

UNIDADE X: METABÓLITOS SECUNDÁRIOS E DEFESA VEGETAL

1. INTRODUÇÃO
2. METABÓLITOS SECUNDÁRIOS
 - 2.1. TERPENOS
 - 2.2. COMPOSTOS FENÓLICOS
 - 2.2.1. BIOSÍNTESE DE COMPOSTOS FENÓLICOS
 - 2.2.2. COMPOSTOS FENÓLICOS SIMPLES (ATIVADOS PELA LUZ ULTRAVIOLETA)
 - 2.2.3. LIGNINA
 - 2.2.4. FLAVONÓIDES
 - 2.2.4.1. ANTOCIANINAS
 - 2.2.4.2. FLAVONAS E FLAVONÓIS
 - 2.2.4.3. ISOFLAVONÓIDES
 - 2.2.5. TANINOS
 - 2.3. COMPOSTOS NITROGENADOS
 - 2.3.1. ALCALÓIDES
 - 2.3.2. GLUCOSÍDEOS CIANOGENÍCOS
 - 2.3.3. GLUCOSINOLATOS
 - 2.3.4. AMINOÁCIDOS NÃO PROTÉICOS
 - 2.4. DEFESAS VEGETAIS INDUZIDAS CONTRA INSETOS HERBÍVOROS
 - 2.5. ÁCIDO JASMÔNICO – HORMÔNIO DA DEFESA VEGETAL
 - 2.6. HERBÍVOROS INDUZEM A DEFESA SISTÊMICA
3. DEFESAS VEGETAIS CONTRA PATÓGENOS

1. INTRODUÇÃO

Em habitats naturais, as plantas estão cercadas por um **grande número de inimigos potenciais**, tais como: **vírus, bactérias, nematódeos, insetos, mamíferos e outros animais herbívoros.**

Pela sua natureza, as plantas não conseguem evitar esses herbívoros e patógenos simplesmente movendo-se, elas devem se proteger por outros meios:

O primeiro nível de defesa envolve a superfície da planta. A cutícula (camada externa cerosa) e a periderme (tecido secundário de proteção), além de reduzirem a perda de água, fornecem barreiras passivas à entrada de bactérias e fungos.

Um grupo diverso de compostos vegetais, conhecido como metabólitos secundários, também defende as plantas contra vários herbívoros e microrganismos patogênicos.

Alguns compostos secundários podem ter outras funções importantes, como sustentação estrutural (lignina) ou pigmentação (antocianinas).

2. Metabólitos secundários

Os vegetais produzem grande diversidade de compostos orgânicos, que parecem não ter função direta no seu crescimento e desenvolvimento. Esses compostos são conhecidos como metabólitos secundários, produtos secundários ou produtos naturais.

Estes metabólitos secundários diferem também dos metabólitos primários (aminoácidos, carboidratos, nucleotídeos e lipídios) por apresentarem distribuição restrita no reino vegetal.

Os metabólitos secundários defendem os vegetais contra herbívoros e patógenos

Atualmente, sabe-se que muitos produtos do metabolismo secundário têm funções ecológicas importantes nos vegetais:

- **Eles protegem as plantas contra os herbívoros e contra a infecção por microrganismos patogênicos;**
- **Eles agem como atrativos (odor, cor ou sabor) para animais polinizadores e dispersores de sementes;**
- **Eles atuam como agentes na competição planta-planta e nas simbioses plantas-microrganismos.**

A capacidade de competição e sobrevivência das plantas é, portanto, profundamente afetada pelas funções ecológicas dos seus metabólitos secundários.

O metabolismo secundário é também relevante na agricultura.

Os mesmos compostos que aumentam o desempenho reprodutivo das plantas, ao agirem na defesa contra fungos, bactérias e herbívoros, podem também torná-las indesejáveis para alimentação dos seres humanos.

Os metabólitos secundários são divididos em três grupos principais

Os metabólitos secundários vegetais podem ser divididos em três grupos quimicamente distintos:

- TERPENOS;
- COMPOSTOS FENÓLICOS;
- COMPOSTOS NITROGENADOS.

Visão simplificada das principais rotas de biossíntese de metabólitos secundários e suas interconexões com o metabolismo primário

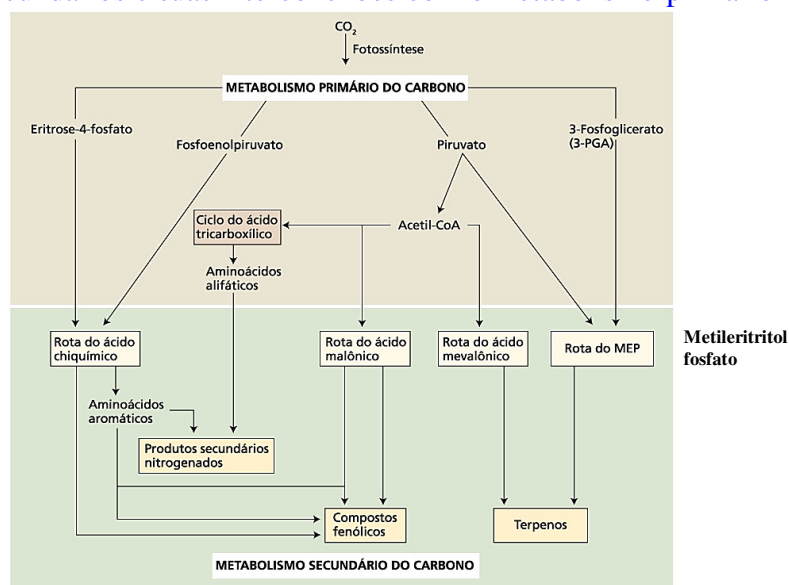
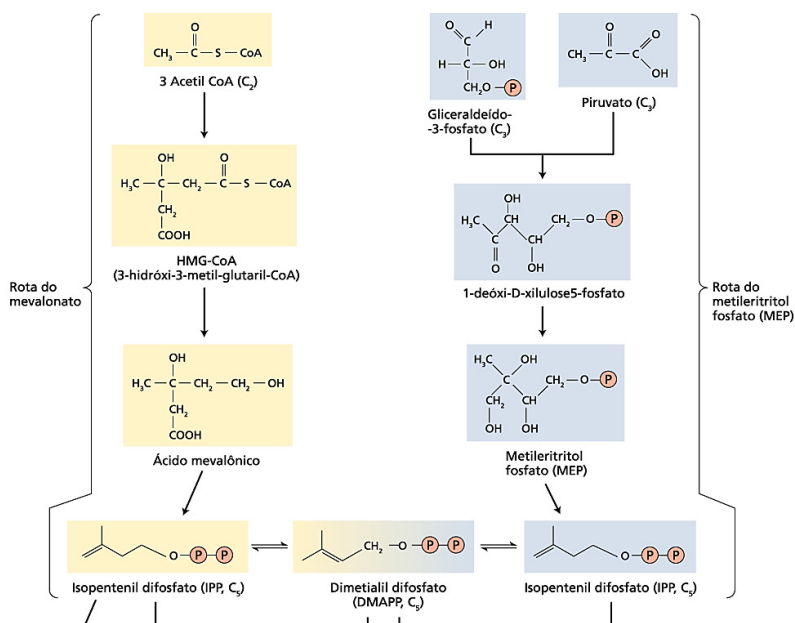


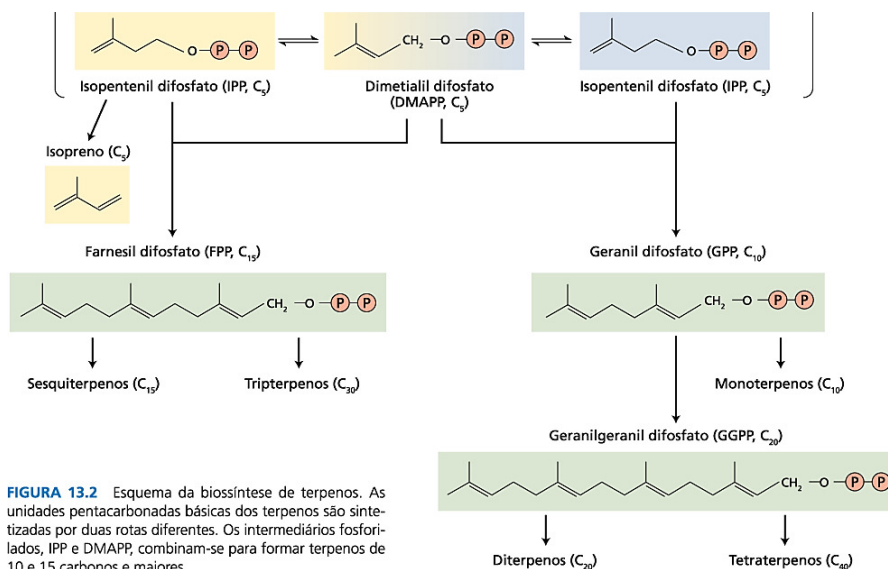
FIGURA 13.1 Visão simplificada das principais rotas de biossíntese de metabólitos secundários e suas inter-relações com o metabolismo primário.

2.1. Terpenos ou terpenóides

- **Constituem a maior classe de produtos secundários;**
- **A maioria é, em geral, insolúvel em água;**
- **Atuam como toxinas e como repelentes para muitos insetos e mamíferos herbívoros.**
- **Altas temperaturas os decompõem em isoprenos, por isso são denominados de isoprenóides.**

Esquema das duas rotas de biossíntese de terpenos





Alguns terpenos têm funções no crescimento e desenvolvimento de plantas (**produtos primários**)

- Giberelinas** - **Fitohormônios** (diterpenos);
- Ácido abscísico** - **Fitohormônio** (sesquiterpeno);
- Brassinosteroides** - **Fitohormônio** (originam-se dos triterpenos);
- Carotenóides** - **Pigmentos acessórios na fotossíntese e atuam na proteção dos tecidos fotossintéticos contra a foto-oxidação** (tetraterpenos);

- Esteróis** – **Constituintes de membranas celulares** (derivados dos triterpenos);
- Dolicol** – **Carreador de açúcares na parede celular e participam da síntese de glicoproteínas** (politerpeno, álcool de cadeia longa);
- Fitol** – **Constituinte da clorofila, envolvido na ligação de moléculas com membranas** (diterpeno que faz parte de cadeia lateral).

Os terpenos agem na defesa de muitas plantas contra herbívoros (metabólitos secundários)

Os terpenos são toxinas e inibidores do forrageio para muitos insetos e mamíferos herbívoros: assim, eles parecem exercer importantes funções de defesa no reino vegetal (Gershenzon & Croteau, 1992). Por exemplo:

- Piretroides** • **presentes em folhas e flores de crisântemo, têm enorme poder inseticida** (ésteres de monoterpenos);
- Piretroides naturais e sintéticos são usados na fabricação de inseticidas devido às suas baixas persistências no ambiente e toxicidade para mamíferos.

Monoterpenos

- presentes em dutos resiníferos de coníferas, como pinheiro e abeto, são tóxicos para numerosos insetos;
- Muitas coníferas respondem à infestação do besouro da casca produzindo mais monoterpenos.

Óleos essenciais

- presentes em várias espécies de plantas, dão um odor característico às suas folhas, são repelentes de insetos (são misturas de mono e sesquiterpenos voláteis);
- Em milho, algodão e outras espécies estes óleos essenciais são produzidos e evaporados após o ataque de insetos, inibindo a ovoposição e atraindo os predadores e parasitas desses insetos. É um promissor mecanismo ecológico no controle de pragas.

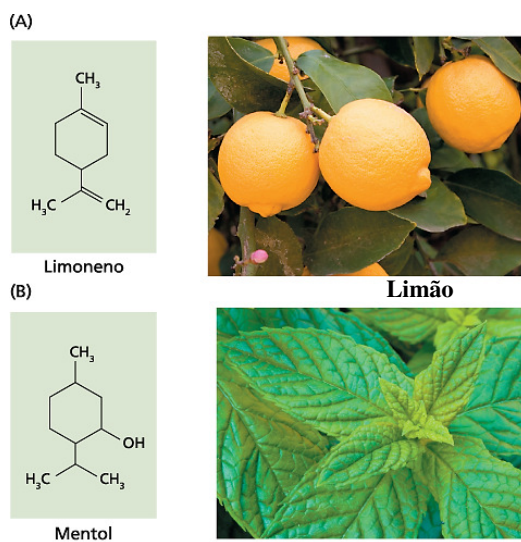


FIGURA 13.3 Estruturas químicas do limoneno (A) e do mentol (B). Estes dois conhecidos monoterpenos agem como defesas contra insetos e outros organismos que se alimentam dessas plantas (A, fotografia de um limoeiro © Soren Pilman/istockphoto; B, fotografia de hortelã-pimenta (gênero *Mentha*) (foto de © José Antônio Santiso Fernández/istockphoto).

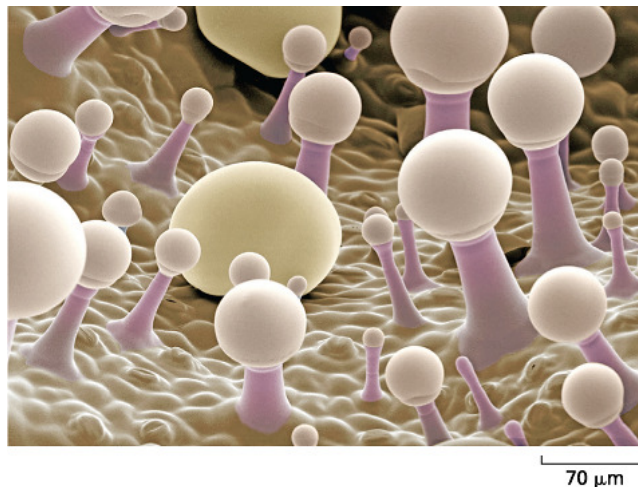


FIGURA 13.4 Monoterpenos e sesquiterpenos são normalmente encontrados em tricomas glandulares na superfície vegetal. Esta imagem falsa-cor ao microscópio eletrônico de varredura mostra um tricoma glandular (pelos microscópicos, em lilás) no cálice de uma flor de esclareia (*Salvia sclarea*). Os tricomas são glóbulos secretores de óleos essenciais (estrutura arredondada, em branco) (© Andrey Syred/Photo Researches Inc.).

- Limonóides**
- **Tem sabor amargo e atuam como antiherbívoros e são encontradas em citrus (triterpenos não voláteis);**
 - **A azadiractina (50 ppb) tem grande potencial comercial como agente no controle de insetos devido sua baixa toxicidade em mamíferos.**
- Fitoecdisonas**
- **Têm estrutura básica semelhante ao do hormônio da muda de insetos (esteróides).**
 - **Ingeridos pelos insetos eles interrompem a muda e outros processos do desenvolvimento, podem ser letais;**

(A) Azadiractina, um limonoide

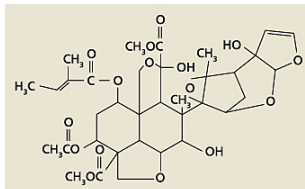
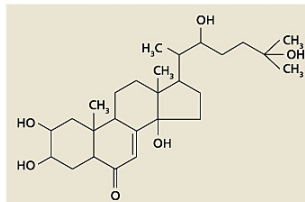


FIGURA 13.5 Estrutura de dois triterpenos, azadiractina (A) e α -ecdisona (B), os quais agem como potentes inseticidas. A azadiractina afeta mais de 200 espécies de insetos e pode ser considerado um inseticida natural. A α -ecdisona é um pró-hormônio esteroidal do hormônio de muda 20-hidroxiecdisona. É um produto vegetal e pode causar distúrbios no processo de muda de insetos herbívoros (A, fotografia de folhas de "neem" © RN Photos/istockphoto; B, fotografia de folhas de *Polypodium vulgare* © blickwinkel/ Alamy).

(B) α -Ecdisona, um hormônio de muda de insetos

Cardenólídeos -Têm sabor amargo e são extremamente tóxicos para animais superiores (triterpenos glicosilados).

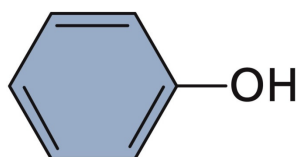
-São utilizados, em doses controladas, em humanos, no tratamento de doenças cardíacas (diminuem e fortalecem os batimentos cardíacos);

Saponinas - Tem ação detergente e emulsificante (esteróides e triterpenos glicosilados).

-A sua toxicidade é dada pela capacidade de formar complexos com esteróides, interferindo na absorção deles pelo sistema digestivo e destruir membranas celulares.

2.2. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos (contêm um grupo fenol – um grupo hidroxila funcional em um anel aromático) são um grupo quimicamente heterogêneo possuindo mais de 10.000 compostos diferentes.



Alguns são solúveis em solventes orgânicos, outros são ácidos orgânicos e glicosídeos solúveis em água e há aqueles que são grandes polímeros insolúveis.

Devido à sua diversidade química, os compostos fenólicos apresentam uma variedade de funções nas plantas:

- Agem como defesa contra herbívoros e patógenos;
- Atuam no suporte mecânico;
- Têm função como atrativo de polinizadores ou dispersores de frutos;
- Atuam na proteção contra a radiação ultravioleta;
- Agem reduzindo o crescimento de plantas competidoras adjacentes (alelopatia).

3.2.1. Biossíntese dos compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são sintetizados por diferentes rotas, razão pela qual constituem um grupo bastante heterogêneo do ponto de vista metabólico.

Duas rotas metabólicas básicas estão envolvidas na síntese dos compostos fenólicos:

1. Rota do ácido chiquímico – participa na biossíntese da maioria dos compostos fenólicos de plantas;

2. Rota do ácido malônico – principal via de síntese de compostos fenólicos em fungos e bactérias, tem menor importância em plantas.

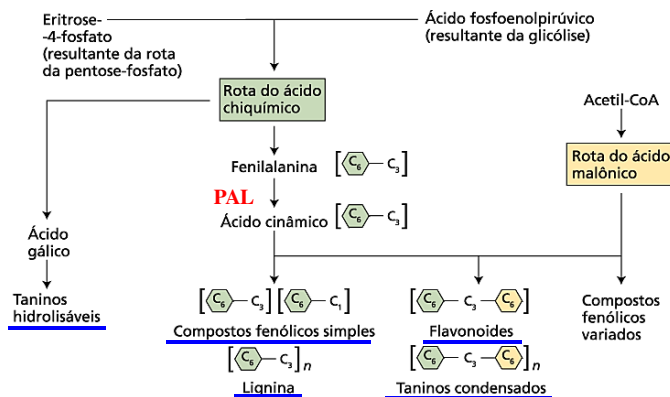


FIGURA 13.6 Os compostos fenólicos são sintetizados de várias maneiras. Nas plantas superiores, a maioria dos compostos fenólicos é derivada da fenilalanina, um produto da rota do ácido chiquímico. As fórmulas entre parênteses indicam o arranjo básico dos esquele-

tos de carbono: C₆ indica um anel benzênico e C₃ uma cadeia de três carbonos. Mais detalhes da rota metabólica a partir da fenilalanina são encontrados na Figura 13.7.

PAL: Fenilalanina amônia liase

Obs 1: O herbicida glifosato (*Round up*, nome comercial) inibe a síntese de ácido chiquímico.

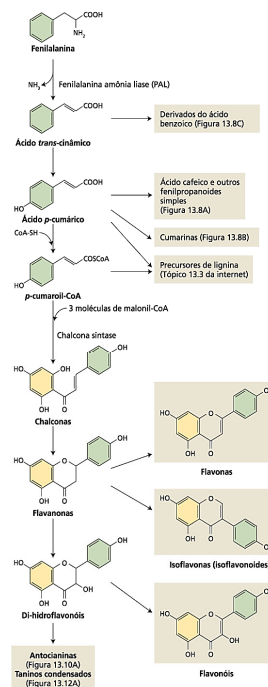
Obs 2: A via do ácido chiquímico está presente em plantas, fungos e bactérias mas não em animais. Por isto, os animais não sintetizam os aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano.

Obs 3: A maioria dos compostos fenólicos de plantas é derivada da desaminação da fenilalanina formando ácido cinâmico. Reação catalisada pela PAL (fenilalanina amônia liase), talvez a enzima mais estudada do metabolismo secundário de plantas.

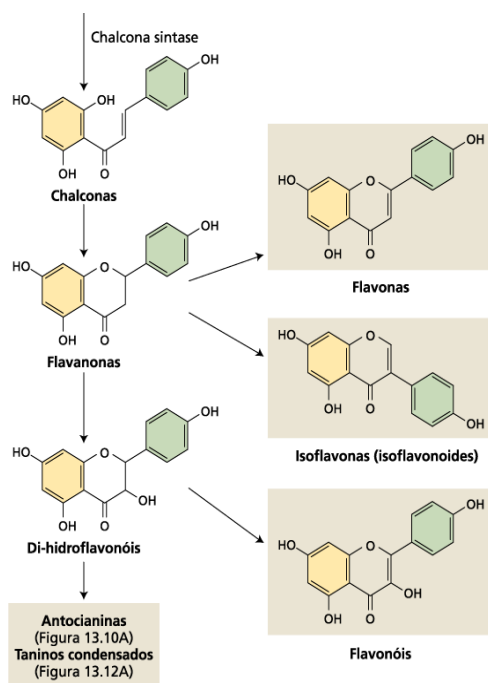
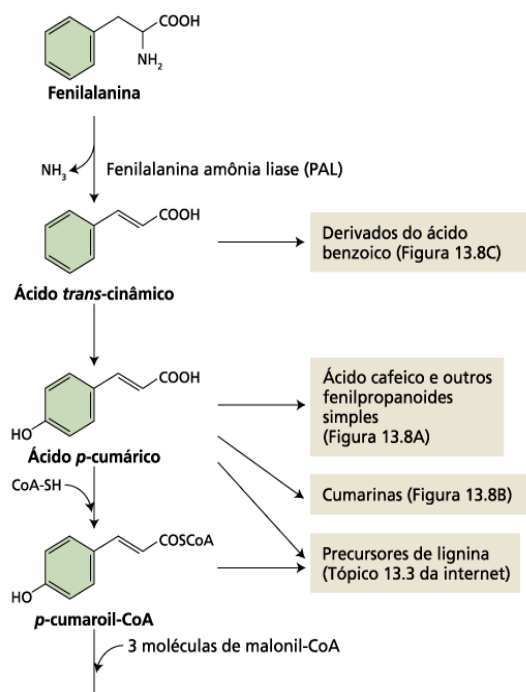
Obs 4: PAL é ativada pela luz, infecção por fungos e baixos níveis de nutrientes. Ela é uma enzima multigênica e sua regulação é complexa. O controle se dá no início da transcrição.

As classes mais abundantes de compostos fenólicos em plantas são derivadas da fenilalanina, pela eliminação de uma molécula de amônia, formando o ácido cinâmico.

FIGURA 13.7 Esquema da biossíntese de compostos fenólicos a partir da fenilalanina. A síntese de muitos compostos fenólicos vegetais, incluindo fenilpropanoides simples, cumarinas, derivados do ácido benzoico, lignina, antocianinas, isoflavonas, taninos condensados e outros flavonoides, inicia com a fenilalanina.



Biossíntese de compostos fenólicos a partir da fenilalanina com a formação dos ácidos trans-cinâmico, *p*-cumárico e seus derivados que são os compostos fenólicos simples (fenilpropanóides).



2.2.2. COMPOSTOS FENÓLICOS SIMPLES

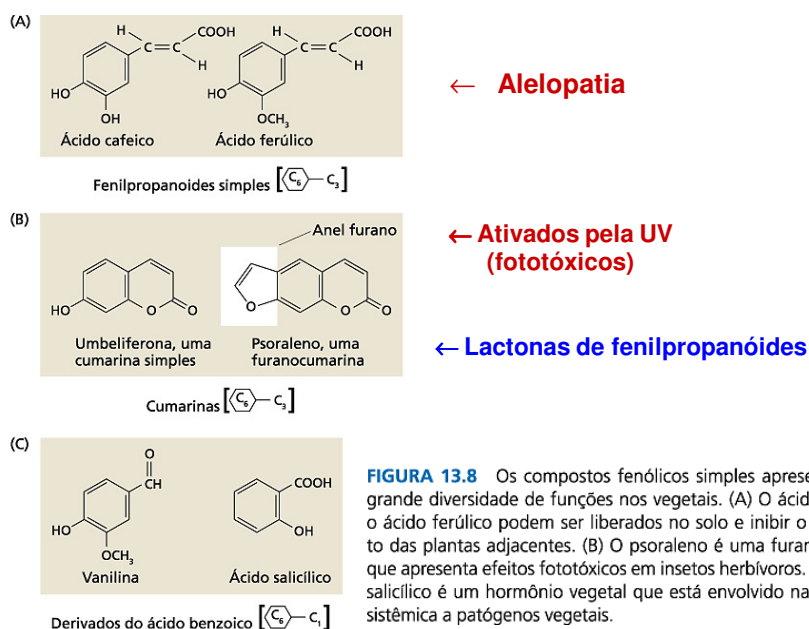


FIGURA 13.8 Os compostos fenólicos simples apresentam uma grande diversidade de funções nos vegetais. (A) O ácido cafeico e o ácido ferúlico podem ser liberados no solo e inibir o crescimento das plantas adjacentes. (B) O psoraleno é uma furanocumarina que apresenta efeitos fototóxicos em insetos herbívoros. (C) O ácido salicílico é um hormônio vegetal que está envolvido na resistência sistêmica a patógenos vegetais.

COMPOSTOS FENÓLICOS SIMPLES

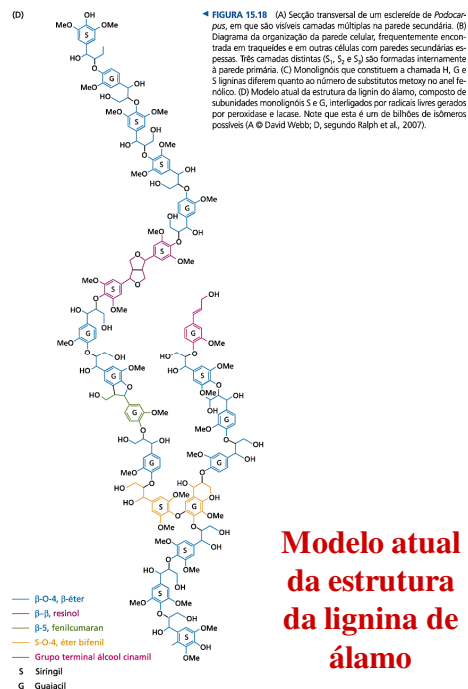
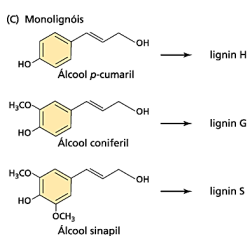
Vários fenilpropanoides tem papel na defesa de plantas contra insetos herbívoros e fungos.

- Certas furanocumarinas ativadas pela luz ultravioleta inserem-se na dupla hélice do DNA e ligam-se às bases pirimidinas (citosina e timina), bloqueando a transcrição e a separação do DNA, levando a célula à morte.

- A liberação de compostos fenólicos no solo pode limitar o crescimento de outras plantas – Alelopatia.

2.2.3. LIGNINA

A lignina é uma macromolécula fenólica altamente complexa



A lignina, além de fornecer suporte mecânico, tem importantes funções na proteção das plantas:

- Sua resistência física impede seu consumo por animais;
- Devido sua durabilidade química ela é indigerível por herbívoros;
- A lignina por estar ligada covalentemente com celulose e proteínas, reduzindo a digestibilidade destes compostos;
- A lignificação bloqueia o crescimento de patógenos e é uma frequente resposta a infecções e ferimentos.

2.2.4. FLAVONÓIDES

Os flavonóides constituem a maior classe de compostos fenólicos de plantas e são classificados em 4 grupos: Antocianinas, flavonas, flavonóis e isoflavonas (isoflavonóides).

O esqueleto básico dos flavonóides (dois anéis aromáticos ligados entre si por uma ponte de três carbonos) pode ter várias substituições por grupos hidroxil e por açúcares. A maioria dos flavonóides existem na natureza como glicosídeos.

Diferentes tipos de flavonóides tem diferentes funções na planta, tais como pigmentação e de defesa.

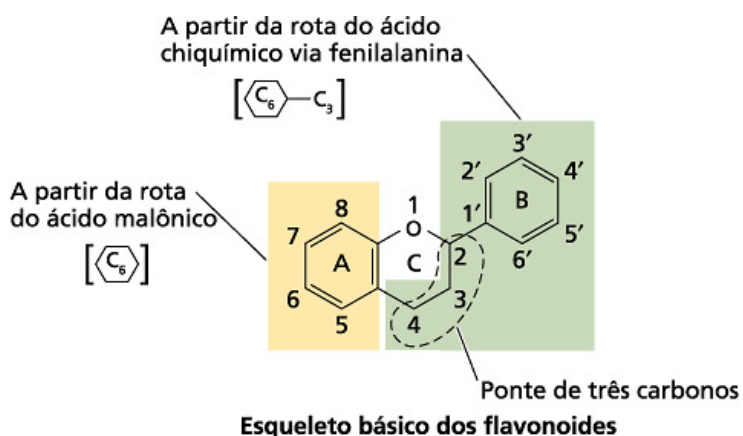


FIGURA 13.9 Esqueleto básico de carbono dos flavonóides. Os flavonóides são sintetizados a partir de produtos das rotas do ácido chiquímico e do ácido malônico. Os flavonóides contêm 15 carbonos no esqueleto básico molecular, organizados em dois anéis aromáticos, conectados por uma ponte de três carbonos. As posições dos átomos de carbono no sistema de anéis do flavonóide recebem numeração conforme indicado.

ANTOCIANINAS

São metabólitos secundários coloridos envolvidos nas interações planta-animal, ajudando a atrair animais através de sinais visuais e olfativos, nas flores e frutos, para a dispersão de pólen e semente.

As antocianinas são responsáveis pela maioria da coloração vermelha, rósea, violeta e azul observada nas diversas partes da planta.

As antocianinas são glicosídeos com o açúcar na posição 3. Sem o açúcar denominam-se antocianidinas.

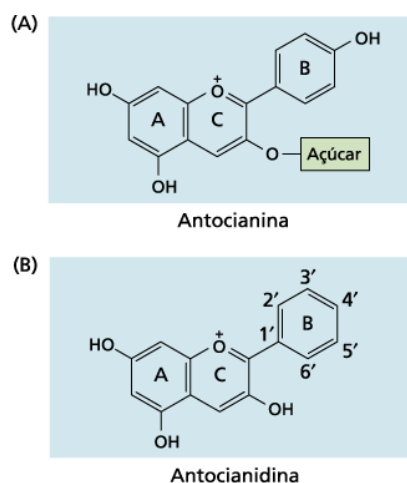


FIGURA 13.10 As estruturas das antocianinas (A) e antocianidinas (B). As cores das antocianidinas dependem, em parte, dos substituintes ligados ao anel B (ver Tabela 13.1). Um aumento no número de grupos hidroxila altera a absorção para um comprimento de onda mais longo, resultando na cor azul. A substituição do grupo hidroxila por um grupo metoxila ($-\text{OCH}_3$) altera a absorção para um comprimento de onda um pouco mais curto, resultando na cor avermelhada.

A cor das antocianinas é influenciada por vários fatores, como o número de grupos hidroxil e metoxil no anel B, além da presença de ácidos aromáticos esterificados no anel e do pH do vacúolo no qual estes compostos são estocados.

TABLE 13.1
Effects of ring substituents on anthocyanidin color

Anthocyanidin	Substituents	Color
Pelargonidin	4'— OH	Orange red
Cyanidin	3'— OH, 4'— OH	Purplish red
Delphinidin	3'— OH, 4'— OH, 5'— OH	Bluish purple
Peonidin	3'— OCH ₃ , 4'— OH	Rosy red
Petunidin	3'— OCH ₃ , 4'— OH, 5'— OCH ₃	Purple

As flavonas e os flavonóis podem proteger contra os danos causados pela luz ultravioleta

As flavonas e flavonóis, encontrados em flores absorvem luz ultravioleta (UV-B, 280 a 320 nm), atraem insetos que realizam a dispersão de grãos de pólen.

Estes compostos estão também presentes em folhas e protegem as plantas das radiações UV-B. Além disso, exposição prolongada das plantas ao UV-B, aumenta a síntese de flavonas e flavonóis.

Flavonas e flavonóis secretados no solo por raízes de leguminosas atuam na interação entre leguminosas e simbioses fixadores de nitrogênio.



FIGURA 13.11 A margarida-amarela (*Rudbeckia sp*) como vista por humanos (A) e como deve ser vista por abelhas (B). (A) Para humanos, a inflorescência apresenta lígulas amarelas e um disco central marrom. (B) Para abelhas, as extremidades das lígulas aparecem com amarelo-claro, a porção interna das lígulas como amarelo-escuro e o disco central, preto. Os flavonóides que absorvem na região da luz ultravioleta são encontrados nas partes internas das lígulas, mas não nas extremidades. A distribuição dos flavonóis e a sensibilidade dos insetos à parte do espectro UV contribuem para o padrão “olho-de-boi”, visto pelas abelhas, o que, possivelmente, as auxilia na localização do pólen e do néctar. Uma iluminação especial foi utilizada para estimular a sensibilidade espectral do sistema visual das abelhas (cortesia de Thomas Eisner).

ISOFLAVONÓIDES (ISOFLAVONAS)

São encontrados principalmente em leguminosas e apresentam várias atividades biológicas.

- **Ação inseticida** ⇒ Ex: Rotenóides.
- **Ação antiestrogênica** ⇒ Ex: Ovelhas se alimentam de trevo que causa infertilidade.
- **Anticancerígenos** ⇒ Vantagem atribuída aos alimentos derivados da soja.
- **Fitoalexinas** ⇒ Compostos antimicrobianos sintetizados pela planta em resposta às infecções causadas por bactérias e fungos.

2.2.5. TANINOS

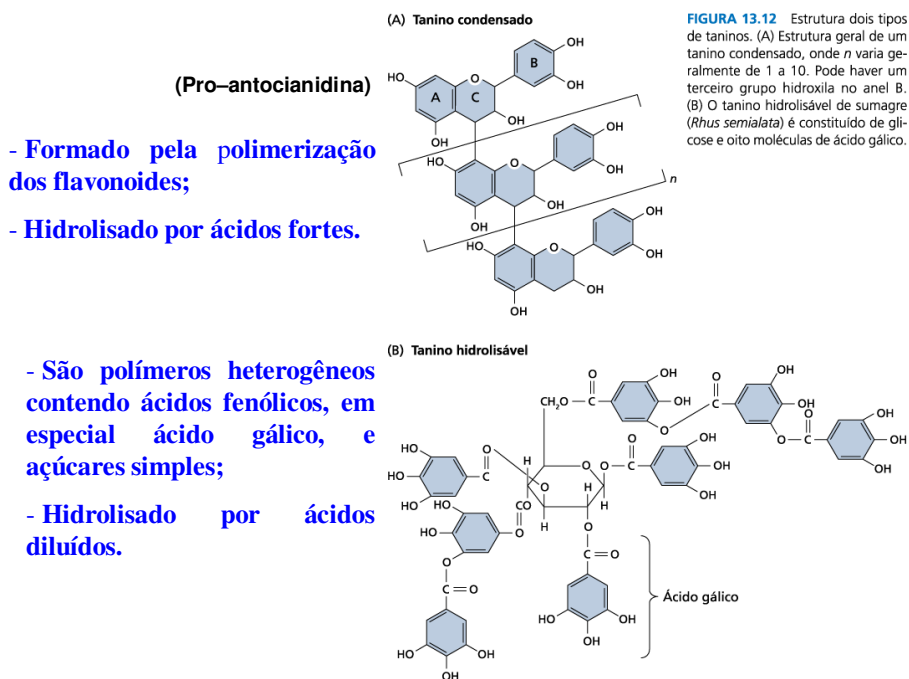
Os taninos inibem o forrageio de herbívoros

O termo tanino foi utilizado pela 1ª vez para descrever os compostos que transformam a pele de animais em couro (curtimento).

Os taninos ligam-se ao colágeno (proteína) da pele de animais aumentando sua resistência ao calor, à água e aos microrganismos.

Existem duas categorias (a maioria dos taninos têm massa molecular entre 600 e 3.000 Da):

- Taninos condensados;
- Taninos hidrolisáveis.



Os taninos atuam na defesa das plantas como:

Toxinas reduzindo o crescimento e a sobrevivência de muitos herbívoros;

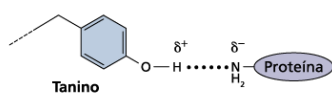
Repelente alimentar a uma grande variedade de animais:

- Mamíferos, como bovinos, cervos e macacos, evitam consumir plantas ou parte de plantas com alto teor de taninos.
- Frutos imaturos, frequentemente, tem alto teor de taninos, que inibem sua ingestão por animais, encontrados nas camadas externas.

Embora uma quantidade moderada de polifenóis (taninos) possa trazer benefícios à saúde do homem (taninos do vinho tinto → evita a contração dos vasos, pois bloqueia a síntese da endotelina-1), sua toxicidade é atribuída à sua habilidade de ligar-se não especificamente às proteínas (inativando as enzimas da digestão de herbívoros).

Herbívoros resistentes (alguns roedores e coelhos) à ingestão de taninos produzem proteínas (alta afinidade pelos taninos) ricas em prolina (25-45%) que ligam-se a eles, eliminando seus efeitos tóxicos.

(A) Pontes de hidrogênio entre taninos e proteína



(B) Ligação covalente à proteína após oxidação

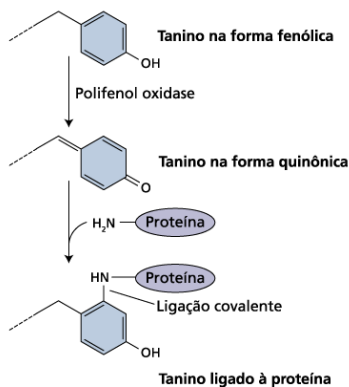


FIGURA 13.13 Mecanismos propostos para a interação de taninos com proteínas. (A) Pontes de hidrogênio podem se formar entre os grupos hidroxila fenólicos dos taninos e os sítios eletronegativos na proteína. (B) Os grupos hidroxila fenólicos podem se ligar covalentemente a proteínas, após a ativação catalisada por enzimas oxidativas, como a polifenol oxidase.

2.3. COMPOSTOS NITROGENADOS

Uma grande variedade de metabólitos secundários de plantas tem nitrogênio em sua estrutura. A maioria deles é sintetizada a partir de aminoácidos comuns. **Dentre eles estão os:**

- Alcaloides;
- Glicosídeos cianogênicos;
- Glucosinolatos;
- Aminoácidos não proteicos.

2.3.1. ALCALÓIDES

Os alcalóides formam uma grande família de compostos secundários (mais de 15.000) contendo N (anel heterocíclico) e são bem conhecidos pelos seus efeitos farmacológicos em animais vertebrados.





Como seu nome indica são alcalinos, e nos pHs do citosol (7,2) e do vacúolo (5 - 6) o átomo de N está carregado positivamente e são solúveis em água.

A maioria dos alcalóides em plantas tem função de defesa contra predadores, especialmente mamíferos, devido a sua toxicidade geral e a sua capacidade dissuasora.

Ao nível celular, o modo de ação dos alcalóides é bastante diverso. Muitos interagem com os componentes do sistema nervoso, em especial os transmissores químicos; outros afetam o transporte através de membranas, a síntese protéica ou a atividade de várias enzimas.


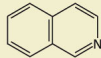
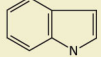
Como os monoterpenos da resina de coníferas e muitos outros compostos anti-herbívoros, os alcalóides também aumentam de concentração em resposta ao ataque inicial de herbívoros, aumentando a resistência da planta para ataques posteriores (RESISTÊNCIA SISTÊMICA ADQUIRIDA).

TABLE 13.2 (Part 1)
Major types of alkaloids, their amino acid precursors, and well-known examples of each type

Alkaloid class	Structure	Biosynthetic precursor	Examples	Human uses
Pyrrolidine		Ornithine (aspartate)	Nicotine	Stimulant, depressant, tranquilizer
Tropane		Ornithine	Atropine	Prevention of intestinal spasms, antidote to other poisons, dilation of pupils for examination
			Cocaine	Stimulant of the central nervous system, local anesthetic
Piperidine		Lysine (or acetate)	Coniine	Poison (paralyzes motor neurons)
Pyrrrolizidine		Ornithine	Retrorsine	None

Venenos clásicos.

TABLE 13.2 (Part 2)
Major types of alkaloids, their amino acid precursors, and well-known examples of each type

Alkaloid class	Structure	Biosynthetic precursor	Examples	Human uses
Quinolizidine		Lysine	Lupinine	Restoration of heart rhythm
Isoquinoline		Tyrosine	Codeine	Analgesic (pain relief), treatment of coughs
			Morphine	
Indole		Tryptophan	Psilocybin	Hallucinogen
			Reserpine	Treatment of hypertension, treatment of psychoses
			Strychnine	Rat poison, treatment of eye disorders

Veneno clásico

Fármacos

• Os alcaloides são encontrados em 20% das plantas vasculares;

• Têm função de defesa contra herbívoros, em especial mamíferos, devido à sua toxicidade geral e à capacidade inibitória.

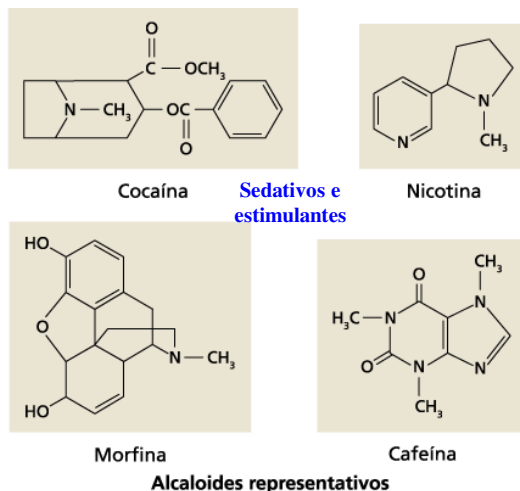


FIGURA 13.14 Exemplos de alcaloides, um grupo diversificado de metabólitos secundários que contém nitrogênio, normalmente como parte do anel heterocíclico. A cafeína é um alcaloide do tipo purina, similar aos nucleotídeos adenina e guanina. O anel pirrolidínico (cinco membros) da nicotina é derivado da ornitina; o anel piridínico (seis membros) é derivado do ácido nicotínico.

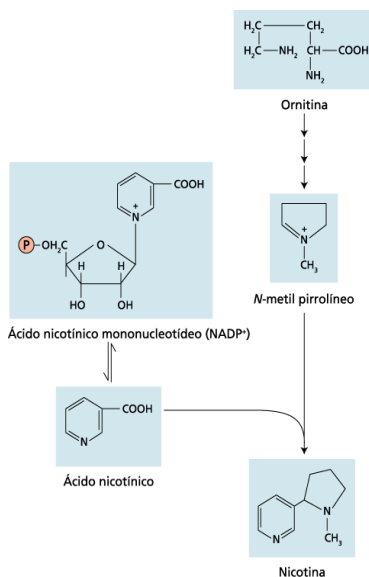


FIGURA 13.15 A biosíntese da nicotina inicia com a síntese do ácido nicotínico (niacina) a partir do aspartato e do gliceraldeído-3-fosfato. O ácido nicotínico é também um componente de NAD⁺ e NADP⁺, participantes importantes nas reações biológicas de oxidação-redução. O anel de cinco membros da nicotina é derivado da ornitina, um intermediário da biosíntese da arginina.

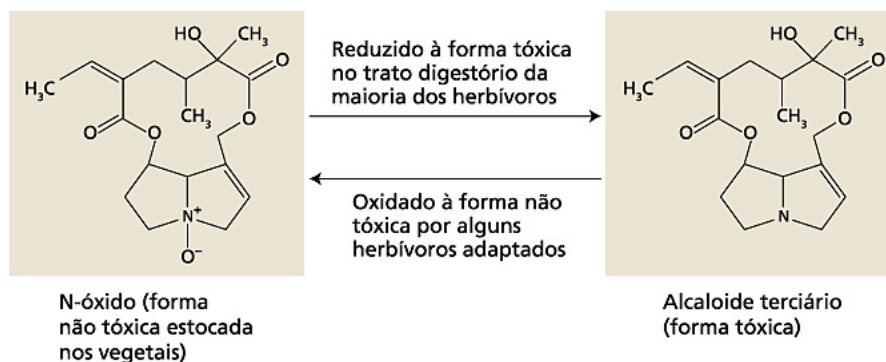


FIGURA 13.16 Duas formas de alcaloide pirrolizidínico ocorrem na natureza: a forma N-óxido e o alcaloide terciário. O N-óxido não-tóxico encontrado nos vegetais é reduzido à forma tóxica terciária nos tratos digestórios da maioria dos herbívoros. Entretanto, alguns herbívoros adaptados podem converter o alcaloide terciário tóxico em N-óxido atóxico. Tais formas estão ilustradas aqui para o alcaloide senecionina, encontrado em espécies de senecio (*Senecio*).

Os glicosídeos cianogênicos liberam o veneno gasoso ácido cianídrico

Vacuólos de células epidérmicas

As enzimas localizam-se nos vacuólos de células do mesofilo

Toxina de ação rápida que inibe metaloproteínas (oxidase do citocromo)

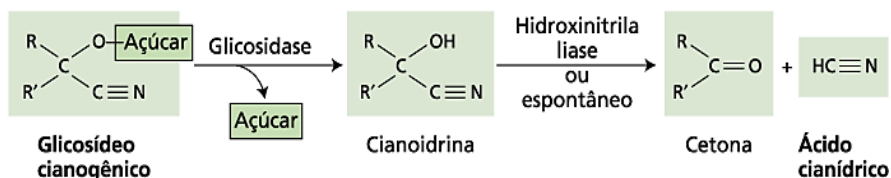


FIGURA 13.17 Hidrólise enzimática dos glicosídeos cianogênicos para liberar ácido cianídrico. R e R' representam vários substituintes alquila ou arila. Por exemplo, se R é fenil, R' é hidrogênio e o açúcar é um dissacarídeo β -gentibiose, o composto é **amigdalina** (um glicosídeo cianogênico comum encontrado em sementes de amêndoa, damasco, cereja e pêssego).

Os glicosídeos cianogênicos são amplamente distribuídos no reino vegetal e encontrados em leguminosas, gramíneas e espécies de *Rosaceae*.

Os glucosinolatos liberam toxinas voláteis

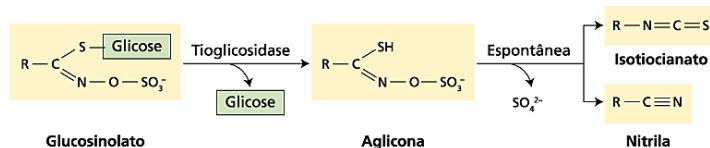


FIGURA 13.18 Hidrólise de glucosinolatos em compostos voláteis da mostarda. R representa vários substituintes alquila ou arila. Por exemplo, se R é $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$, o composto é sinigrina, o principal glucosinolato das sementes de mostarda-negra e raízes de armoráia.

Encontrados principalmente em *Brassicaceae* e famílias relacionadas. Os glucosinolatos liberam os compostos responsáveis pelo odor e gosto característicos de vegetais como repolho, brócolis e rabanete.

Os produtos da degradação atuam na defesa das plantas, como toxina e repelente alimentar para herbívoros.

Os aminoácidos não proteicos são tóxicos a herbívoros

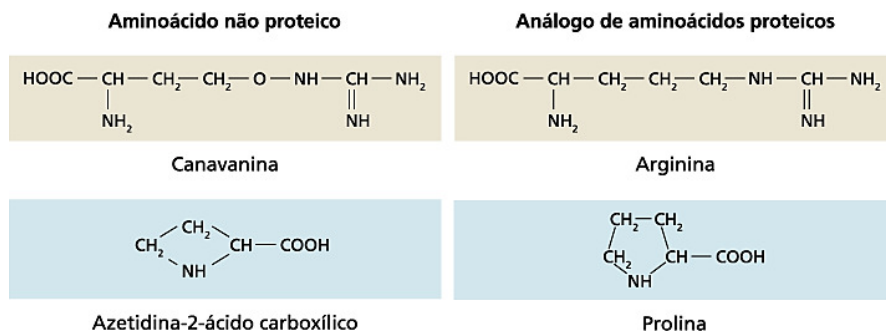


FIGURA 13.19 Aminoácidos não proteicos e seus aminoácidos proteicos análogos. Os aminoácidos não proteicos não são incorporados às proteínas, mas são compostos de defesa encontrados na forma livre nas células vegetais. Sua atividade varia desde a interferência na absorção de aminoácidos até a interrupção da tradução.

Os aminoácidos não proteicos exercem sua toxicidade de duas formas:

- Alguns bloqueiam a síntese ou a absorção de aminoácidos proteicos;
- Outros, como a **canavanina**, podem ser equivocadamente incorporados em proteínas produzindo, nos herbívoros, **proteínas não funcionais** pois sua estrutura terciária ou seu sítio ativo é desfeito.

Defesas vegetais induzidas contra insetos herbívoros

As plantas desenvolveram várias estratégias de defesa contra a herbivoria de insetos, que podem ser divididas em:

1. Respostas de defesa constitutivas: **incluem os mecanismos de defesa que estão sempre presentes.**
2. Respostas de defesa induzidas: **iniciam somente após a ocorrência do dano.**

Obs: As respostas induzidas requerem, em princípio, menor investimento dos recursos vegetais que as constitutivas, porém elas devem ser ativadas rapidamente para serem efetivas.

Três categorias de insetos herbívoros podem causar danos de graus variados na planta:

1. Os sugadores de seiva, como os afídeos e a mosca-branca, que causam poucos danos à epiderme e às células do mesofilo. A resposta de defesa da planta a esses insetos é mais semelhante à resposta a patógenos.

2. Os sugadores de conteúdo celular, como ácaros são insetos perfuradores/sugadores que causam danos físicos de extensão intermediária às células vegetais.

3. Os insetos mastigadores, como as lagartas (larvas de mariposas e borboletas), gafanhotos e besouros, causam danos mais significativos nas plantas.

Obs: Na discussão que segue, a definição de “herbivoria por insetos” será restrita a este tipo de dano.

As plantas podem reconhecer componentes específicos (eliciadores) na saliva dos insetos:

Ácido linolênico (planta) + Glutamina (inseto)



N-linolenoil-glutamina



**Volicitina (ácido graxo amida, um eliciador)
(indutor de metabólitos secundários em milho)**

Quando as plantas reconhecem os eliciadores derivados da saliva dos insetos, uma complexa rede de transdução de sinais é ativada. A rota do octadecanóide que leva à produção de ácido jasmônico é a principal.

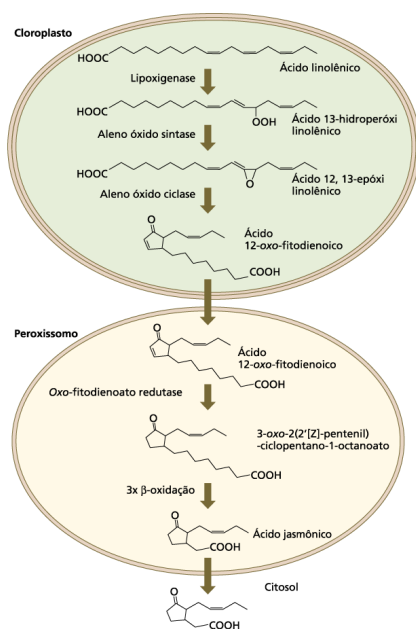
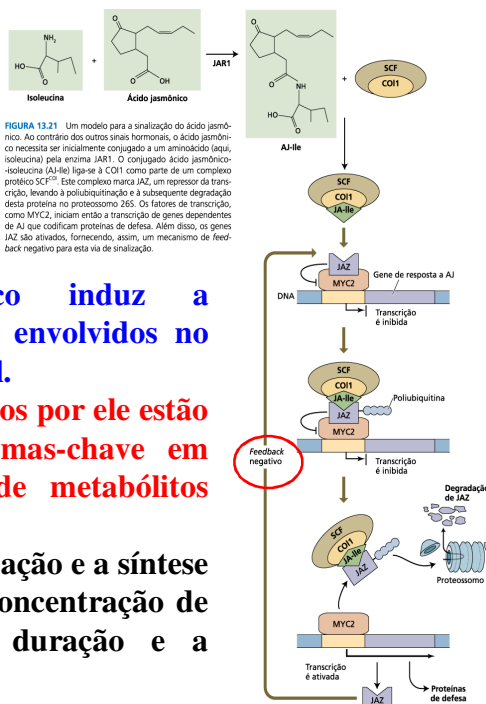


FIGURA 13.20 Etapas na rota de conversão do ácido linolênico (18:3) em ácido jasmônico. As três primeiras etapas enzimáticas ocorrem no cloroplasto, resultando em um produto cíclico, o ácido 12-oxo-fitodienoico. O intermediário é transportado para o peroxissomo, onde é inicialmente reduzido e, após, convertido em ácido jasmônico por β-oxidação.

Os níveis de ácido jasmônico (hormônio vegetal ativador de muitas respostas de defesa) aumentam bastante em resposta ao dano causado por insetos herbívoros e desencadeia a produção de muitas proteínas envolvidas na defesa de plantas.



O ácido jasmônico induz a transcrição de muitos genes envolvidos no metabolismo de defesa vegetal.

Entre os genes induzidos por ele estão aqueles que codificam enzimas-chave em todas as principais rotas de metabólitos secundários.

A razão entre a degradação e a síntese de JAZ, juntamente com a concentração de Aj-Ile parecem regular a duração e a intensidade da resposta.

Algumas proteínas vegetais inibem a digestão em herbívoros:

❖ **Inibidores de α -amilase encontrados em algumas leguminosas, bloqueiam a ação da α -amilase evitando a degradação do amido;**

❖ **Lectinas, produzidas em outras espécies, são proteínas de defesa que ligam-se a carboidratos ou são glicoproteínas. Ligam-se ao revestimento do epitélio do trato digestivo interferindo com a absorção de nutrientes;**

❖ **Inibidores de proteases, proteínas antidigestivas presentes em legumes, tomate e outras plantas, bloqueiam a ação de enzimas proteolíticas de herbívoros (tripsina, quimiotripsina).**

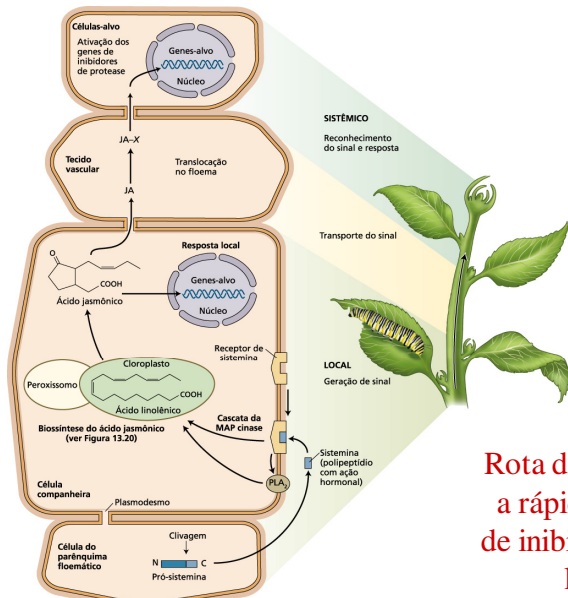


FIGURA 13.22 Rota de sinalização proposta para a rápida indução da biossíntese de inibidor de protease em plantas lesadas de tomateiro. As folhas danificadas de tomateiro (na base da figura) sintetizam pró-sistemina nas células do parênquima floemático e este peptídeo é processado proteoliticamente, resultando em sistemina. A sistemina é liberada das células parênquimáticas do floema e ligase a receptores na membrana plasmática das células companheiras adjacentes. Esta ligação ativa uma cascata de

sinalização, envolvendo a fosfolipase A_2 (PLA₂) e a proteína cinase ativada por mitógeno (MAP), que resulta na biossíntese de ácido jasmônico (AJ). O AJ é, então, transportado pelos elementos de tubo crivado, possivelmente de forma conjugada (AJ-X) às folhas intactas, onde inicia uma rota de sinalização nas células-alvo do mesófilo, resultando na ativação dos genes de inibidores de protease. Os plasmodesmos facilitam a dispersão do sinal em várias etapas da rota.

O dano causado pelos insetos herbívoros induz a defesa sistêmica

Rota de sinalização proposta para a rápida indução da biossíntese de inibidor de protease em plantas lesadas de tomateiro.

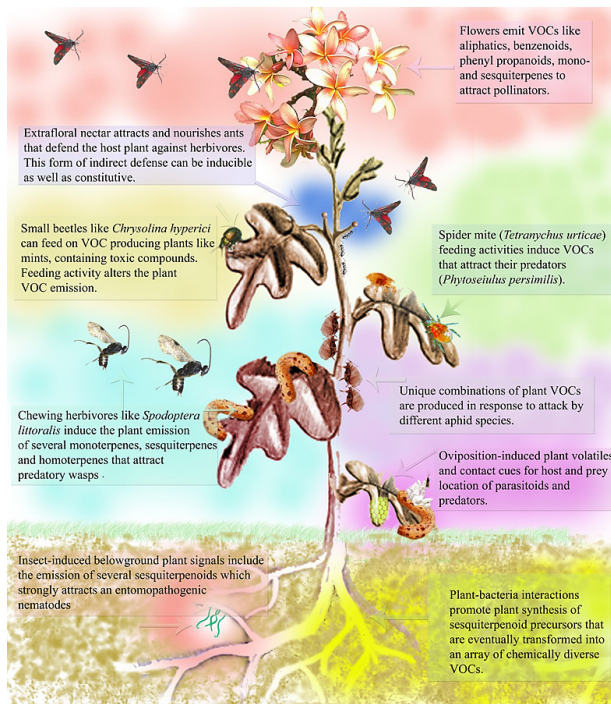
Os voláteis induzidos por herbivoria apresentam funções ecológicas complexas

A indução e emissão de compostos orgânicos voláteis (também referidos como voláteis ou VOC) em resposta ao dano causado pela herbivoria por insetos fornecem um excelente exemplo das funções ecológicas complexas dos metabólitos secundários na natureza.

Muitas vezes, a combinação de moléculas emitidas é exclusiva para cada espécie de insetos herbívoros e inclui representantes das três principais classes de metabólitos secundários: terpenos, compostos fenólicos e alcaloides.

Além disso, em resposta ao dano mecânico, todas as plantas emitem produtos derivados de lipídios, como os voláteis de folhas verdes (*green-leaf volatiles*).

As funções ecológicas desses voláteis são muitas.



Os insetos desenvolveram estratégias para lidar com as defesas vegetais

Apesar de todas as estratégias químicas que as plantas desenvolveram para se proteger, os insetos herbívoros adquiriram evolutivamente mecanismos para evitar ou superar as defesas vegetais pelo processo de *evolução recíproca* (um tipo de coevolução).

Essas adaptações, como as respostas de defesa vegetal, podem ser constitutivas (sempre ativas) ou induzidas (ativadas pela planta).

As adaptações constitutivas são mais amplamente distribuídas entre os insetos herbívoros especialistas, os quais se alimentam de somente uma ou poucas espécies vegetais, enquanto as adaptações induzidas são encontradas com mais frequência entre insetos que são generalistas quanto às suas dietas.

Embora nem sempre seja óbvio, na maioria dos ambientes naturais, as interações planta-inseto levam a uma situação de equilíbrio, onde cada um pode se desenvolver ou sobreviver sob condições subótimas.

3. DEFESA VEGETAIS CONTRA PATÓGENOS

Embora as plantas não apresentem um sistema imunológico, elas são resistentes a doenças causadas por fungos, bactérias, vírus e nematóides que estão presentes no ambiente.

As plantas desenvolveram evolutivamente vários mecanismos de resistência às infecções tais como, a produção de agentes antimicrobianos (fitoalexinas), morte celular programada (*resposta de hipersensibilidade*), além de um tipo de imunidade vegetal, a *resistência sistêmica adquirida*.

Os patógenos desenvolveram estratégias para invadir plantas hospedeiras

Os vegetais são continuamente expostos a diversos tipos de patógenos. Para obter sucesso, esses patógenos desenvolveram várias estratégias para invadir os seus hospedeiros.

- Alguns penetram diretamente pela cutícula e pela parede celular, através de secreção de enzimas líticas, as quais digerem as barreiras mecânicas.
- **Outros entram na planta por aberturas naturais, como os estômatos e as lenticelas.**
- Um terceiro grupo invade a planta através de locais com ferimentos, por exemplo, aqueles causados por insetos herbívoros.

Uma vez no interior da planta, os patógenos geralmente utilizam uma das três estratégias principais de ataque para utilizar a planta hospedeira com substrato para seu próprio avanço:

- **Patógenos necrotróficos** atacam seus hospedeiros secretando enzimas que degradam a parede celular, ou toxinas, as quais finalmente matam as células vegetais atacadas, levando à dilaceração do tecido. Este tecido morto é, então, colonizado pelo patógeno e é utilizado como fonte de alimento.
- **Uma estratégia diferente é usada por patógenos biotróficos.** Após a infecção, o tecido vegetal permanece, em sua grande parte, vivo e somente pode ser observado um dano celular mínimo, enquanto o patógeno continua a alimentar-se de substratos fornecidos pelo hospedeiro.

- Os patógenos hemibiotróficos apresentam um estágio biotrófico inicial, no qual as células hospedeiras continuam vivas. Esse estágio é seguido por um estágio necrotrófico, no qual o patógeno pode causar extenso dano tecidual.

Embora essas estratégias de invasão e infecção apresentem sucesso individualmente, epidemias de doenças vegetais são raras em ecossistemas naturais. Em decorrência das plantas terem desenvolvido estratégias efetivas contra este conjunto diverso de patógenos.

A infecção induz defesas adicionais contra patógenos

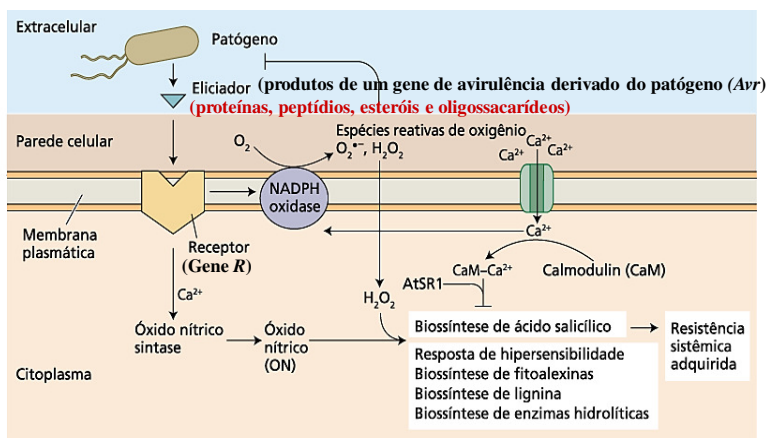


FIGURA 13.23 Muitos tipos de defesas contra patógenos são induzidos pela infecção. Os fragmentos de moléculas dos patógenos, denominados eliciadores, iniciam uma complexa rota de sinalização, que leva à ativação das respostas de defesa. Um aumento drástico da atividade oxidativa e na produção de óxido nítrico estimula a res-

posta de hipersensibilidade e outros mecanismos de defesa. Observe que Ca^{2+} é necessário para ativação de algumas defesas, enquanto é também um regulador negativo da biossíntese do ácido salicílico (ver texto para detalhes).

A infecção induz defesas adicionais contra patógenos

- Uma defesa comum é a resposta de hipersensibilidade, na qual as células adjacentes ao local de infecção morrem rapidamente, privando o patógeno de nutrientes e impedindo sua propagação. Um aumento tanto de óxido nítrico quanto de EROs é essencial para a ativação de resposta de hipersensibilidade: o aumento de somente um desses sinais tem pouco efeito na indução da morte celular.
- Muitas espécies vegetais reagem à invasão de fungos ou bactérias sintetizando lignina ou calose. Acredita-se que esses polímeros sirvam como barreiras separando tais patógenos do resto da planta, bloqueando fisicamente a sua propagação.
- Algumas proteínas da parede celular, ricas em prolina, formam ligações cruzadas após o ataque do patógeno, em uma reação de oxidação mediada por H_2O_2 . Esse processo fortalece as paredes celulares das células próximas ao local da infecção, aumentando sua resistência à digestão microbiana.
- Outra resposta de defesa à infecção é a formação de enzimas hidrolíticas que atacam a parede celular do patógeno. Várias glucanases, quitinases e outras hidrolases são induzidas pela invasão de fungos. Essas enzimas hidrolíticas pertencem ao grupo de proteínas relacionadas à infecção do patógeno, conhecidas como *proteínas relacionadas à patogênese (PR)*.

As fitoalexinas frequentemente aumentam após ataque de patógenos

As fitoalexinas constituem um grupo de metabólitos secundários quimicamente diversos, com forte atividade antimicrobiana e que se acumulam em torno de um local de infecção.

A produção de fitoalexinas parece ser um mecanismo comum de resistência a microrganismos patogênicos em uma ampla diversidade de plantas.

Entretanto, diferentes famílias botânicas usam distintos produtos secundários como fitoalexinas.

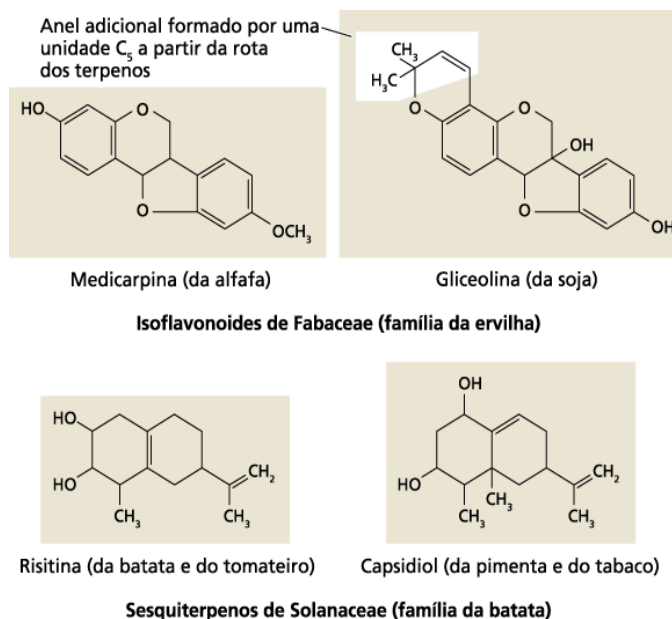


FIGURA 13.24 Estrutura de algumas fitoalexinas encontradas em duas famílias diferentes de plantas.

Em geral, as fitoalexinas não estão presentes nas plantas antes da infecção, mas são sintetizadas muito rapidamente após o ataque do microrganismo. Assim, parece que as plantas não armazenam qualquer maquinaria enzimática para a síntese de fitoalexinas, mas, logo após a infecção do microrganismo, inicia-se a transcrição de mRNAs específicos e a síntese *de novo* das enzimas correspondentes (ponto de controle inicial é a transcrição gênica).

Embora em bioensaios as fitoalexinas acumulem-se em concentrações tóxicas aos patógenos, o significado desses compostos para a defesa da planta intacta não é completamente compreendido. Experimentos com plantas e patógenos geneticamente modificados têm fornecido as primeiras evidências da função das fitoalexinas *in vivo*.

Algumas plantas reconhecem substâncias específicas derivadas de patógenos

Plantas resistentes respondem mais rápida e vigorosamente aos patógenos que aquelas suscetíveis. Tal diferença diz respeito à velocidade e à intensidade das reações da planta.

- A primeira linha de resistência é fornecida por um sistema que reconhece grupos amplos de patógenos. Os vegetais possuem uma variedade de receptores que reconhecem os chamados *padrões moleculares gerais associados a microrganismos* (MAMPs). Estes eliciadores são moléculas derivadas de patógenos, evolutivamente conservadas, tais como elementos estruturais de parede celular de fungos ou flagelo bacteriano. Os MAMPs são reconhecidos por receptores específicos, os quais ativam respostas de defesa específicas vegetais, incluindo grande produção de fitoalexinas.

Um segundo sistema que provê resistência específica a patógenos é mediado pela interação dos produtos do gene vegetal R (ou gene de resistência) e os produtos do gene de avirulência derivado do patógeno (*Avr*).

A maioria dos genes R codifica receptores proteicos, que reconhecem moléculas específicas derivadas dos patógenos (eliciadores).

Esses eliciadores patógeno-específicos incluem proteínas e peptídeos provenientes da parede celular do patógeno, da membrana externa ou de um processo de secreção.

A interação entre o produto do gene R (receptor hospedeiro) e seu correspondente produto dos genes *avr* (eliciador) é muito específica e, frequentemente, referida como *resistência gene-a-gene*.

A exposição aos eliciadores induz uma cascata de transdução de sinais

Poucos minutos após os eliciadores do patógeno terem sido reconhecidos por um produto dos genes R ou um receptor MAMP, rotas complexas de sinalização são ativadas e, finalmente, levam às respostas de defesa.

Um elemento inicial comum dessas cascatas é a mudança transitória na permeabilidade iônica da membrana plasmática. A ativação do gene R estimula a entrada dos íons Ca^{+2} e H^{+} na célula e a saída de K^{+} Cl^{-} .

Outros componentes das rotas de transdução de sinais ativados por patógenos incluem óxido nítrico, proteínas quinases ativadas por mitógenos (MAP), proteínas quinases dependentes de cálcio e vários hormônios tais como o ácido jasmônico, o etileno e o ácido salicílico (AS).

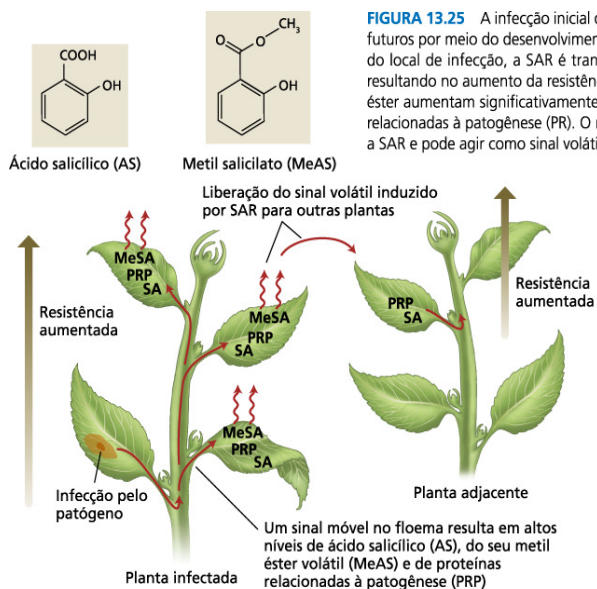


FIGURA 13.25 A infecção inicial do patógeno pode aumentar a resistência a ataques futuros por meio do desenvolvimento da resistência sistêmica adquirida (SAR). A partir do local de infecção, a SAR é transmitida pelo floema para outras partes da planta, resultando no aumento da resistência por todo o vegetal. O ácido salicílico e seu metil éster aumentam significativamente neste processo e causam a produção de proteínas relacionadas à patogênese (PR). O metil salicilato é, frequentemente, liberado durante a SAR e pode agir como sinal volátil induzido pela SAR em plantas adjacentes.

Um único contato com o patógeno pode aumentar a resistência aos ataques futuros de uma grande variedade de espécies de patógenos. A resistência sistêmica adquirida (SAR) desenvolve-se após um período de vários dias da infecção inicial.

As interações de plantas com bactérias não patogênicas podem desencadear a resistência sistêmica induzida (ISR).

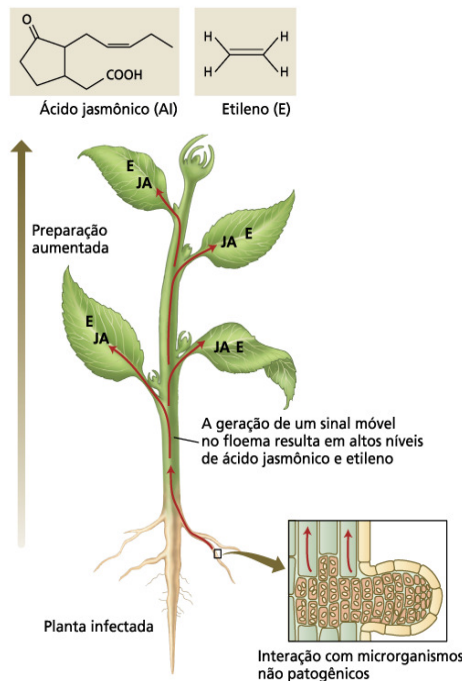


FIGURA 13.26 A exposição a microrganismos não patogênicos pode aumentar a resistência ao ataque futuro de patógenos pelo desenvolvimento de resistência sistêmica induzida (ISR). Os microrganismos não patogênicos, como as rizobactérias, ativam as rotas de sinalização, envolvendo ácido jasmônico e etileno, que desencadeiam a ISR por toda a planta. Mais do que ativar medidas de defesa intermediária, a ISR é caracterizada pelo nível aumentado de preparação para o ataque do patógeno.