

РОЛЬ ТРИТЕРПЕНОВ В ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ

Митрофанов В.И., Ходаков Г.В., Фадеев Ю.М.

Никитский ботанический сад – Национальный научный центр НААН

Появление и развитие цветковых растений знаменует ряд существенных изменений в эволюции биосферы: возникает класс млекопитающих, бурный филогенез которого сопутствует расцвету покрытосеменных в современном их виде (Горшков, Якушева, 1973), интенсифицируется филогенез тетранихоидных клещей (Митрофанов, 1983), формируется отряд чешуекрылых (Росс и др., 1985). Происходит массовое вымирание в мире насекомых, выходящее по быстроте за рамки обычной смены таксономических групп (Жирихин, 1978). "Филогенетический взрыв", т.е. интенсивный филогенез цветковых, млекопитающих и чешуекрылых с одной стороны и вымирание больших групп насекомых с другой можно считать наиболее общим и наблюдаемым признаком, характеризующим биосферу с момента появления цветковых. Законно предположить, что в одновременности и интенсивности этих процессов мы наблюдаем действие фактора единого по материально-химической природе, эволюционно-значимого по механизму действия и биосферного (т.е. общезначимого) по масштабности проявлений. В представленной работе в качестве такого фактора рассматриваются тритерпены.

В предыдущей работе (Митрофанов и др., 2007) нами рассматривались закономерности коэволюции растений и животных. Как один из аспектов этого процесса в достаточно общей форме представлена биохимическая детерминация резонанса их филогенезов. В тоже время данный аспект требует более детальной проработки.

Целью данной работы является изучение физико-химических и филогенетических параметров (т.е. распределения и частоты встречаемости) изопренов, которые делают их наиболее вероятным фактором эволюции как растений, так и животных.

Материально-химическое единство жизни сомнений не вызывает. Так в переписке М.Г.Холодного с А.А.Любищевым (Листування..., 1995) мы находим, что "идентичность или значительное сходство комплекса физиологически активных веществ у всех живых существ на всех ступенях органической лестницы – факт установленный и признаваемый всеми ведущими современными биохимиками. Но ему дается неправильное, на мой взгляд, объяснение".

В отношении функционального единства вопрос осложнен тем, что из совокупности признаков единства биосферы необходимо выделить те, которые свидетельствуют, что в ряде случаев она ведет себя как единая метаболическая система. Является единым метаболическим пространством (ЕМП).

Ранее нами рассматривалось формирование единого информационно-метаболического пространства (ЕИМП) экосистемы, где первичными патосистемными звеньями являлись межвидовые отношения: «паразит-хозяин» и «хищник-жертва», причем ресурсообразующим фактором главным образом являлись высшие растения. В результате было установлено, что «в эволюционном плане прослеживается усиление организующей роли высших растений, выразившееся в формировании единого информационно-метаболического пространства вместе с

фитофагами и связанными с ними паразитами и повышение зависимости их метаболизма от биохимического синтеза терпеноидов растений» (Митрофанов, 2007). При этом нами было указано, что регуляторы онтогенеза живых организмов так называемые псевдостераны (олеанан-лимоноидные тритерпены) были чужды доцветковому растительному миру и появились лишь с возникновением цветковых растений.

В таксономическом смысле ЕМП представляет собой сумму консервативных метаболических комплексов, специфичных для таксонов различного ранга и характеризующихся разной степенью устойчивости и способности к изменениям. Изменение ЕМП за счет формирования новых метаболических комплексов ставит в новый контекст наличные метаболические системы, создавая для них принципиально новую ситуацию. Воздействие этой ситуации может мыслиться весьма различно. Учитывая все вышеизложенное можно заключить, что изменившееся метаболическое пространство взаимодействует с конкретным метаболическим статусом определенных групп живых организмов. Характер реакции (развитие, вымирание, безразличие) определяет, таким образом, разницу между общим и частным метаболическим состоянием и способность к изменениям частных метаболических систем в ЕМП.

Интенсификация филогенеза у очень разных групп живых организмов, глобальность этих процессов и, наконец, неоднозначность реакции на действие предлагаемого эволюционного фактора показало что, интенсивный филогенез одних групп организмов сопровождался вымиранием других и незатронутостью третьих. Последнее обстоятельство является указанием на специфику взаимодействия ЕМП с эволюционным фактором. "По-видимому эволюционное развитие живых организмов, начиная с самых древнейших, было тесно сопряжено с совершенствованием терпеноидного биосинтеза" (Пасешниченко, 1987) .

До сих пор общепризнанной считается роль терпеноидов в качестве веществ экологической адаптации (Пасешниченко, 1987), т.е. веществ, обеспечивающих выживание организма в неблагоприятных условиях среды, включая ее радикальные изменения и, в конечном счете, веществ обратной связи организма со средой, в том числе обратной связи между растительными и животными организмами (Героут, 1974).

Если учитывать это, то приходится исходить из мысли, что "обратная связь" подразумевает взаимооценку внешних для каждого организма обстоятельств, их взаиморегуляцию, взаимоподстройку, а в конечном итоге взаимоизменение на биохимическом уровне.

Термодинамические параметры изопренов различных групп в этом контексте не изучались. Между тем, именно термодинамика тритерпенов выделяет их из ряда остальных изопренов – от монотерпенов до полипреноидов, равно как филогенез олеанан-лимоноидной группы отличает ее от остальных тритерпенов (т.е. гопанов и стеранов). В работе «Терпеноиды растений» (Кинтя, 1990) было показано, что филогенез подклассов цветковых растений прямо связан с развитием химического потенциала олеанан-лимоноидных тритерпенов (табл. 1) (Devon, Scott, 1972).

Таким образом, филогенетическая аномальность тритерпенов олеанан-лимоноидной группы с конформацией углеродного каркаса СССРВ должна иметь термодинамическое соответствие, но сдвинутое, поскольку термодинамически тритерпены с такой конформацией неотличимы от тритерпенов остальных групп.

Таблица 1. Распространение олеанан-лимоноидной группы тритерпеноидов в подклассах цветковых растений

	олеананы	лупаны	даммараны	лимоноиды
Magnoliidae				
Ranunculidae				
Cariophyllidae				
Hamamelididae				
Dilleniidae				
Rosidae				
Lamiidae				
Asteraceae				
Lilidae				

Примечание: 1) Систематика подклассов цветковых растений дана по Тахтаджану (Тахтаджан, 1966). В систематике 1987 года Ranunculidae утрачивают ранг подкласса (Тахтаджан, 1987), но это изменение не меняет картины. 2) Гопаноиды и стераны распределены бессистемно (Кинтя, 1990), поэтому здесь нами не приводятся.

ТЕРМОДИНАМИКА МАТРИЧНОГО БИОСИНТЕЗА ИЗОПРЕНОВ

Терпены растений формально являются результатом матричного наращивания изопреновой единицы. Систематизация их по изопреновым кратностям представлена в табл. 2.

Таблица 2 Распределение углеродных циклов в молекулах терпенов по изопреновым кратностям

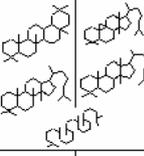
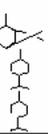
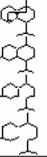
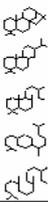
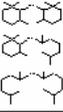
Изопреновая кратность	Терпен	Количество атомов углерода в молекуле терпена	Количество углеродных циклов в молекуле терпена, включая ациклическую структуру (степень циклизации)
1	2	3	4
1	геми	5	1 (ациклический)
2	моно	10	3 (а-, моно- и бициклический)
3	сескви	15	4 (а-, моно-, би- и трициклический)
4	ди	20	5 (а-, моно-, би-, три- и тетрациклический)
5	сестер	25	1 (трициклический)
6	три	30	3 (а-, тетра- и пентациклический)
7	-	35	в природе не обнаружены
8	тетра	40	3 (а-, моно- и бициклический)
9 и более	поли	от 45 и выше	1 (ациклический)

Каждая кратность имеет собственный план строения, в который входит собственное количество углеродных атомов и собственный набор углеродных циклов в молекуле (степень циклизации).

Для выяснения причин сложившегося распределения углеродных циклов в молекулах терпенов произведем расчет стандартных энтальпий (**H**), и энергий Гиббса (**G**) образования всех ациклических и циклических терпенов, находящихся в таблице 2 с указанием коферментов, принимающих участие в их образовании.

На основании различий в ферментном обеспечении выделяются три группы растительных терпенов (табл.3).

Таблица 3. Распределение алифатических и циклических структур углеводородного каркаса терпенов и стеранов с величинами энергий Гиббса коферментов участвующих в их образовании

Коферменты и энергии Гиббса (к.Дж/моль)	Цикличность	ТЕРПЕНЫ									Группа терпенов	
		геми-	моно-	сескви-	ди-	сестер-	три-	стероидные	тетра-	поли-		
1.HSCoA 2.NADPH + H ⁺ = NADP ⁺ -230 3.ATP = ADP + P; -52								Классические стероиды				3
1.NADPH + H ⁺ = NADP ⁺ -230 2.ATP = ADP + P; -52	пента- тетра- а-											2
1.ATP = ADP + P; -52	тетра- три- би- моно- а-											1

Примечание: чтобы не загромождать таблицу, каждая цикличность изопреновой кратности представлена одной наиболее характерной структурой. В таблице представлены только углеводородные каркасы молекул и намерено игнорированы мелкие химические подробности структуры (наличие и расположение двойных связей, окси-, гидрокси-, карбокси- и эпоксигруппировок). Каждая структура в таблице выступает как обобщающая. В таблице находятся лишь те структуры, которые имеют достаточную представленность ее конкретных веществ в растительном мире. При единичной представленности структура не принимается как обобщающая, а трактуется как результат частных преобразований вторичного характера. Например, к монотерпенам относится трициклен, который имеет структуру с тремя углеродными циклами, но не вошедший в таблицу как обобщающая структура, т.к. является единственным монотерпеном с трициклическим строением. Таким образом, таблица иллюстрирует общие структурные тенденции материально-химического единства всего класса соединений терпеновой природы. Она построена с учетом с одной стороны величин максимальных стандартных энергий Гиббса

коферментов, участвующих в образовании этих структур, а с другой - качественного набора коферментов при образовании структуры.

В первую группу входят моно-, сескви-, ди-, сестер- и политерпены, которые имеют одинаковую величину G коферментов (-52 кДж/ моль) и количество коферментов участвующих в их образовании (один: АТР). Во вторую группу вошли только тритерпены, поскольку максимальная величина G коферментов для них по модулю почти в пять раз выше (-230 кДж/моль), чем эта же величина для терпенов первой группы и участвуют в образовании тритерпенов уже два кофермента (NADPH, АТР). В третьей группе находятся классические стероиды т.к. они имеют собственный качественный набор коферментов при образовании. Структурное разнообразие терпенов представленных в таблице 3 является объектом дальнейшего анализа. Химические структуры классических стероидов (группа 3) в таблице 3 нами не приводятся, потому что они обладают аномальными особенностями химического строения, являясь биогенетически связанными с терпенами (Лукнер, 1979) и выпадают из ряда последовательного наращивания изопреновой единицы, являясь природными веществами требующими индивидуальных подходов для структурного и термодинамического исследования. Тритерпены (группа 2) в таблице 3 занимают две колонки: в первой колонке расположены тритерпены олеанан-лимоноидного типа (Кинтя, 1990), иначе называемые псевдостеранами, во второй колонке – стероидные тритерпены, с которыми биогенетически связаны стероиды. Те и другие имеют одинаковое количество углеродных циклов в молекуле и повышенный химический потенциал образования (-230 кДж/моль). Остальные терпены образуют единую общность (группа 1), поэтому для них необходимо выяснить групповую закономерность структурного разнообразия.

Для наглядности построим диаграмму на основании данных таблицы 3. В диаграмме прямоугольниками укажем месторасположение каждой структуры, терпены расположим в порядке увеличения изопреновой кратности и в порядке увеличения значений максимальных энергий Гиббса коферментов, участвующих в их образовании. В результате тритерпены сместились из центра (табл. 3) в крайнее правое положение на диаграмме (табл.4). Количество прямоугольников для каждой изопреновой кратности на диаграмме указано численным значением и является степенью ее циклизации. Диаграмма имеет вид пирамиды. Случайно ли она возникла или это биологическая закономерность, при которой наблюдается отсутствие трех структур для сестертерпенов (а-, моно- и бициклические) и трех структур для тритерпенов (моно-, би- и трициклические) (табл.4).

Подъем пирамиды и возрастание степени циклизации в молекуле прослеживается как функция возрастания изопреновой кратности лишь до дитерпенов (левое плечо пирамиды), после дитерпенов степень циклизации падает (правое плечо пирамиды). Если допустить, что степень циклизации является лишь функцией возрастания изопреновой кратности, то наблюдалось бы непрерывное возрастание степени циклизации, которое бы достигло у политерпенов бесконечности, что входит в противоречие с реально полученной пирамидальной закономерностью.

В 40-60-е годы, в рамках программы изучения теплоемкости нефтепродуктов, разработаны теоретические подходы расчетов величины H для алканов исходя из их структурных формул. Наиболее простой и доступной оказалась методика предложенная Бенсоном и Бассом (Benson, Buss, 1958), обладающая к тому

же высокой степенью точности, которая впоследствии была модифицирована для алифатических алканов Коксом и Пилчером (Cox, Pilcher, 1970), а для циклических – Шлейером с сотрудниками (Schleyer, Von, 1970). В 80-е годы появилась работа, обосновавшая возможность вычисления с высокой точностью величины **G** для большинства органических молекул на основе их структурных формул (Мушкамбаров, 1988).

Таблица 4. Диаграмма распределения степеней циклизации в первой и второй группах терпенов

Цикличность	Максимальные абсолютные значения свободных энергий Гиббса коферментов участвующих в сборке структур терпенов (кДж/моль)							
	-52							-230
пента-	5							3
тетра-	4			1				
три-	3				3			
би-								
моно-	1					1		
а-								
	геми-	моно-	сескви-	ди-	сестер-	тетра-	поли-	три-
	Терпены							

В основу всех четырех методов положено разложение каждой молекулы на набор инкрементов. Экспериментальным путем для каждого инкремента установлены абсолютные значения **H** и **G** с последующим вычислением их общей величины для всей молекулы благодаря простому арифметическому суммированию каждой из этих величин, учитывая поправку на внутримолекулярное взаимодействие.

Нами произведен расчет **H** и **G** для всех представленных терпенов (табл. 1) по формулам, опубликованным в представленных выше авторских работах. Полученные расчетные данные сведены в одну таблицу (табл. 5).

Из литературных источников известно (Чернодубов, 1981), что ациклические терпены открывают каждую биосинтетическую последовательность в ряду циклизации (ациклические, моноциклические, бициклические и т.д.), поэтому первоначально из таблицы 3 выберем величины **H** и **G** только для ациклических терпенов. Затем структуры каждого алифатического терпена представим в виде комбинации двух ациклических терпенов с меньшим молекулярным весом, а комбинацию проиллюстрируем в виде процесса, где каждому процессу присвоено собственное значение **H** и **G**. Теперь представим процессы в очередности возрастания изопреновой кратности:

1. моно $H_1'(G_1')$ = геми $H_1''(G_1'')$ + геми $H_1'''(G_1''')$ + $H_2 + H_1(G_1)$
 2. сескви $H_2'(G_2')$ = моно $H_2''(G_2'')$ + геми $H_2'''(G_2''')$ + $H_2 + H_2(G_2)$
 3. ди $H_3'(G_3')$ = моно $H_3''(G_3'')$ + моно $H_3'''(G_3''')$ + $H_2 + H_3(G_3)$
 4. сестер $H_4'(G_4')$ = сескви $H_4''(G_4'')$ + моно $H_4'''(G_4''')$ + $H_2 + H_4(G_4)$
 5. три $H_5'(G_5')$ = сескви $H_5''(G_5'')$ + сескви $H_5'''(G_5''')$ + $H_2 + H_5(G_5)$
 6. тетра $H_6'(G_6')$ = ди $H_6''(G_6'')$ + ди $H_6'''(G_6''')$ + $H_2 + H_6(G_6)$
 i $H_i'(G_i')$ $H_i''(G_i'')$ $H_i'''(G_i''')$ 0(0) $H_i(G_i)$

где i – порядковый номер формулы; H_2 – молекула водорода; H_i – энтальпия процесса образования ациклического терпена; G_i – энергия Гиббса процесса образования ациклического терпена; $H_i'(G_i')$, $H_i''(G_i'')$ и $H_i'''(G_i''')$ – табличные величины (табл. 5) энтальпии и энергии Гиббса ациклических терпенов.

Таблица 5. Величины стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования углеводородного остова терпенов

	Углеводород	G кДж/м	H кДж/м		Углеводород	G кДж/м	H кДж/м
1	Гемитерпены ациклические (C_5H_{12})	-3380	-154,3	4	Дитерпены ациклические ($C_{20}H_{42}$) моноциклические ($C_{20}H_{40}$) бициклические ($C_{20}H_{38}$) трициклические ($C_{20}H_{36}$) тетрациклические ($C_{20}H_{34}$)	-12952 -12757 -12502 -12292 -12085	-475,8 -464,2 -452,2 -423,8 -401,3
2	Монотерпены ациклические ($C_{10}H_{22}$) моноциклические ($C_{10}H_{20}$) бициклические ($C_{10}H_{18}$)	-6536 -6350 -6143	-260,8 -233,3 -220,6	5	Сестертерпены Трициклические ($C_{25}H_{46}$)	-16139	-583,3
				6	Тритерпены ациклические ($C_{40}H_{72}$) тетрациклические ($C_{40}H_{70}$) пентациклические ($C_{40}H_{68}$)	-18336 -18585 -18228	-692,8 -642,3 -637,6
3	Сесквитерпены ациклические ($C_{15}H_{32}$) моноциклические ($C_{15}H_{30}$) бициклические ($C_{15}H_{28}$) трициклические ($C_{15}H_{26}$)	-9762 -9540 -9318 -9117	-368,3 -339,6 -323,9 -303,7	7	Тетратерпены ациклические ($C_{40}H_{72}$) моноциклические ($C_{40}H_{70}$) бициклические ($C_{40}H_{68}$)	-25707 -25483 -25259	-907,9 -925,8 -947,9

Примечание:

1. величины H и G для простых веществ (H_2) равны нулю;
2. для термодинамических величин не имеет значения точный путь, по которому шло образование вещества (закон Гесса).
3. Комбинации алифатических терпенов составлены на основании классической последовательности терпенового биосинтеза.

Теперь рассчитаем разницу между суммой энтальпий веществ, стоящих в правой части формулы и энтальпией вещества, которое находится в левой части формулы, а полученные данные организуем в таблицу (табл. 6), где H_i'' , H_i''' и H_i' – табличные значения энтальпии (табл. 5).

Таблица 6. Разница между величинами энтальпий образования исходных и конечных ациклических терпенов

i	H_i' кДж/моль	H_i'' кДж/моль	H_i''' кДж/моль	$H_i'' + H_i'''$ кДж/моль	$H_i = [H_i'' + H_i'''] - H_i'$, кДж/моль
1	2	3	4	5	6
1 (моно)	-260,8	-154,3	-154,3	-308,6	-47,8
2 (сескви)	-368,3	-260,8	-154,3	-415,1	-46,8
3 (ди)	-475,8	-260,8	-260,8	-521,6	-45,8
4 (сестер)	-583,3	-368,3	-260,8	-629,1	-45,8
5 (три)	-692,7	-368,3	-368,3	-736,6	-43,9
6 (тетра)	-907,9	-475,8	-475,8	-951,6	-43,7

Примечание:

- 1) в таблице не приводятся величины допустимых отклонений от среднего значения, потому что они отсутствуют в оригинальных работах;
- 2) ациклические сестертерпены в природе не обнаружены, поэтому расчетные данные в таблице приведены для гипотетической структуры.

Такой же расчет проведем для стандартных энергий Гиббса образования, а полученные данные организуем в таблицу (табл.7), где G_i' , G_i'' и G_i''' - табличные значения энергии Гиббса (табл. 5).

Теперь рассчитаем энтропию (S) для каждого класса ациклических терпенов на основе классической формулы заимствованной нами из химической термодинамики:

$$G = H - TS, \text{ где } S = \frac{H - G}{T} \text{ при условии, что } T = 298 \text{ К.}$$

Величина температуры (Т) принята за 298 К, потому что является одним из параметров стандартных условий, и все литературные данные, которые используются для дальнейших расчетов являются приведенными к этой температуре. Величины H и G для расчета S возьмем из шестых столбцов таблиц 6 и 7 соответственно. В результате проведенных расчетов для каждого ациклического терпена нами получена его энтропия образования. Теперь на основании данных, находящихся в пятом столбце (табл. 8), построим диаграмму (табл. 9).

Таблица 7. Разница между величинами свободных энергий Гиббса образования исходных и конечных ациклических терпенов

i	G_i' кДж/моль	G_i'' кДж/моль	G_i''' кДж/моль	$G_i'' + G_i'''$ кДж/моль	$G_i = [G_i'' + G_i'''] - G_i'$ кДж/моль
1	2	3	4	5	6
1 (моно)	-6536	-3380	-3380	-6760	-224
2 (сескви)	-9762	-6536	-3380	-9916	-154
3 (ди)	-12952	-6536	-6536	-13072	-120
4 (сестер)	-16139	-9762	-6536	-16298	-159
5 (три)	-19332	-9762	-9762	-19524	-192
6 (тетра)	-25707	-12952	-12952	-25904	-197

Примечание: для ациклических сестертерпенов приведены данные гипотетической структуры.

Таблица 8. Расчетная величина энтропии образования ациклических терпенов

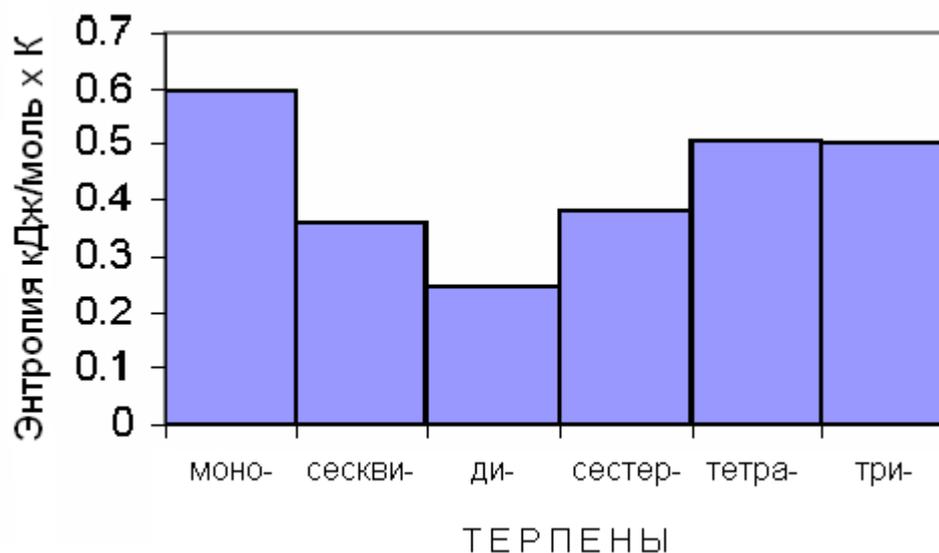
i	H кДж/моль	G кДж/моль	H – G кДж/моль	S кДж/моль x К
1	2	3	4	5
1 (моно)	-47,8	-224	176,2	0,59
2 (сескви)	-46,8	-154	107,2	0,36
3 (ди)	-45,8	-120	74,2	0,25
4 (сестер)	-45,8	-159	113,2	0,38
5 (три)	-43,9	-192	148,1	0,50
6 (тетра)	-43,7	-197	153,3	0,51

Для выяснения влияния термодинамических характеристик растительных веществ терпеновой природы на степень циклизации их молекул совместим две диаграммы: диаграмму распределения степени циклизации для первой и второй группы терпенов (табл. 4) с диаграммой распределения расчетных величин энтропий образования ациклических терпенов (табл. 9) и проанализируем.

МАТЕРИАЛЬНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ЕДИНСТВО ИЗОПРЕНОВ.

Диаграмма распределения расчетных величин **S** образования ациклических терпенов (табл. 9) является зеркальным отражением зависимости выявленной нами в диаграмме распределения степени циклизации для первой и второй группы терпенов (табл. 4). Следовательно, степень циклизации для каждой изопреновой кратности является функцией величины **S** образования ациклического терпена.

Таблица 9. Диаграмма распределения расчетных величин энтропий образования ациклических терпенов



Степень циклизации равна трем (табл. 4) при величине S в пределах от 0.50 до 0.59 кДж/моль x К (табл. 9). Такая величина S характерна для монотерпенов и тетратерпенов (у обоих присутствуют а-, моно- и бициклические структуры), а также тритерпенов (а-, тетра- и пентациклические структуры) (табл. 4). Величина S от 0,36 до 0,38 кДж/моль x К (табл. 9) соответствует степени циклизации равной четырем (табл. 4). Такой величиной S обладают сескви- и сестертерпены, однако только для сестертерпенов выявлена степень циклизации равная четырем (а-, моно-, би- и трициклические структуры), в тоже время в природе обнаружены только трициклические сестертерпены, поэтому для них степень циклизации приравнена единице (табл. 4). Наибольшая степень циклизации равная пяти (табл. 4) соответствует величине S равной 0,24 кДж/моль x К (табл. 9), такой величиной энтропии обладают лишь дитерпены (а-, моно-, би-, три- и тетрациклические структуры) (табл. 4). В каждом случае наблюдается жесткая зависимость количества циклических структур от величины расчетной энтропии. Прослеживается физико-химическое ограничение известное в термодинамике под названием термодинамический запрет, закономерности которого используется в практике промышленного и лабораторного синтеза и которое следует распространить на биосинтетические процессы образования терпенов в живой природе. Термодинамически разрешенное количество циклических структур для тритерпенов совпадает с реально обнаруженным в природе - 3 (а-, тетра- и пентациклические), поэтому на возможность существования остальных налагается термодинамический запрет, это касается моно-, би- и трициклических структур. Несмотря на то, что сестертерпены встраиваются в общую пирамидальную зависимость, для них обнаружена лишь одна циклическая структура из расчетного набора, а именно только трициклическая (табл. 4). Расхождения между расчетной степенью циклизации - 4 (табл. 9) и реально

обнаруженной – 1 (табл. 2), очевидно, объясняются не только термодинамическими, но и иными причинами.

Таким образом, степень циклизации для каждой изопреновой кратности терпенов (моно-, сескви-, дитерпены и т.д.) напрямую зависит от термодинамических величин образования ациклических терпенов, а разрешенный термодинамическими ограничениями набор химических структур углеводородного остова терпенов растительного происхождения формирует общую зависимость пирамидального вида.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ТРИТЕРПЕНЫ ЦВЕТКОВЫХ РАСТЕНИЙ (ПСЕВДОСТЕРАНЫ)

Анализ распространения тритерпеновых гликозидов в классе цветковых растений привел к достаточно неожиданному результату. Тритерпеноиды олеанан-лимоноидной биогенетической группы расположенные в первой колонке (табл. 3) обнаружили закономерность распределения на уровне подклассов, выраженную в том, что представленность этих тритерпеноидов уменьшалась по мере трансформации и редуцирования кольца E полициклической части ключевого скелета тритерпеноида (табл. 1). Исходная олеанановая (пентациклическая) структура проходит через все подклассы цветковых растений, лупановая (пентациклическая) с трансформированным кольцом E отсутствуют в подклассах Magnoliidae, Ranunculidae, даммарановая (тетрациклическая) – у Magnoliidae, Ranunculidae и Liliidae, а специализированные производные лимonoидного, кваассиноидного и свитенинового ряда обнаружены у отдельных видов двух-трех семейств подкласса Rosidae. Формирование подклассов цветковых растений так или иначе связано с освоением химико-биологического потенциала в ряду последовательных модификаций пентациклических тритерпенов в процессе трансформирования олеанановых структур в рамках термодинамических ограничений. Сопряженность эволюционного развития живых организмов с совершенствованием тритерпенового синтеза имеет в этом случае химическую и филогенетическую наглядность.

Тритерпеноиды остальных групп, в частности ланостаны и циклоартаны, находящиеся во второй колонке второй группы терпеноидов (табл. 3) такой наглядности не обнаружили (Кинтя, 1990). Их распространение в мире цветковых характеризуется дискретностью, причем распределение циклоартанов совпадает с распределением стероидных гликозидов (группа 3). Биогенетическое единство циклоартанов и стероидов получает филогенетическое подтверждение, что создает не только терминологическую проблему. Циклоартаны биогенетически и по характеру распределения предстают как стероиды, модифицированные применительно к специфике мира растений.

Химическая пластичность углеводородного ключевого скелета в олеанан-лимоноидной биогенетической группе и характерная для стеранов его химическая стабильность, такая как и у циклоартанов, показывает, что сопряженность эволюции с совершенствованием синтеза терпеноидов лежит не только в химической плоскости. Проблема биосферных перестроек предстает как проблема взаимосвязи эволюционирующих организмов со всеми группами терпеноидов в едином комплексе. Что касается олеанан-лимоноидной группы тритерпенов, то можно лишь констатировать, что химико-биологический потенциал их полностью исчерпан и наглядно прослеживается на примере производных лимonoидного, кваассиноидного и

свитенинового рядов, которые являются результатом биогенеза, ведущего к деградации структуры. При этом они расположены на вершине пирамиды распределения олеанан-лимоноидной группы тритерпенов в подклассах цветковых растений (табл.1) и к тому же завершают биосинтетический ряд (Devon, Scott, 1972).

СТЕРАНОВЫЙ ПАРАДОКС ИЛИ ТЕРПЕНОИДЫ ДО ВОСТРЕБОВАНИЯ (СТЕРОИДНЫЕ ТРИТЕРПЕНЫ).

Унифицированность биосинтеза терпенов, т.е. процесс наращивания изопреновых единиц, ведущий к образованию "все более высших" терпенов, провоцирует на упрощенно химическое понимание эволюции терпенового синтеза - "сначала" монотерпены, "потом" дитерпены и т.д., в соответствии с эволюционным развитием живых организмов. В этом случае стероидные гормоны как инструмент тончайшей настройки млекопитающих и человека должны были бы появиться на конечной стадии эволюции терпенов, являясь, в сущности, ее завершением. Реальная картина не имеет с этим ничего общего – стераны отмечают начало жизни и эволюции (Кальвин, 1971), существуя "потом" вне эволюционного времени, так как не подвержены химически и биологически понимаемому эволюционному развитию. Они лишь модифицируются в соответствии с потребностью и уровнем сложности продуцирующего организма, но модификация идет на уровне вторичных признаков (радикалов, боковых цепей и т.д.), не затрагивая углеводородного ключевого скелета или иначе стеранового ядра.

Биологический смысл стеранового парадокса заключается в том, что унифицированный биосинтез терпенов может быть прерван на любой стадии, поставляя в биосферу вещества именно тех химико-биологических характеристик, которые нужны живым организмам на данном этапе эволюционной организации. Процесс прерывается, когда вещество предстает как достаточное для обеспечения жизненных функций и, может быть, не случайно, что процесс самостоятельного синтеза терпенов застрял у насекомых на уровне фарнезола (ациклический сесквитерпен). Очевидно, что растения вообще не должны его прерывать, иначе перестанут быть растениями.

Не исключая других форм сопряженности с развитием живых организмов, совершенство терпенового синтеза состоит в том, что его механизм идеально приспособлен для обеспечения любых биосферных процессов, включая глобальные, причем с учетом дифференцированности отдельных частей, независимо от типа и уровня дифференцировки – от видовой специфики до стадии эволюционного развития.

МАСШТАБНОСТЬ ВЛИЯНИЯ ЭВОЛЮЦИОННО ЗНАЧИМОГО ФАКТОРА.

Зафиксированная (со всеми оговорками) последовательность появления групп организмов, "диагональ", которая условно соединяет начальные точки эволюционного развития возникающих групп наземных организмов от псилофитов до покрытосеменных, в сущности выражает процесс последовательного усложнения этих групп, и их совокупности, т.е. в конечном счете отмечает процесс усложнения ЕМП. Поэтому неизбежно положение, что изменение ЕМП характеризует прежде всего градиент между исходным (к времени появления псилофитов) и современным биохимическим состоянием растительного мира. Вытекающая из

видовой дифференцировки, таксономических объемов возникающих групп и результатов их взаимодействия, метаболическая ситуация в мире растений постоянно усложняется, расширяясь в сторону универсальности, тогда как формирование групп животных происходит в преходящем состоянии ЕМП на базе конкретных метаболических комплексов, к тому же жестко специализированных в организме животных. Поэтому взаимодействие животных с миром растений идет по линии биохимической адаптации, иначе говоря, осуществляется в условиях перманентного метаболического конфликта. Сопряженность с совершенствованием терпенового биосинтеза сводится, таким образом, к способам разрешения этого конфликта, где только лишь аллелопатических взаимодействий недостаточно.

Различные реакции у млекопитающих и насекомых на появление цветковых растений свидетельствует о наличии механизма глобальных взаимодействий животных с конкретностью ЕМП. Сформированный практически в современной метаболической ситуации класс теплокровных оптимизировал предложенные возможности, а проще, еще не успел вступить в стадию глобальных метаболических конфликтов с миром растений.

Мир насекомых, где формирование отрядов отмечает практически все стадии формирования мира растений, т.е. все его метаболические состояния, вынужден не только оптимизировать (каждый раз заново) свои отношения с миром растений, но и решать метаболические конфликты, возникающие из взаимодействия с изменяющимся ЕМП.

Способ решения этого конфликта известен - постоянная дифференцировка, в соответствии с каждым частным метаболическим состоянием растений. Неисчислимо количество видов насекомых предстает в рамках данной концепции как животная материализация всех без исключения частных случаев вторичного метаболизма растений, с тем однако отличием, что каждая частность характеризуется только своей способностью к адаптогенезу. Массовое вымирание целых таксонов насекомых при появлении цветковых идет отсюда, ибо метаболический универсум растений представлен у них через сумму метаболических частных, через специализированную дискретность. Мир насекомых – метаболическое инобытие растений, который утратил главное свойство мира растений – универсальность.

Из вышесказанного следует неожиданный вывод, что более массивного "химического удара", чем тот, который нанесен насекомым со стороны цветковых растений нанести пока невозможно. Применительно к защите растений это означает, что антропогенный фактор, нарушающий "гармонию насекомых с растениями", должен теперь хоть как-то оптимизировать им же созданную метаболическую ситуацию.

Таким образом, в явлениях арогенеза, т.е. формах повышения уровня организации жизни, ароморфоз представлен как специфическая реальность, привязанная к шкале палеонтологического времени, тогда как "арохимоз" по той же причине вынужден иметь статус суммы объяснительных теорий, включая попытки найти причину существенных изменений биосферы в меловом периоде.

Как поиск "причин реальности", теории арохимоза объективно вынуждены быть предположительными, вероятностными и даже альтернативными по сравнению с ароморфозом, который, с учетом некоторых оговорок, сохраняет первичность реальности к любому способу его описания.

Наиболее целесообразно поэтому считать теории арохимоза взаимодополнительными, оставив до времени разбор возможных противоречий.

Концепция ЕМП подразумевает, что действие биорегуляторов адекватно уровню сложности организмов. Их эволюционное усложнение востребует или использует в новом качестве уже задействованные метаболиты ("повышает уровень адекватности"). В любом случае функционирование стерановых производных в организации психофизических процессов у теплокровных и человека является примером более адекватной реализации химико-биологического потенциала этих соединений, чем структурообразующая их функция в биомембранах синезеленых водорослей.

Выводы

1. Проблема биосферных перестроек предстает как проблема взаимосвязи эволюционирующих организмов со всеми группами изопренов в едином комплексе.

2. Изопрены являются химико-биологическим и термодинамическим единством, в котором тритерпены наделены особым эволюционным статусом.

3. Эволюционно существующее химико-биологическое и термодинамическое единство носит консервативный характер, как в плане химических возможностей (термодинамически разрешенных химических преобразований), так и биологических (исчерпание биологических возможностей олеанан-лимоноидной группы тритерпенов).

4. Предшествующий виток эволюции растений связан с прорывом консерватизма существующего на тот период химико-биологического и термодинамического единства изопренов и реализацией всех возможностей вновь возникшей олеанан-лимоноидной группы тритерпенов.

5. В едином метаболическом пространстве, где растения являются основным ресурсообразующим фактором, возникновение псевдостеранов (олеанан-лимоноидных тритерпенов), чуждых метаболизму всех живых существ доцветкового мира, привело к «химическому удару», который спровоцировал массовое вымирание в мире насекомых с одной стороны и интенсивный филогенез тетранихлоидных клещей и формирование отряда чешуекрылых насекомых с другой.

Литература

- Героут В. Некоторые аспекты взаимоотношений между растениями и насекомыми и биологические функции изопреноидов // Успехи химии.- 1974.- Т. 43, Вып. 1.- С. 148-180.
- Горшков Г.П. Якушева А.Ф. Общая геология.- М.: Изд. Московского ун-та, 1973.- 591 с.
- Жерихин В.В. Развитие и смена меловых и кайнозойских фаунистических комплексов (трахейные и хелицероветы)//Тр.палеонтолог. ин-та АН СССР.- М.: Наука, 1978.- Т. 165.- 200 с.
- Кальвин М. Химическая эволюция.- М.: Мир.- 1971.- 240 с.
- Кинтя П.К., Фадеев Ю.М., Акимов Ю.А. Терпеноиды растений.- Кишинев: Штиинца, 1990.- 150 с.
- Листування М.Г. Холодного з О.О. Любщевим // Український ботанічний журнал, 1995.- Т. 52.- №5.- С.707-724.

- Лукнер М. Вторичный метаболизм у микроорганизмов, растений и животных.- М.: Мир, 1979.- 548 с.
- Митрофанов В.И. Эволюция и систематика тетранихоидных клещей//Фауна и экология беспозвоночных животных Грузии. – Тбилиси: Мецниереба, 1983.- С.12-28.
- Митрофанов В.И., Фадеев Ю.М., Манько А.В., Мыттус Э.Р., Попов С.Я., Ходаков Г.В., Хаустов А.А., Ягодинская Л.П. Информационный фактор организации патосистем и их коэволюции на примере регуляции онтогенеза и воспроизводства Asaḡi и Insecta и синхронизации их филогенеза с Angiospermae Сообщение 1// Вестник зоологии.- 2007.- Т.41.- №1.- С.3-11.
- Митрофанов В.И., Фадеев Ю.М., Манько А.В., Мыттус Э.Р., Попов С.Я., Ходаков Г.В., Хаустов А.А., Ягодинская Л.П. Информационный фактор организации патосистем и их коэволюции на примере регуляции онтогенеза и воспроизводства Asaḡi и Insecta и синхронизации их филогенеза с Angiospermae Сообщение 2// Вестник зоологии.- 2007.- Т.41.- №5.- С.387-403.
- Мушкхамбаров Н.Н. Метаболизм: структурно-химический и термодинамический анализ.- М.: Химия, 1988.- Т.3.-320 с.
- Пасешниченко В.А. Биосинтез и биологическая активность растительных терпеноидов и стероидов // Итоги науки и техники, 1987.- Т. 25.- 196 с.
- Росс Г., Росс Ч., Росс Д. Энтомология.- М.: Мир, 1985.- 573 с.
- Тахтаджан А.Л. Система и филогения цветковых растений.- М.: Наука, 1966.- 611 с.
- Тахтаджан А.Л. Система магнолиофитов.- Л.: Наука, 1987.- 439 с.
- Чернодубов А.И., Колесникова Р.Д., Дюжкин Р.И. Исследование состава терпентинных и эфирных масел рода Pinus L.// Растительные ресурсы.-1981.- Т.17.- вып. 2.- С.282-293.
- Benson S.W., Buss J.H. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties//J.Chem.Phys.-1958.-Vol.29(3).-P.546-572.
- Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and organometallic Compounds.- London; Acad. press, 1970.- 643 P.
- Devon T.K., Scott A.J. Handbook of Naturally Occurring Compounds. Triterpens.- Nev York; London: Acad. press, 1972.- Vol.2.- P.283-384.
- Schleyer P.von R., Williams J.E., Blanchard K.R. The Evaluation of Strain in Hydrocarbons. The Strain Adamantane and its Origin//J.Amer.Chem.Soc.-1970.- Vol.92.- P.2377-2386.