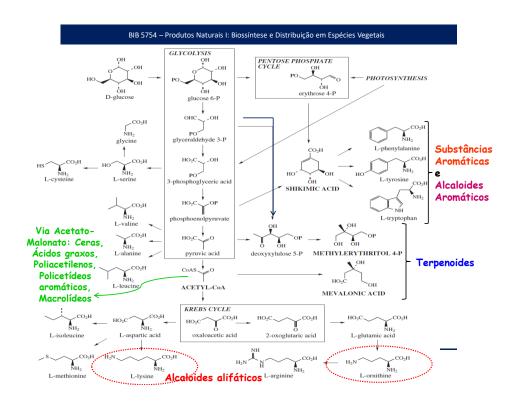
Via do Ácido Chiquímico (Chiquimato):

Derivados C₆-C₁, C₆-C₂ e C₆-C₃

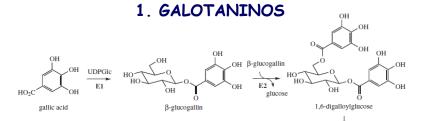
Prof. Marcelo J. Pena Ferreira



FORMAÇÃO DO PRECURSOR DA VIA

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

DERIVADOS C6-C1: TANINOS HIDROLISÁVEIS



Taninos

√ promovem adstringência de alimentos e bebidas

 ✓ utilizados em curtimento de peles de animais

E1: gallate 1-β-glucosyltransferase E2: β-glucogallin *O*-galloyltransferase

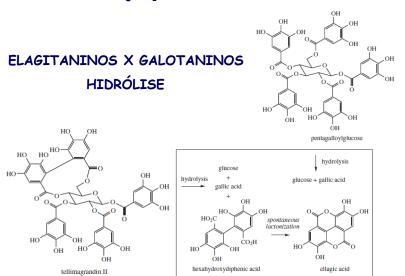
E3-5: galloyltransferases

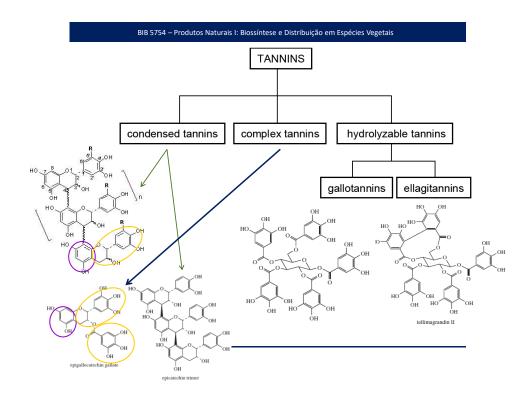
β-glucogallin (3 ×)

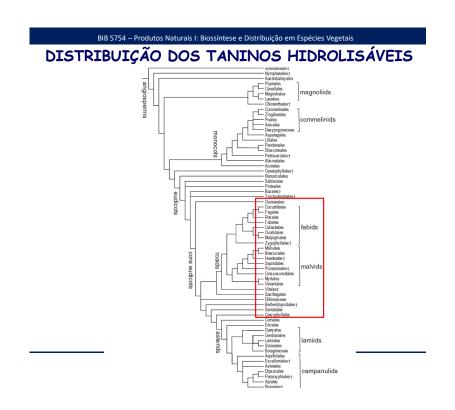
DERIVADOS C_6 - C_1 : TANINOS HIDROLISÁVEIS

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

DERIVADOS C_6 - C_1 : TANINOS HIDROLISÁVEIS

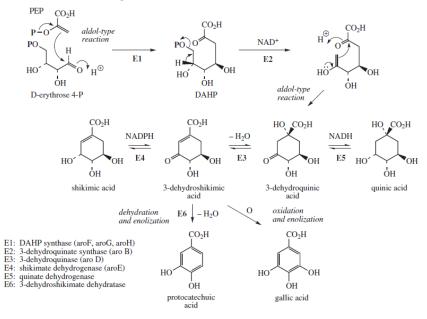






BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

FORMAÇÃO DO PRECURSOR DA VIA

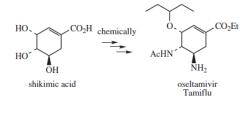








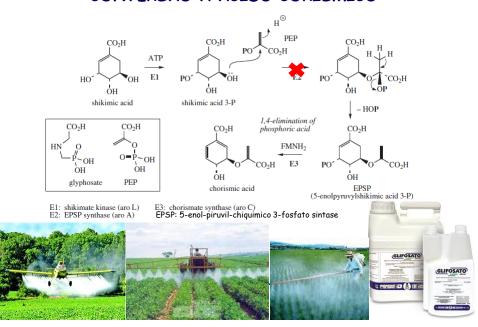
Illicium verum (Schisandraceae) Anis-estrelado - "Shikimi"





BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

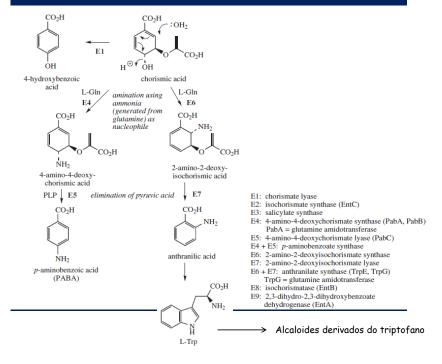
CONVERSÃO À ÁCIDO CORÍSMICO

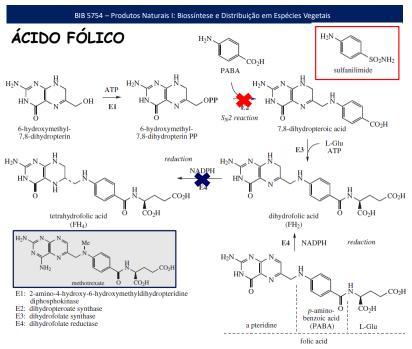


$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \hline \\ \text{OH} \\ \text{chorismic acid} \end{array} \xrightarrow{\text{corismato liase}} \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \hline \\ \text{OH} \\ \\ \text{4-hydroxybenzoic acid} \end{array}$$

3. CROMENOS

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais





Encontrado em vegetais verdes escuros (brocólis, espinafre, ...) e grãos (ervilha, lentilha, feijão, ...)

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

FORMAÇÃO DO AMINOÁCIDO TRIPTOFANO

$$\begin{array}{c} \text{CO}_{2}\text{H} & \text{S}_{N2} \ \textit{reaction} \\ \text{NH}_{2} & \text{CH}_{2}\text{OP} \\ \text{anthranilic} \\ \text{acid} & \text{PPO} \ \text{OH} \\ \text{OH} & \text{OH} \\ \text{phosphoribosyl PP} \\ \text{phosphoribosyl anthranilic acid} \\ \text{HO} & \text{OP} \\ \text{HO} &$$

- E1: anthranilate phosphoribosyltransferase (TrpD)
 E2: phosphoribosylanthranilate isomerase (TrpC)
 E3: indole-3-glycerol phosphate synthase (TrpC)
 E4: tryptophan synthase (TrpA, TrpB)

CO₂H CO_2H :OH₂ EM MICRORGANISMOS H⊕√OH ÓН 4-hydroxybenzoic acid chorismic acid L-Gln L-Gln amination using ammonia **₹** E6 (generated from glutamine) as nucleophile CO₂H CO₂H NH2 NH_2 2-amino-2-deoxy-4-amino-4-deoxy-chorismic acid PLP E5 E7 elimination of pyruvic acid E1: chorismate lyase E2: isochorismate synthase (EntC) CO₂H CO₂H E3: salicylate synthase 4-amino-4-deoxychorismate synthase (PabA, PabB) E4: 4-amino-4-deoxychorismate synthase (Pat PabA = glutamine amidotransferas E5: 4-amino-4-deoxychorismate lyase (PabC) E4 + E5: p-aminobenzoate synthase E6: 2-amino-2-deoxyisochorismate synthase E7: 2-amino-2-deoxyisochorismate lyase anthranilic acid $\dot{N}H_2$ p-aminobenzoic acid E7: 2-animo-2-coxystectorismate tyase E6 + E7: anthranilate synthase (TrpE, TrpG) TrpG = glutamine amidotransferase E8: isochorismatase (EntB) E9: 2,3-dihydro-2,3-dihydroxybenzoate dehydrogenase (EntA) (PABA) CO₂H NHo N H Alcaloides derivados do triptofano L-Trp

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

EM MICRORGANISMOS

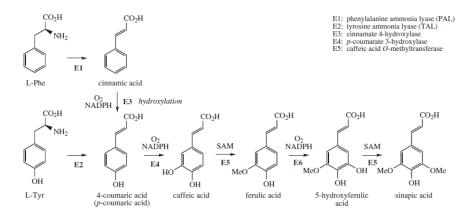
FORMAÇÃO DOS AAS. FENILALANINA E TIROSINA

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

Em Animais....

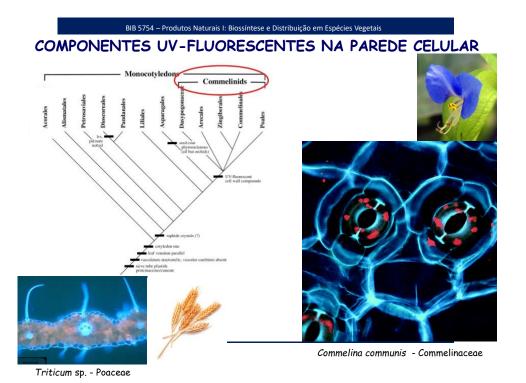
- ✓ Aminoácidos aromáticos essenciais
- ✓ Tirosina formada pela hidroxilação da fenilalanina
- √ Síntese de catecolaminas (noradrenalina, adrenalina) e melalanina

4. DERIVADOS DO ÁCIDO CINÂMICO (C6-C3)



 \checkmark podem ocorrer na forma livre ou esterificados

✓ (?) distribuição universal



C_6 - C_1 + C_6 - C_3 : ÁCIDO CLOROGÊNICO E DERIVADOS

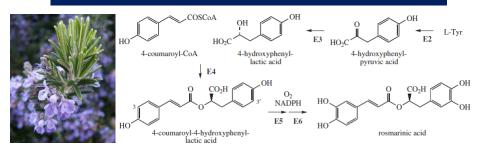
E1: quinate O-hydroxycinnamoyltransferase



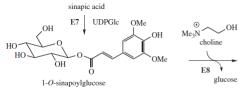
O café torrado tem aproximadamente 5 vezes mais ácido clorogênico do que cafeína.

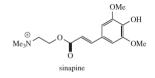
O ácido clorogênico tem alta atividade antioxidante, controla o dano celular e reduz a [glicose].

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais



- E2: tyrosine aminotransferase E3: hydroxyphenylpyruvate reductase
- E4: hydroxycinnamoyl-CoA:hydroxyphenyllactate hydroxycinnamoyl transferase (rosmarinic acid synthase) E5, E6: hydroxycinnamoyl-hydroxyphenyllactate 3- and 3'-hydroxylases







- E7: sinapate 1-glucosyltransferase E8: sinapoylglucose:choline *O*-sinapoyltransferase (sinapine synthase)

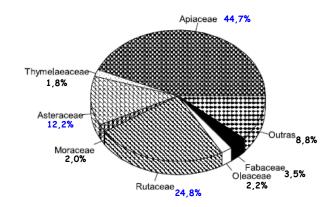
5. CUMARINAS

✓ Lactonas de C_6 - C_3

√ Frequentes em várias famílias de Angiospermas

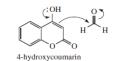
BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

5. CUMARINAS



✓ Distribuídas em todos os clados do APG-IV

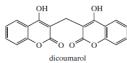
5. CUMARINAS



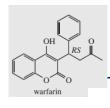




Melilotus officinalis (Fabaceae) Trevo-doce



- ✓ Intoxicação do gado no pasto
- ✓ Interfere com Vitamina K na coagulação sanguínea conduzindo à hemorragia letal
- ✓ Dicumarol pacientes em risco de tromboses

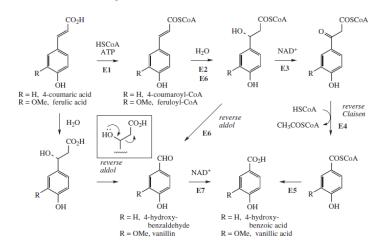


- Warfarina: cumarina sintética
- Empregada como rodenticida

✓ Fotosensibilização

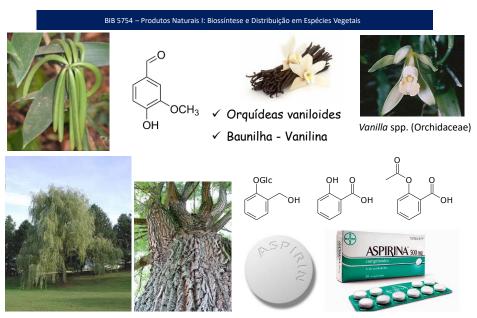
BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

6. DERIVADOS C_6 - C_1 OBTIDOS POR UNIDADES C_6 - C_3



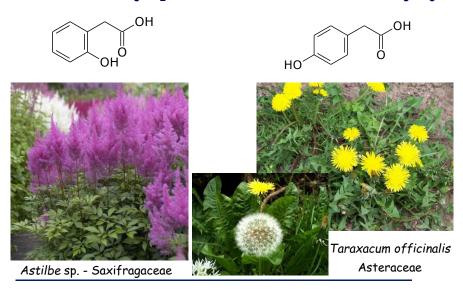
\checkmark Ácidos fenólicos C_6 - C_1 : distribuição universal

- E1: CoA ligase E2: enoyl-CoA hydratase E3: dehydrogenase
- E4: thiolase E5: thioesterase
- E6: enoyl-CoA hydratase/lyase E7: dehydrogenase



Salicina: Aspirina: inibe a atividade da COX, por transferência de um grupo acetil para o grupo hidroxílico do aa. serina da enzima. A aspirina reduz o processo inflamatório e inibe a síntese de prostaglandinas.

7. DERIVADOS C_6 - C_2 OBTIDOS POR UNIDADES C_6 - C_3

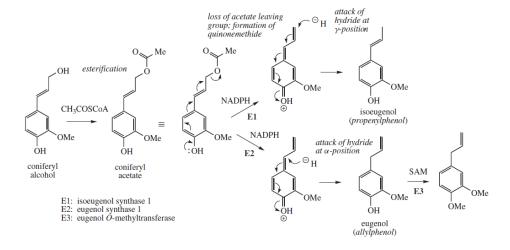


 \checkmark Ácidos fenólicos C_6 - C_2 : distribuição restrita

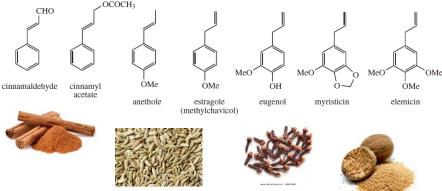
REDUÇÃO DOS ÁCIDOS A ÁLCOOIS

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

CONVERSÃO DOS ÁLCOOIS A FENILPROPENOIDES



8. FENILPROPANOIDES (C_6-C_3)



Funcho - Foeniculum vulgare Anis - Pimpinella anisum Anis-estrela - Illicium verum



Noz-moscada - Myristica fragrans

√ Componentes de óleos voláteis

✓ Funções: Alelopatia, antimicrobiana

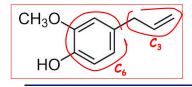
BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais



Syzygium aromaticum - Myrtaceae cravo



Botões florais de cravo, fonte de óleo volátil.



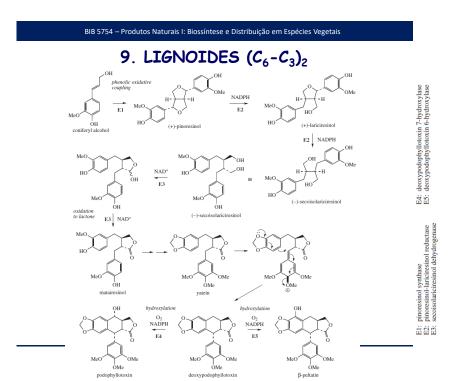
Eugenol: principal componente do óleo de cravo.

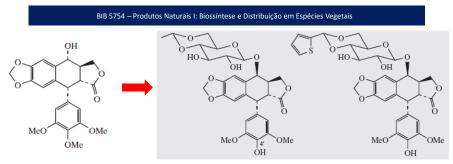
Atua: anestésico bucal.

DÍMEROS $(C_6-C_3)_2$ E POLÍMEROS $(C_6-C_3)_n$

BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

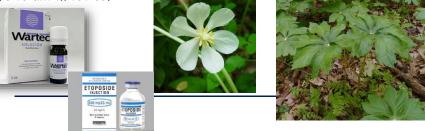
FORMAÇÃO DOS DÍMEROS E POLÍMEROS





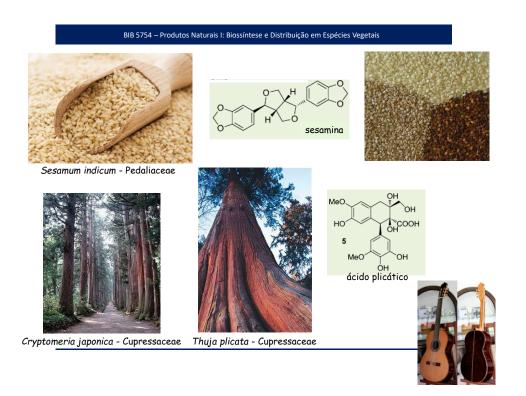
Podofilotoxina: isolado das raízes de $Podophyllum\ hexandrum\ e\ P.$ $peltatum\ e\ usado\ na\ quimioterapia\ do\ câncer\ de\ pulmão,\ entre\ outros.$

A substância e os derivados (etoposídeo e teniposídeo) possuem efeito antimitótico.

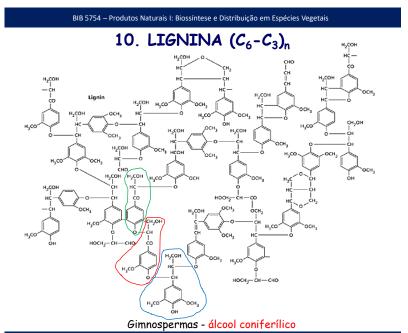




✓ Redução das taxas de incidência de tumores de próstata e mama

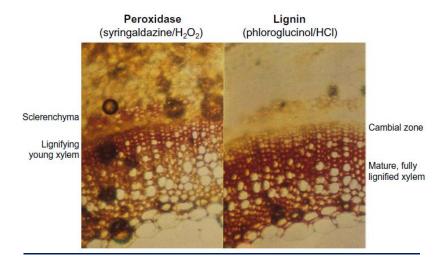


LIGNANAS X NEOLIGNANAS LIGNANAS X NEOLIGNANAS Amborelaises Nymphaeaises Nymphaeai



Eudicotileôneas - álcoois coniferílico e sinapílico Monocotiledôneas - álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumaroílico

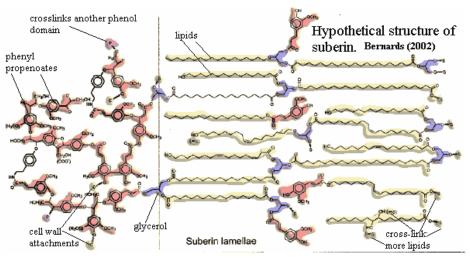
Detecção em Forsythia da atividade da enzima peroxidase e deposição de lignina



BIB 5754 – Produtos Naturais I: Biossíntese e Distribuição em Espécies Vegetais

SUBERINA

✓ Suberina: derivados de ácidos graxos de cadeia longa e ácidos cinâmicos



http://www.palaeos.com/Plants/Lists/Glossary/GlossarySi.html

