

Idade da Terra:
6 bi anos ?



A Unidade da Cosmoquímica

BIG BANG → H_2 e He

15 bilhões de anos atrás

A Gravitação divide o universo em regiões de movimentos violentos- estrelas – e outra de relativamente calmas. A energia gravitacional se transforma em energia térmica.

As altas T e P iniciam as reações nucleares → Tabela periódica

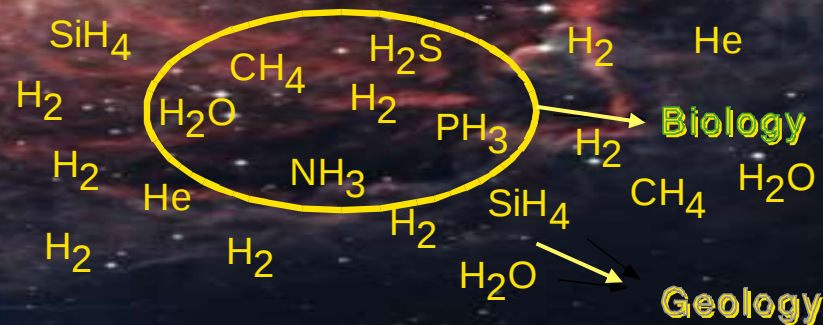
Estrelas nascem e morrem e a matéria é trocada entre as estrelas e o espaço interestelar. Interstellar mixing leads to a distribution of elements - current cosmic abundance:

86.7% **H** and 13.1% **He**

0.08%**O** 0.05%**Ne** 0.05%**C** 0.008%**N**

0.003%**Mg & Si** 0.001%**A, S, Fe**

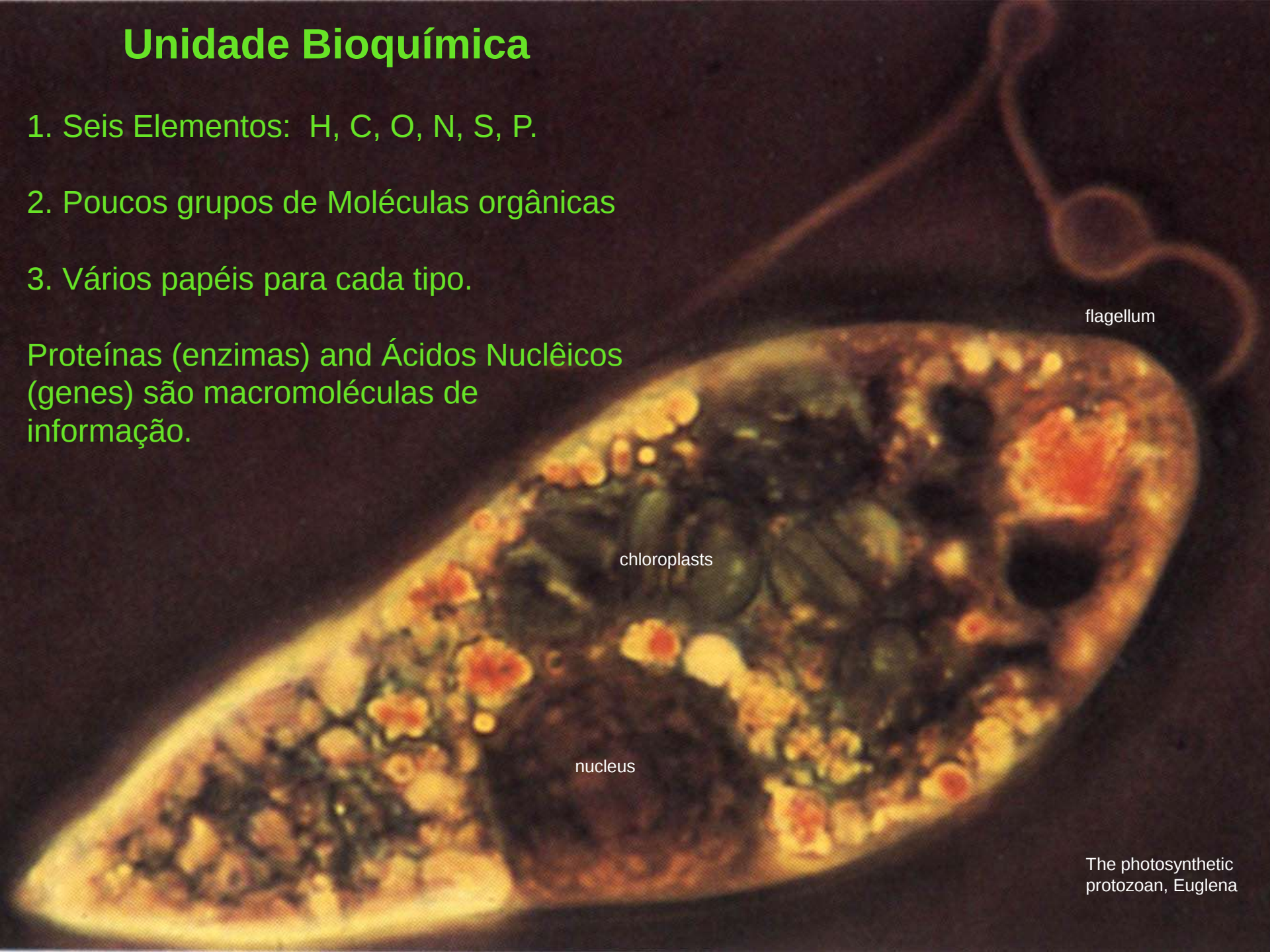
Elementos se combinam para formar nuvens interestelares de silicatos e moléculas orgânicas.



Unidade Bioquímica

1. Seis Elementos: H, C, O, N, S, P.
2. Poucos grupos de Moléculas orgânicas
3. Vários papéis para cada tipo.

Proteínas (enzimas) and Ácidos Nuclêicos (genes) são macromoléculas de informação.

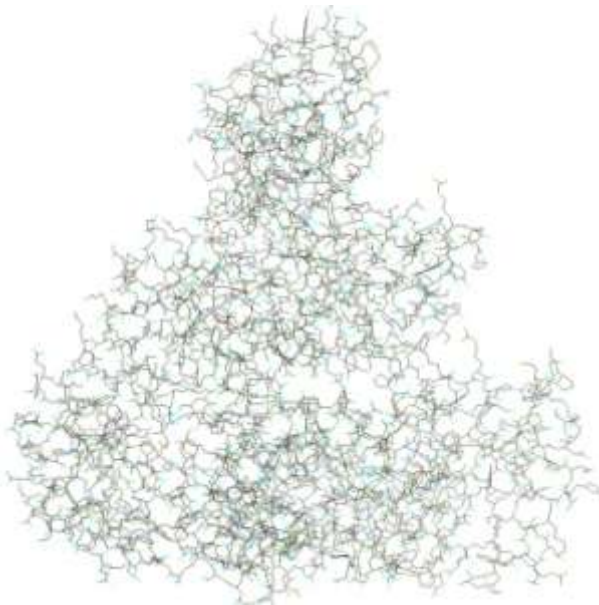
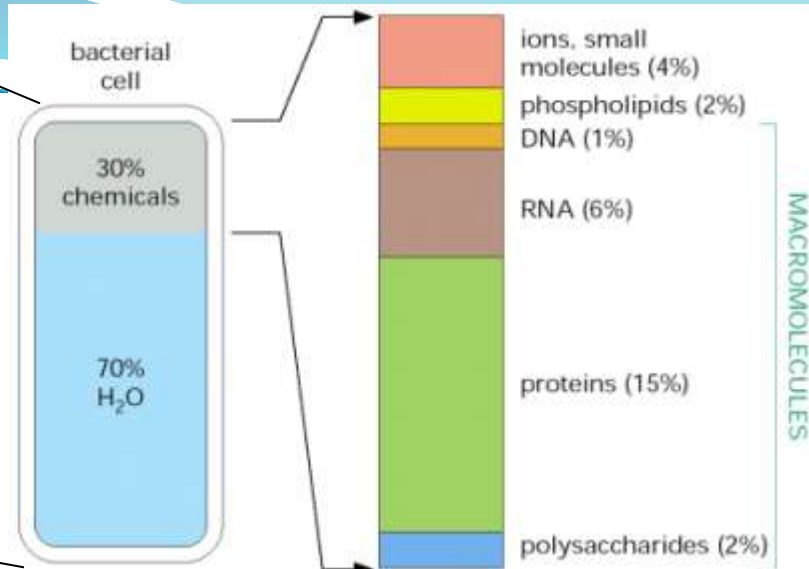
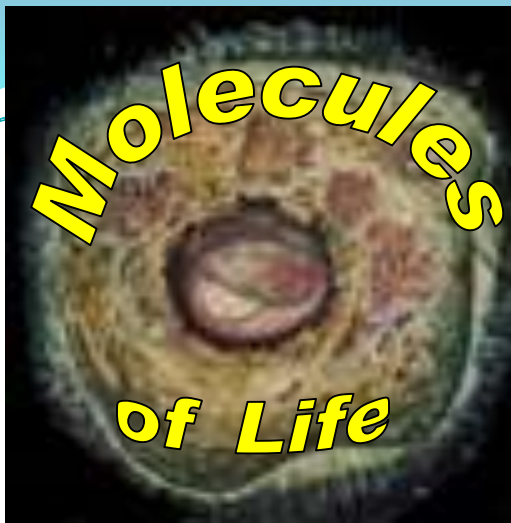


flagellum

chloroplasts

nucleus

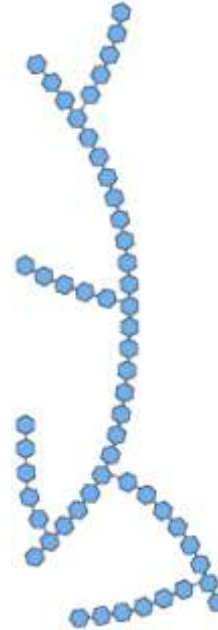
The photosynthetic
protozoan, Euglena



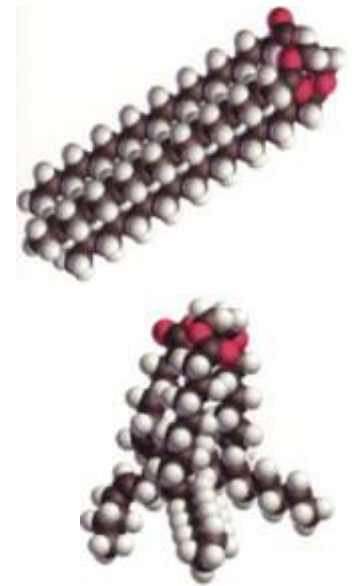
Proteins (15%)



Nucleic Acids
DNA (1%)
RNA (7%)



Polysaccharides
(2%)



Fats/Lipids
(2%)

Bryophyta

Tracheophyta

Plantae

LIGNIFICATION

Protozoa

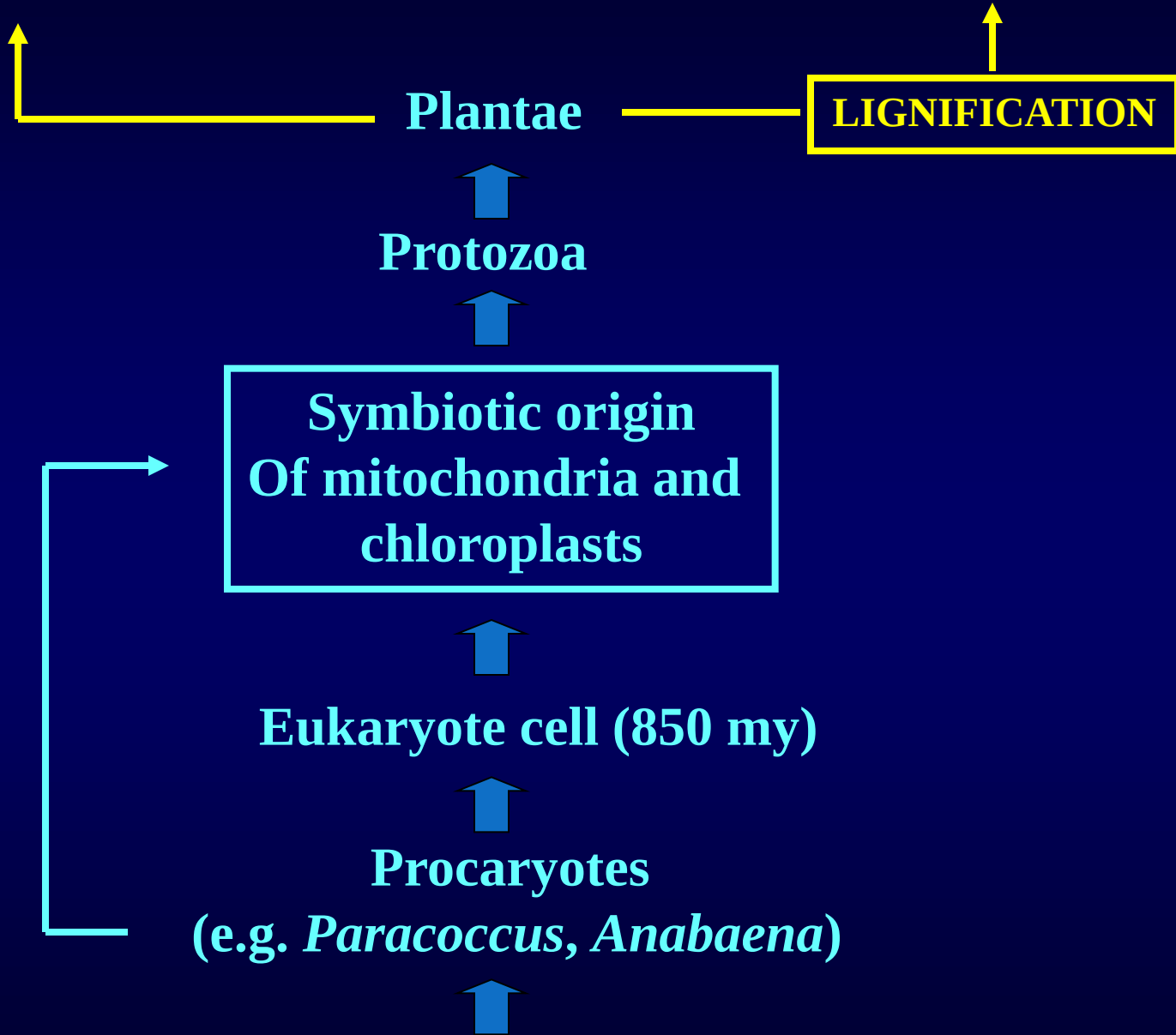
Symbiotic origin
Of mitochondria and
chloroplasts

Eukaryote cell (850 my)

Procaryotes

(e.g. *Paracoccus*, *Anabaena*)

PROKARYOTE CELL (3,5 my)



Diversidade biológica

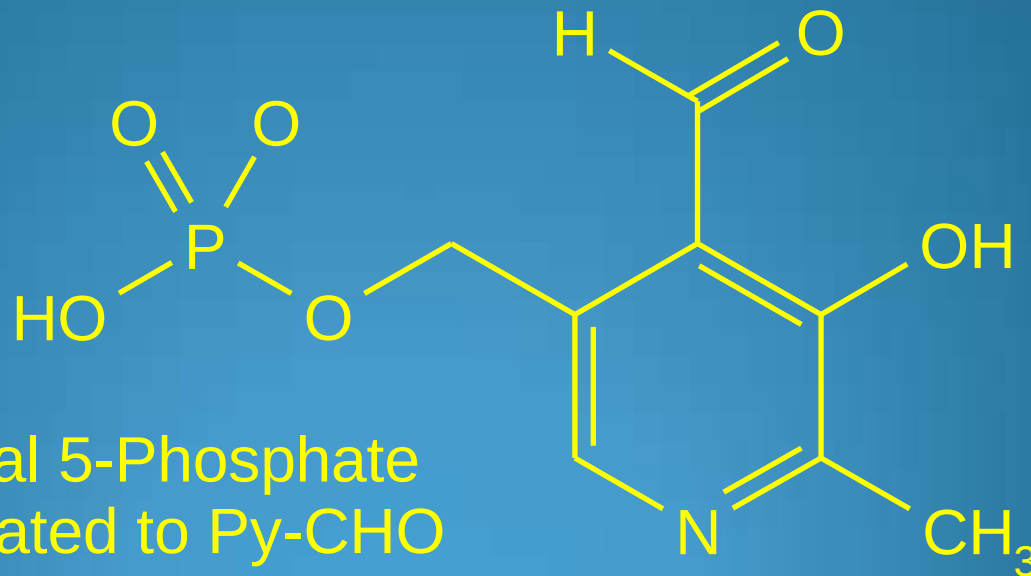
Angiospermas	250.000
Talófitas	107.000
Briófitas	23.000
Pterifófitas	10.000
Invertebrados e vertebrados	1.120.000
Microrganismos	?

Biosynthetic Transformations

- Major enzyme catalysed reactions:
 - 1) Decarboxylations
 - 2) Transaminations
 - 3) Methylations
 - 4) Oxidations/Reductions
 - 5) Carbon-Carbon bond formation
- Many other enzyme catalysed reactions

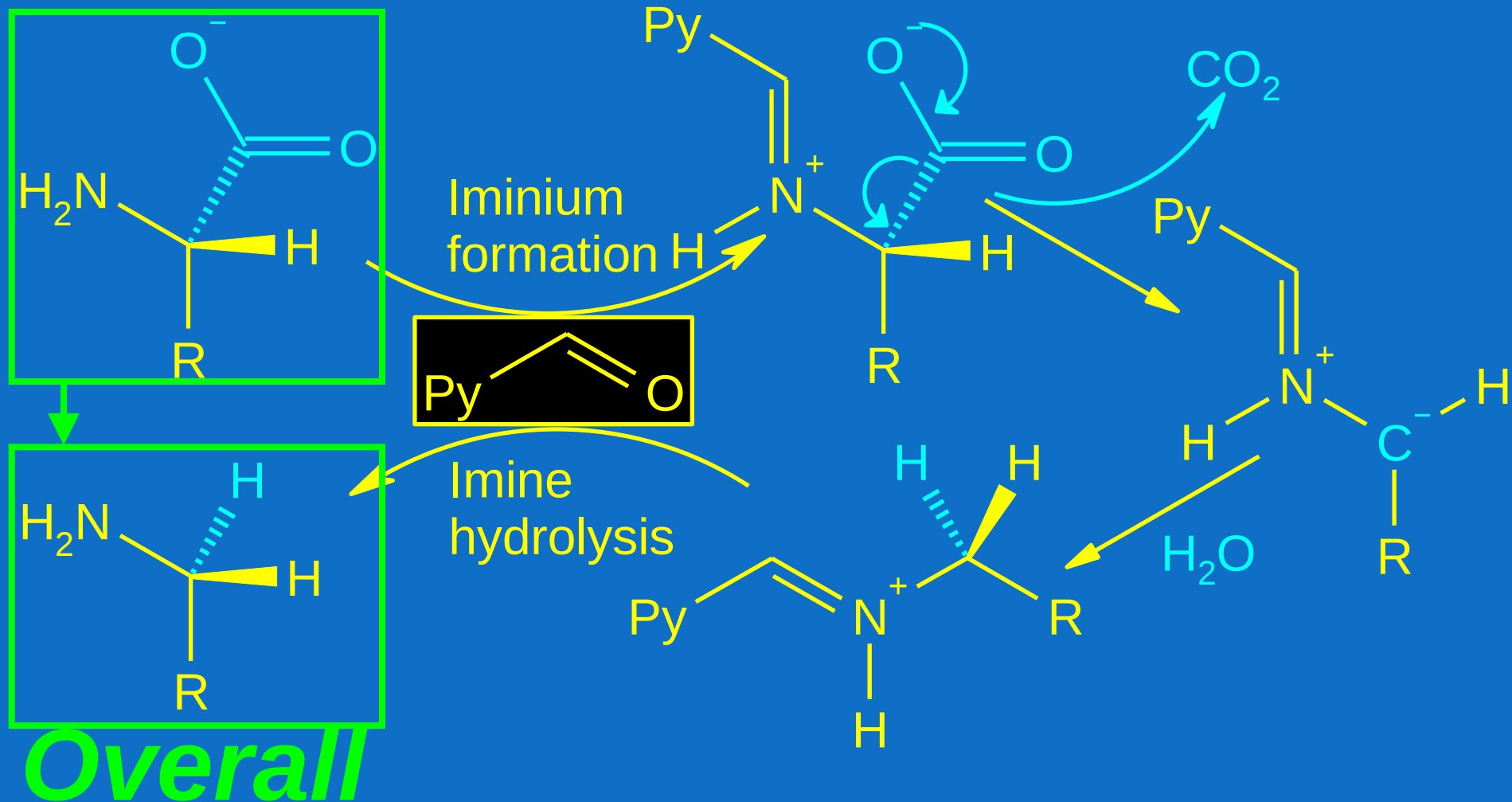
Biosynthetic Transformations: Decarboxylations

Decarboxylations and transaminations:
Co-enzyme pyridoxal 5-phosphate: crucial



Pyridoxal 5-Phosphate
Abbreviated to Py-CHO

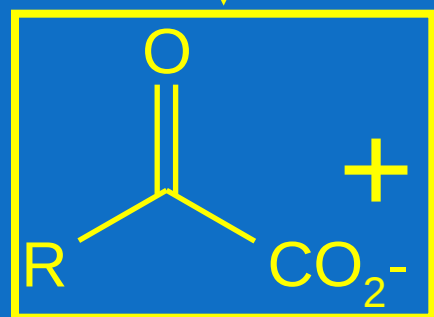
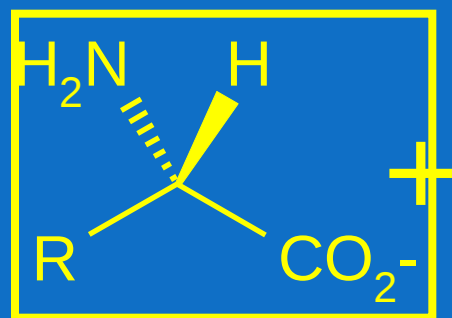
Biosynthetic Transformations: Decarboxylations



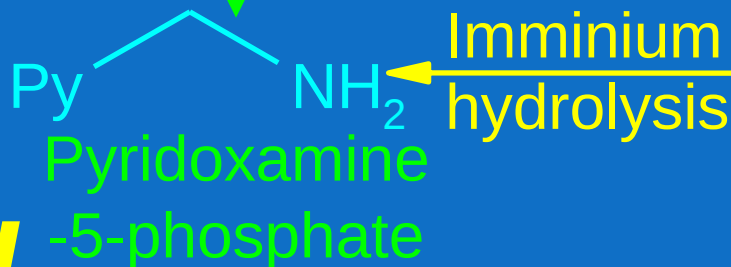
Biosynthetic Transformations:

Transaminations

- Amine to carbonyl:

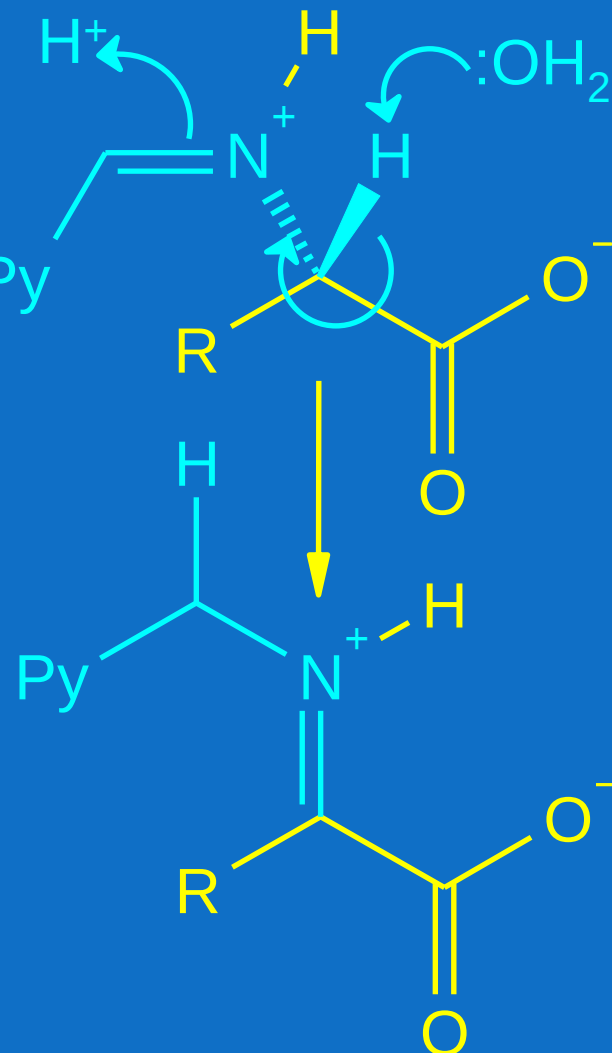


Overall



Imminium formation

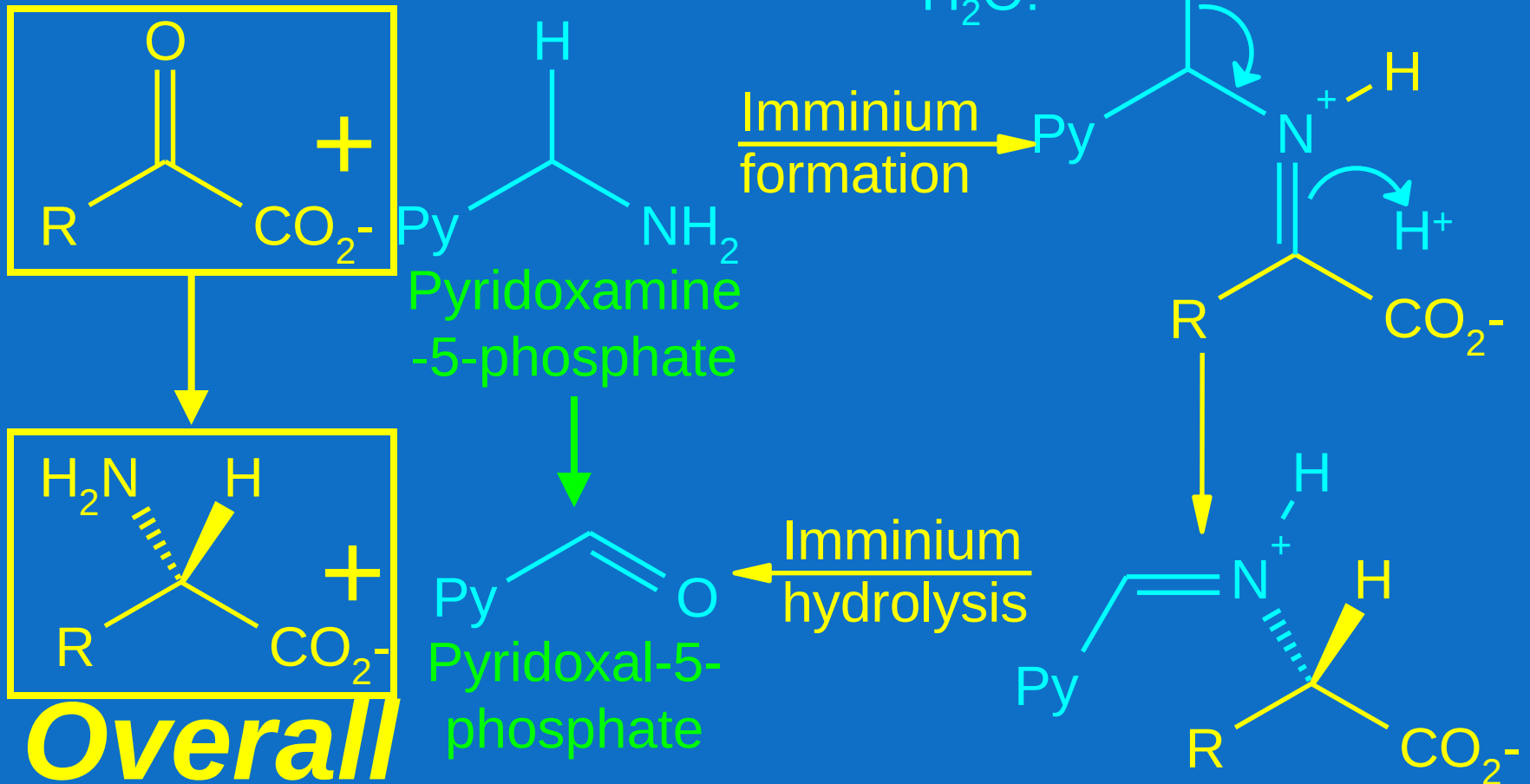
Imminium hydrolysis



Biosynthetic Transformations:

Transaminations

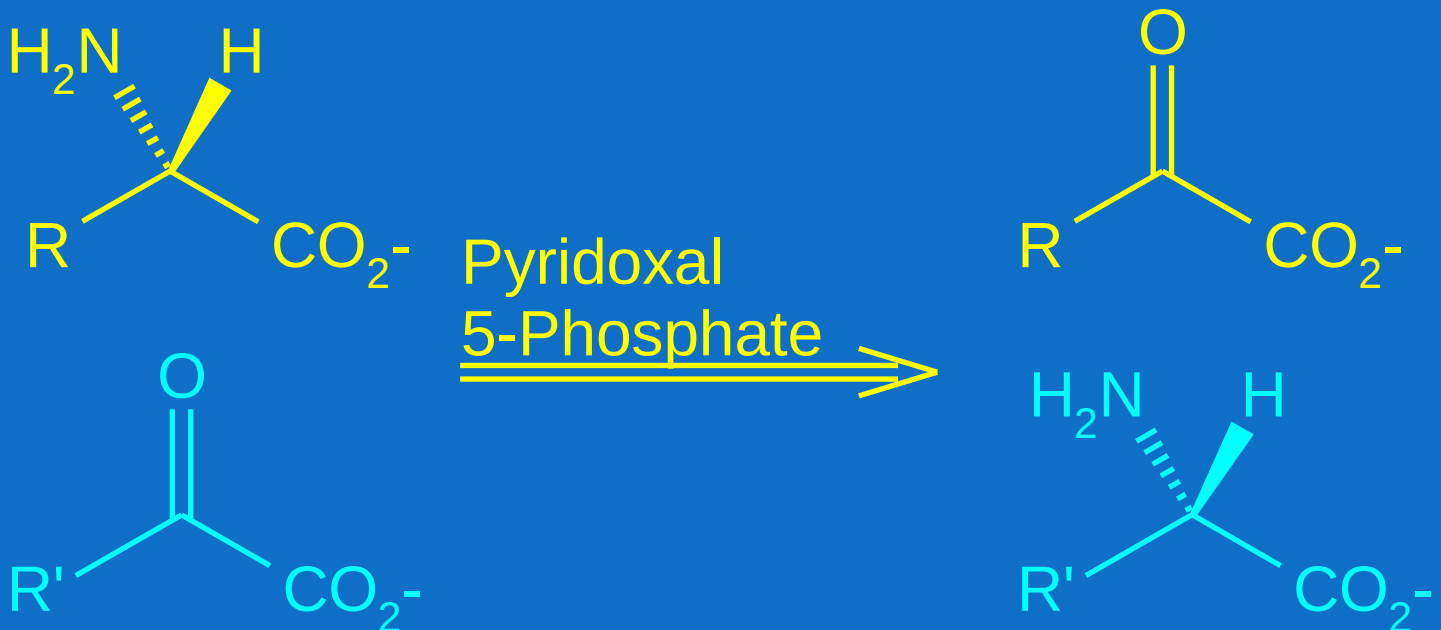
- Carbonyl to amine:



Biosynthetic Transformations:

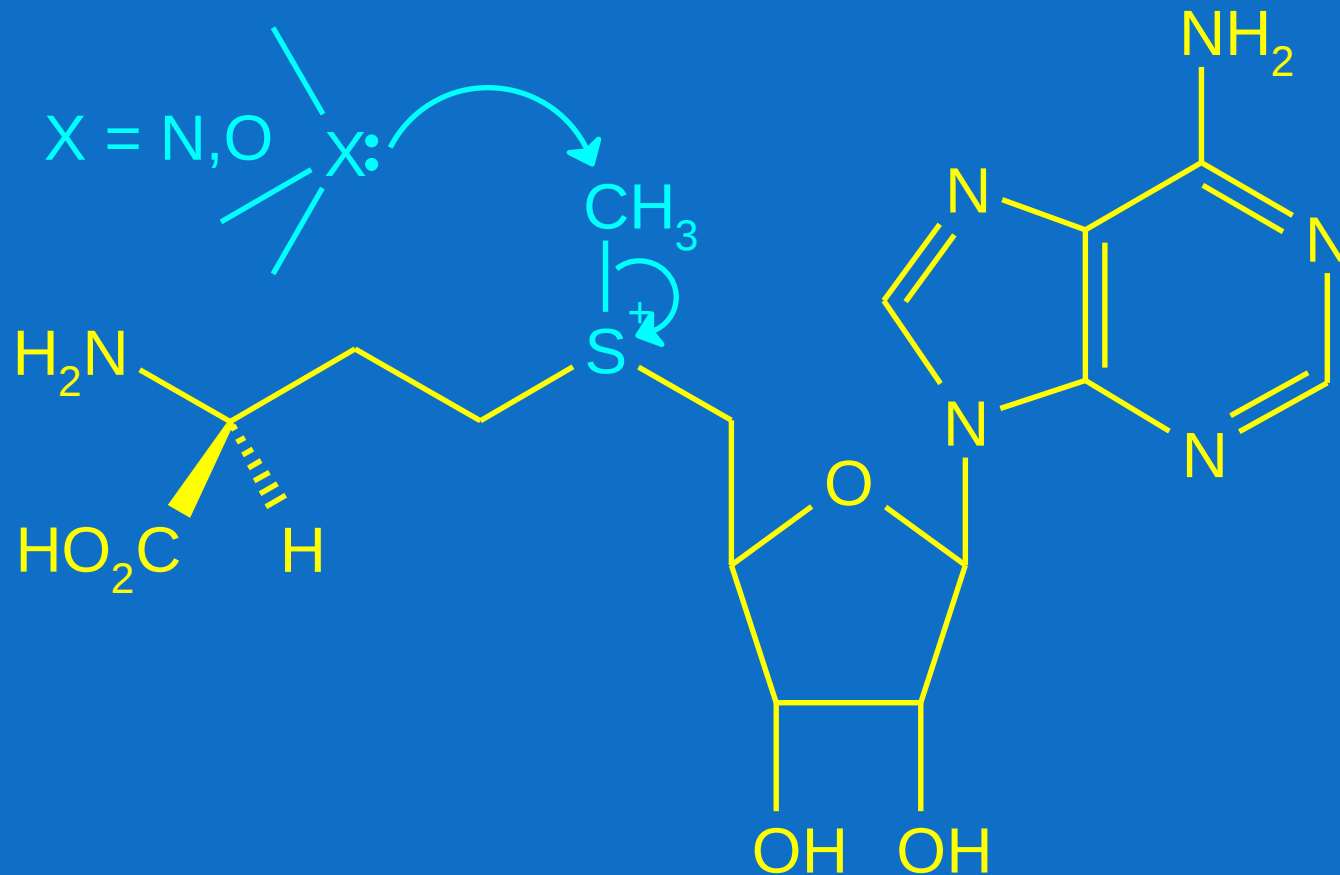
Transaminations

- Over the two previous processes:
- Transamination of an amino acid with a pyruvate mediated by pyridoxal phosphate



Biosynthetic Transformations: Methylations

- Methylating agent: *S*-Adenosylmethionine



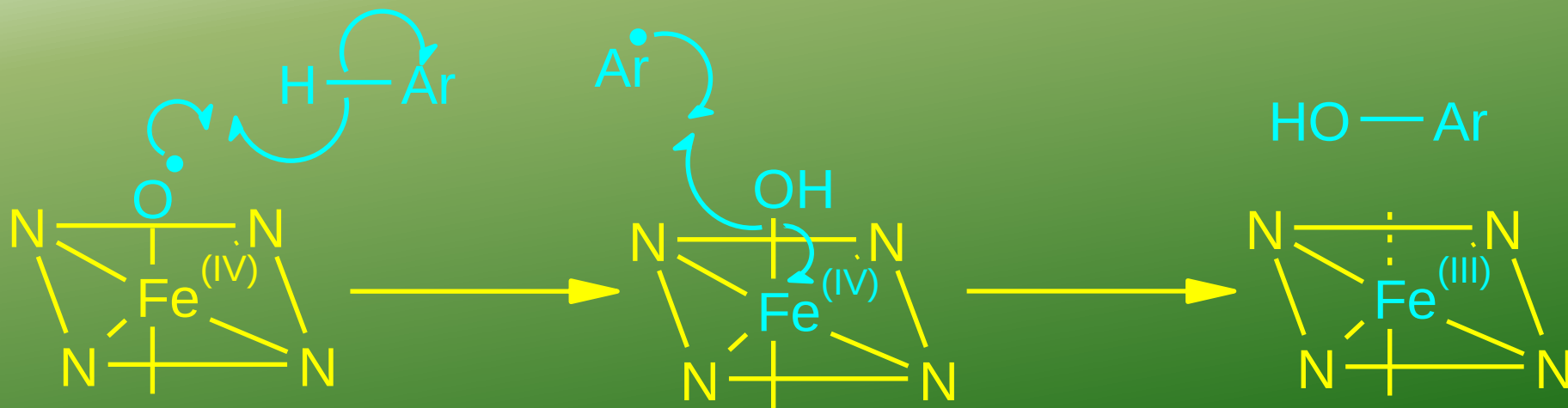
Biosynthetic Transformations:

Oxidation

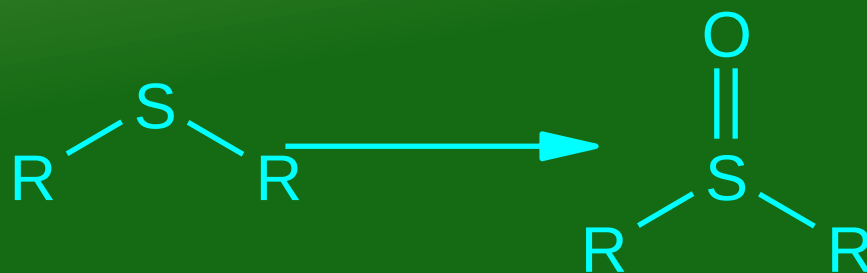
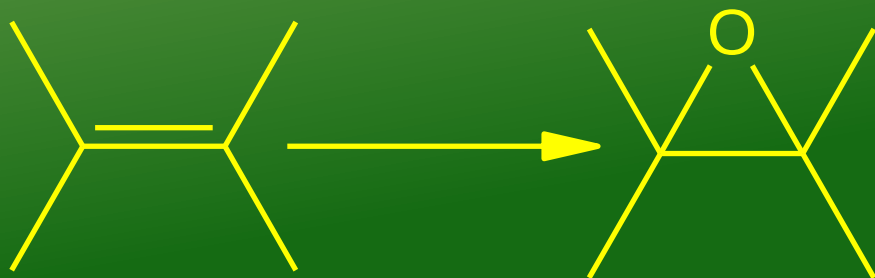
- Four classes of enzymes oxidise *in vivo*
 - Oxidases, oxygenases, peroxidases & catalases
- Most prevalent: oxidases *e.g.* cytochrome P₄₅₀
- Incorporates haem co-factor (iron/porphyrin)
- Iron has vacant co-ordination site
- Binds molecular oxygen
- Radical oxidation

Biosynthetic Transformations: Oxidation Mechanism

- *e.g.* Oxidation of arenes to phenols



∞ Cytochrome P₄₅₀ also catalyses:

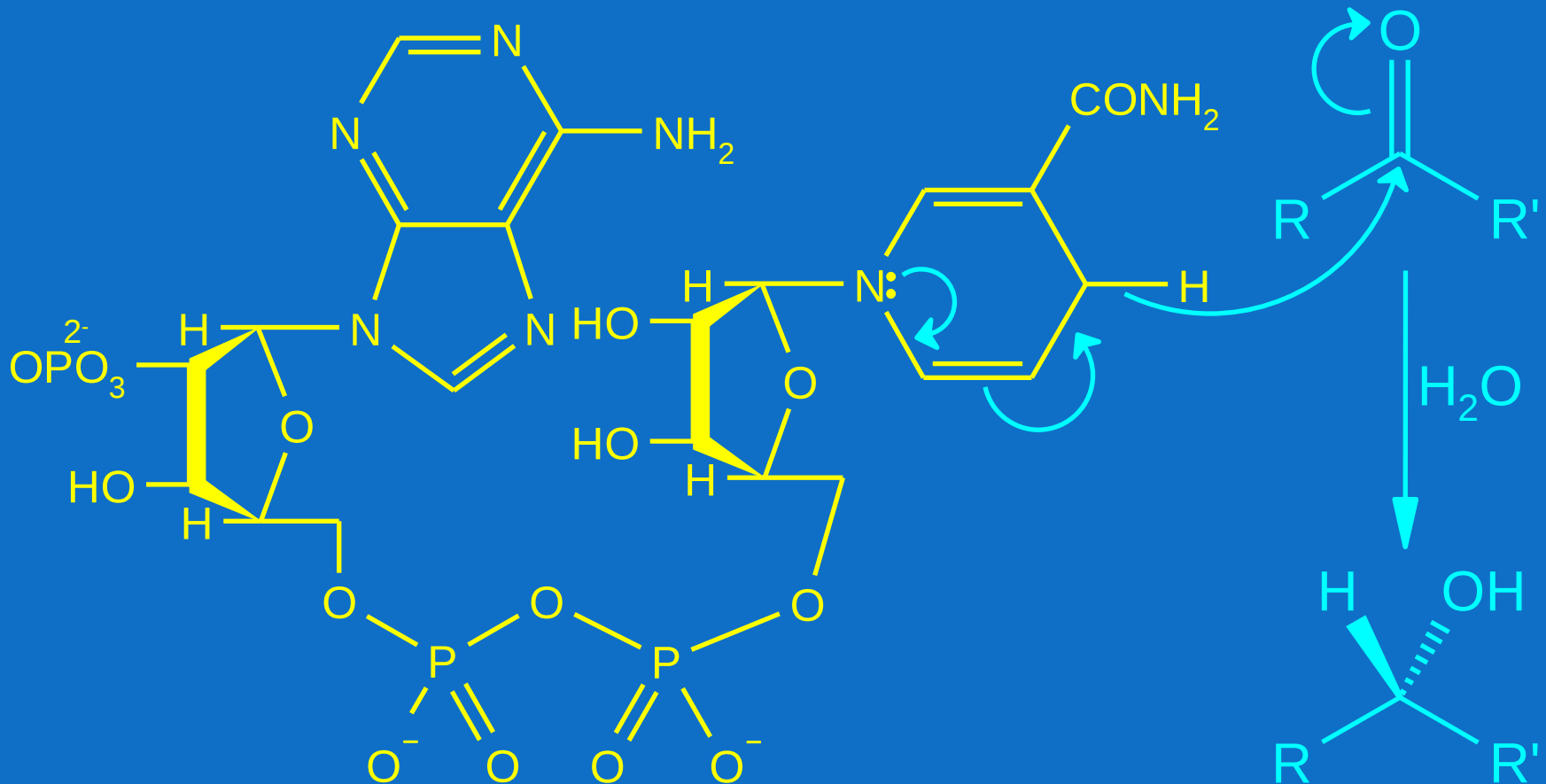


Biosynthetic Transformations: Reduction

- Dehydrogenase enzymes
- Cofactor:
 - Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate:
NADPH
- NADPH is actual reducing species
- Substrate and NADPH held by chiral enzyme
- Reductions are enantioselective
- Invariably greater than 99% ee

Biosynthetic Transformations: Reduction Mechanism

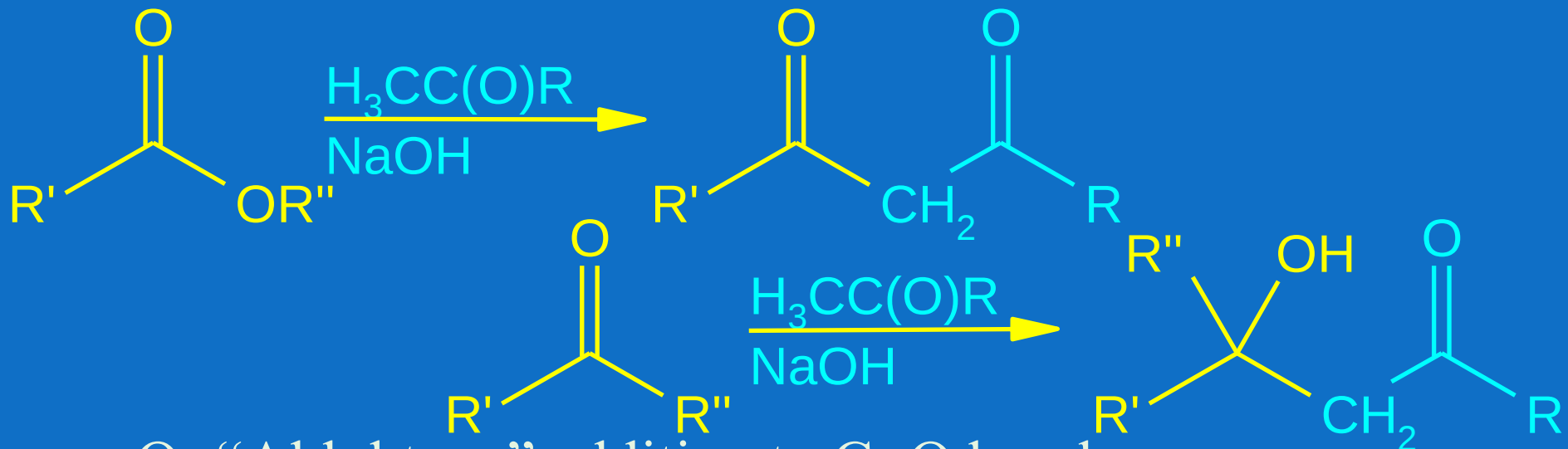
- NADPH-Reducing form: NADP⁺-oxidised



Biosynthetic Transformations:

C-C Bond Formation

- Many enzymes catalyse C-C formation
- Thiokinases:
 - Mediate transfer of acyl group from co-enzyme A
- Reaction may be “Claisen type” acylation

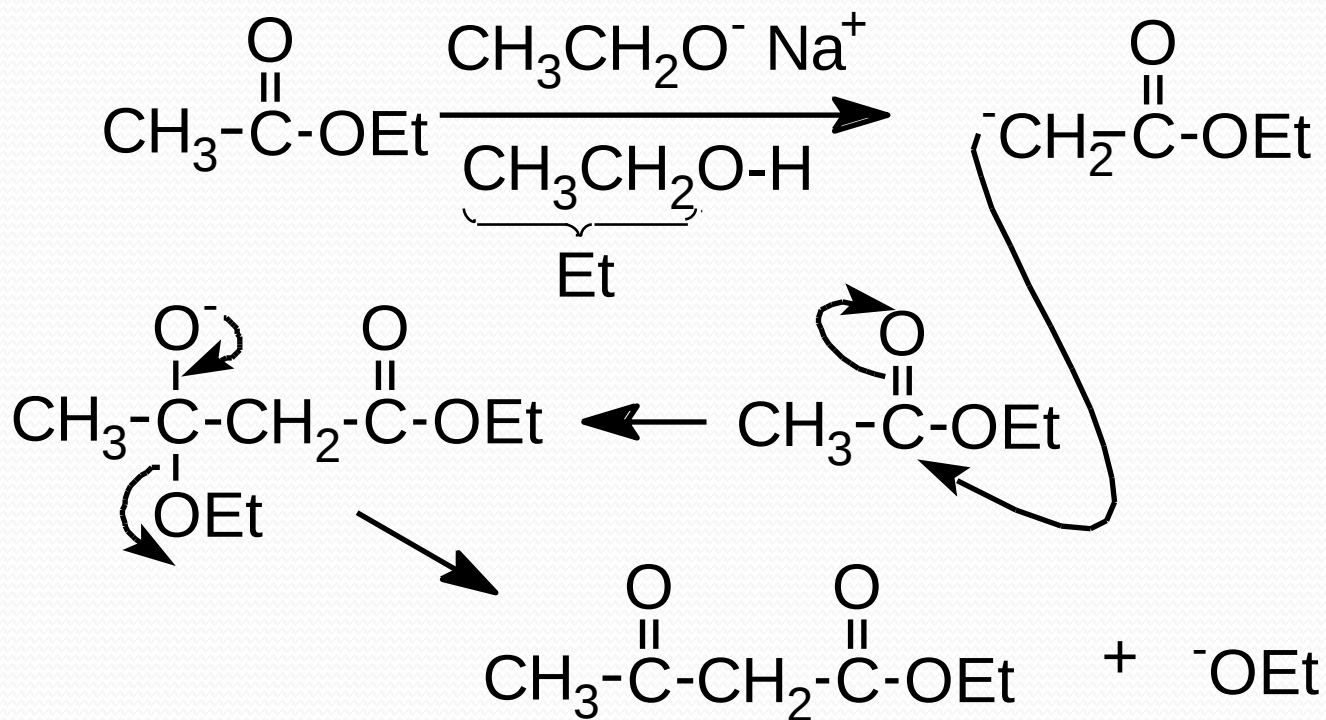


☞ Or “Aldol type” addition to C=O bond

Claisen Condensation

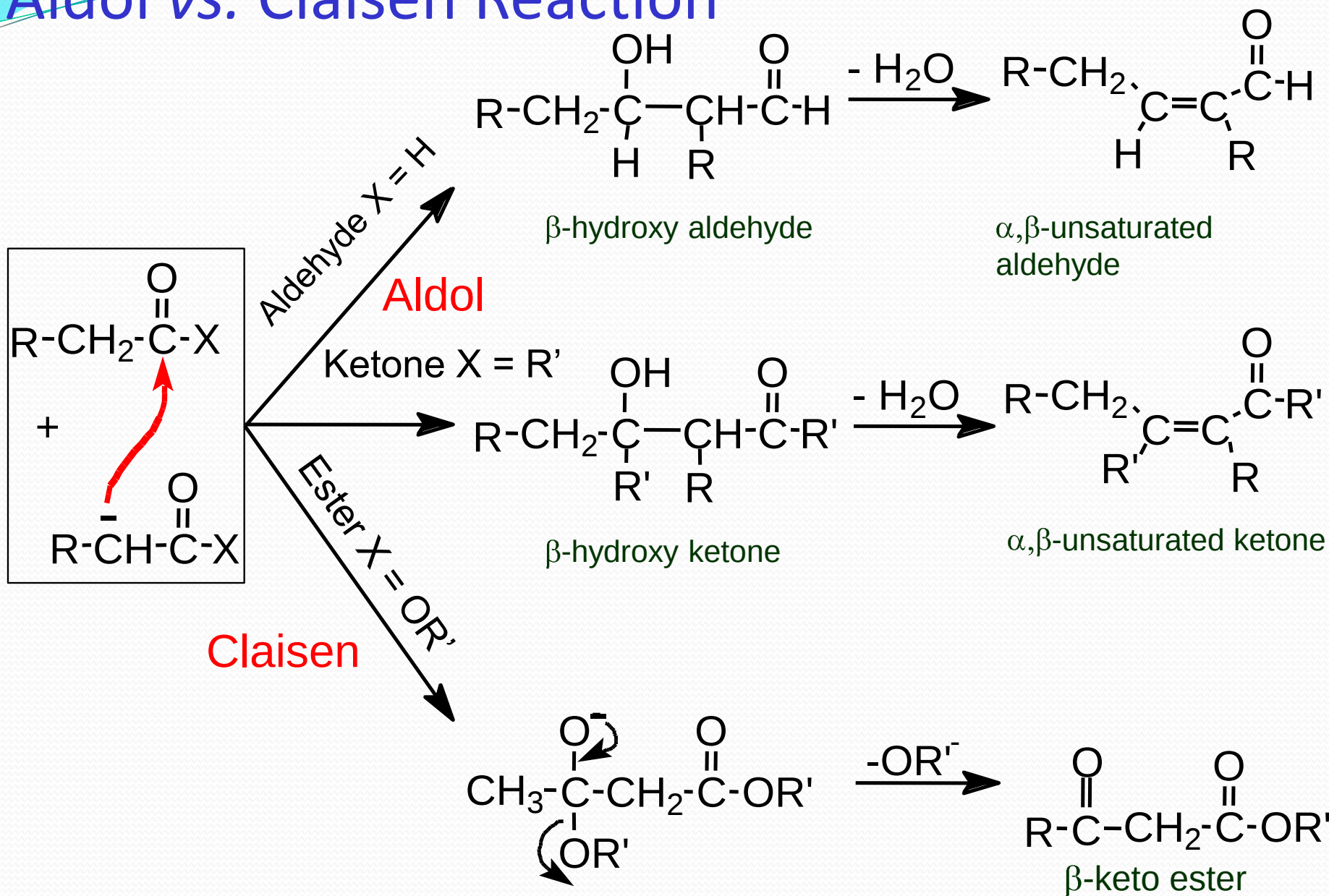
- Nucleophilic acyl substitution of an ester by an enolate anion to give a β -keto ester

Example: Reaction of Ethyl acetate with itself



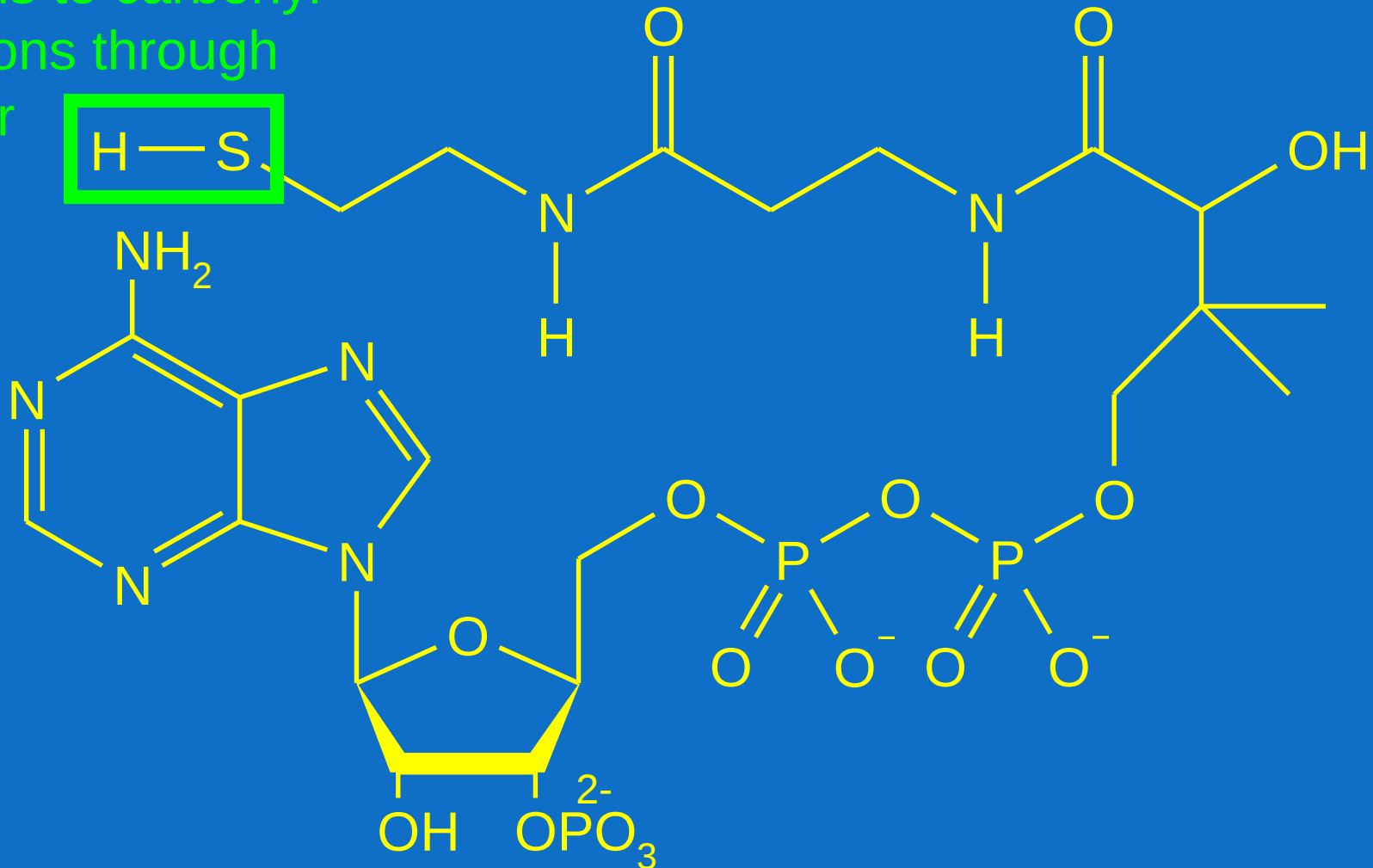
Example: Acetyl CoA + Acetyl CoA

Aldol vs. Claisen Reaction



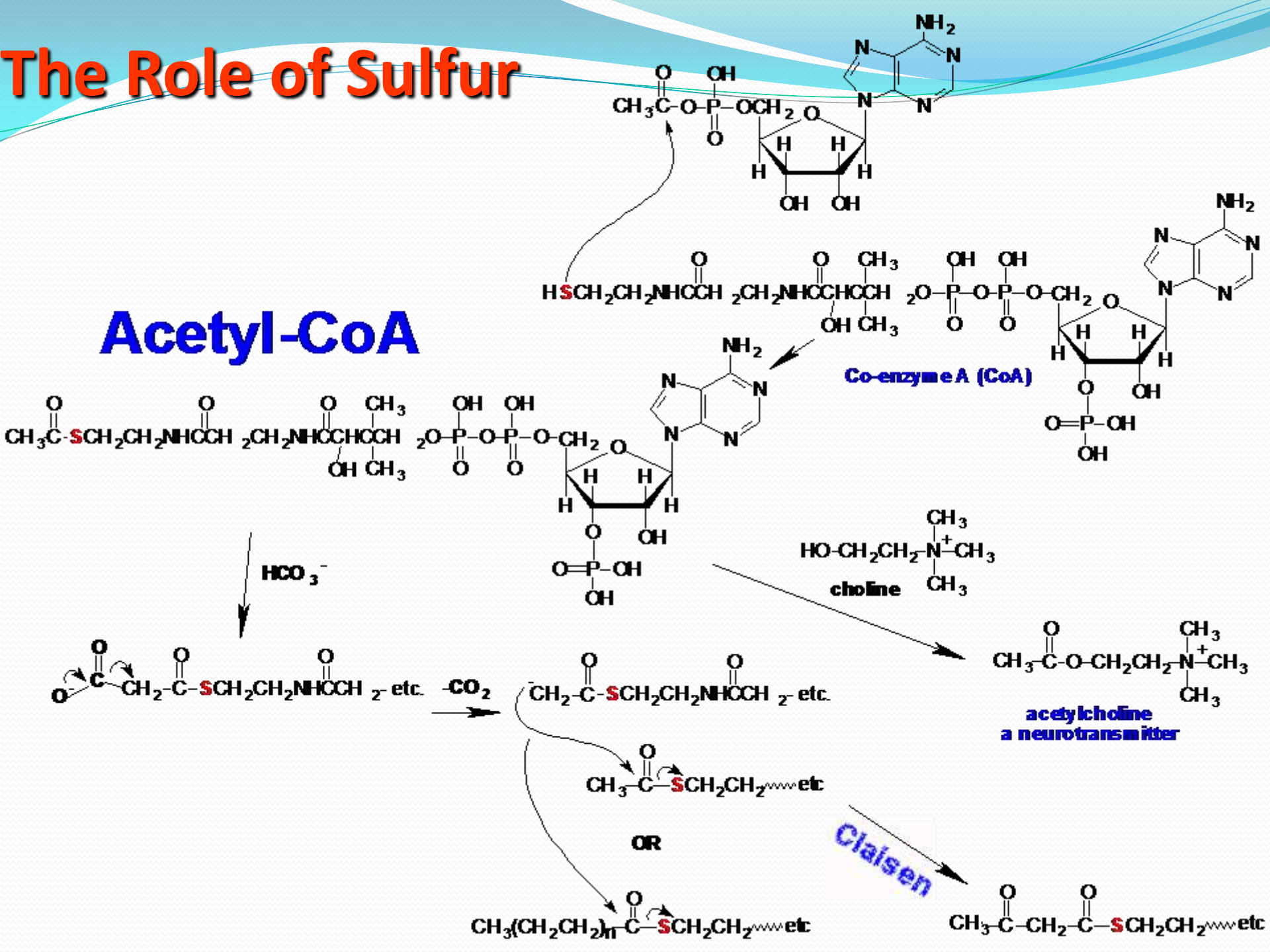
Biosynthetic Transformations: C-C Bond Formⁿ / Co-A Structure

Bonds to carbonyl
carbons through
sulfur



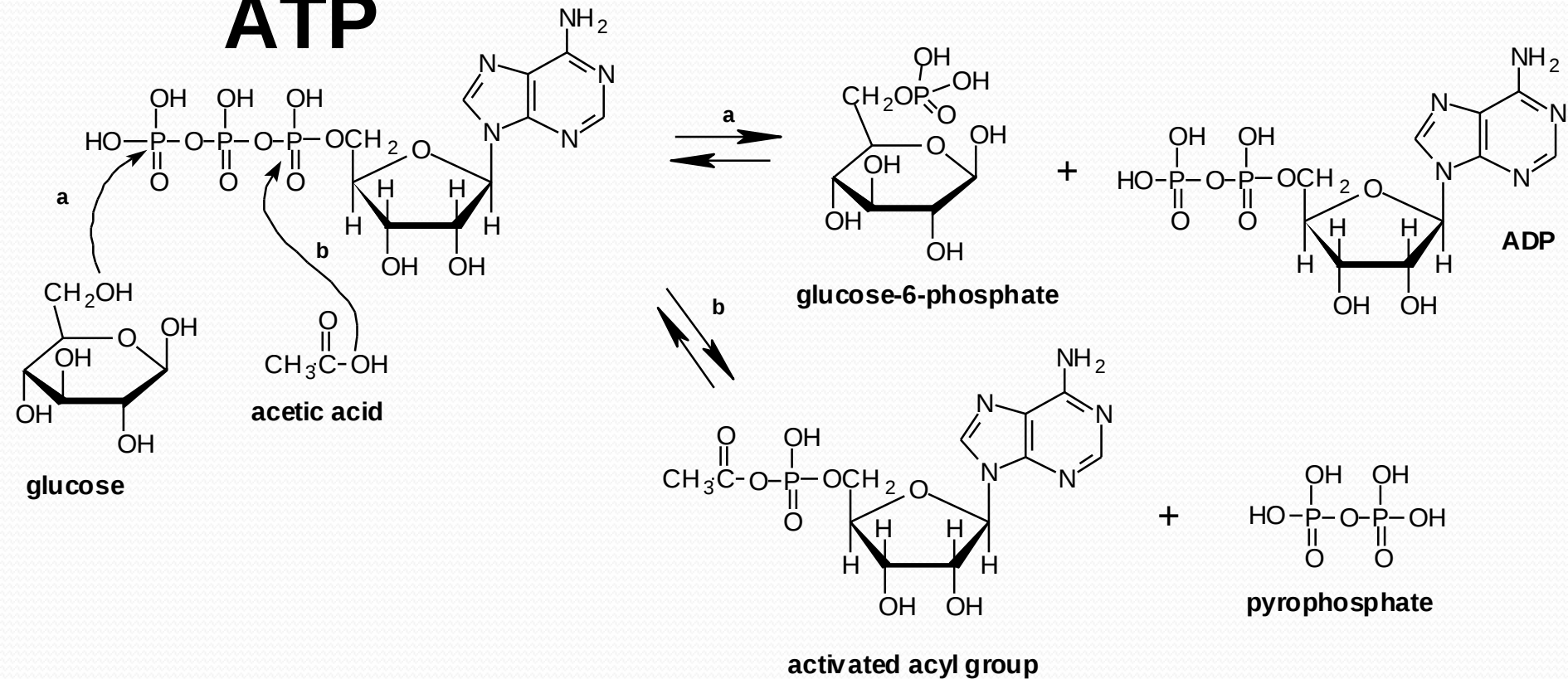
The Role of Sulfur

Acetyl-CoA

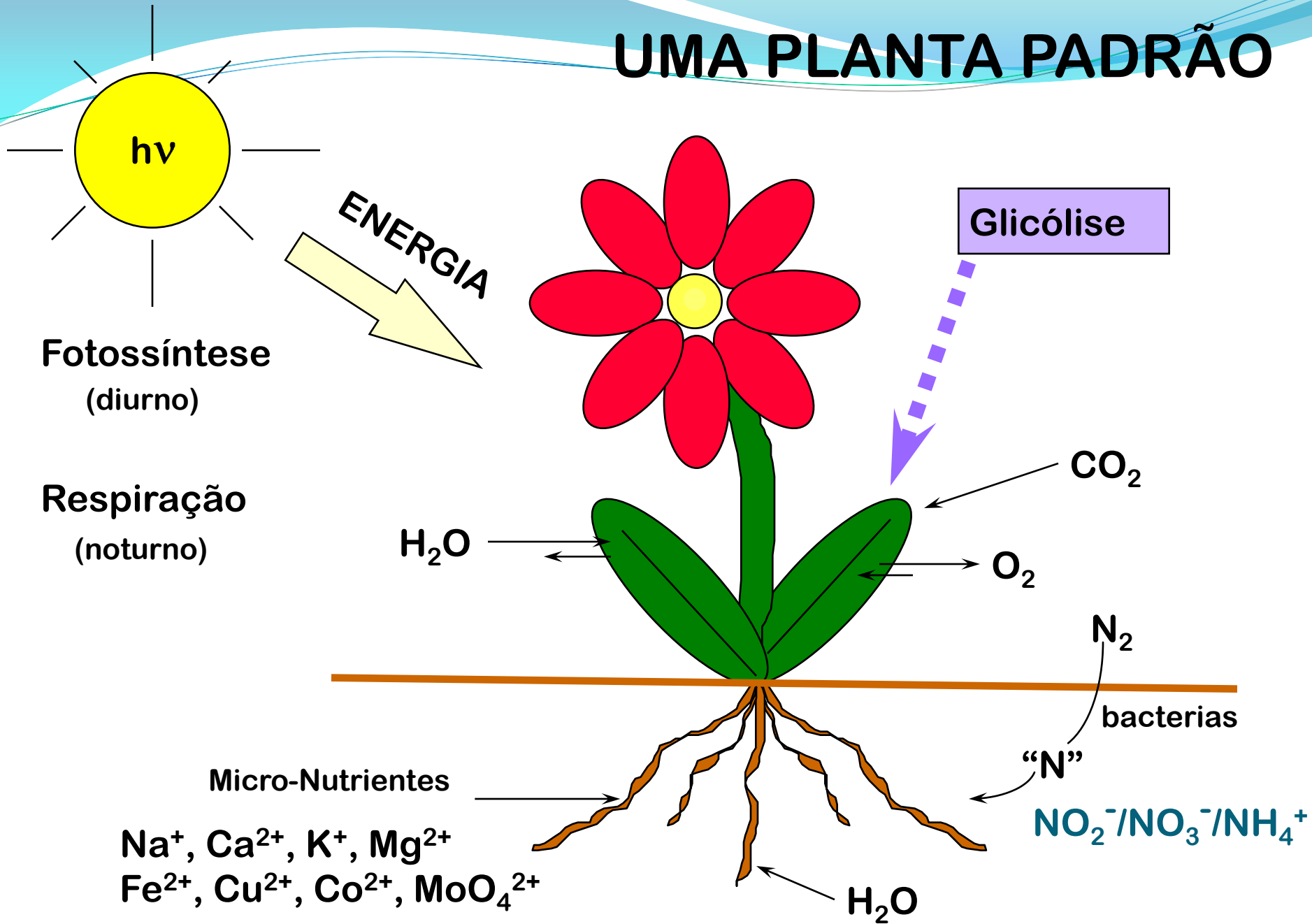


The Role of Phosphorus

ATP



UMA PLANTA PADRÃO



Pequena Lista de Produtos Úteis Obtidos de Plantas

- Alimentos e bebidas
- Especiarias
- Corantes e pigmentos
- Cosméticos e perfumes
- Óleos industriais, ceras, gomas e resinas
- Taninos
- Saponinas
- Borracha e Fibras Naturais
- Madeira
- Inseticidas e herbicidas
- Plantas Medicinais
- Medicamentos
- Especialidades Químicas



METABOLISMO PRIMÁRIO

Fotossíntese

Glicose

Carboidratos

METABOLISMO SECUNDÁRIO

METABOLISMO SECUNDÁRIO

Unidades de síntese

Aminoácidos

Proteínas

síntese

enzimas

regulação

Ácidos Nucléicos

reprodução

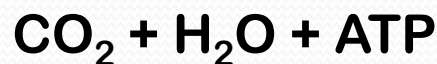
RNA DNA

G
L
I
C
Ó
L
I
S
E

Ácidos Graxos
Lipídeos

Acetil-CoA

Ciclo do
Ácido
Cítrico



Fenil-
propanóides
Flavonóides

Alcalóides

Acetogeninas
Terpenos
Esteróides

Metabólitos Primários

➤ O metabolismo primário é universal

- Esses metabólitos ocorrem em TODOS OS ORGANISMOS VIVOS
 - Ex. DNA, ou os 20 Aminoácidos que formam as proteínas
 - Os Metabólitos primários são ESSENCIAIS PARA A MANUTENÇÃO DA VIDA. Processos:

Fotossíntese

Glicólise

Ciclo do Ácido cítrico

Síntese de aminoácidos

Transaminação

Síntese de proteínas e enzimas

Síntese de coenzimas

Síntese de materiais estruturais

Duplicação do material genético

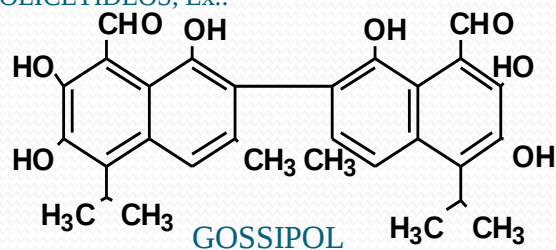
Reprodução das células

Absorção de nutrientes

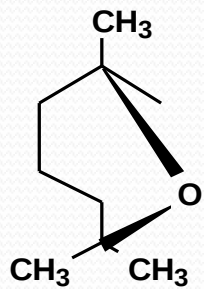
Metabólitos Secundários

- ❧ O metabolismo secundário compreende os processos químicos específicos para uma planta e não é universal.
- ❧ Em alguns casos parte desse processo é comum a um certo número de plantas ou famílias vegetais, mas um produto específico (produto natural) geralmente é diferente nas diferentes plantas.
- ❧ Os metabólitos secundários (na maioria de casos) não parecem ser necessários à sobrevivência da planta, mas eles podem conferir uma vantagem competitiva.
- ❧ Esses metabólitos vêm sendo utilizados pela humanidade como medicamentos e ritualisticamente desde os primórdios da civilização

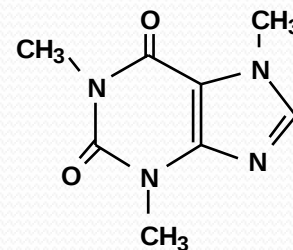
POLICETÍDEOS, Ex.:



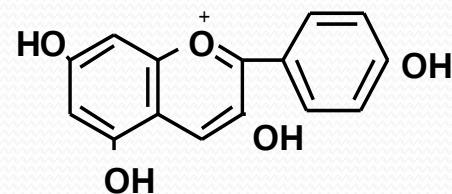
TERPENÓIDES, Ex.



ALCALÓIDES, Ex.,



FENÓLICOS, E.G.,



PRODUTOS
PRIMÁRIOS
VEGETAIS

A
Ç
Ú
C
A
R
E
S

S
I
M
P
L
E
S

PRODUTOS
SECUNDÁRIOS VEGETAIS

Classes de Metabólitos Secundários

- APESAR DE SUA ENORME DIVERSIDADE ESTRUTURAL, OS METABÓLITOS SECUNDÁRIOS PODEM SER CLASSIFICADOS EM CERCA DE QUATRO CLASSES DE COMPOSTOS PRINCIPAIS
- TODOS SURGEM COMO RAMOS DE BIOSSÍNTESE DO **METABOLISMO PRIMÁRIO**
- Policetídeos e terpenóides - derivados de lipídeos
- Alcalóides e fenólicos - Provenientes aminoácidos (alguns fenólicos são policetídeos)
- "HÍBRIDOS biossintéticos" - moléculas derivadas de mais de uma classe de metabólitos primários
- POR EXEMPLO Taxol - é tanto um terpenóide como um alcalóide
- THC (tetra-hidrocanabinol) é tanto um terpenóides como um policetídeo
- Em última análise, todos os metabólitos secundários (e metabólitos primários) são derivados de açúcares simples.

Biosynthetic Building Blocks

- Precise biosynthetic pathways: not known
- Most use a small number of *building blocks*
- Amino acids and:

