

17. GAIA: METABOLISMO SEKUNDARIOA. KONPOSATU FENOLIKOAK

SARRERA

Konposatu guztiak eraztun aromatiko bat dute OH edo alkohol talde batekin, hau oinarria da. Molekula hauen aitzindariak fenilalanina (Phe), tirosina (Tir) eta triptofanoa (Trf). Landarearen auxina triptofanoarekin erlazionatuta dago. Talde hau oso heterogeneoa izango da, hainbat konposaturekin. Adibidez, azido salizinikoa, lignina... Hau kontuan izanik, hiru talde bereizten dira:

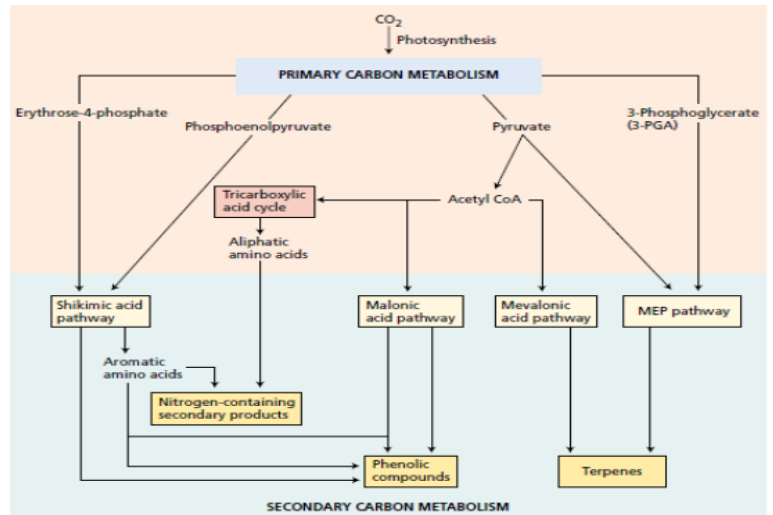
- Uretan disolbagaitzak direnak: Batez ere polimeroak, uretan disolbaezinak izango dira, baita beste zenbait likidoetan.
- Uretan disolbagarriak direnak: Batez ere, eraztun aromatiko horiek glukosari edo azukreei lotuta agertzen direnean. Batzutan eraztunak azido karboxiliko bati lotuta agertu daitezke ere.
- Disolbatzaile organikoetan disolbagarriak direnak

SINTESIA

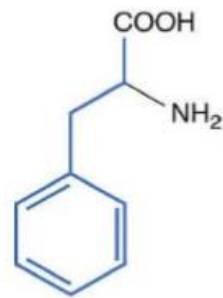
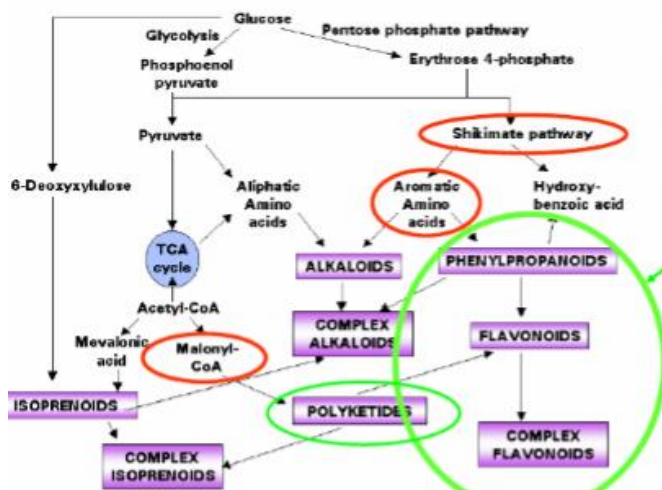
Azido xikimikoren bidetik sortu daitezke:.

Eritrosa-4- fosfata eta fosfoenolpirubatoa lotu egiten dira, azido xikimikoa sortzeko. Honek eraldaketak pairatu eta 3 eraztun aromatiko sortuko dira; tirosin, fenilalanina eta triptofanoa. Gure gorputza ez da gai hiru aminoazido horiek sintetizatzeko. Tirosina eta fenilalanina ez dira konposatu nitrogenatuak, beraz aminoazido hauek nitrogeno taldea (amina taldea) galdu behar dute. Desaminazio hau bultzatzen duena **fenilalanina amonio liasa** entzimaren bidez egingo da (PAL). PAL hau entzima gakoa izango da metabolismo primarioa eta sekundarioa lotzen duena, eta entzima hau erregulatuz konpoastu guzti hauen kontzentrazioa areagutu egin daiteke. PAL honen bidez **azido trans zinamikoa** sortuko da. Honek eraztun bat eta 3 karbonoko kate bat izango du. Konposatu hauei fenil propanoideak deritze (eraztuna + 3C katea, oinarrian).

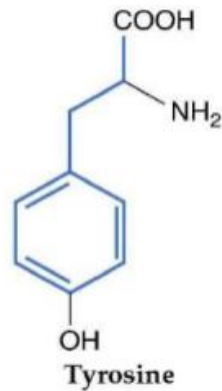
Eritrosa4P+PEP --> A. xikimikoa -->
Tirosina/Fenilalanina/Triptofanoa -
PAL-> A. trans-zinamikoa (fenil
propanoidea)



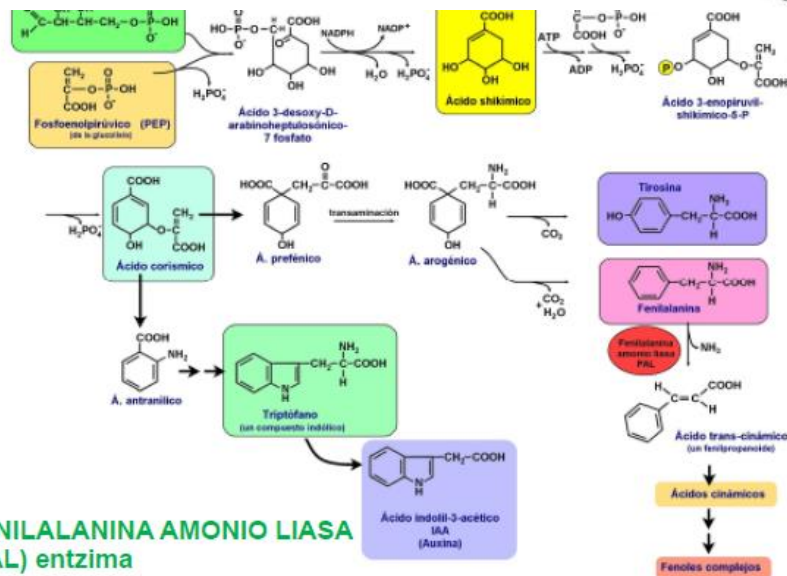
Biosintesis



Phenylalanine



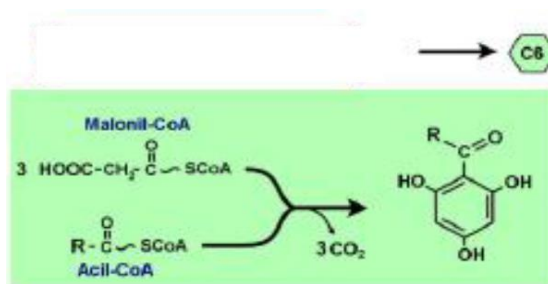
Tyrosine



Fenolak azido malonikoaren bidetik ere sortu daiteke:

Malonil-CoA + Azetil-CoA → Erantzun bat.

Azido xikimiko bidetik zuzenean zenbait konposatu fenoliko sinple sortzen dira.



Azido xikimikotik sortutako azido transinamikoa azido malonikoaren bidetik lortzen den eraztunarekin lotzen bada, konposatu fenoliko konposatuak edo **FLABONOIDEAK** (2 erantzun + 3C kateak) lortuko dira.

FUNTZIO OROKORRAK

- Hauek izango dira **defentsa funtzioa** dutenak **argi ultramoreekiko**, hauek xurgatzen baitute.
- **Alelopatia**: Konposatu kimikoak dira, beste landareen aurka erabiltzen dituztenak. Ez dute usten euren azpian landareak haztea : Zenbait adibide:
 - *Junglans nigra* ren hostoek, adarrek eta sustraiek juglona deritzon konposatu fenolikoa ekoizten dute. Bere efektua zurtoinaren inguruko 27m bitarte izan daiteke. Konposatu hau oxidatzen denean, oso konposatu toxiko bat eratzen da (5-hidroxinaftokinona).
 - Zenbait espezie sorgorak dira, adibidez, *Poa pratensis*.
 - Basartoa inguruko belar txarren hazkuntza oztopatze du, dihidroxikinona (sorgoleona) konposatuaren bitartez, zeinak arnasketa mitokondrialak inhibitzen duen.
- **Euste mekanikoa** (lignina): Euskarri funtzioa dute, lignina konposatu fenoliko bat da. Ligininak gainera, defentsa funtzioa dauka, jangarritasuna murrizten du, hau da, digeritzeko zaila da eta patogenoekiko babesa eskaintzen du.
- **Erakarpena** (polinizatzaile eta fruitu eta haziak barreiatzeko animalientzat). Erakarpenean parte hartzen dute, alde batetik lore do fruitu mailan egin dezakete. Kolorea konposatu fenolikoak emango du. Petuniak adibidez, pigmentu desberdinak konbinatuz kolore desberdinak lortu daitezke. Gainera 25 genek erregulatuko dute kolore hau. Kolore naranja eta horiak karotenoideak emango dituzte eta beste kolore guztiak konposatu fenolikoek ematen dituzte.

SAILKAPENA

FLABONOIDEAK EZ DIRENAK (Konposatu fenoliko sinpleak). Azido Xikimikoaren bidea soilik beharko da konposatu hauek sortzeko.

- Fenilpropanoideak (Erantzun bat C6 + C3 katea)

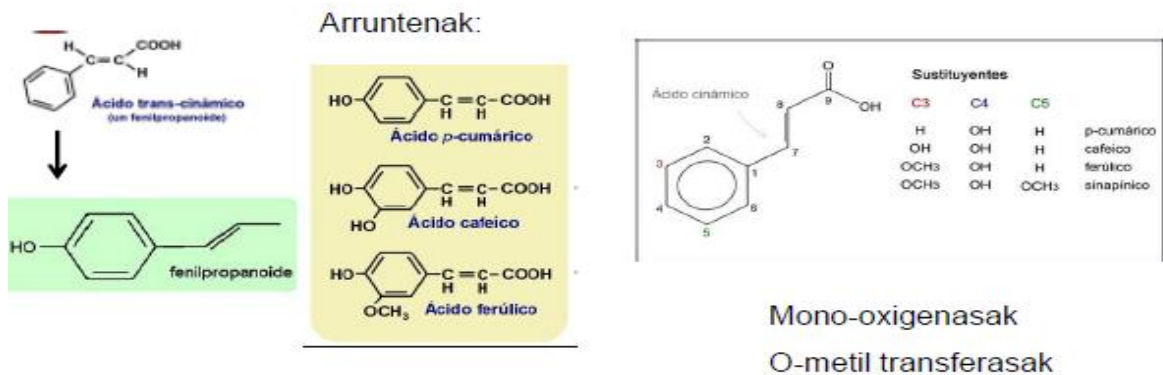
- Azido fenoliko sinpleak (Erztun bat C6 + C1 katea)
- Kumarinak (Erztun bat C6 + C6 erztun bat)
- Aurrekoen polimeroak
 - Tanino solugarriak
 - Lignina (C6+C3)_n

Fenilpropanoideak:

Azido trans-zinamikoak ez dauka OH talderik beraz ez da konposatu fenolikoak. Azido kumarikoan bilakatzen denean OH lortuko du, berez konposatu fenolikoa izanik. Azido kumariko guztietatik fenilpropanoide guztiak sortuko dira.

Azido trans-zinamiko, para-kumarikoan bilakatu, erztun aromatikoan para posizioan hidroxilo bat gehitzean. Ondorengoko erreakzioek hidroxilo talde gehiago gehitzen dituzte, edota bestelako molekula batzuk.

Konposatu guzti hauek fenilpropanoide bezala ezagutzen dira, erztun bentzeniko bat eta 3 karbonotako kate lateral (propanoa) bat dutelako.



Fenilpropanoide batetik bestera aldatzen dena da, erztunaren beste lotura batean dauden OH eta metilo taldeak.

Name	Structure	Source
cinnamic acid		oil of cinnamon, coca leaves
o-coumaric acid		cherry, plum
m-coumaric acid		cherry, plum
p-coumaric acid		most fruits (esp. blueberry, raspberry and pineapple) apple, tomato, grape, olive
ferulic acid		grains, nuts, tumeric, peppers, citrus fruit, tomato, cabbage, asparagus
sinapic acid		brussel sprouts, potatoes, rapeseed; trace amounts in citrus, pineapple, tomato
caffeic acid		grape, apple, plum, tomato, eggplant, cabbage, asparagus, endives, potatoes (the most abundant hydroxycinnamic acid)
chlorogenic acid		apple, pear, peach (and most fruits), tomato, coffee

Adibide asko daude OH edo talde desberdinen kokapena dela eta. Adibidez, azido klorogenikoan katean agertzen den CO taldeari beste azido bat gehitu daiteke. Azido p-kumarikoa eta azido kafeikoak funtzio alelopatikoa izango dute.

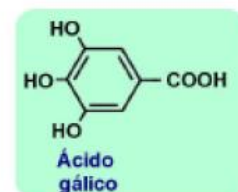
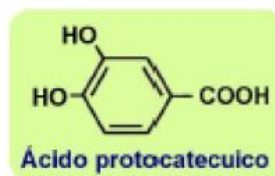
Fenolikoak orokorrean gaitasun antioxidatzailea dute OH talde dela eta, baina gaitasun hau aldatu daiteke OH taldearen kokapena dela eta.

Mono-oxigenasak OH taldeak gehitzen dituzte eta O-metil- transferasak metil taldea transferitzen dituzte.

Azido fenoliko sinpleak:

Guztiek daukate COOH taldea.

Defentsa funtzioa intsektu belarjale eta onddoentzako. Hauek eraztun bat dute C6 koa eta C1 osatutako katea, azidoa gehienbat. Azido asko bereizten dira OH eta azidoaren posizioaren eta kopuruaren arabera. Adibidez:

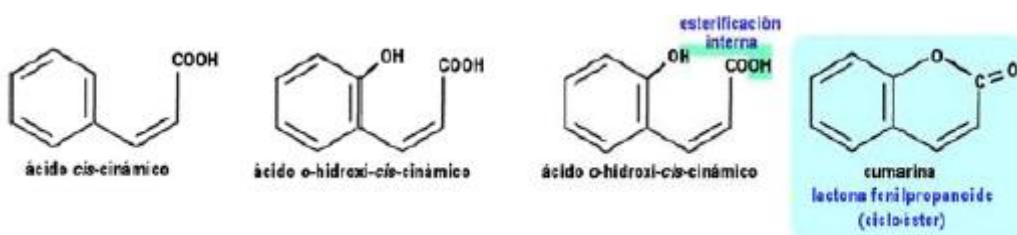


Azido salizilikoa: Nolabait mezulari bezala funtzionatuko du. Hau da, patogeno bat heltzen denean azido salizilikoaren kontzentrazioak gora egiten du landarearen defentsa mekanismoak aktibatuz.

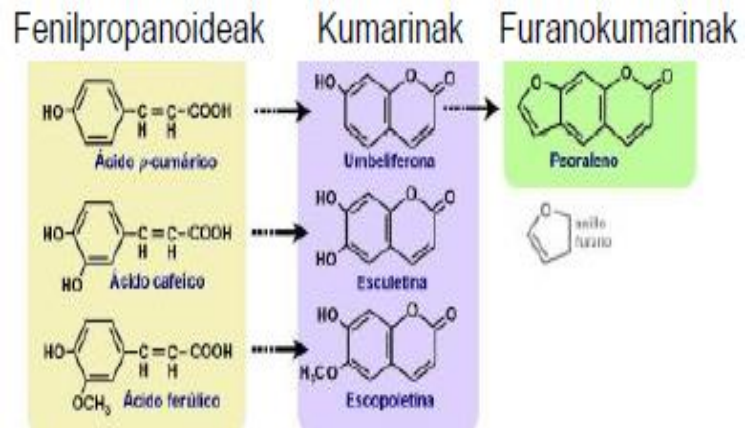
OH kopurua eta metilo taldeen posizio aldaketak konposatu ezberdinak eratzen dituzte, eta baita funtzio ezberdinak ere.

Kumarinak:

Hiru karbonoko katearen bidez beste eraztun bat sortzen da, fenilpropanoidearen esterifikazio baten bidez. Egitura honi laktone deritzo, kumarina konposatuak sortuz. Kumarinaren funtzioa toxikoa da. Belarra zikatu ezker eta oso heze baldin badago konposatu fenolikoak lotu daitezke dikumarola emanez adibidez. Konposatu hauek oso toxikoak dira animalientzako. Animaliak jaten badu belar hau barruko hemorragiak izan ditzake.



Furanokumarinek ere era daitezke, kumarinak bezalakoak direnak, baina furano egitura (5C) duen eraztun bat gehiago dute. Furanokumarina hauek nahiko toxikoak izango dira, argi izpi ultramoreak xurgatzeko kapazak direlako, konposatu fototoxikoak deitzen dira. Hau xurgatzerakoan, konposatu hauek nolabait aktibatu daitezke DNA-n sartuz, eta transkripzioa blokeatzeko gai dira zelulen heriotza eragin dezaketelarik. Adibidez, apioa eta perexila.



Substantzia hauek hegazkorrak dira estres prozesuetan: zauriak eta seneszentzia prozesuetan. Oso ugariak leguminosoetan (alpanpan-*Medicago sativa*- eta hirustan-*Trifolium*). Belar ebaki berrietako zoloetan izaten den belar onduaren usainaren eragile.

Belarra siloratzen denean (hartzidura laktikoa), belarra oso heze baldin badago, dikumarol dimeroa sortzen da. Prozesu honetan, *Aspergillus fumigatus* onndoak parte hartzen duela uste da. Dikumarola molekula antikoagulatzailea da eta hortaz, hemorragiak sortzen dituena. Hortaz, gaizki siloratutako belarra jaten duten hausnarkarietan barne hemorragia hilkorrak gerta daitezke.

Furanokumarinak fototoxikoak oso ugariak dira Unbeliferetan (Apiaceae fam.). Adibidez: Apioan, txiribian, perexilan...

Aurrekoen polimeroak

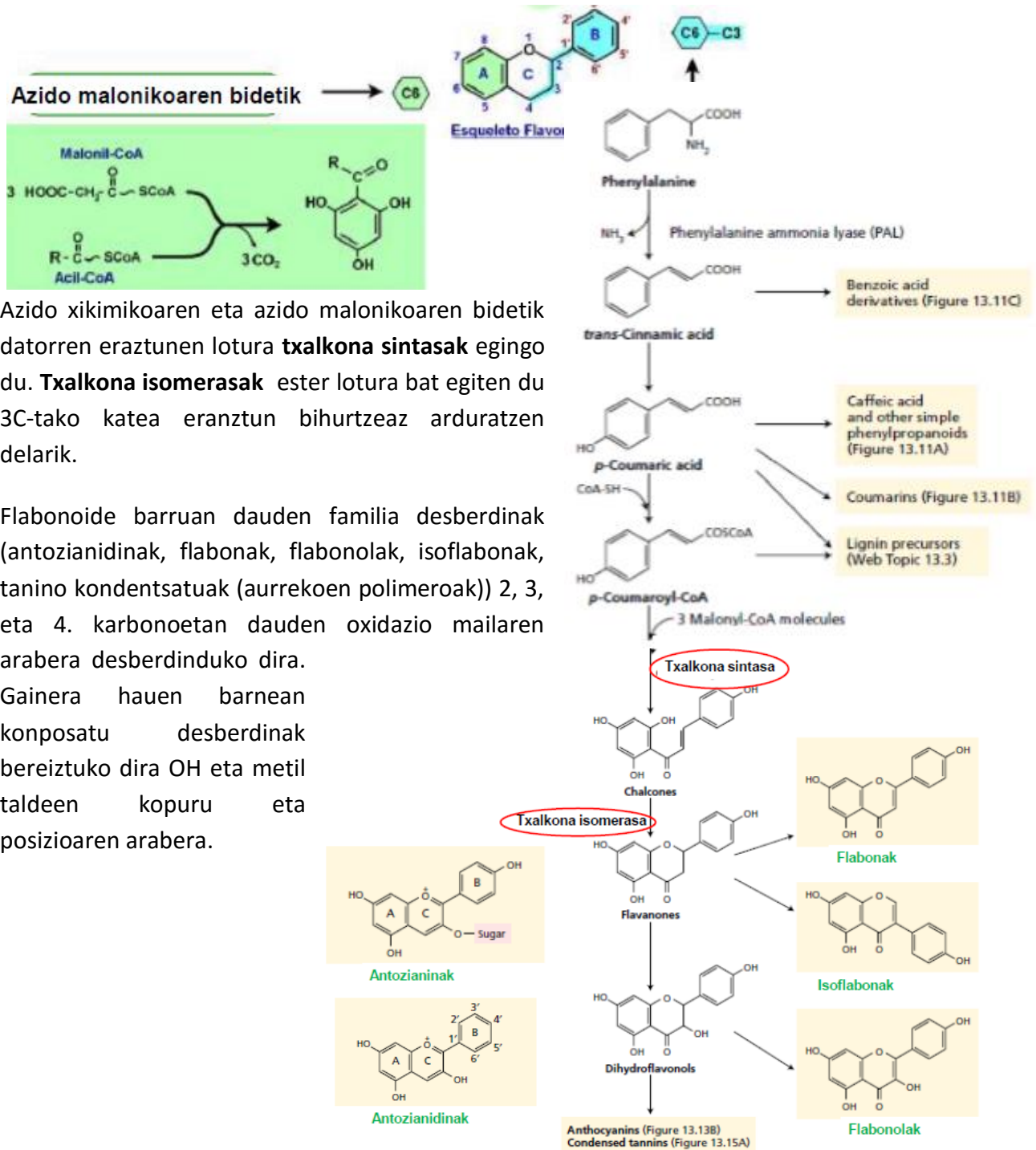
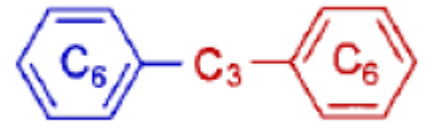
Tanino solugarriak: Azido fenoliken polimero heterogeneoak dira. Hauek aldi berean azukreekin lotuak egoten dira. (eraztuna + 1C). Konposatu hauek zapore garratzak eragiten dituzte.

Lignina: Fenilpropanoide alkoholen polimerizazioz sortuko dira. . Kumarol koniferol eta sinapinol monomeroen arteko polimeroa da. Fenilpropanoideak beraien artean polimerizatzen dira lignina emateko. Adibidez fumarola, koniferola eta sinapirola euren artean polimeratu egiten dira lignina sortzeko . Lignina funtzio bikoitza dauka: primarioa eta sekundarioa.

Lignanoak: Fenilpropanoideen dimeroak. Espezie ezberdinetan funtzio ezberdinekin agertzen dira. Bi bakarrik lotzen dira. *Podophyllum* generoan edo Arctigenin eta tracheologinetan agertzne dira adibidez.

FLABONOIDEAK (Konposatu fenoliko konposatuak).

Oinarrizko eskeletoak 15 karbono ditu: Bi eraztun aromatik, 3C-tako zubi batez lotuak. Flabonoide desberdinak metilo eta OH taldeak duten kokapenen eta kopuruen arabera desberdintzatzen eta sailkatzen dira. Eraztunaren parte bat azido malonikoaren bidetik dator eta beste eraztun bat azido xikimikoaren bidetik.



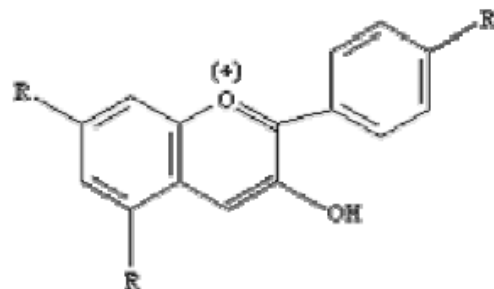
FLABONOIDE GUZTIEK DUTE AMANKOMUNEAN:

- Hostoen epidermisan edo fruituen azalean topatuko dira.
- 15C-ko molekulak dira.
- Flabonoidearen oinarritzko eskeletoak hainbat talde ezberdin izan ditzake lotuak:
 - OH taldeak edota azukreak → hidrosolugarriagoak egin
 - CH₃ taldeak → liposolugarriagoak egin
- Azukrerik ez badute, aglikona deritze eta azukrea badute, glikosido deritze.

FAMILIA DESBERDINAK:

Antozianinak eta antozianidinak:

Antozianinek jada glikosidoak izango dira, azukre talde batekin. Azukre talde hori ez badute antozianidinak deritze. Daukaten azukrea dela eta gaitasun antioxidatzailea murriztuko da, beraz antozianidinak izango dira antioxidatzaile kapazitate gehiago dutenak antozianinekin alderatuz.



Hiru karbonotako kateari dagokiola:

- Lotura bikoitza 3. eta 4. posizioen artean
- -OH talde bat 3. posizioan
- Oxigenoa kargatua, positiboki kargatua

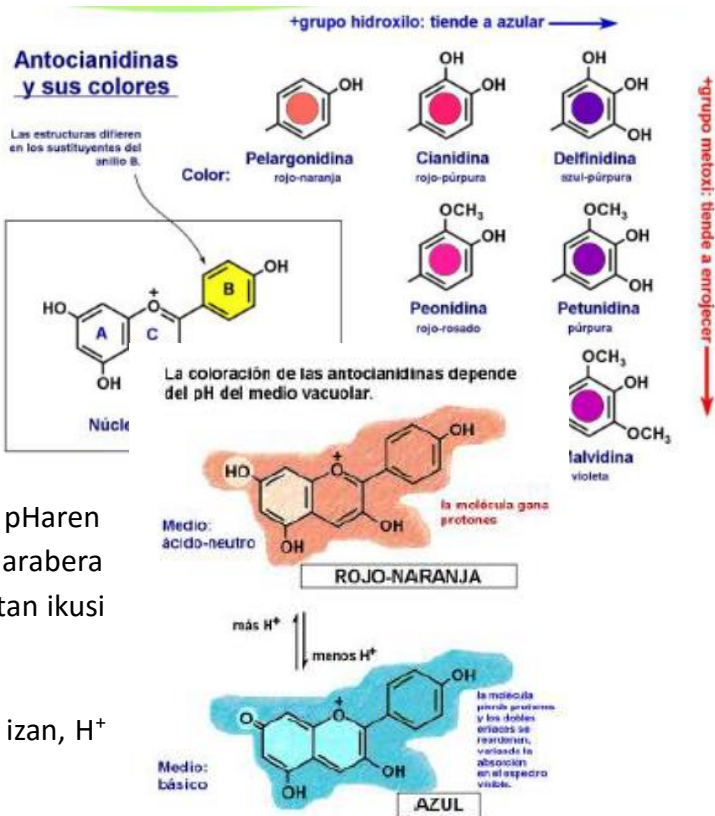
Pigmentu hauek duten kolorea aldatu egiten da, baina zergatik?

Eraztunean duten -OH eta -CH₃ taldeen arabera, gehiago edo gutxiago. OH eta CH₃ talde batek kolore aldaketa eragin dezakete, hau da, uhin luzera desberdinak xurgatzeko kapazitatea aldatzeko gai dira. 35 gene baino gehiago erregulatzen dira kolore adieraztasuna kontrolatzeko.

- Zenbat eta OH gehiago izan kolore urdinagoa.
- Zenbat eta CH₃ gehiago gorriagoa izango da, argiagoa, gorritzeko tendentzia.

Kontuan hartu behar da bi eraztun dutela, beraz kolore desberdinak izateko kapazitate asko dute, bietan eman daitezkeen OH eta CH₃ren kopuruaren arabera. Aberastasun kromatiko desberdina emateko gai izango dira.

Anthocyanidin	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	main colour
Apigeninidina	-H	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	orange
Aurantimidina	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	orange
Capensinidina	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	bluish-red
Cyanidin	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	magenta
Delphinidin	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	purple, blue
Europinidina	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	bluish red
Hirsutidin	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OCH ₃	bluish-red
Luteolinidina	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	orange
Pelargonidin	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	orange, salmon
Malvidin	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH	purple
Peonidin	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	magenta
Petunidin	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH	purple
Pulchellidin	-OH	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	bluish-red
Rosinidin	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃	red
Triacetidin	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	-H	-OH	red



pHaren arabera

ere kolorea aldatzen da laborategiko praktketan ikusi genuen moduan:

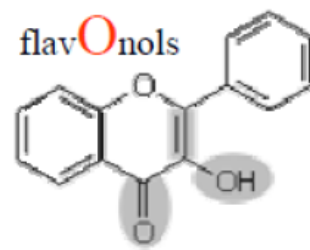
- pH ren arabera. Zenbat eta azidoagoa izan, H⁺ gehiago izan orduan eta gorriagoa.
- Metalek ere eragin dezake kolorean.

Antozianinen **funtzioa erakarpeta** izango da **polinizazioa emateko eta baita fruituen dispersiorako**.

Flabonolak:

Hiru karbonotako kateari dagokiola:

- Lotura bikoitza 2 eta 3 C artean emango da.
- -OH talde bat 3. posizioan egongo da.
- 4. Posizioan oxigeno lotura bikoitz bat



Kontzentrazio handietan toxikoak dira.

Zenbait adibide:

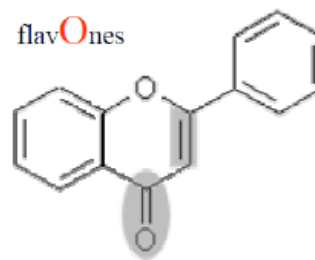
- Kertzetina
- Kaempferola

Funtzio antioxidatzailea dute. Baina gaitasun antioxidatzaile hau eraztunetan duten -OH kopuruaren menpekota izango da. Bi hauen arteko desberdintasuna OH talde kopuruaren arabera izango da. Beste funtzio batzuk dituzte baina hurrengo puntuan ere ikusiko ditugu (flabonak).

Flabonak:

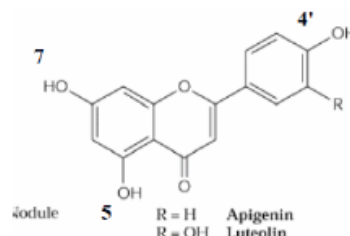
Hiru karbonotako kateari dagokiola:

- Lotura bikoitza 2 eta 3 C artean
- -OH taldea galtzen dute
- 4. Posizioan oxigeno lotura bikoitz bat



Zenbait adibide:

- Apigenina: R taldean H bat
- Luteolina: R taldean -OH bat



Funtzio antioxidatzailea izango dute ere, baina **seinalizazio funtzioa** ere duten molekulak dira. **NOD faktoreak** indusitzen dituzte, *Rhizobium* bakterioarekin noduluak eratzeko landare leguminosoetan. NOD faktoreak bakterioak erakartzeko balio duten konposatuak dira. Bakterio eta landarearen arteko sinbiosia sortzeko.

Bai flabonek eta bai flabonolek 280-300 luzeratako uhinak xurgatzeko gai dira, hots **argi ultramorea**. Zenbait intsektu polinizatzaileek izpi ultramoreak ikusteko kapazak dira (guk ezin dugu), beraz, landareak erakurpen kromatikoa eraginez, intsektua bertara bideratuko dute. Guk lorea ezkerreko landare moduan ikusi, baina intsektuek eskuineko moduan ikusi (biak lore berdina dira). Konposatu hauek erakurpen bezala funtzionatzen dute, nektar seinale moduan. Loreetan izateaz aparte hostoetan ere agertu egiten dira. Ikusi da, hosto hauetan flabonoide kontzentrazioa handitu egiten dela argi ultramoretik babesteko, beraz **babes funtzioa** ere dutela esan genezake. Esperimentu baten bitartez geneetan eraldaketa bat egin zuten, flabonolak eta flabonak ez ekoizteko, eta ikusi zen argi ultramoreetan hazitzean, ez zirela hazten. Ordean argi ultramore gabe normal hazteko gai zirela ikusi zuten. Beraz argi geratu zen babes funtzioa zutela.

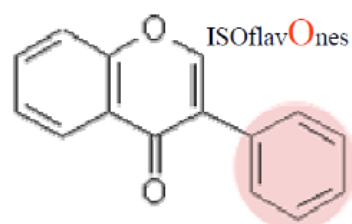


Ez dira bakarrik
loreetan agertzen,
hostoetan baita ere.

Isoflabonak:

Hiru karbonotako kateari dagokiola:

- Lotura bikoitza 2 eta 3 C artean
- -OH taldea galdu dute
- 4. posizioan oxigeno lotura bikoitz bat
- B eraztuna 3. posizioan lotura dago eta ez 2. posizioan flabonen kasuan bezala. Aldaketa honek argi kontuetan aldaketa sortu dezakete.



Oso ugariak dira landare leguminosoetan. Zenbait adibide:

- Rotenona: Intsektuak hiltzeko erabiltzen da, arnasketa inhibitzen duelako.
- Daidzeina: Ardietan antzutasuna sortzen du.
- Genisteina

Isoflabonek **usatzaile funtzioa** izango dute.

Tanino kondentsatuak:

Flabonoideen polimerizazioz eratuak. Flabonoideen oinarritzko 15 C hauek (2 eraztunak eta 3Ctako kateak) errepikatuak egon daitezke, eta hauek **tanino kondentsatuak izango dira**.

Zuhaitzen enborrean metatzen dira (batez ere hilik dagoen partean, kolore marroia eman enberrari) eta **babes funtzioa** dute. Zergatik? Onddo eta bakterioen bidezko deskonposizioa eragozten dutelako.

Gainera proteinei lotzeko gaitasuna dute. Taninoak proteinei lotzean, tanino-proteinak, ez dira gai hesteko epitelioak zeharkatzeko eta hortaz, elikagaiaren balio nutritiboa asko murrizten da. Ondorioz, digestibilitate maila jaisten da.

ESTILBENOAK: (C5-C2-C5)

Bi eraztunen artean sortzen den katea, bi karbonotako katea izango da, beraz txalkona sintasa izan beharrean **estilbeno sintasa** dute. Molekula hau oso toxikoa da patogeno eta zenbait intsektuentzako, beraz babesle oso potentea bat da.

