

METABOLISMO SECUNDÁRIO



O que é?



METABOLISMO SECUNDÁRIO

metabolismo primário – reações comuns em todas as plantas

metabolismo secundário – reações de distribuição restrita

Definição: compostos que não tem participação direta no metabolismo essencial para a sobrevivência da planta

compostos identificados: ca. 200 000

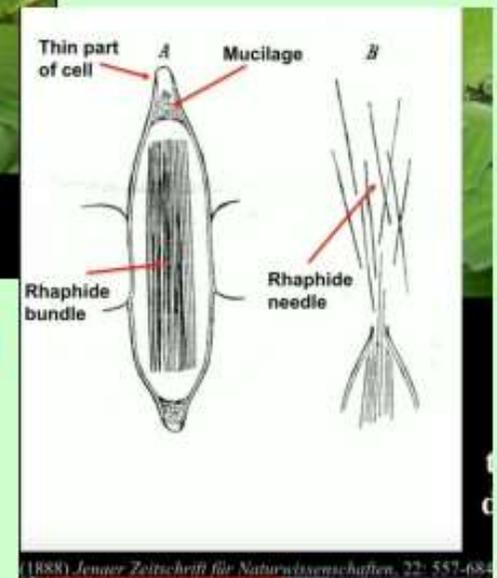
número de espécies identificadas: 391 000 (94% plantas vasculares)

Quantidade acumulada pode chegar a 10% do peso seco!

- Plantas base da cadeia alimentar
- Imóveis



Ernst Stahl



Funções na planta: agem na interação da planta com o ambiente

Sprengel (1793) sugeriu a função do odor das flores como atrativo para polinizadores
Darwin (1862) fez a mesma sugestão

atrativos (cheiro, cor e sabor)

proteção contra a herbivoria

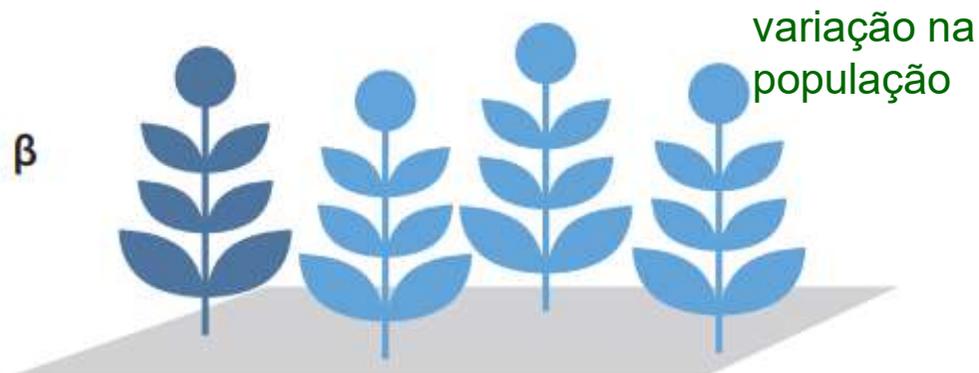
proteção contra patógenos

interferem na interação planta x planta e planta x microorganismos



- constitutivos
 - induzidos
-
- muitos fármacos são metabólitos secundários de plantas!
 - alguns compostos extremamente tóxicos!

Níveis de diversidade química



Modes of variation affecting selection at different levels of chemodiversity

Spatial

- Among-population variation in interactor community

Temporal

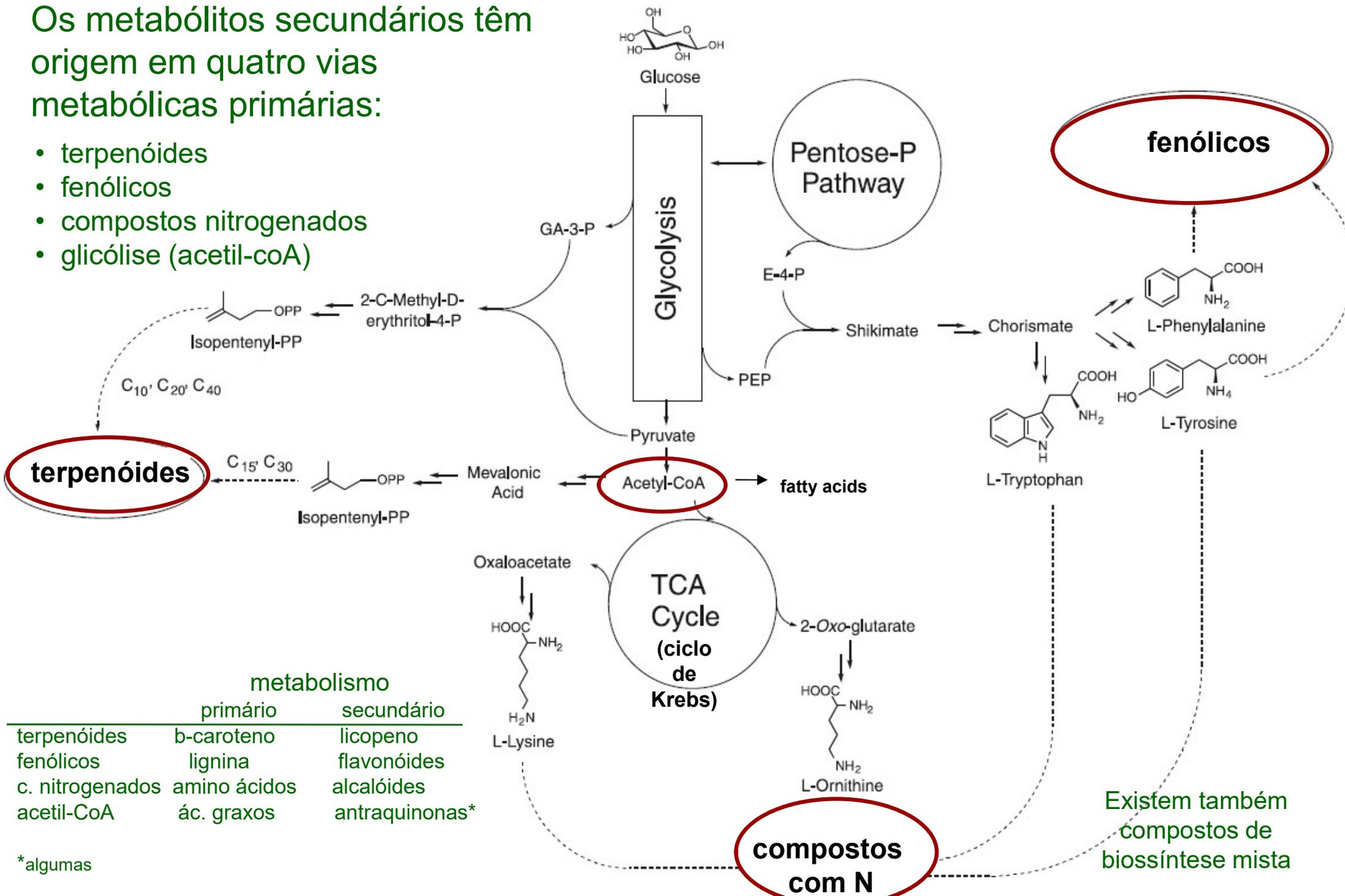
- Induction
- Ontogeny
- Phenology (seasonal variation)
- Fluctuating selection due to variation in herbivore population size (insect outbreaks or colonization)
- Fluctuation in local adaptation of interactors
- Changes in selection over the course of community succession

- Among-population variation in chemodiversity
- Local adaptation of herbivores or pollinators

- Among-population variation in plant community composition

Os metabólitos secundários têm origem em quatro vias metabólicas primárias:

- terpenóides
- fenólicos
- compostos nitrogenados
- glicólise (acetil-coA)

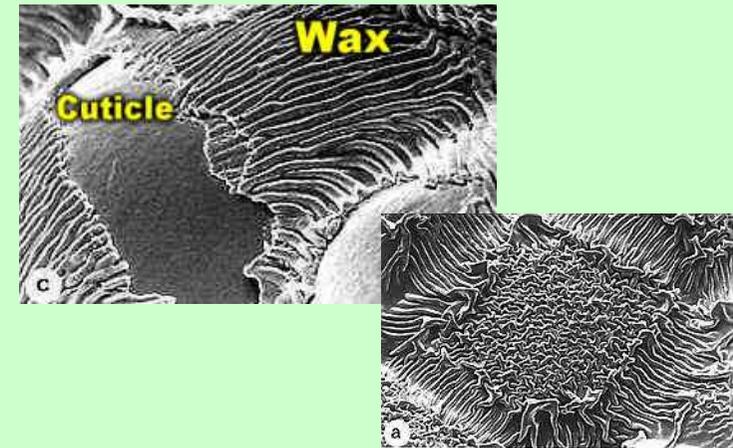
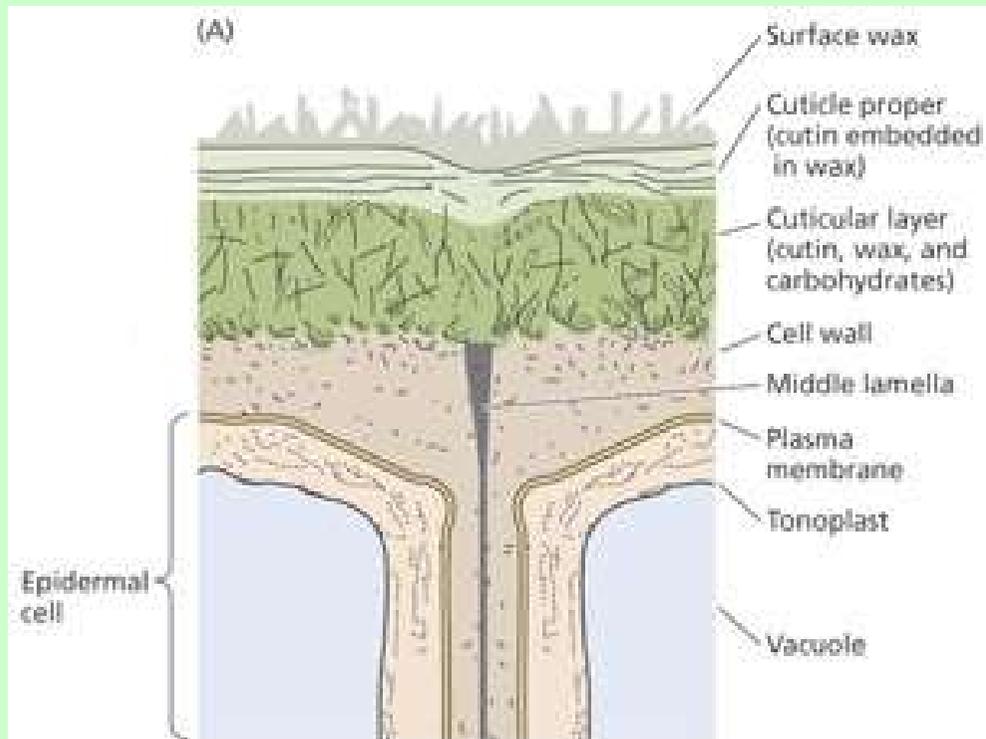


	metabolismo	
	primário	secundário
terpenóides	b-caroteno	licopeno
fenólicos	lignina	flavonóides
c. nitrogenados	amino ácidos	alcalóides
acetil-CoA	ác. graxos	antraquinonas*

*algumas

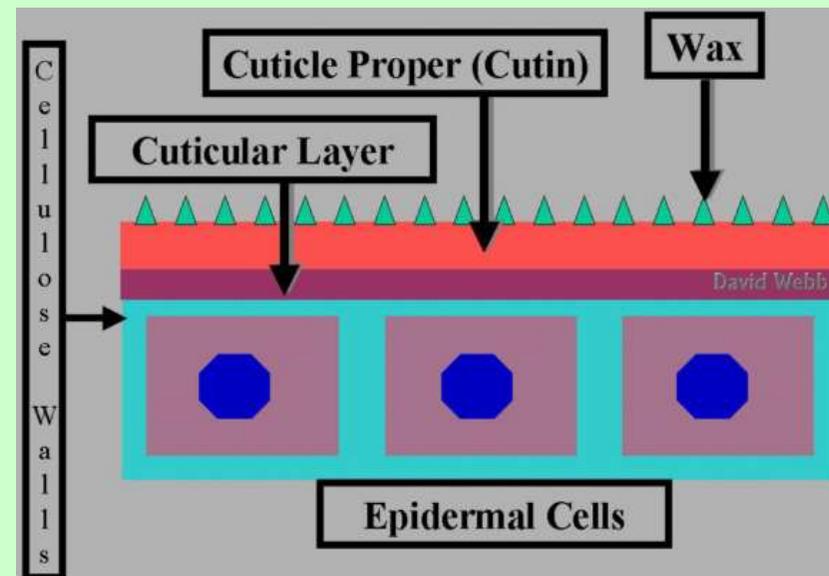
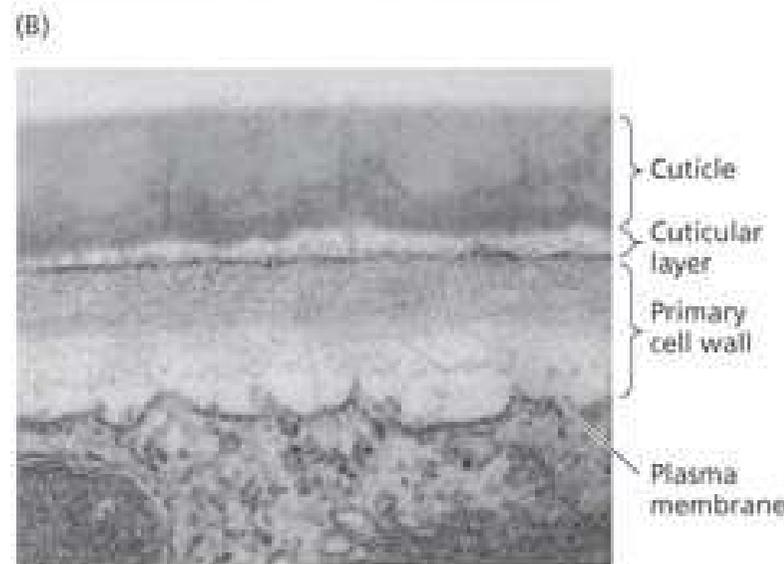
Existem também compostos de biossíntese mista

Via dos ácidos graxos:



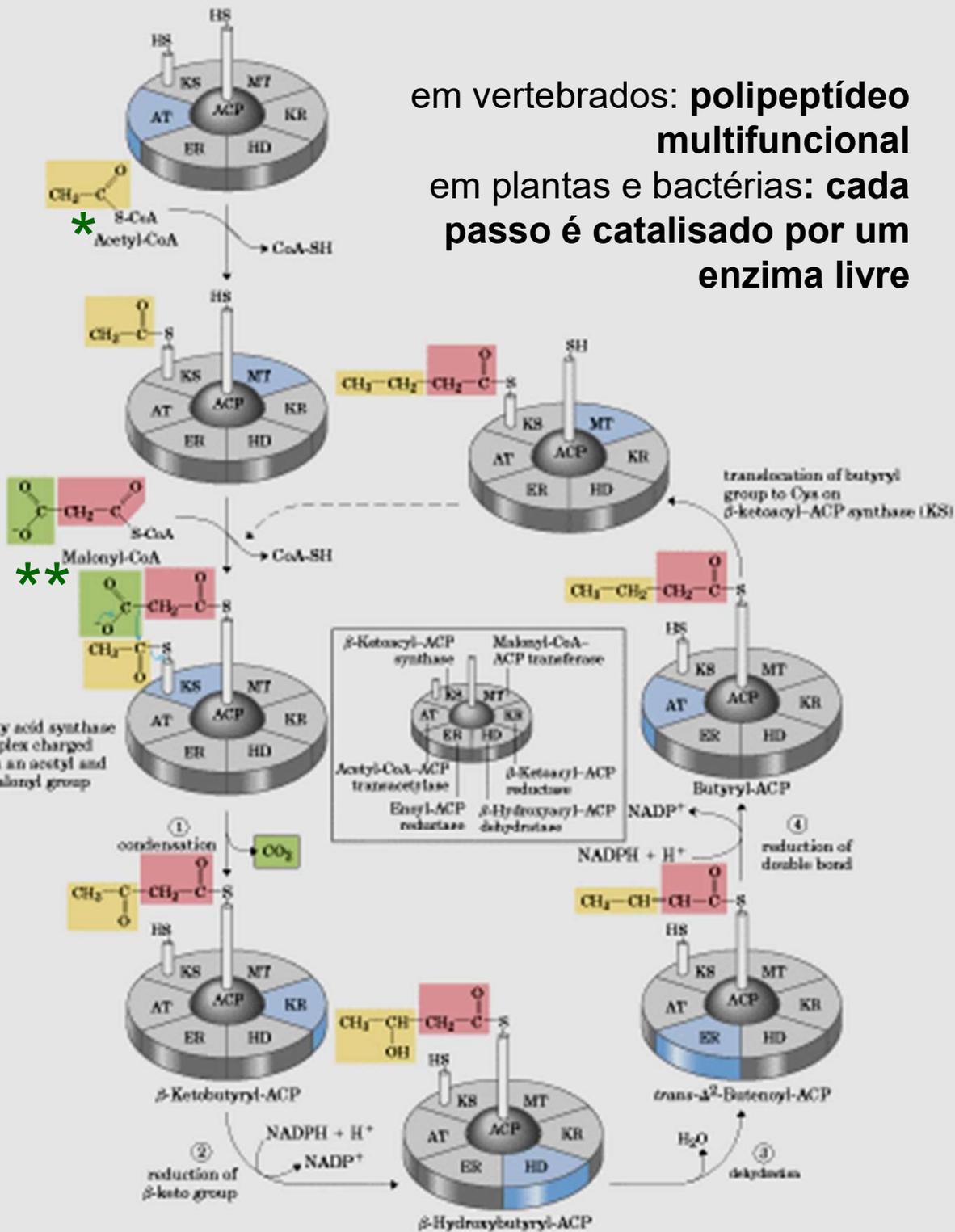
CUTINA, CERA e SUBERINA

- compostos altamente hidrofóbicos (impermeabilizantes)
- de difícil degradação por microorganismos



metabólitos secundários?

em vertebrados: **polipeptídeo multifuncional**
 em plantas e bactérias: **cada passo é catalisado por um enzima livre**



Ácido graxo sintase etapas da reação

AcCoA* → carregamento

MaCoA** → condensação

redução

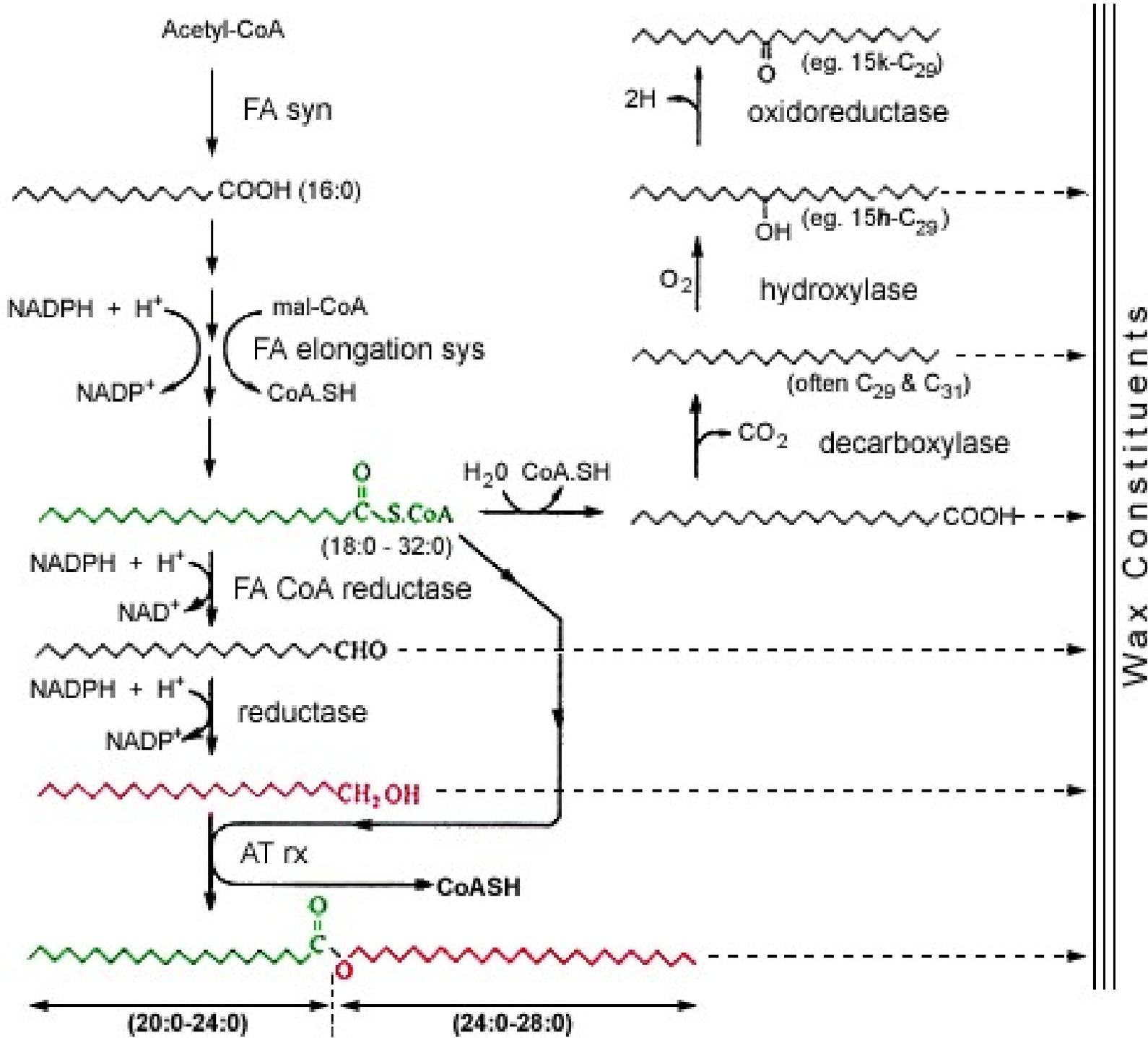
desidratação

redução

repetição da série de 4 reações

via dos ácidos graxos

Biossíntese de ceras

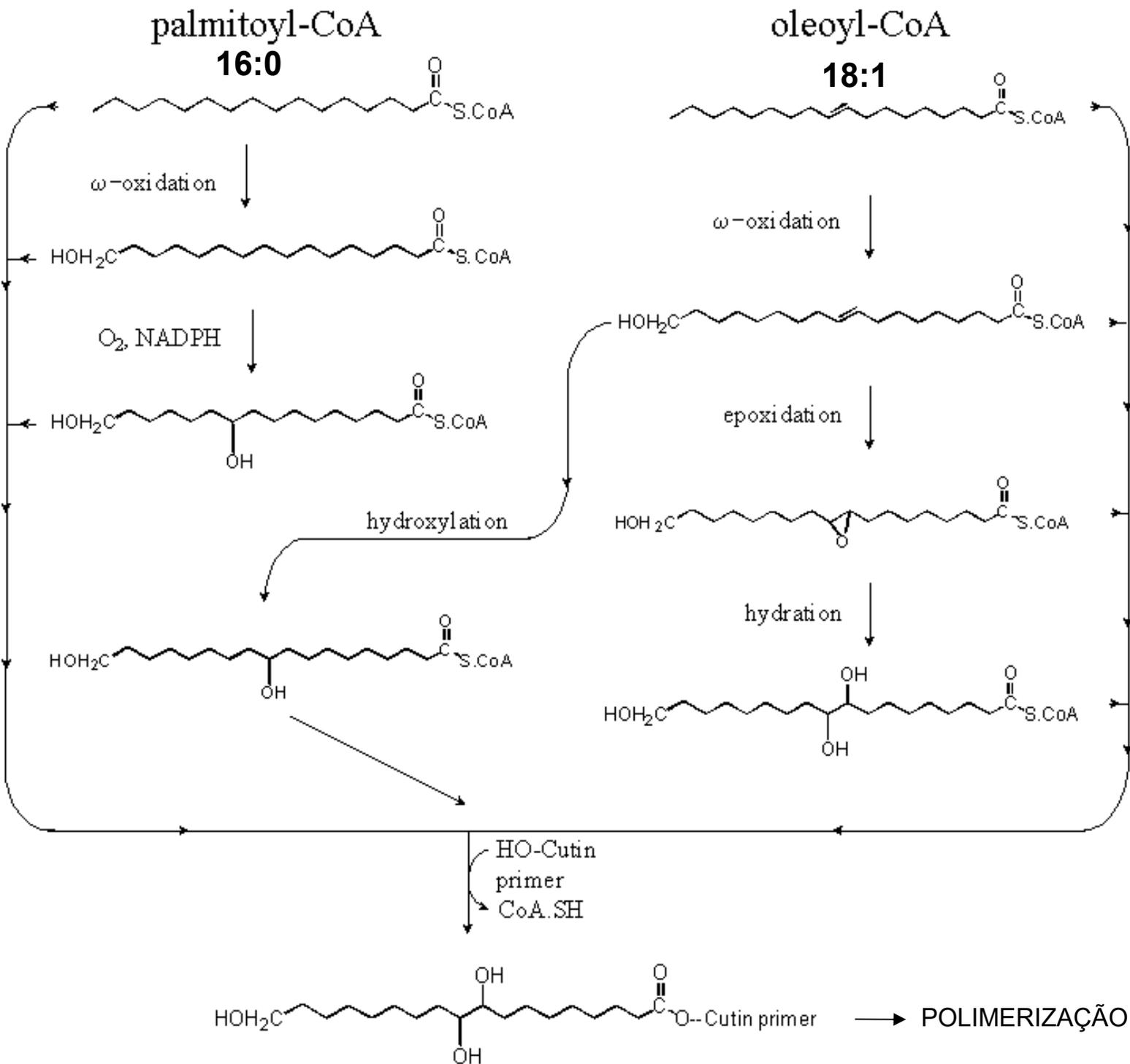


- ácidos
- aldeídos
- alcoois
- ésteres

via dos ácidos graxos

Biosynthesis of Major Wax Components

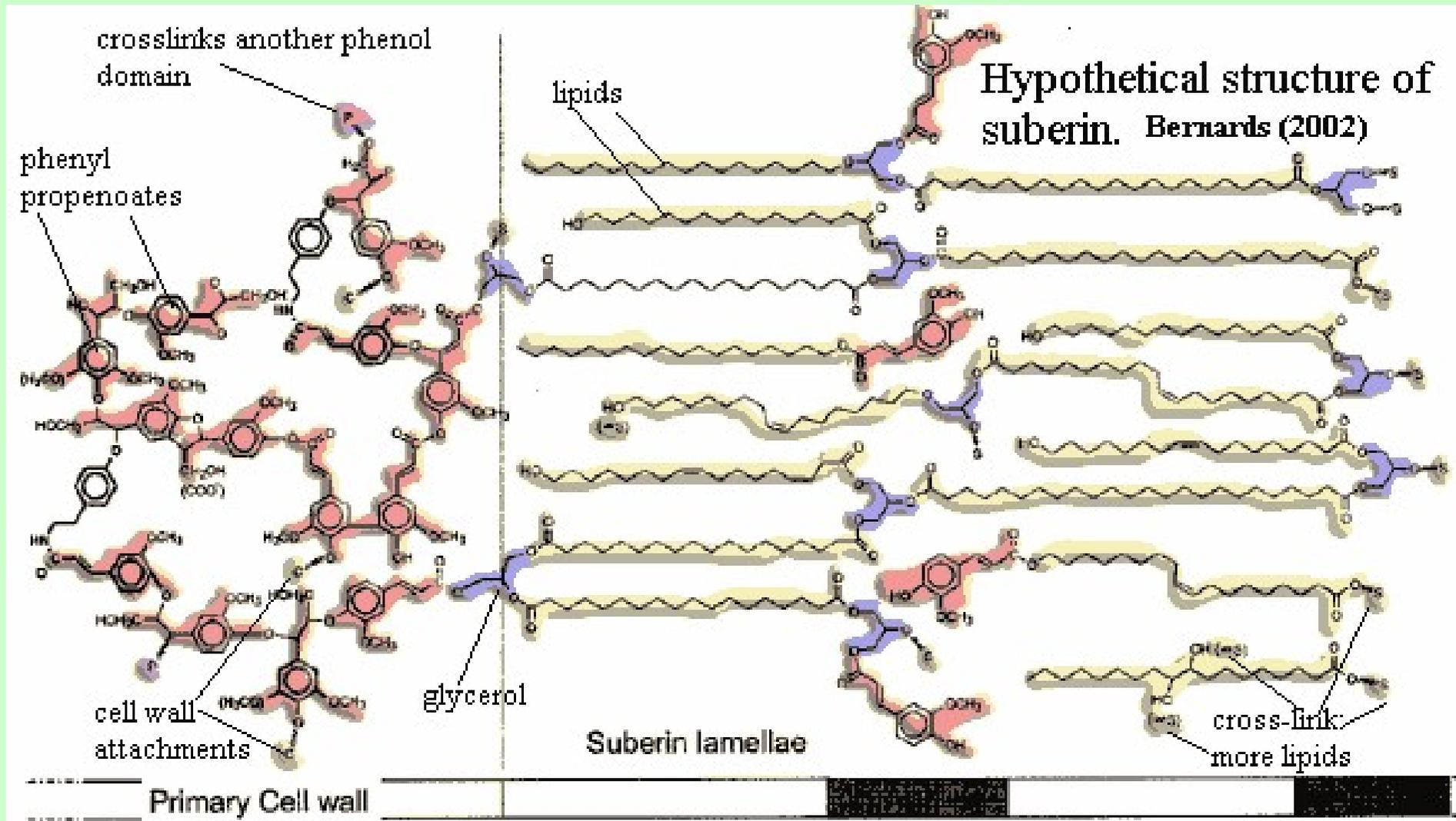
Biossíntese de cutina



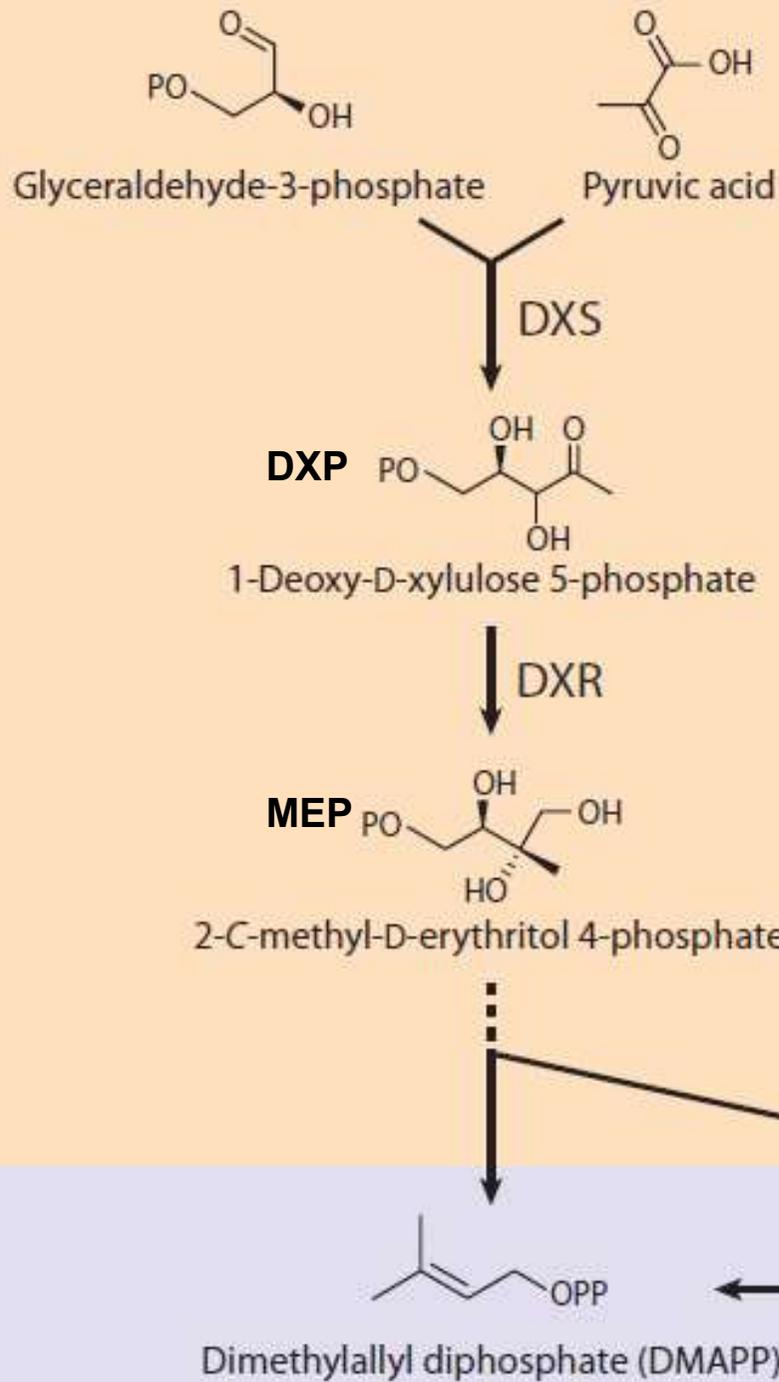
ác. graxos ligados entre si por ligações éster

via dos ácidos graxos

Suberina



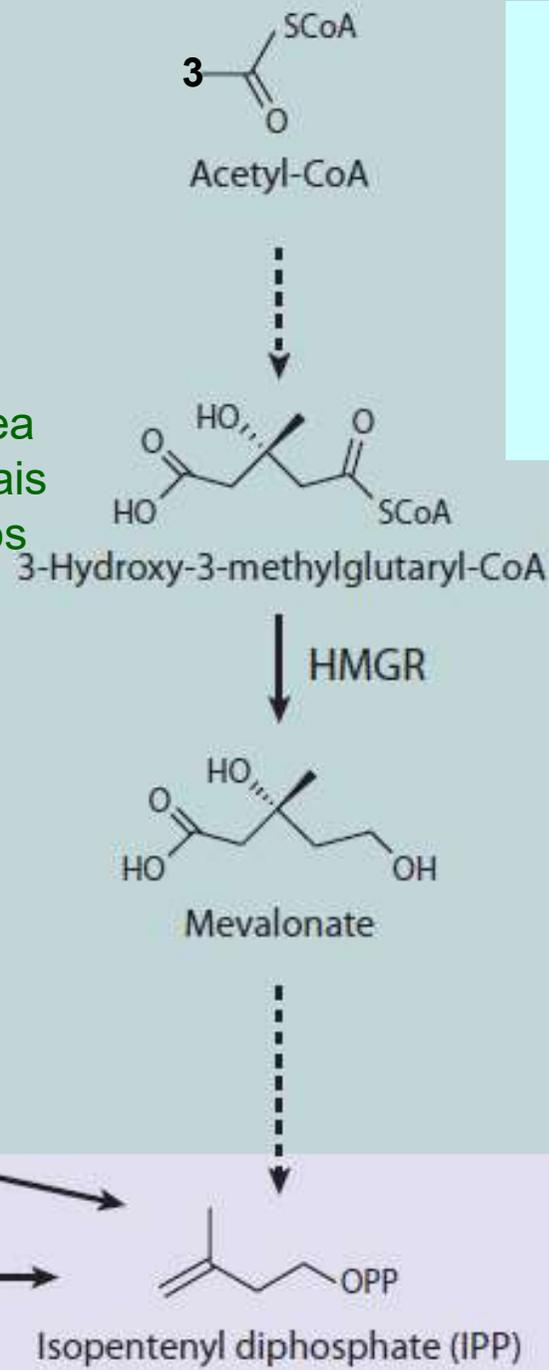
DXP pathway (MEP)



Mevalonate pathway

bactérias
plantas

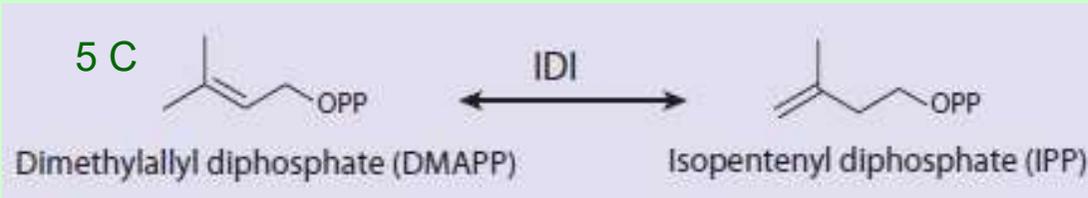
Archea
animais
fungos



Biossíntese de terpenóides:

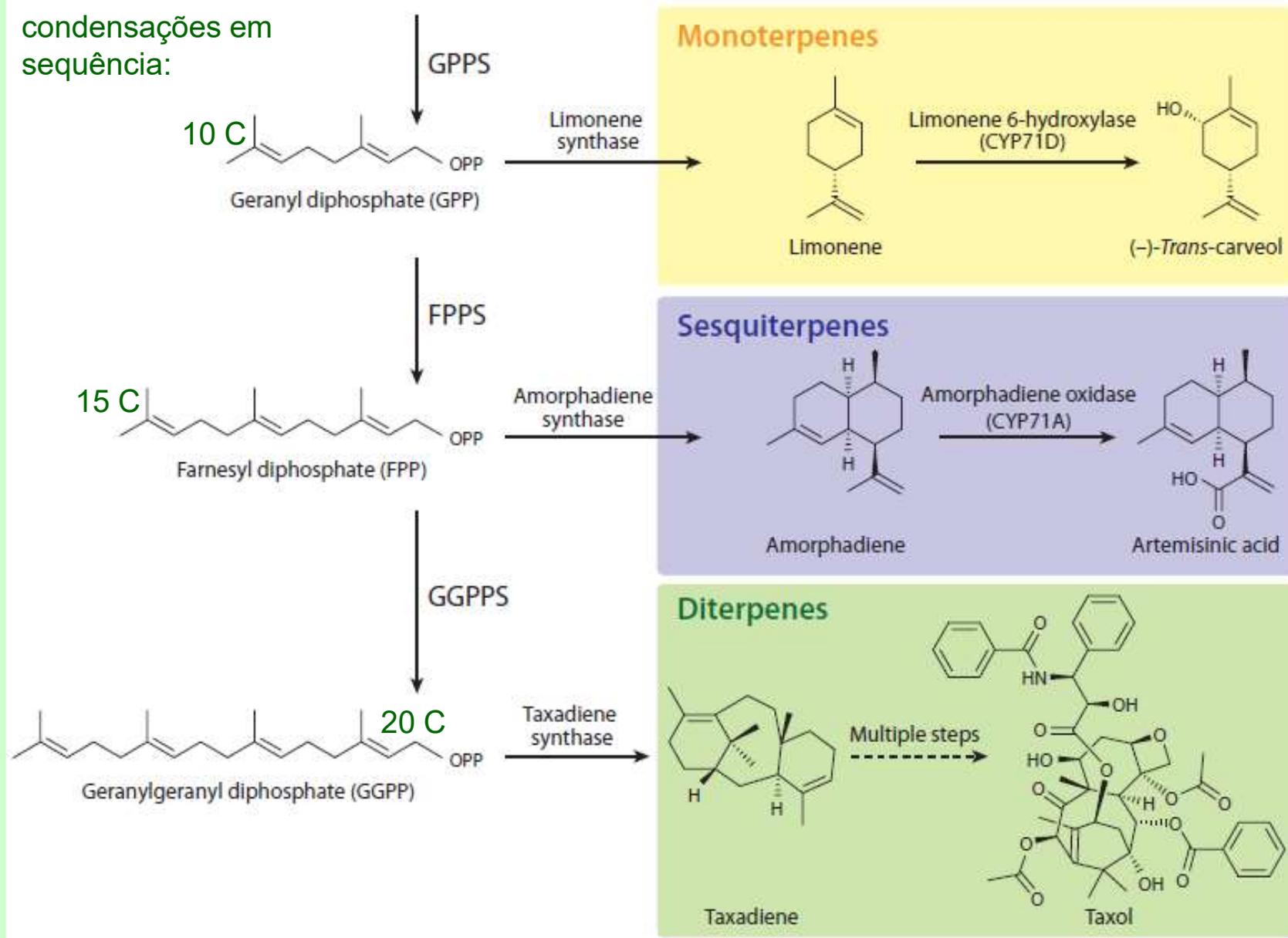
- duas vias:
- mevalonato
 - DXP

terpenos
≠ !!
terpenóides

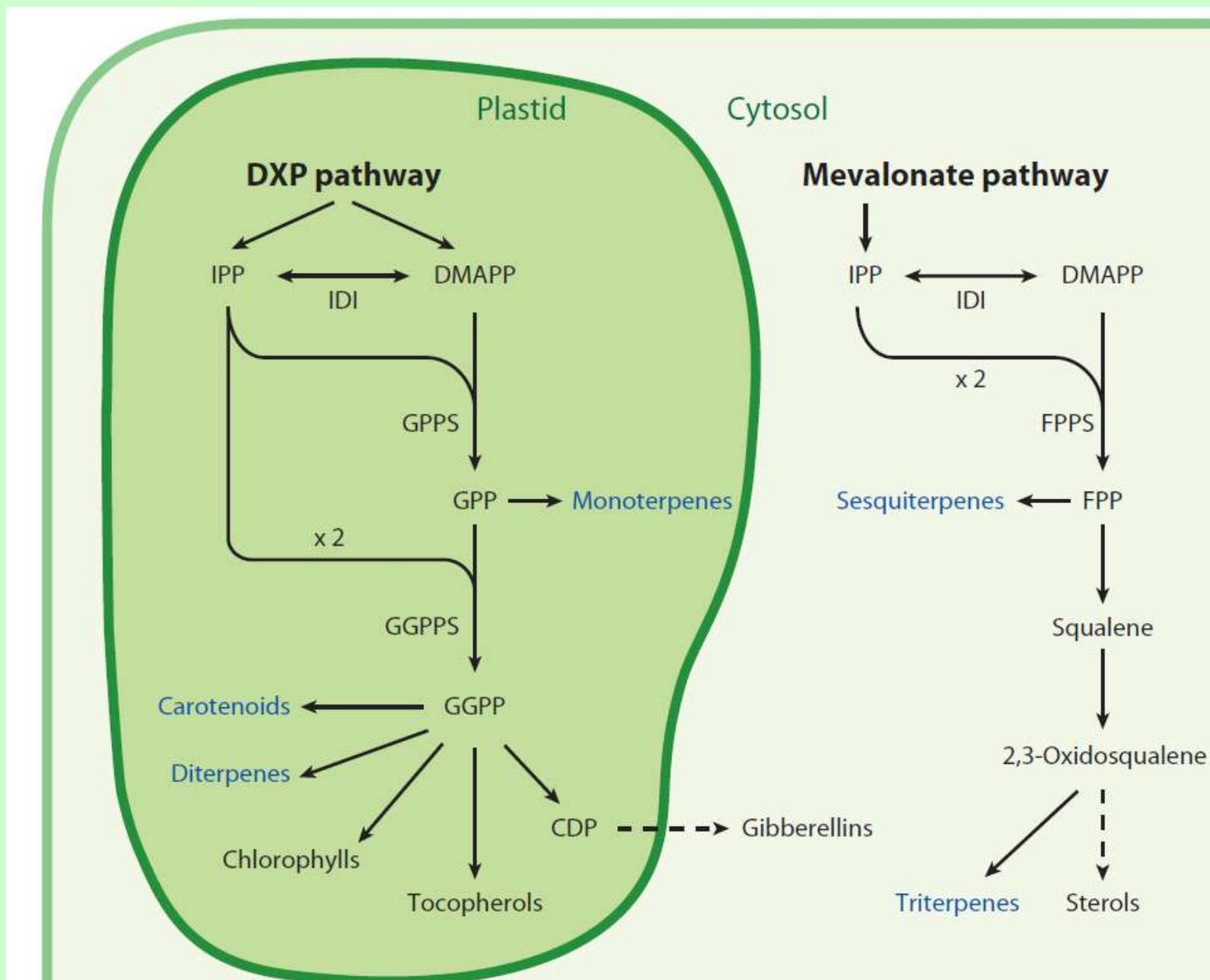


Via dos terpenóides:

condensações em sequência:



Compartimentalização das duas vias em plantas:



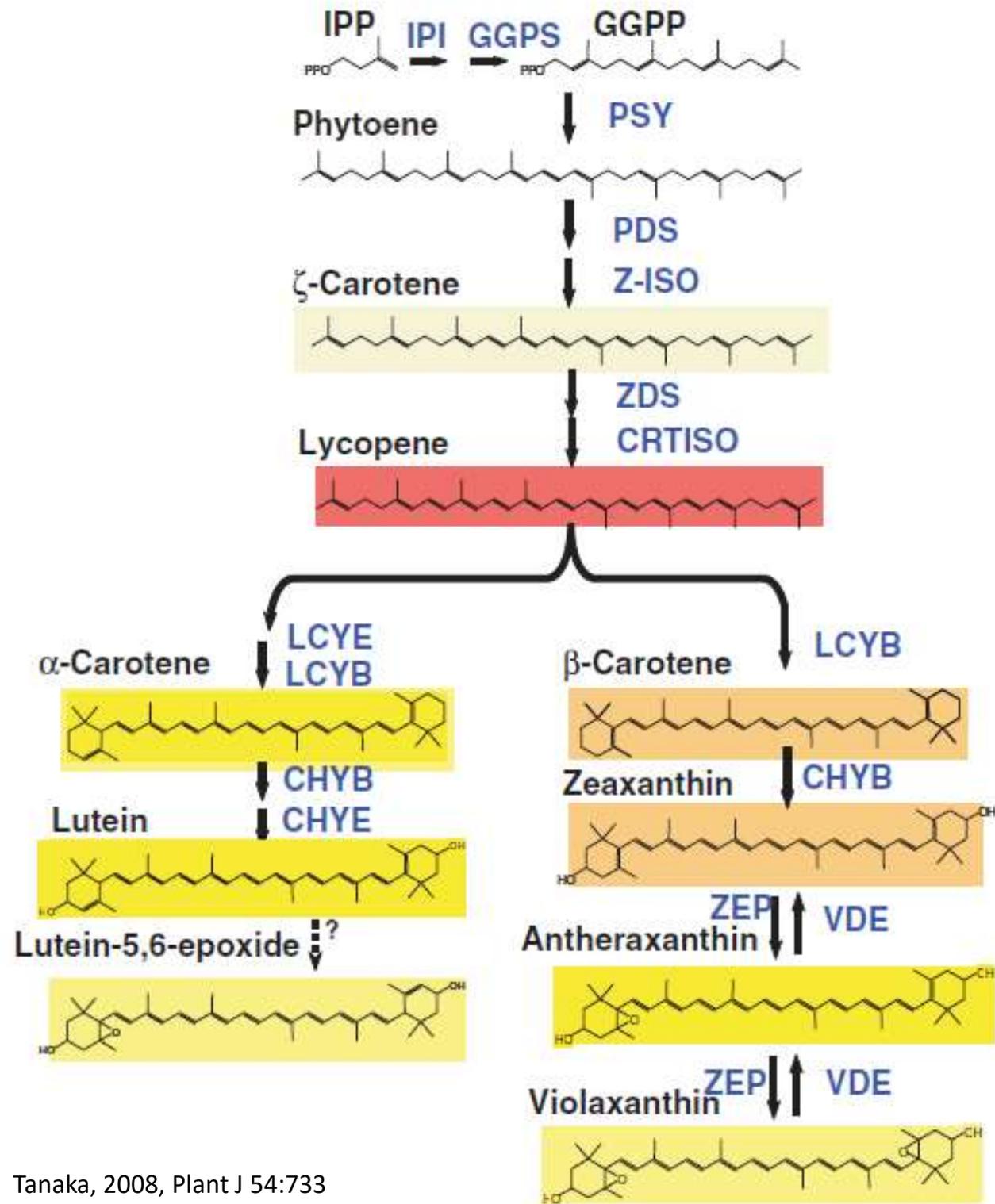
Via DXP presente em:

- algas
- eubactérias, sendo várias patogênicas
- protozoários do Filo Apicomplexa (contém plastídeos sem via fotossintética)

DXP
gliceraldeído-3-fosfato

Terpenóides

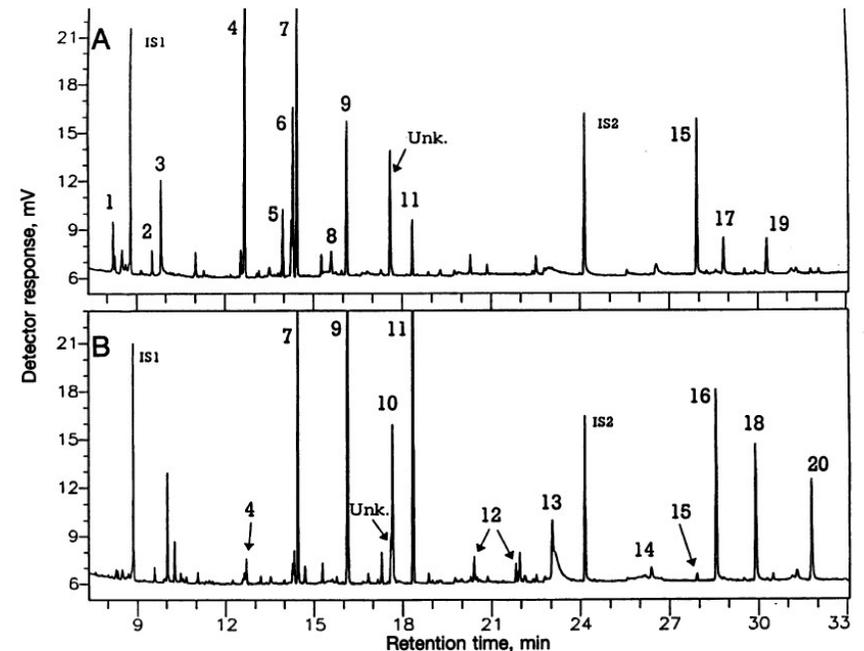
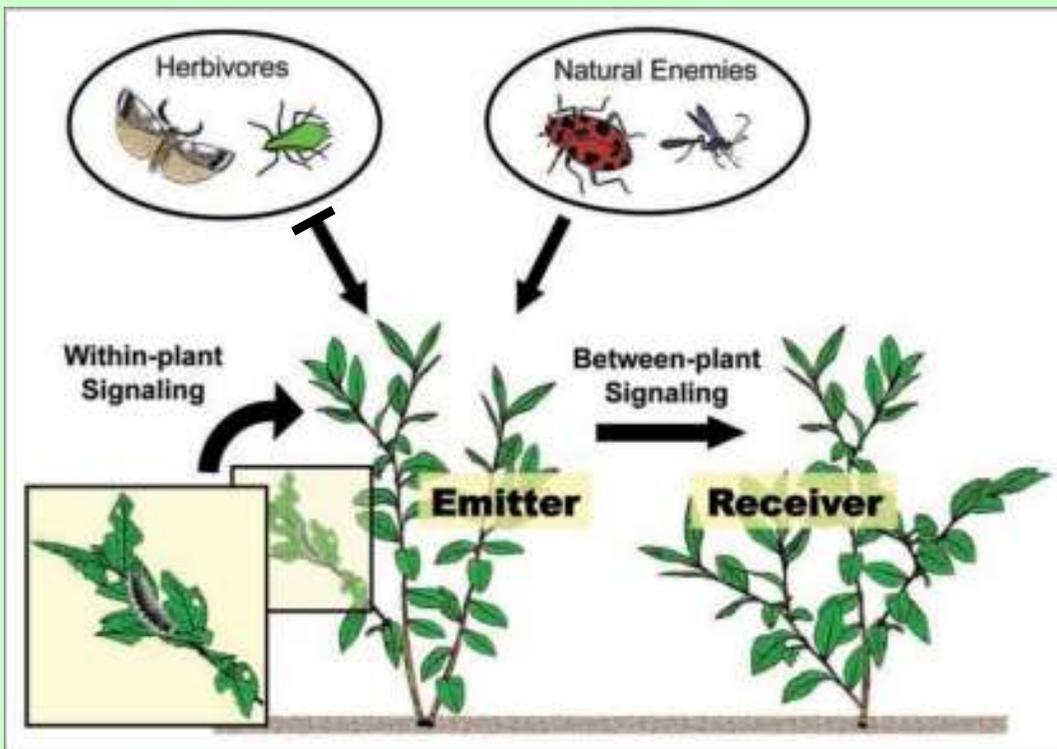
cores de flores e frutos
 flores – atrativo para polinizadores
 frutos - atrativo para herbívoros





<http://www.ars.usda.gov/is/ar/archive/nov04/carrot1104.htm>

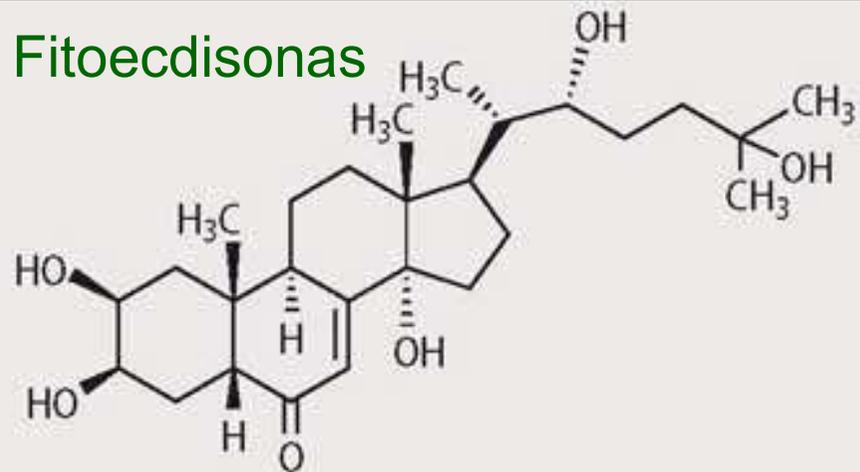
Alteração do perfil de compostos voláteis após o ataque da planta por herbívoros



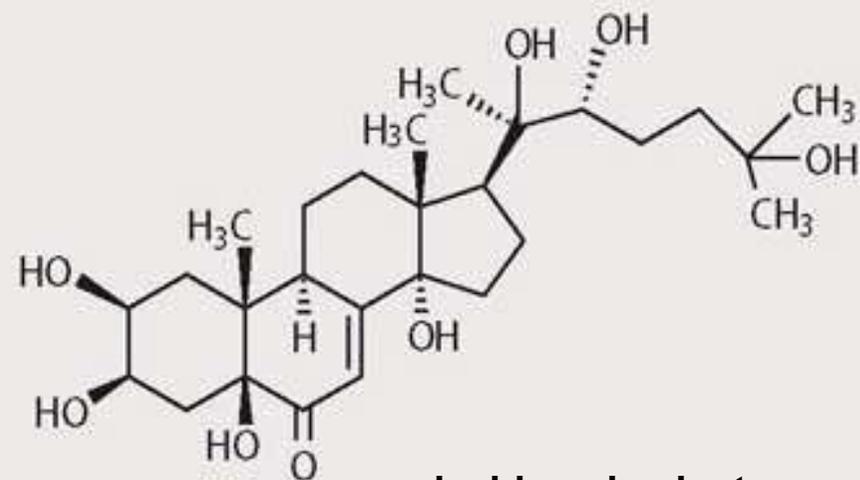
Turlings et al., PNAS 1995, 92:4169

A planta danificada pelas lagartas e outros herbívoros emite compostos voláteis que atraem inimigos naturais dos herbívoros. Os compostos emitidos podem também proteger plantas vizinhas.

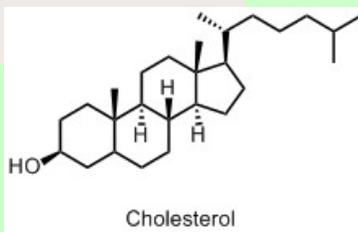
Fitoecdisonas



hormônio natural
(13) Ecdysone



produzido pela planta
(14) Polypodine B



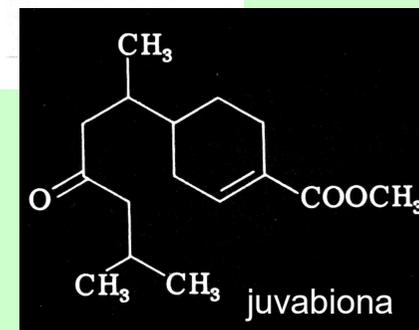
esteróides

Compostos que interferem no ciclo de vida de insetos



Pyrrhocoris apterus

isolado de jornal
feito a partir de
polpa de *Abies
balsamea*



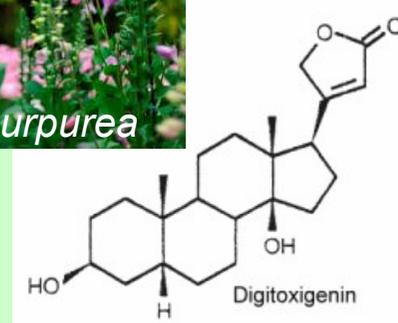
via dos terpenóides

Cardenolídeos

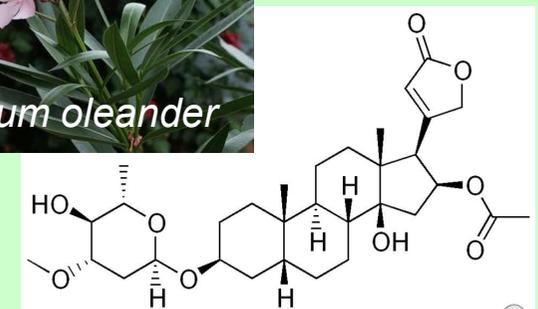
herbívoros podem se tornar resistentes ao composto tóxico!



Digitalis purpurea



Nerium oleander



Asclepias curassavica



<http://www.uky.edu/~garose/link100.htm>

via dos terpenóides



X



**Na/K ATPase
insensível**

(modificação de um aa na
sequência)

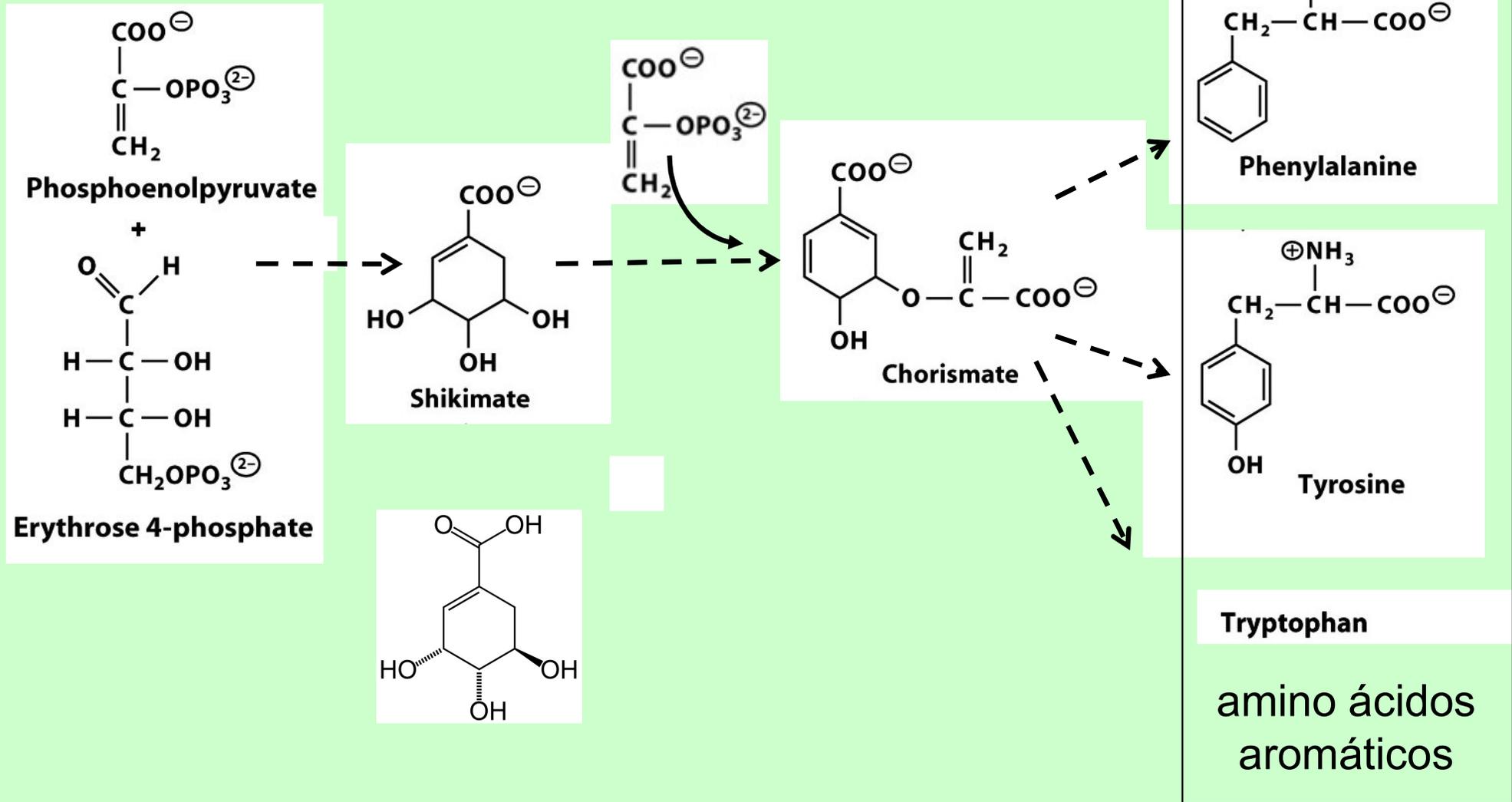
**MUDANÇAS NA SEQUÊNCIA DO TRANSPORTADOR
EM DIVERSOS INSETOS**

Cardenolide feeding specialists

Species	amino acid position				
	111	122	315	319	706
<i>Sus scrofa</i> (pig)	Gln	Asn	Asp	Gly	Phe
<i>Drosophila melanogaster</i>	-	-	-	-	-
Many other insects	-	-	-	-	-
<i>Danthonia pinnatifida</i>	Val	His	-	-	-
<i>Euchaetes egle</i>	-	-	-	-	-
<i>Lerema accius</i>	Leu	-	Leu	-	-
<i>Sarcophaga fuscicornis</i>	Leu	-	-	-	-
<i>Tetramesa trophocentrus</i>	Leu	-	Val	-	-
<i>Chrysobothris mixta</i>	Val	His	Leu	-	-
<i>Lobidomus ciliatellus</i>	Val	His	-	-	-
<i>Rhyacionia cunicularia</i>	Thr	-	-	-	-
<i>Oncopeltus fasciatus</i>	Thr	His	Val	-	Asn
<i>Lygaeus kalmii</i>	-	His	-	-	Asn
<i>Liriodendron tulipifera</i>	-	His	-	-	-

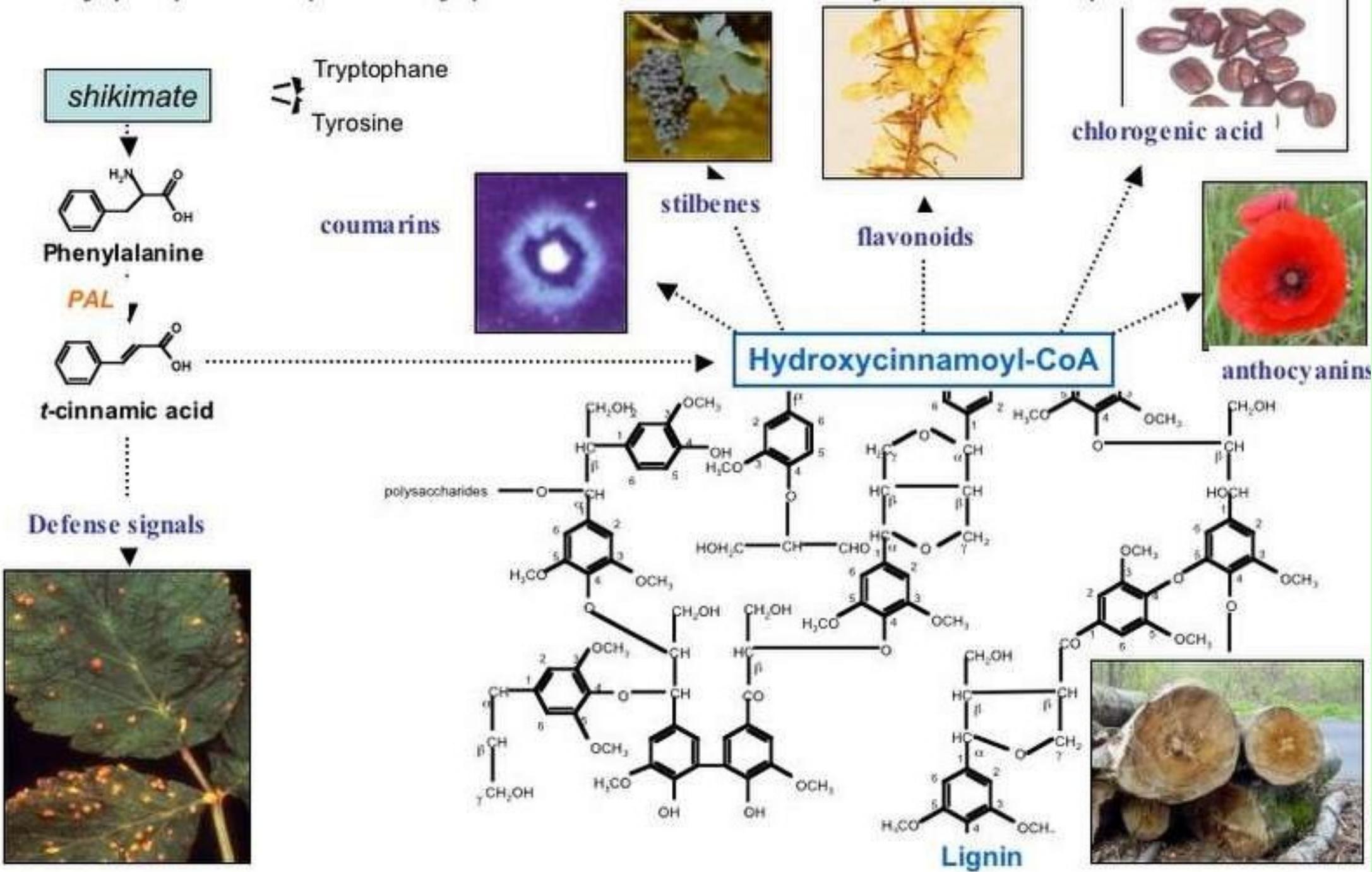
Fenólicos:

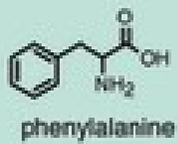
Via Biossintética do ácido chiquímico



via biossintética ausente em animais

Phenylpropanoid pathway provides a wide variety of natural products





Li et al., 2008, Plant J. 54:569
Rubin, 2008, Nature, 454:841

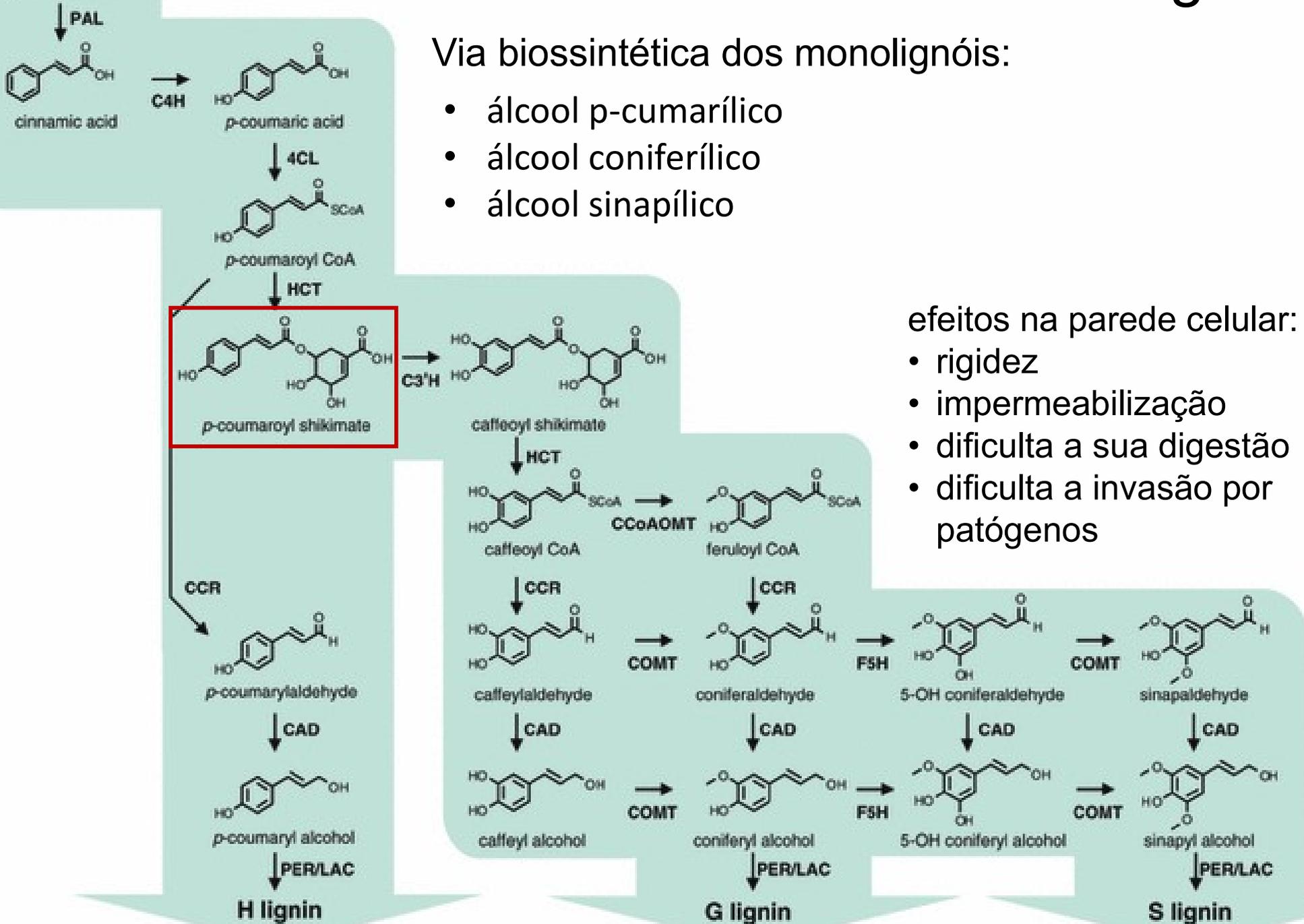
Lignina

Via biossintética dos monolignóis:

- álcool p-cumarílico
- álcool coniferílico
- álcool sinapílico

efeitos na parede celular:

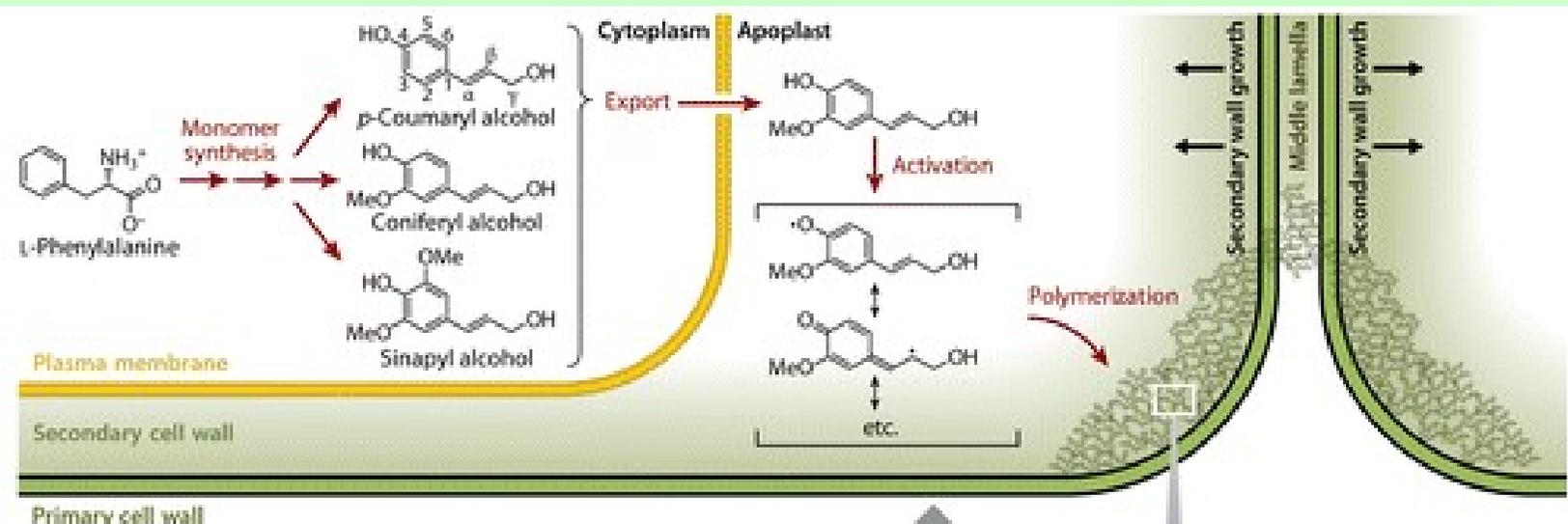
- rigidez
- impermeabilização
- dificulta a sua digestão
- dificulta a invasão por patógenos



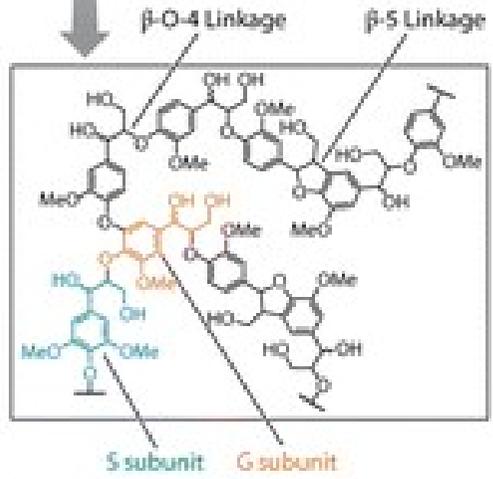
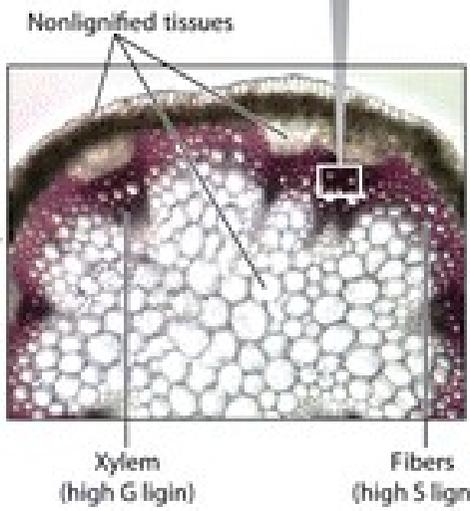
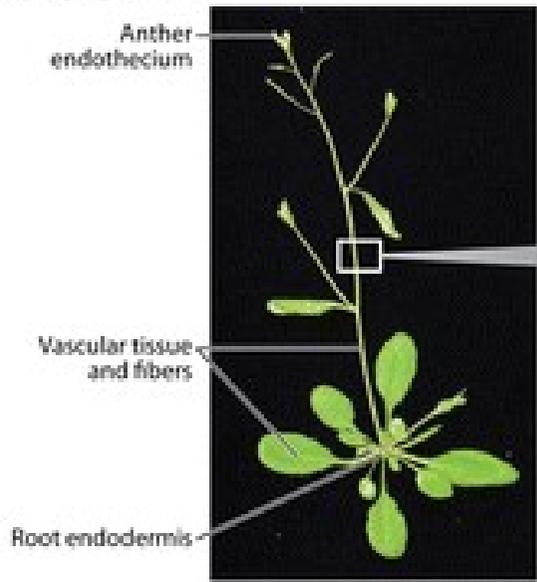
H lignin

G lignin

S lignin



Lignifying tissues



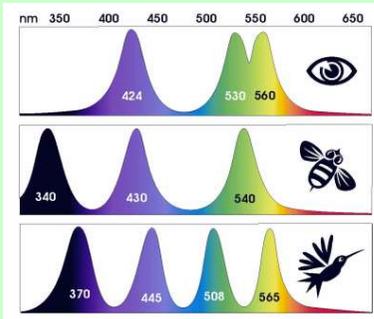
AR Bonawitz ND, Chapple C. 2010. *Annu. Rev. Genet.* 44:337–63

a lignificação é um processo altamente controlado e provavelmente também guiado por proteínas diretoras

Via dos fenólicos:

Flavonóides

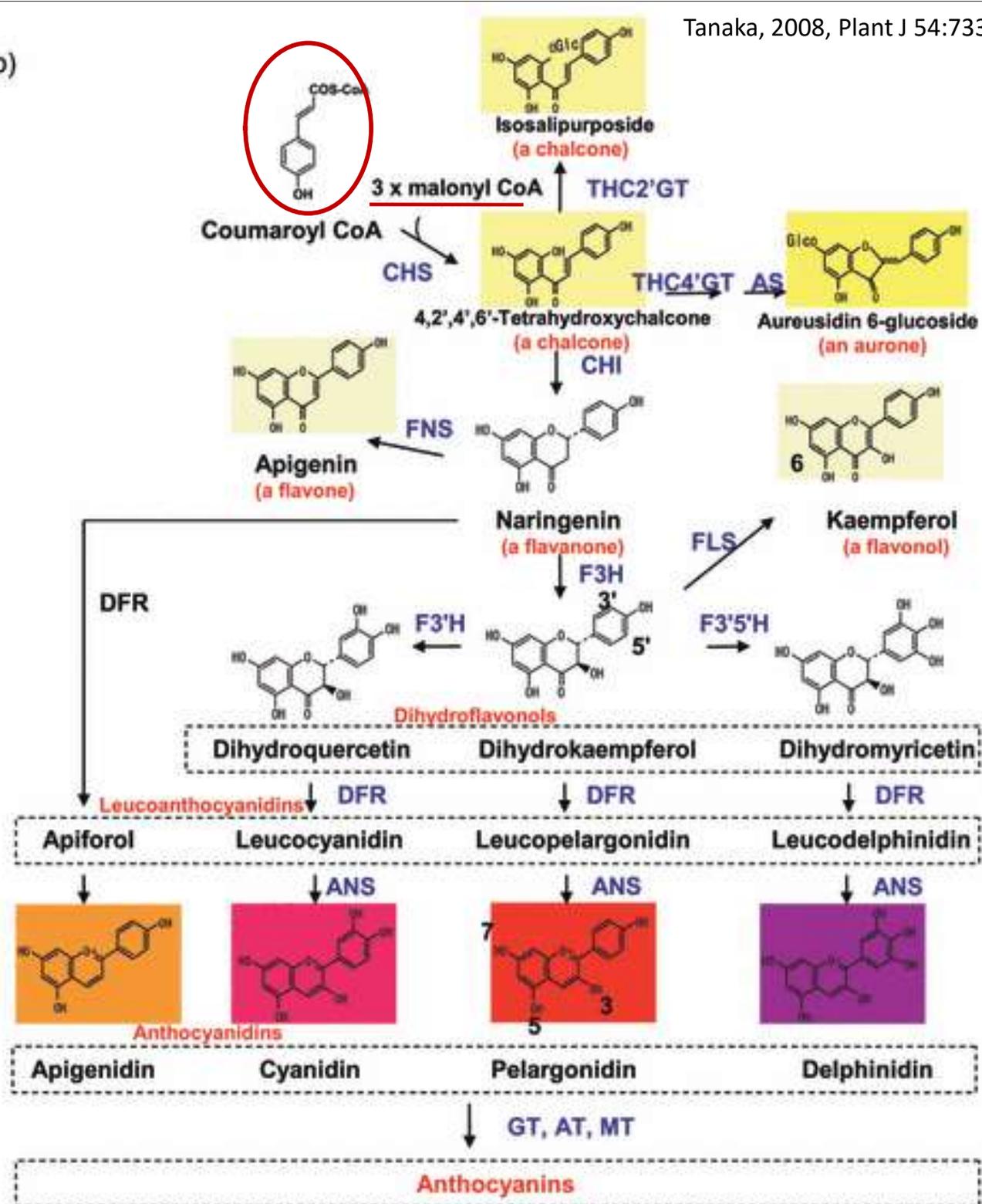
flavonas e flavonóis –
atraem insetos polinizadores
protegem contra a radiação UV



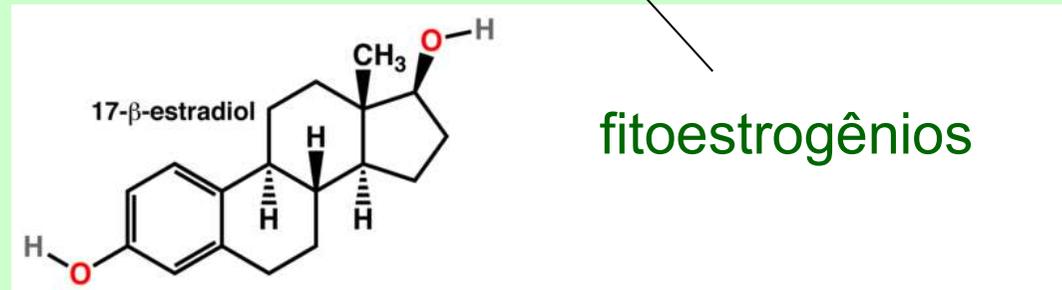
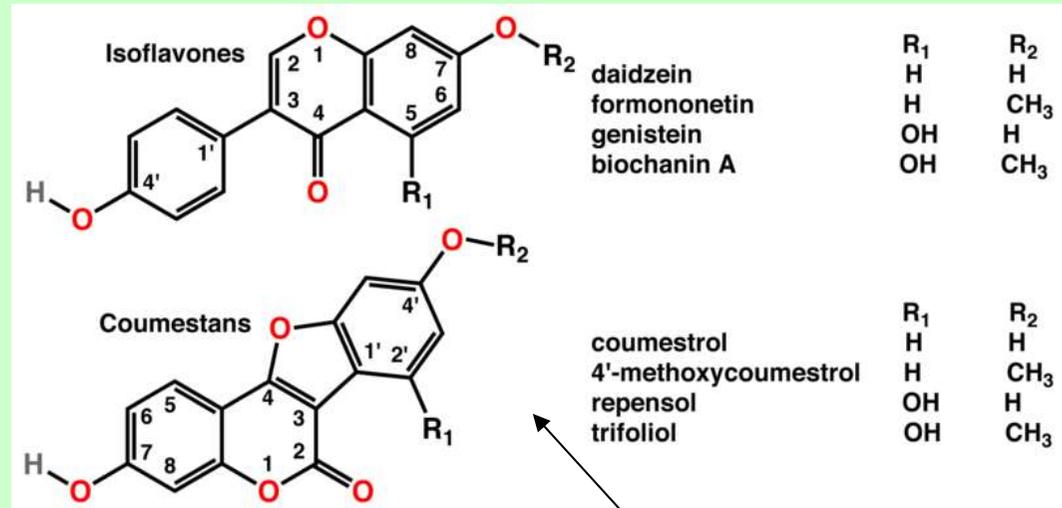
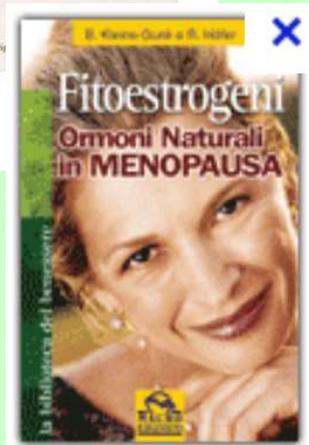
pH do vacúolo
influencia a cor
da flor

antocianinas – pigmento de flores,
quanto maior o número de hidroxilas
mais a cor tende para o azul

(b)

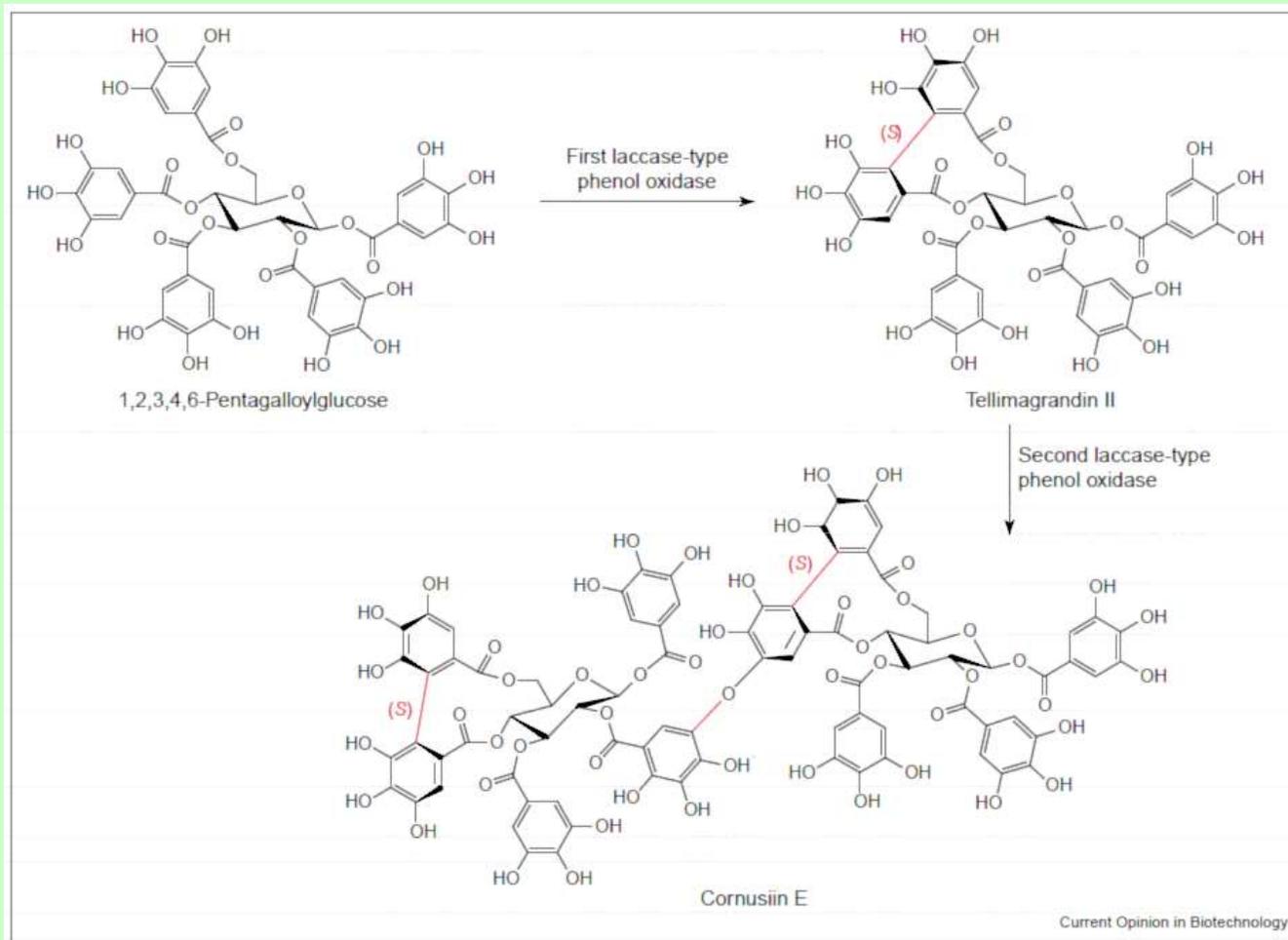


Isoflavonóides



Taninos

- produz sensação adstringente
- presente em frutas verdes
- inibe a herbivoria
- usado para curtir o couro pois precipita as proteínas



elagitaninos

-importantes na defesa da planta

-aplicação médica: anti-oxidante

-anti-tumoral

-anti-microbiana

Compostos nitrogenados

alcalóides

glicosídeos cianogênicos

glicosinolatos

amino ácidos não usuais

Alcalóides:

- toxicidade
- uso terapêutico

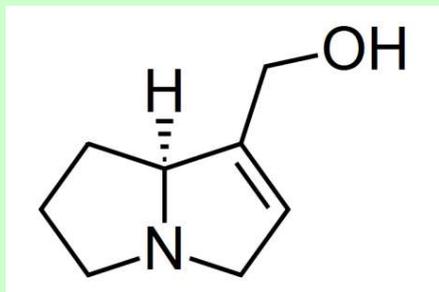
- atuam no sistema nervos de vertebrados
- transporte através de membranas
- síntese de proteínas
- estrutura contém N em um anel (heterociclo)

Alcalóides derivados de ornitina alcalóides pirrolizidínicos

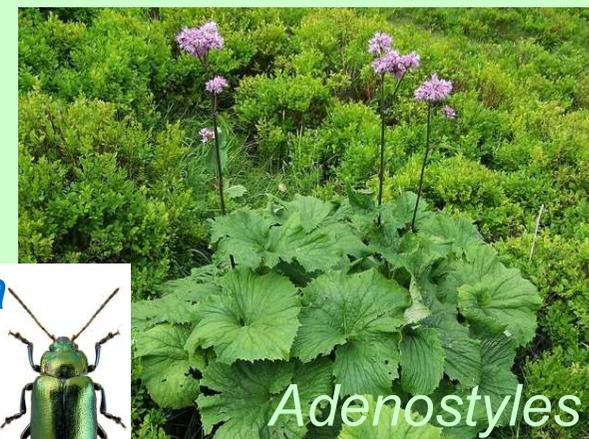
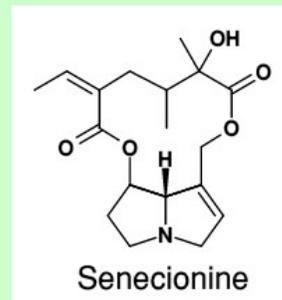
- produzidos constitutivamente pelas plantas
- distribuição restrita e em famílias não relacionadas

Toxicidade

- tóxicos para humanos e outros animais.
- reagem com citocromo P450 do fígado de vertebrados produzindo compostos que reagem com proteínas e ácidos nucleicos
- alguns insetos só se alimentam desta planta e também armazenam estes compostos em seus corpos para defesa própria



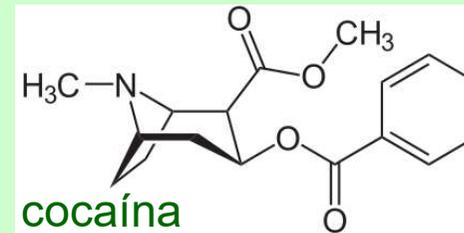
Necina – intermediário comum



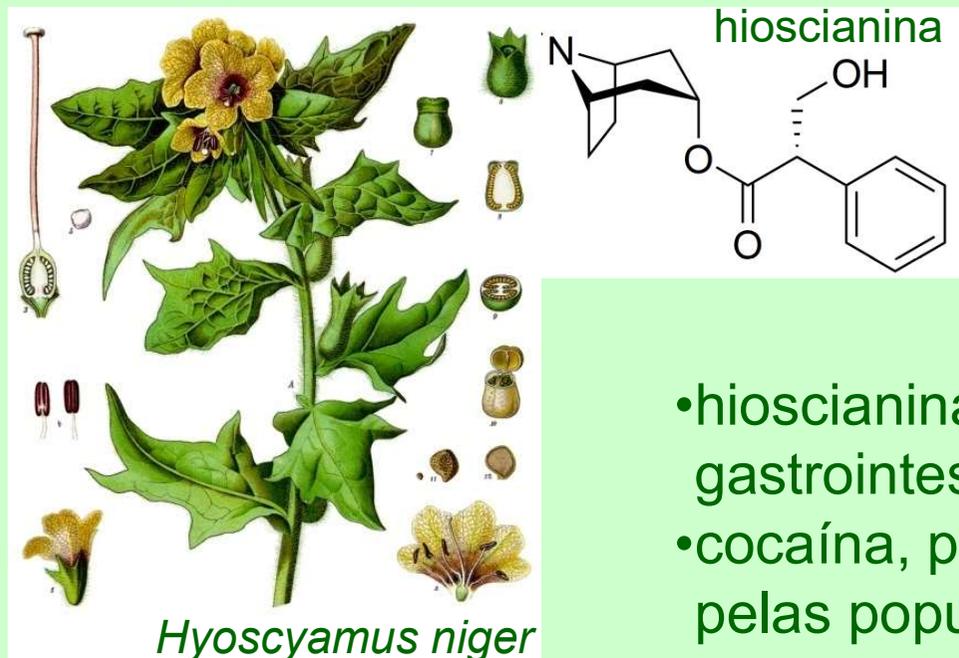
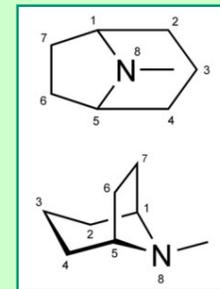
Alcalóides derivados de ornitina alcalóides tropânicos

frequente na família *Solanaceae*

- tomate
- batata

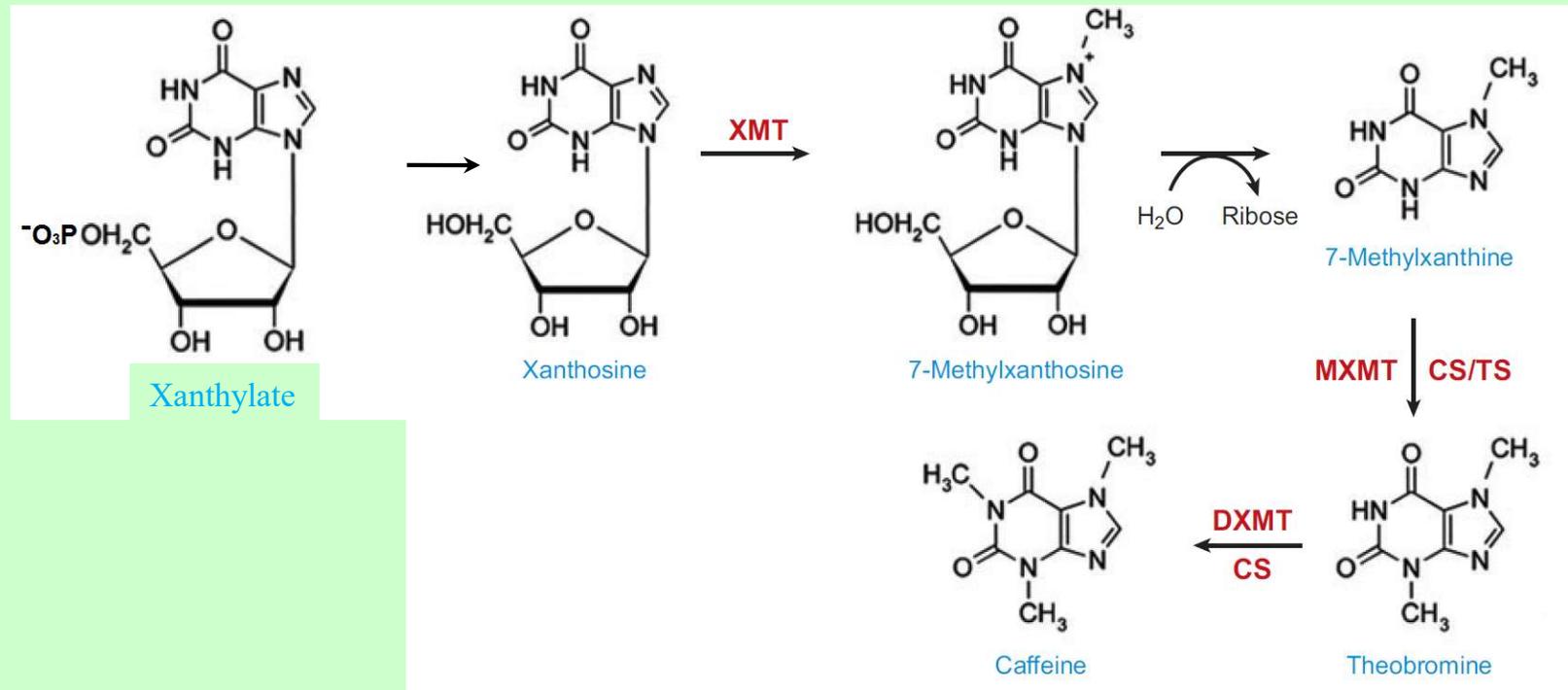


anel
tropânico



- hioscianina é usada para aliviar distúrbios gastrointestinais
- cocaína, presente nas folhas de coca, é utilizada pelas populações nativas do Peru para aliviar o cansaço e inibir a sensação de fome. Usada como droga ilícita em outras culturas.

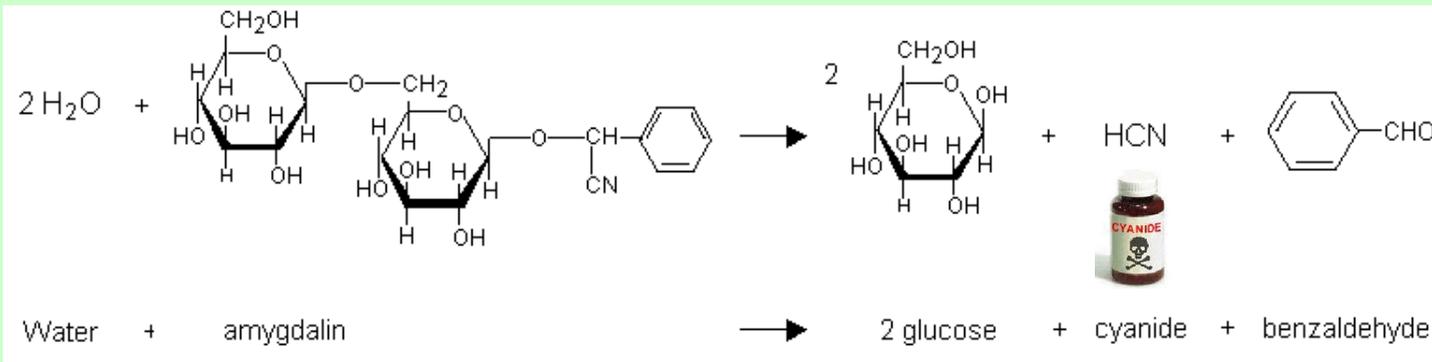
Alcalóides purínicos - xantinas



- formados a partir do intermediário da biossíntese de nucleotídeos (xantilato).
- usados com estimulante leve, consumido na forma de bebida: café, guaraná, mate e chá
- excesso de consumo pode levar a taquicardias



Glicosídeos cianogênicos



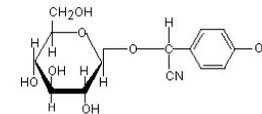
Na planta:

glicosídeo cianogênico e a enzima que hidrolisa o composto ocorrem em células ou compartimentos diferentes.

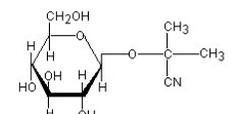
Quando a planta é danificada a enzima entra em contato com o substrato e forma o cianureto.

- cianeto bloqueia o transporte de elétrons na mitocôndria

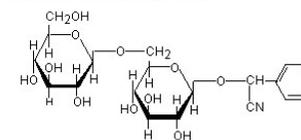
Dhurrin (CAS No. 499-20-7)



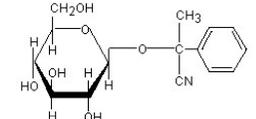
Linamarin (CAS No. 554-35-8)



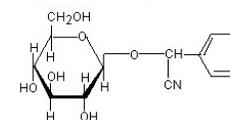
Amygdalin (CAS No. 29883-15-6)



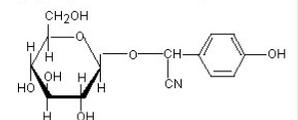
Lotaustralin (CAS No. 534-67-8)



Prunasin (CAS No. 99-18-3)



Taxiphyllin (CAS No. 21401-21-8)



Defesas induzidas contra insetos herbívoros

Defesas:

- constitutivas
- induzidas

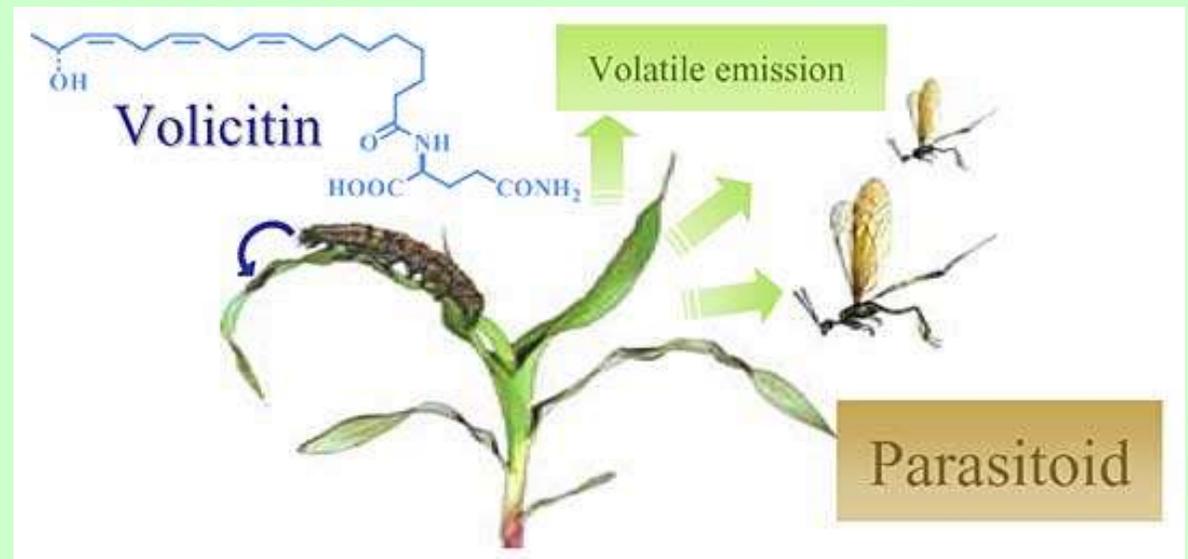
Categorias de insetos herbívoros:

- seiva elaborada
- conteúdo celular
- mastigadores/cortadores

Indução de defesa:

- mecânica
- química (eliciadores), ex: volicitina

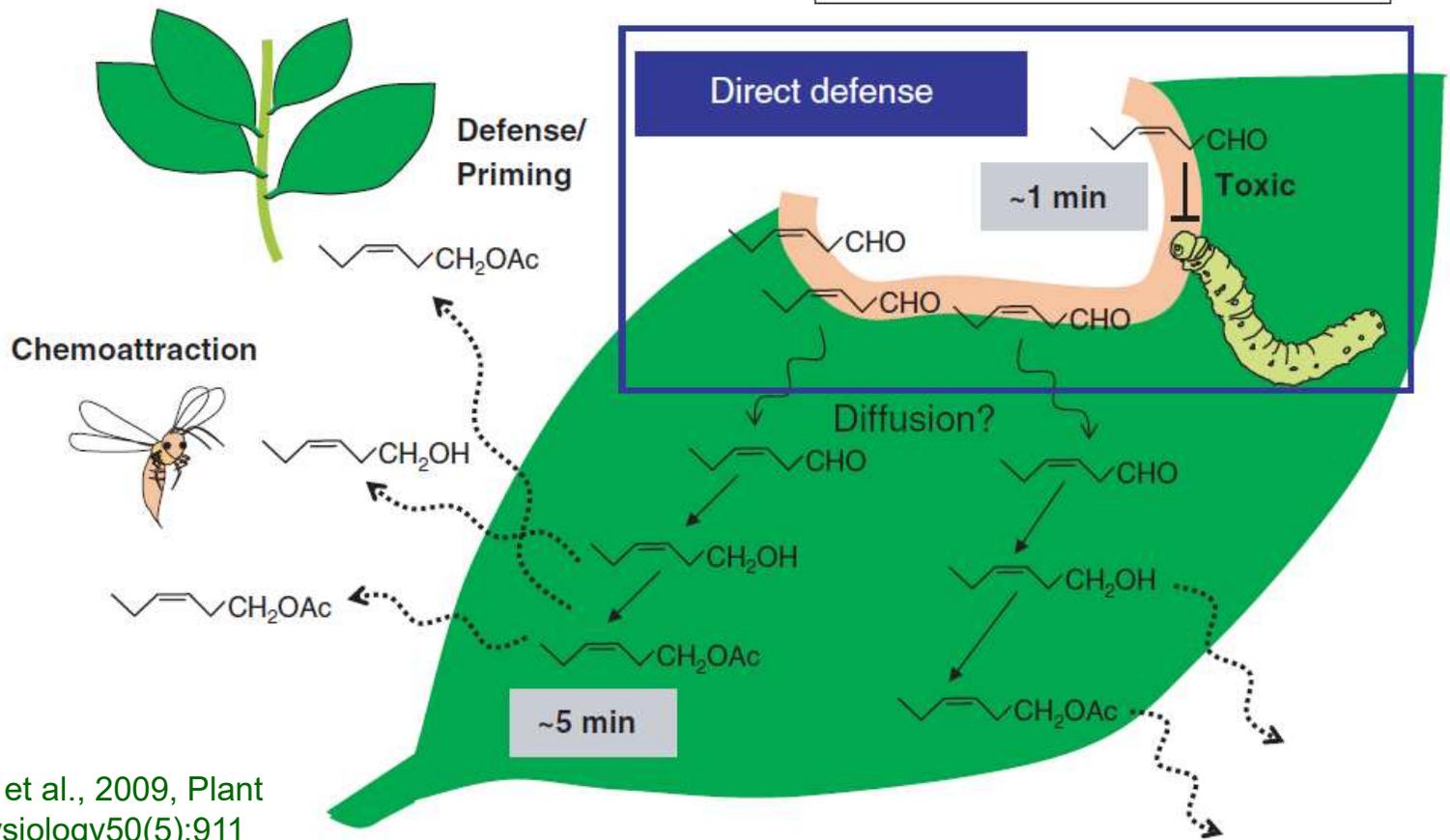
a volicitina é formada a partir de ácido linolênico (planta) e glutamato (inseto)



Defesas induzidas contra insetos herbívoros

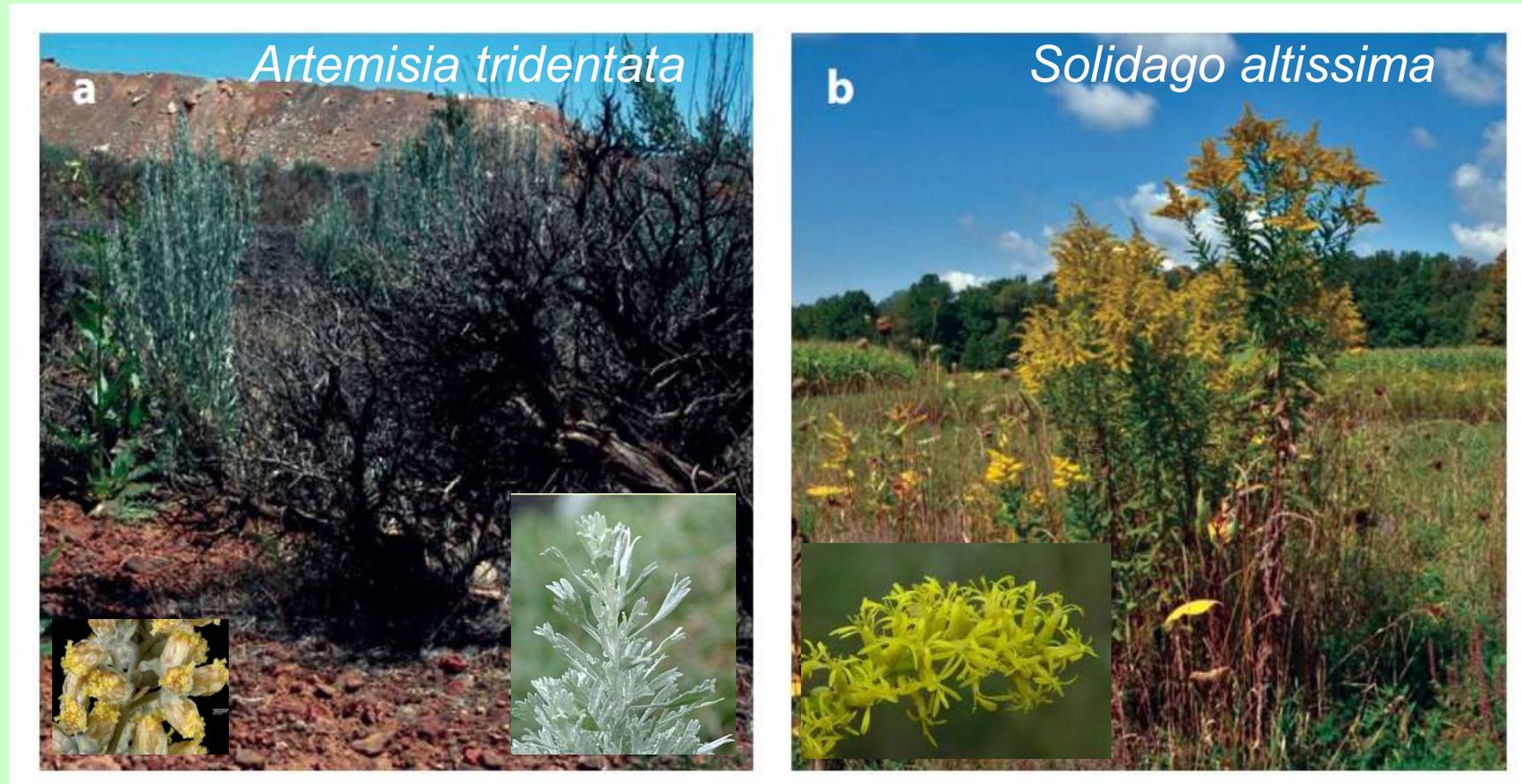
o dano à planta
leva à formação
de compostos
voláteis que
atraem vespas
que parasitam o
herbívoros

Indirect effect/Eavesdropping



Arimura et al., 2009, Plant Cell Physiology 50(5):911

Estratégias de sinalização



Defesas induzidas contra insetos herbívoros

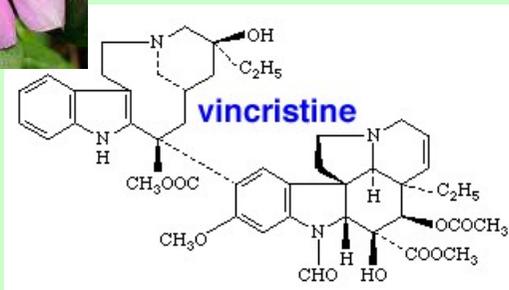
ácido jasmônico

indução da biossíntese de :

- metabólitos secundários
- proteínas
- inibidores de α -amilases
- lectinas
- inibidores de proteases

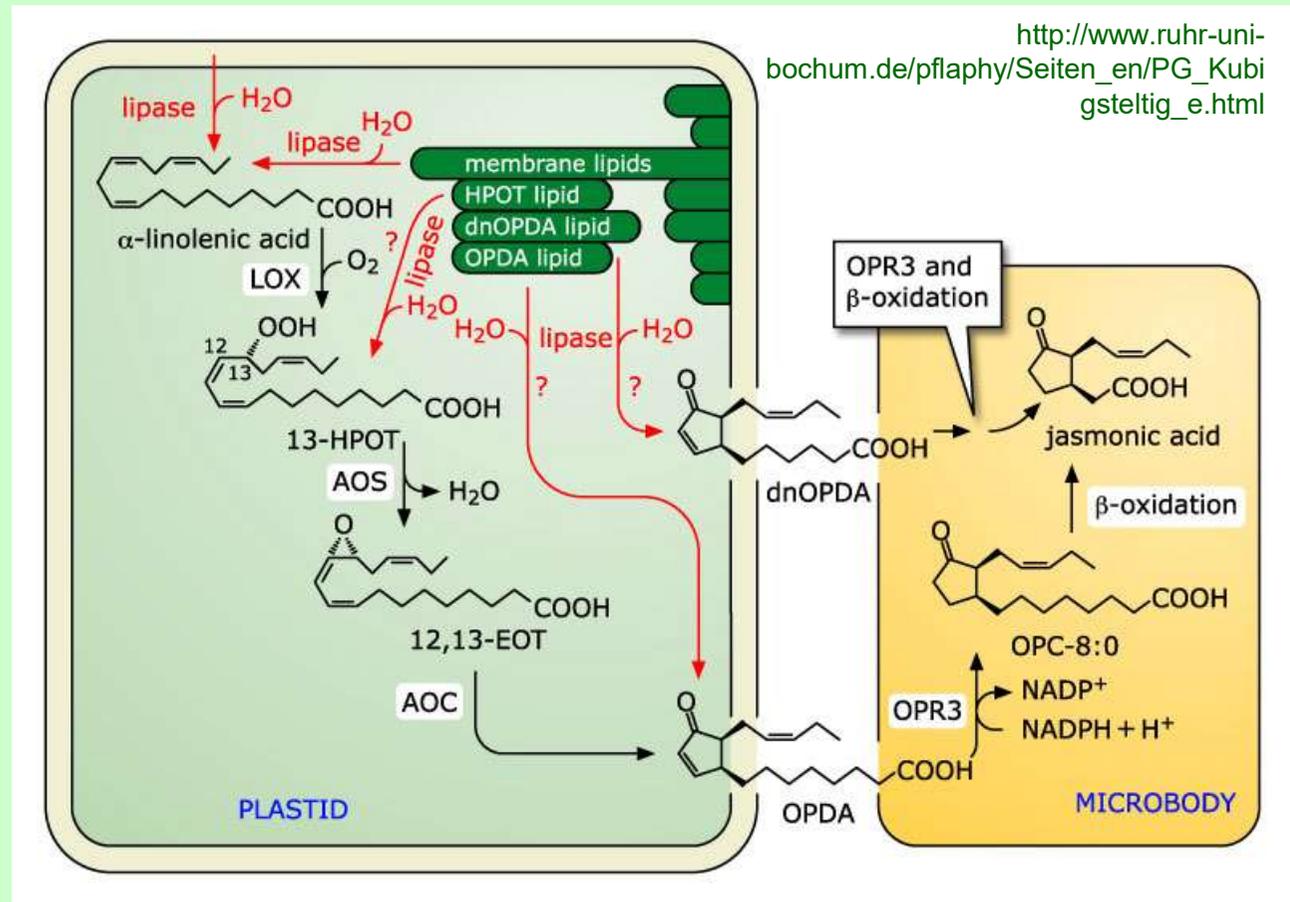


Catharanthus roseus



indução de defesa:

- local
- sistêmica



SITES INTERESSANTES:

interação inseto-planta:

<http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2009July/Survivalofthefittest.asp>

<http://www.uky.edu/~garose/link100.htm>

mapas metabólicos:

<http://www.genome.jp/kegg/>

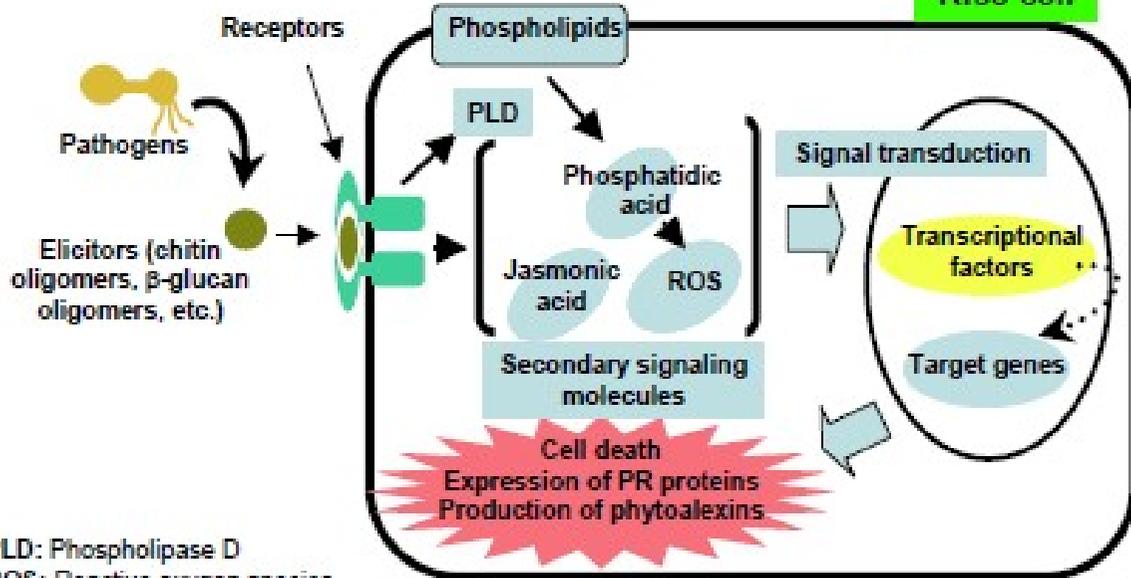
videos:

<http://www.youtube.com/watch?v=NeX6ST7rexs>

<http://www.youtube.com/watch?v=8QSWP56J8DA>

<http://www.youtube.com/watch?v=tjrEdv9E0yU>

Fenilalanina amônia liase



PLD: Phospholipase D
 ROS: Reactive oxygen species
 PR proteins: Pathogenesis-related proteins with anti-microbial activity
 Phytoalexins: Plant antibiotics (secondary metabolites with anti-microbial activity)

