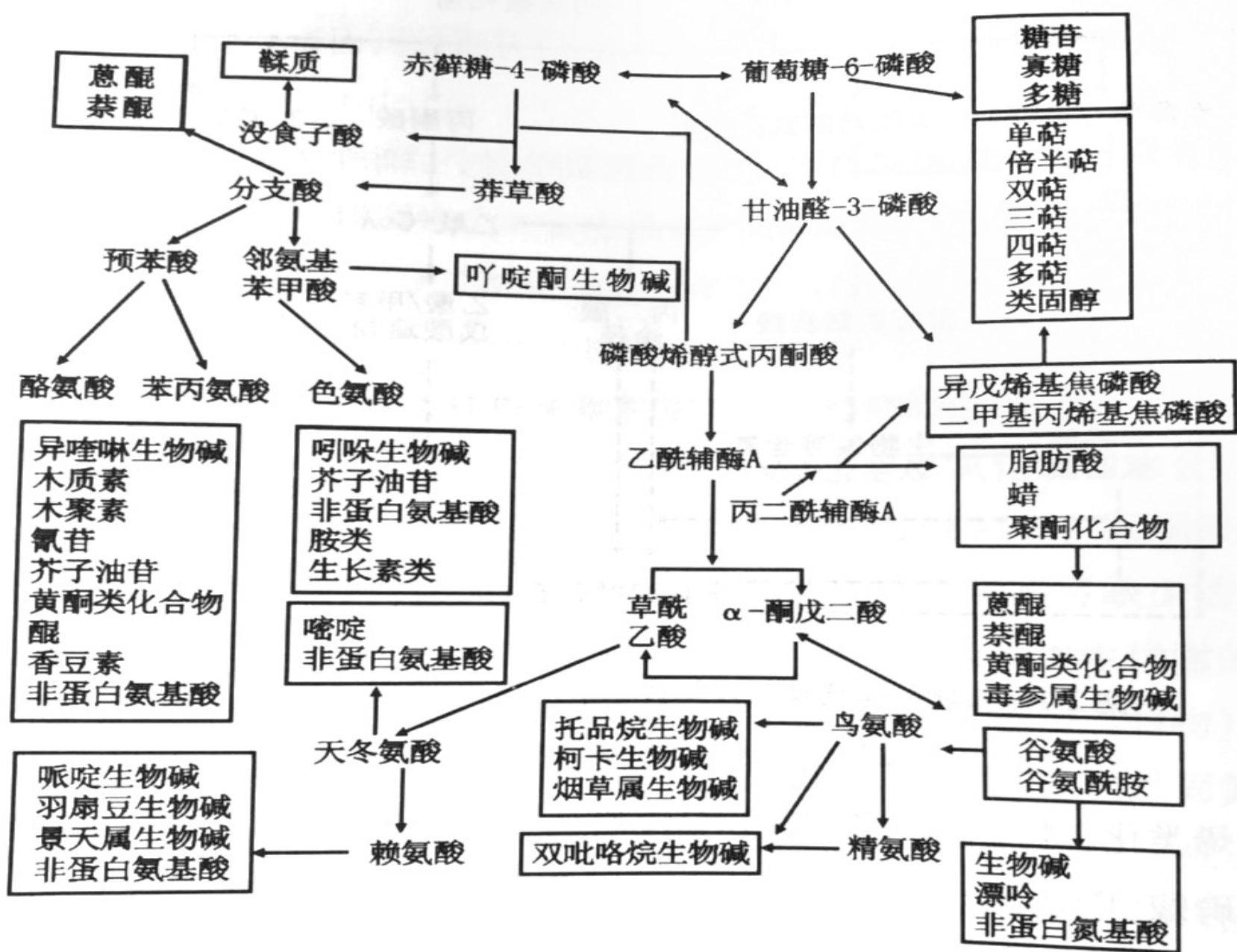


图 2-1 植物初生代谢与次生代谢的关系示意图(王莉等,2007)

实线部分为初生代谢,虚线部分为次生代谢



2-2 植物初生代谢中间产物与次生代谢物的联系示意图(阎秀峰等,2007)

2.6 植物主要次生代谢途径

一、乙酸——丙二酸途径：生成脂肪酸类、酚类、醌类化合物。

二、甲羟戊酸途径：生成萜类、甾类化合物。

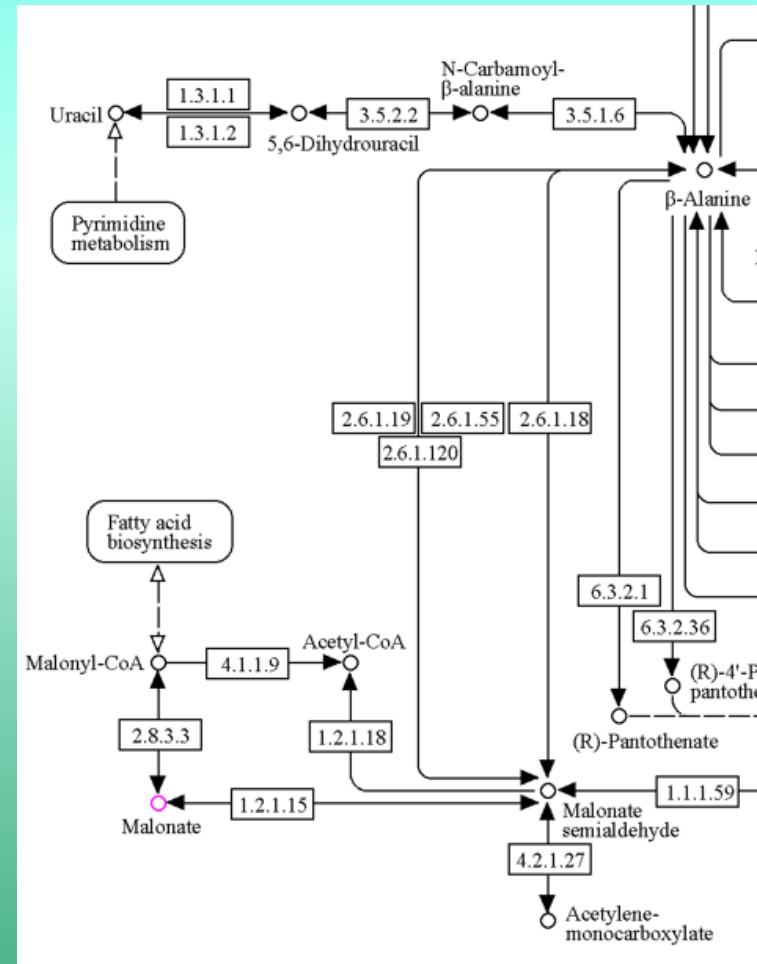
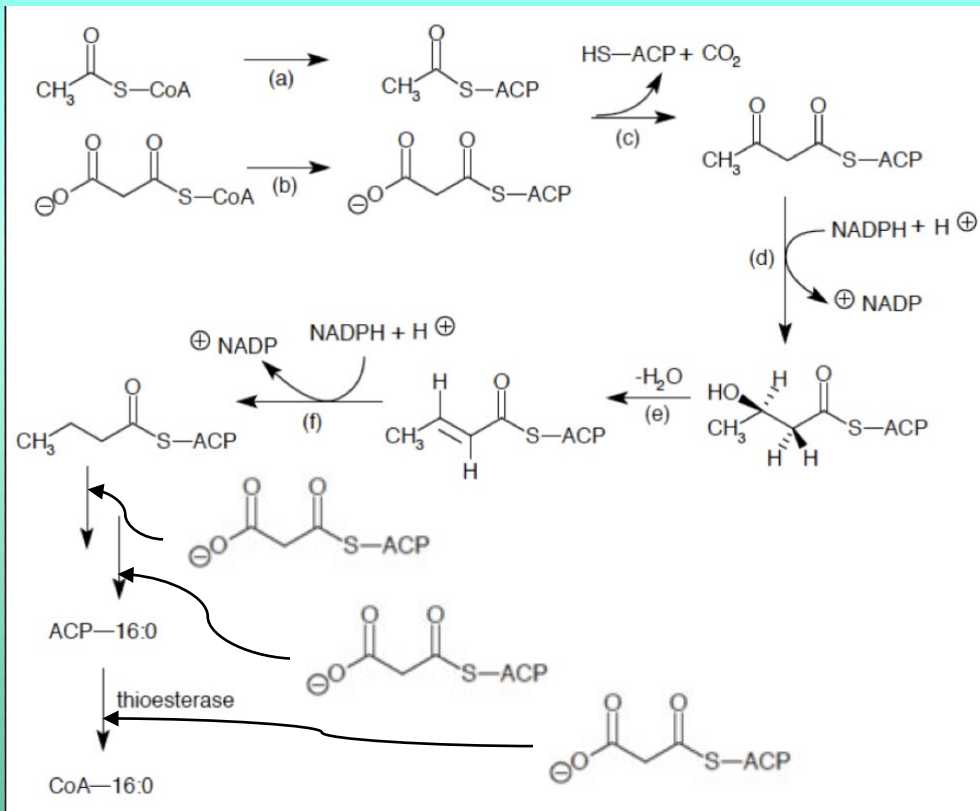
三、莽草酸途径：具有C3——C6及C6——C1基本结构的化合物有这一途径衍化而成。如苯丙素类、木脂素类、香豆素类等。

四：氨基酸途径：大多数生物碱类成分由此途径生成。

五：复合途径：分子中各个不同部分由不同的生物合成途径产生。如查尔酮类、二氢黄酮类化合物的A环和B环分别由乙酸——丙二酸途径和莽草酸途径生成。一些萜类生物碱分别来自甲羟戊酸途径和莽草酸途径或乙酸——丙二酸途径。

2.6 植物主要次生代谢途径

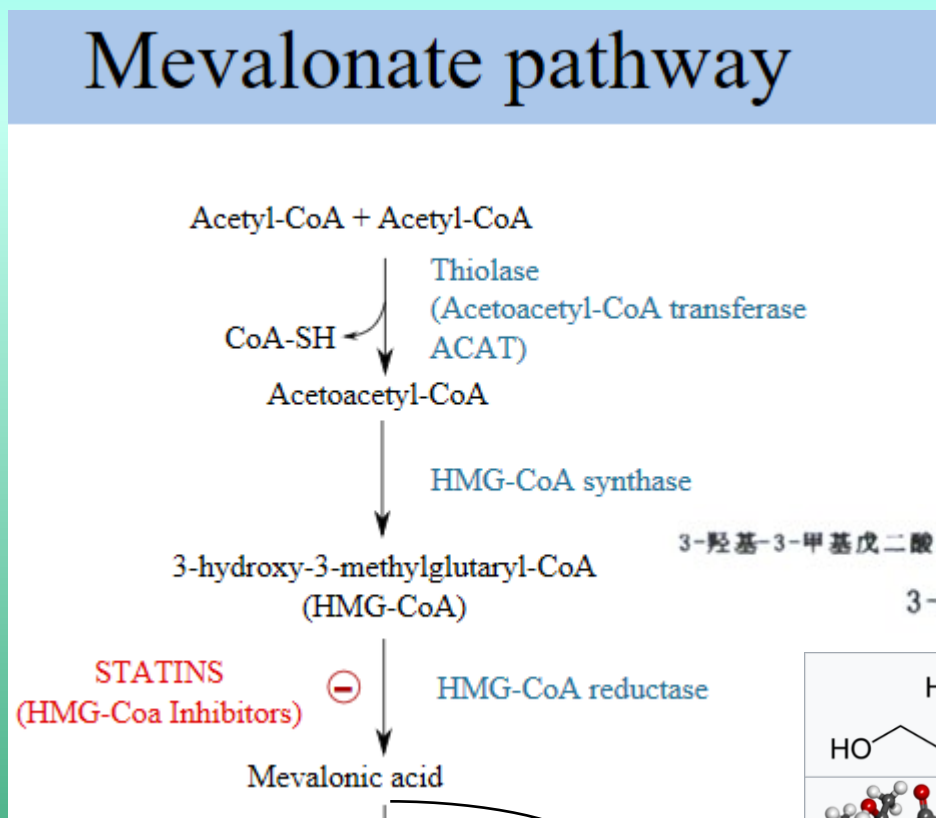
一、乙酸—丙二酸途径； polyketide 聚酮， 多聚乙酰途径



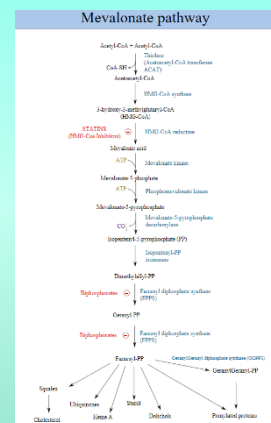
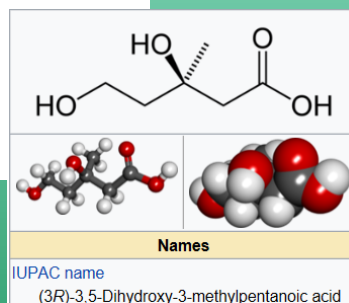
除了脂肪酸，还产生酚类、蒽醌等

2.6 植物主要次生代谢途径

二、甲羟戊酸途径（乙酸/甲羟戊酸途径，MVA）。
生成萜类、甾类化合物。

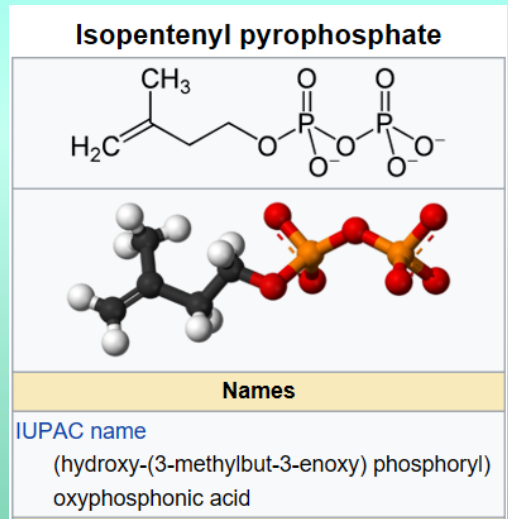
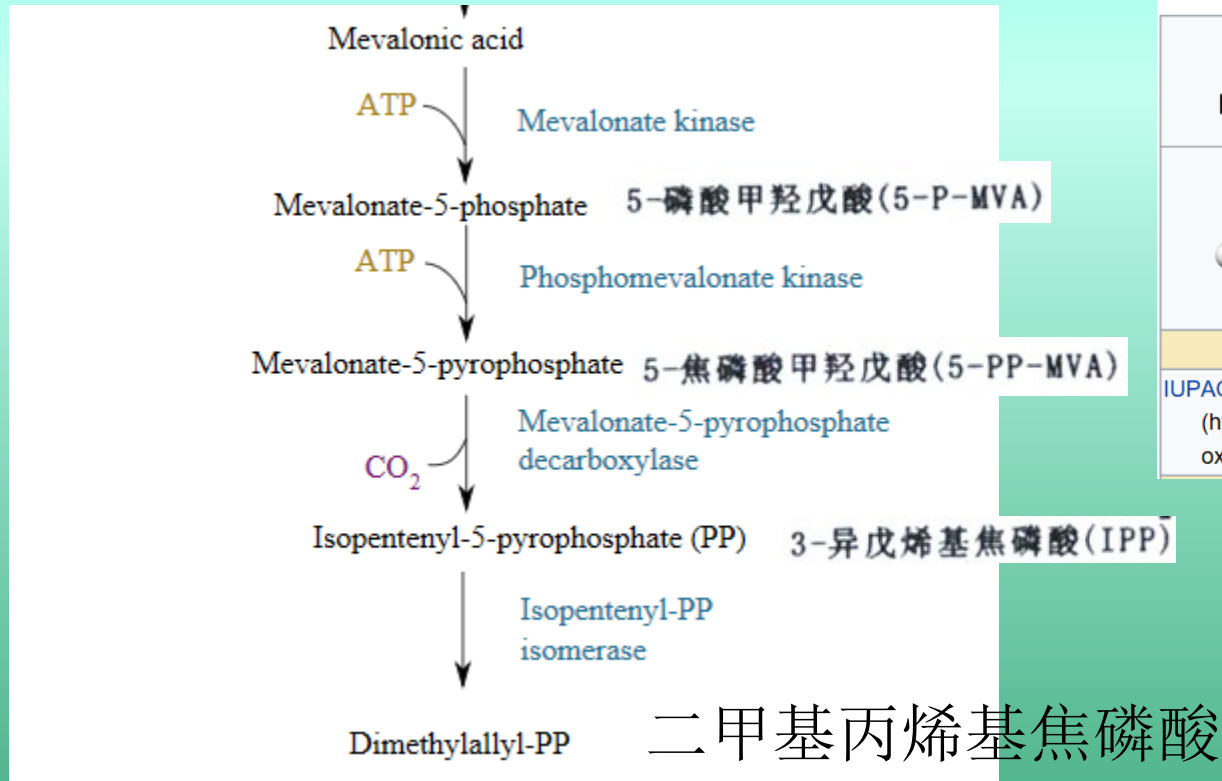


甲羟戊酸



2.6 植物主要次生代谢途径

二、甲羟戊酸途径（乙酸/甲羟戊酸途径，MVA）。
生成萜类、甾类化合物。



2.6 植物主要次生代谢途径

二、甲羟戊酸途径

Dimethylallyl-PP 二甲基丙烯基焦磷酸

Biphosphonates $\ominus$

Farnesyl diphosphate synthase (FPPS)

Geranyl-PP

牻牛儿基焦磷酸

Biphosphonates $\ominus$

Farnesyl diphosphate synthase (FPPS)

Farnesyl-PP

GeranylGeranyl diphosphate synthase (GGPPS)

GeranylGeranyl-PP

鲨烯; 三十碳六烯

Squalen

Ubiquinones

泛醌; 辅酶Q

Heme A

Sterol

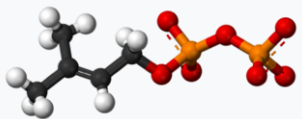
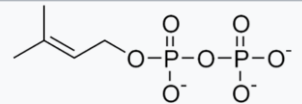
Dolichols

Prenylated proteins

Cholesterol

长醇; 多萜醇

Dimethylallyl pyrophosphate

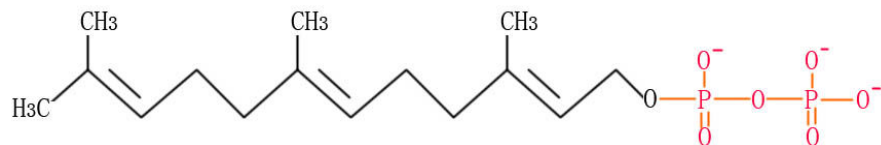


Names

IUPAC name

(hydroxy-(3-methylbut-2-en-1-yl) phosphonyl) oxyphosphonic acid

法呢基焦磷酸



Farnesyl pyrophosphate (FPP)

法尼基焦磷酸

2.6 植物主要次生代谢途径

三、莽草酸途径：芳香族（aromatic compounds）主要来源，植物、微生物具有此途径，哺乳动物没有，7个酶催化。

The **shikimate pathway** (shikimic acid pathway) is a seven-step metabolic pathway used by bacteria, archaea, fungi, algae, some protozoans, and plants for the biosynthesis of folates 叶酸（维生素B9） and aromatic amino acids (phenylalanine, tyrosine, and tryptophan). This pathway is not found in animals (including humans), who must instead obtain these essential amino acids from their diet.

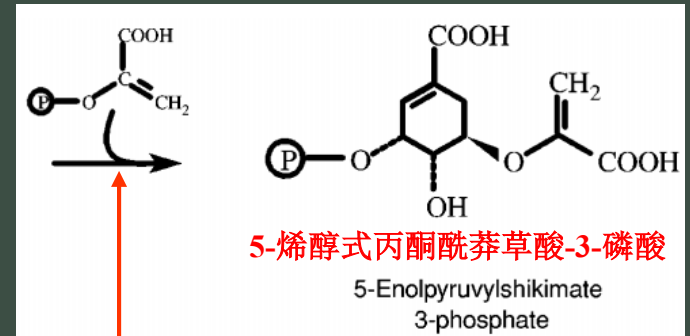
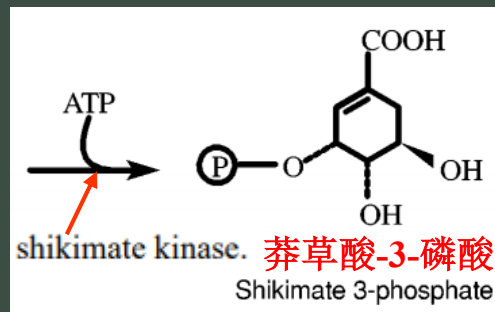
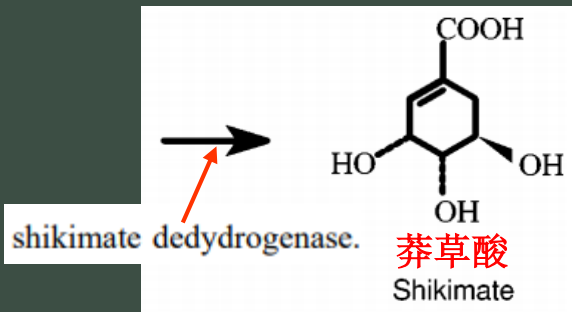
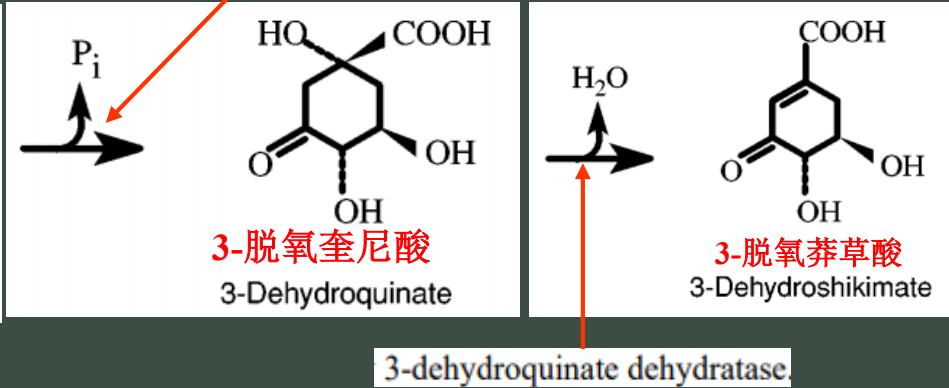
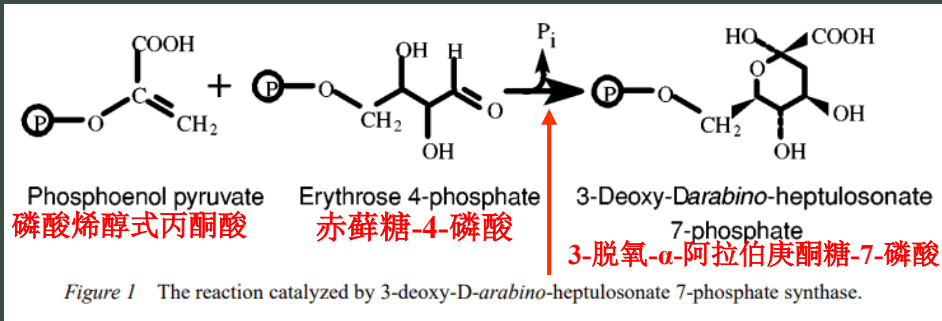
The pathway starts with two substrates, phosphoenol pyruvate and erythrose-4-phosphate, and ends with chorismate（分支酸），a substrate for the three aromatic amino acids.

The seven enzymes involved in the shikimate pathway are DAHP synthase, 3-dehydroquinate synthase, 3-dehydroquinate dehydratase, shikimate dehydrogenase, shikimate kinase, EPSP synthase, and chorismate synthase.

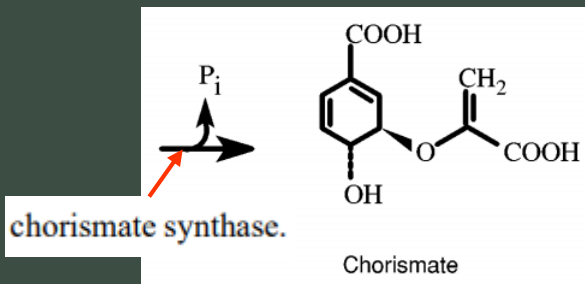
2.6 植物主要次生代谢途径

三、莽草酸途径:

Figure 2 The reaction catalyzed by 3-dehydroquinate synthase. The enzyme requires catalytic amounts of NAD for activity.

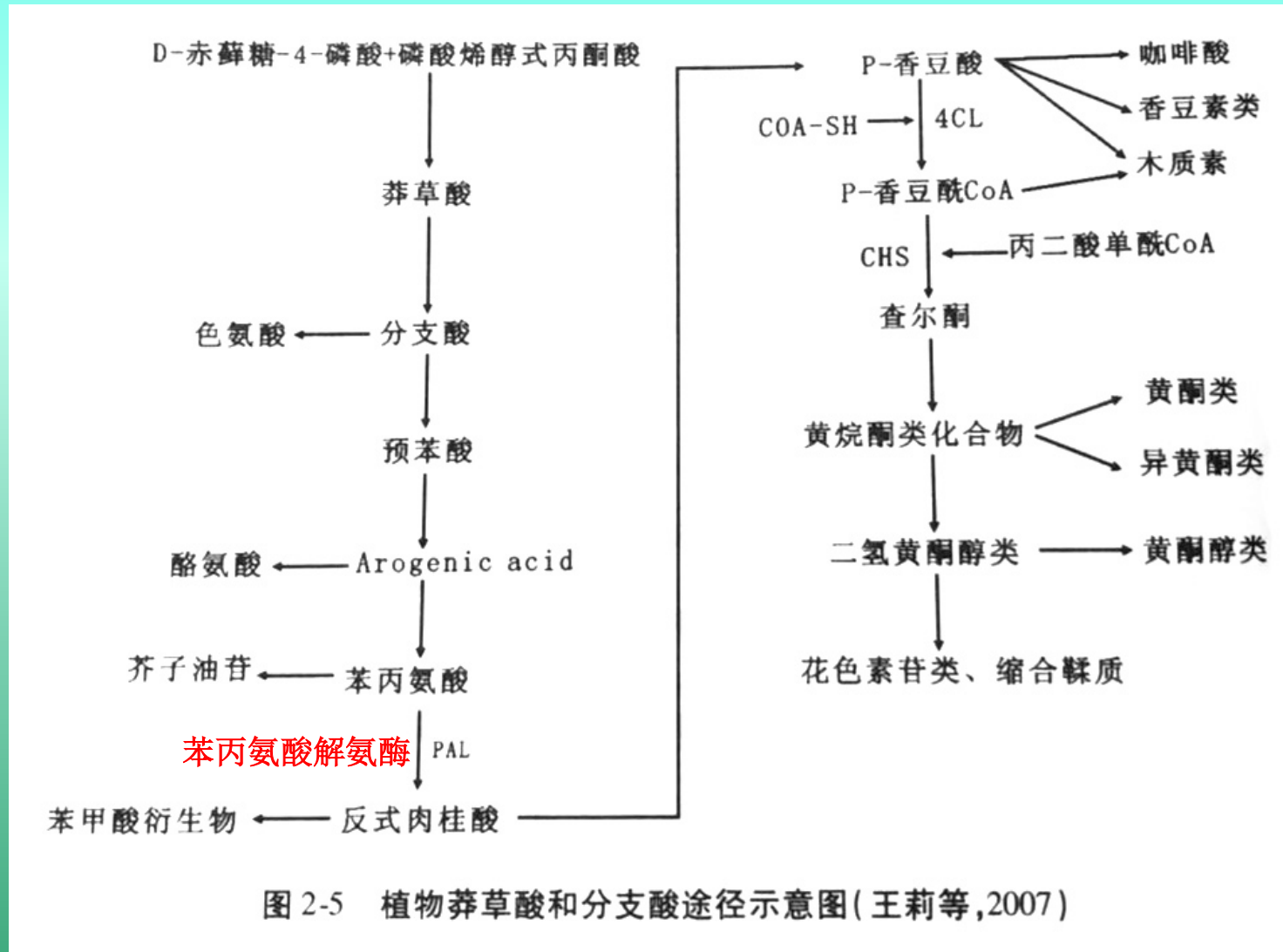


5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase.



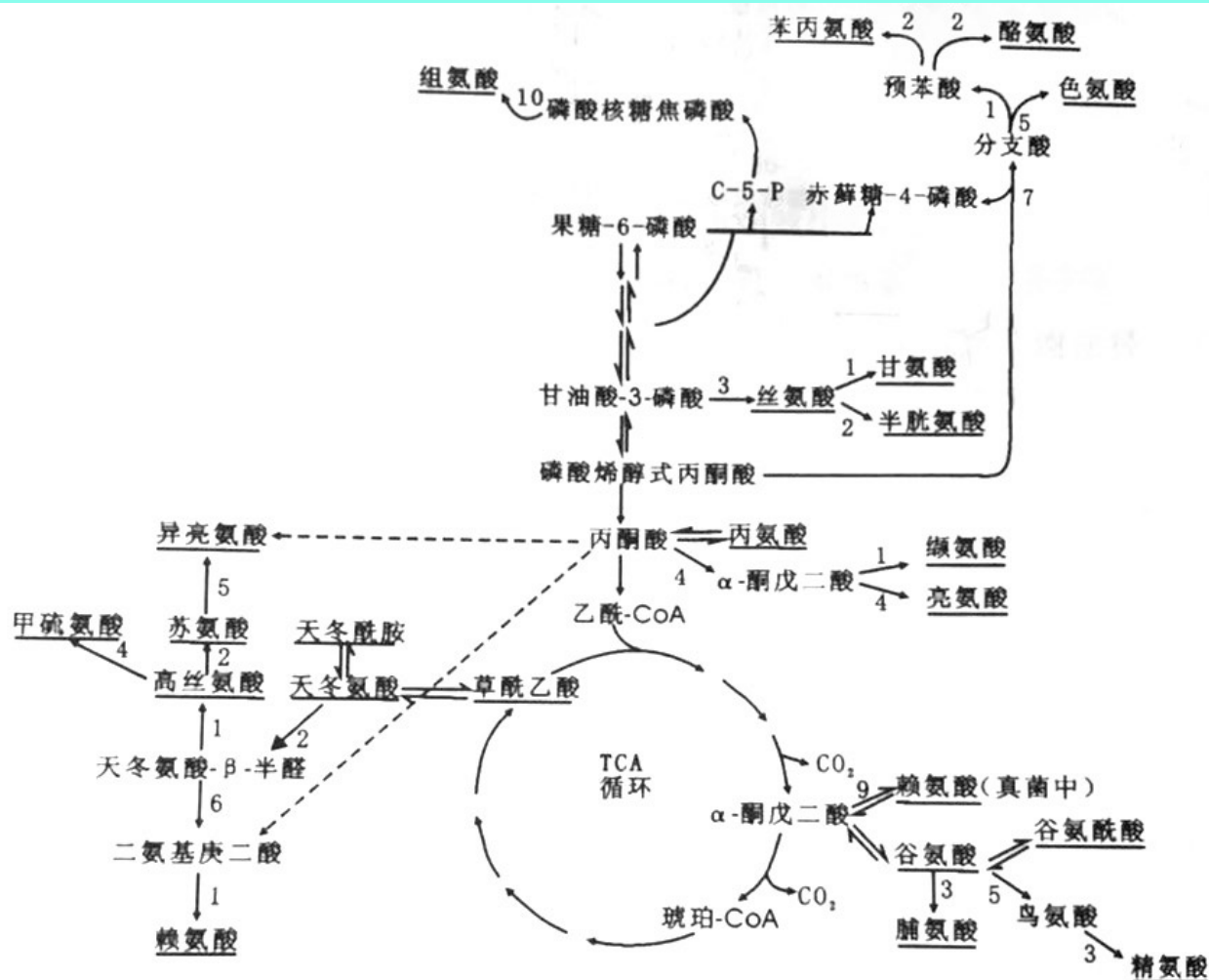
2.6 植物主要次生代谢途径

芳香族（aromatic compounds）化合物主要来源于莽草酸途径



2.6 植物主要次生代谢途径

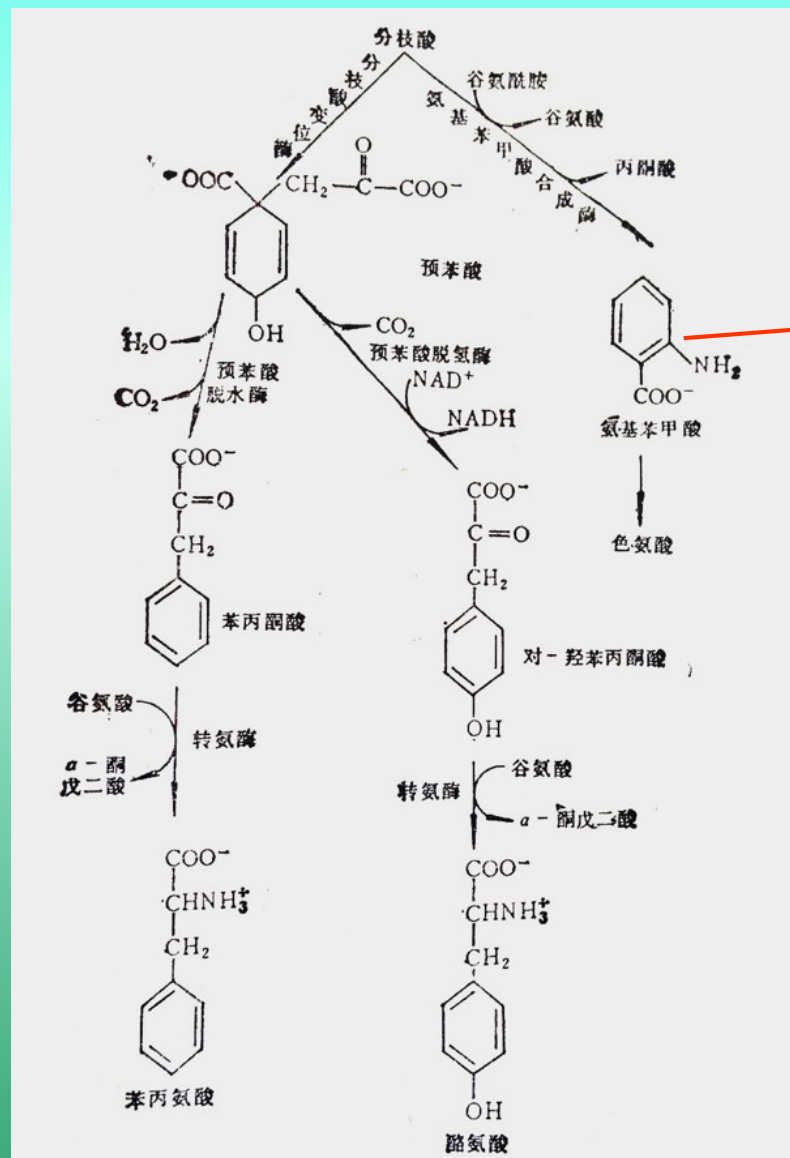
四：氨基酸途径：大多数生物碱类成分由此途径生成。



1. 大部分氨基酸与羧酸之间可相互转换。
2. 芳香族氨基酸主要通过莽草酸分支酸途径代谢而来。

图 2-7 20 种氨基酸生物合成与柠檬酸循环、糖酵解及磷酸戊糖途径的相关性

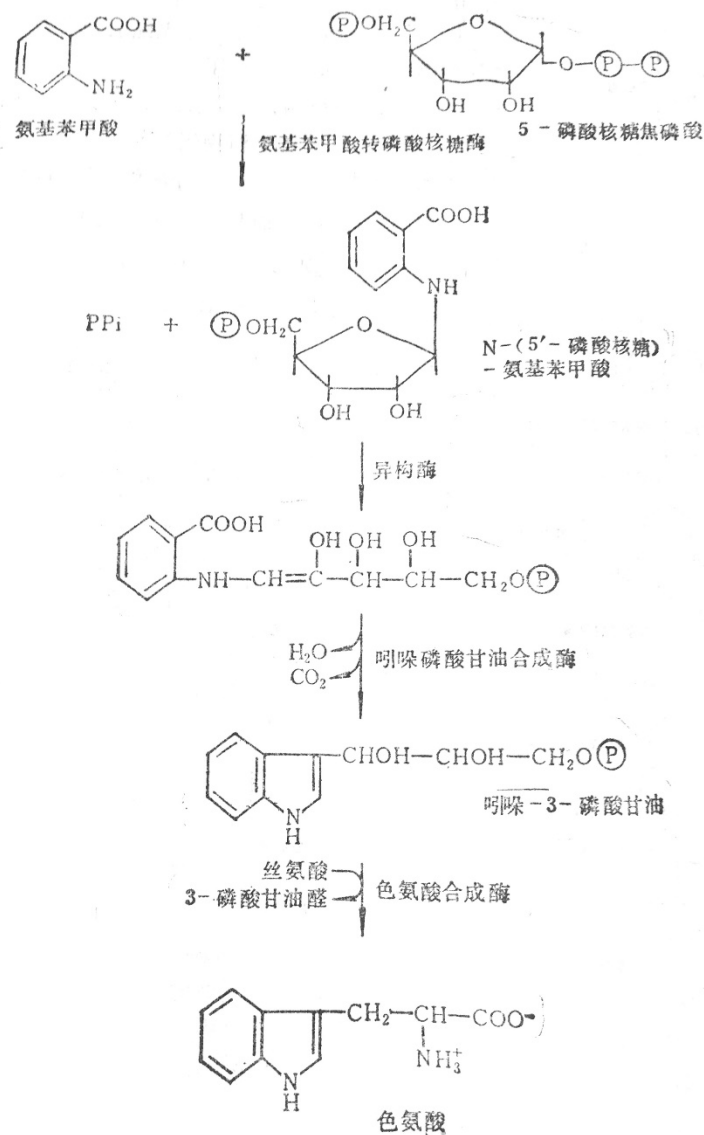
2.6 氨基酸的合成与分解



生物碱

2.6 氨基酸的合成与分解

2. 芳香族氨基酸主要通过莽草酸、分支酸途径代谢而来。



2.6 植物主要次生代谢途径

四：氨基酸途径：大多数生物碱类成分由此途径生成。

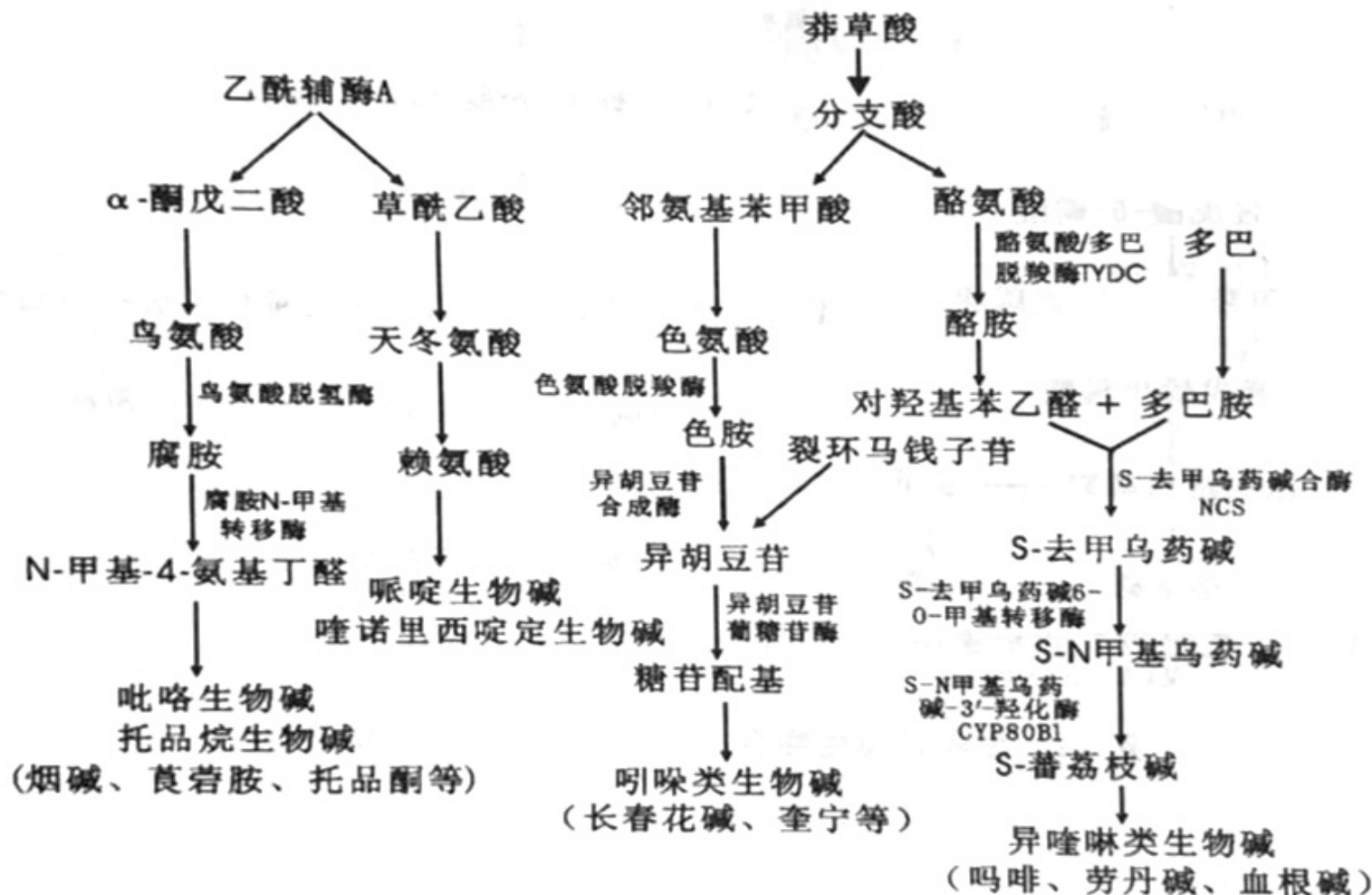


图 3-3 植物生物碱类生物合成的主要途径(改自:Facchini 等,2000)

2.6 植物主要次生代谢途径

五、复合途径：

分子中各个不同部分由不同的生物合成途径产生。

如查尔酮类、二氢黄酮类化合物的A环和B环分别由乙酸——丙二酸途径和莽草酸途径生成。

一些萜类生物碱分别来自甲戊二羟酸途径和莽草酸途径或乙酸——丙二酸途径。

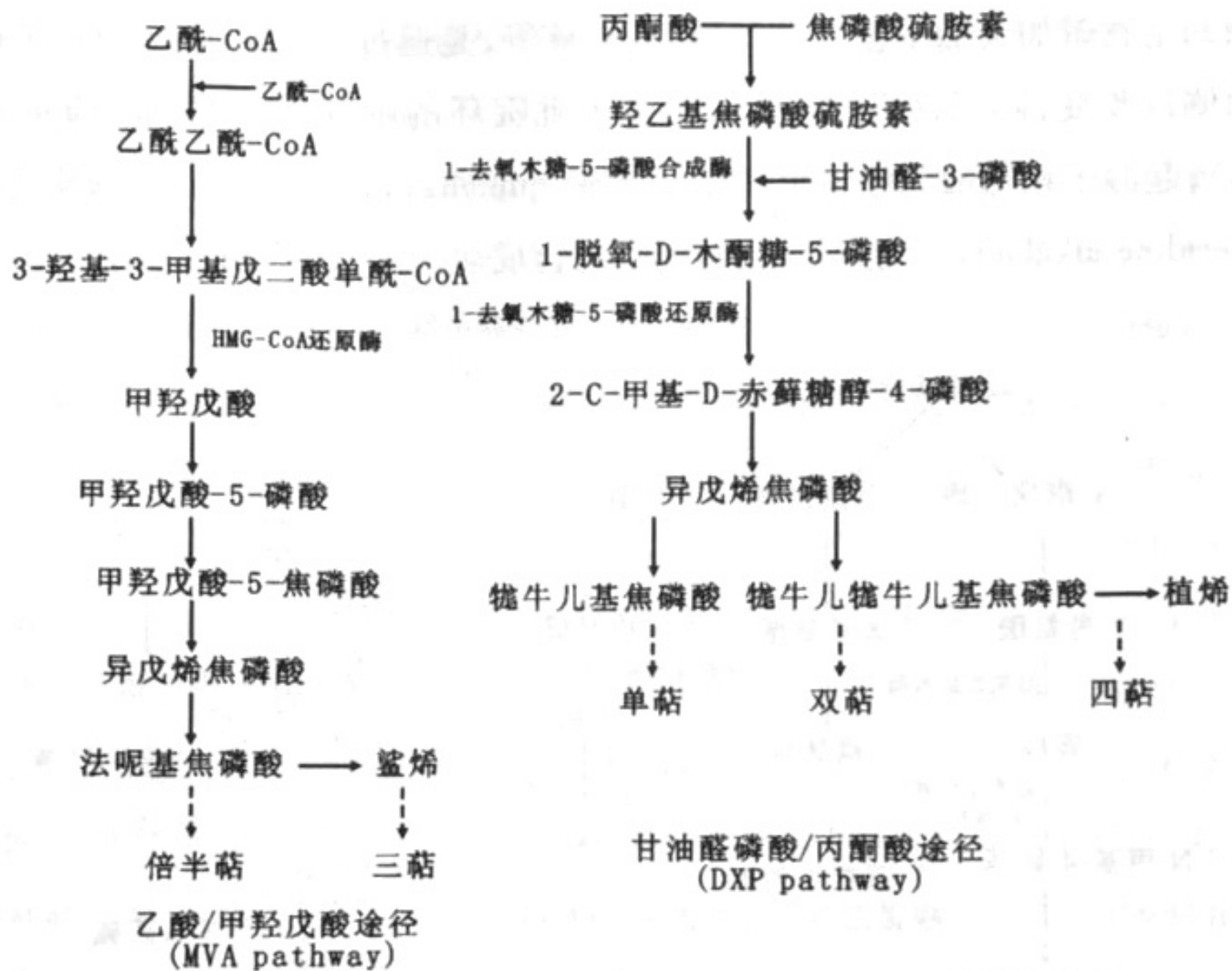


图 3-2 植物萜类生物合成的两条途径(王莉等,2007)

虚线表示由多步反应完成

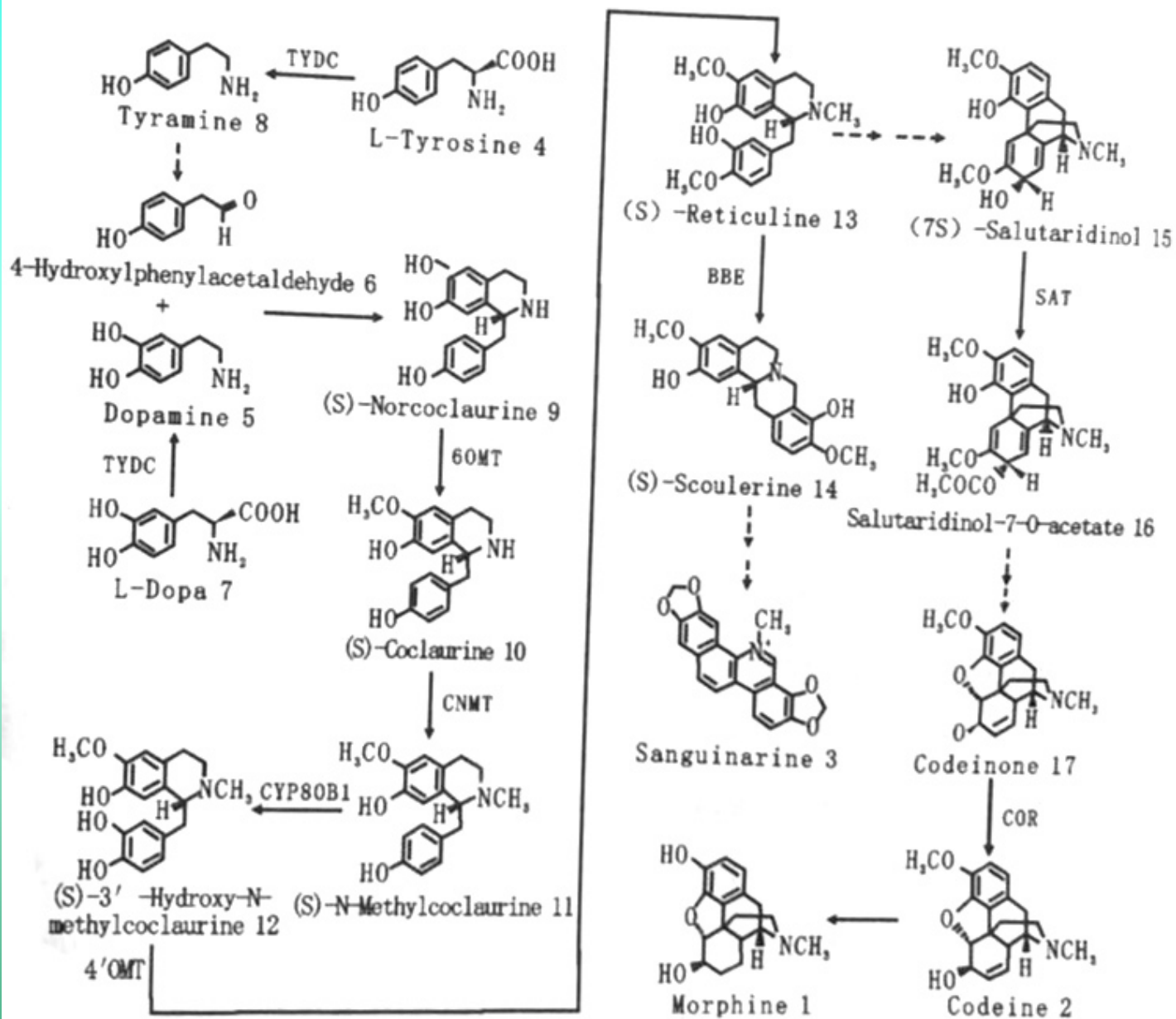


图 3-4 吗啡的生物合成途径 (Facchini and Park, 2003)

核心：糖类代谢