

QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS NATURALES

PROYECTO EDITORIAL
BIBLIOTECA DE QUÍMICAS

Director:
Carlos Seoane Prado



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (www.cedro.org) vela por el respeto de los citados derechos.

QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS NATURALES

**Aspectos fundamentales
del metabolismo secundario**

J. Alberto Marco



Consulte nuestra página web: www.sintesis.com
En ella encontrará el catálogo completo y comentado

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

© J. Alberto Marco

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98
<http://www.sintesis.com>

Depósito Legal: M-30.284-2006
ISBN: 84-9756-403-0

Impreso en España - Printed in Spain

A mi familia

ÍNDICE

PRÓLOGO	11
1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	13
1.1. Aspectos estructural, sintético y biosintético en la investigación de productos naturales	14
1.2. Metabolismos primario y secundario	15
1.3. Reacciones biológicas	15
1.4. Vías biosintéticas principales	19
1.5. Determinación de las secuencias de biosíntesis: métodos experimentales	22
2. PAUTAS MECANÍSTICAS DEL METABOLISMO.....	27
2.1. Mecanismo de las reacciones biosintéticas: papel de los cofactores	28
2.2. Procesos de modificación funcional	28
2.2.1. Reacciones redox	28
2.2.2. Fosforilaciones	36
2.2.3. Transacilaciones	40
2.2.4. Procesos de transaminación	43
2.3. Procesos de creación, modificación o ruptura de enlaces C-C	45
2.3.1. Reacciones de alquilación	45
2.3.2. Transposiciones esqueléticas	47
2.3.3. Transferencia de unidades monocarbonadas	49
2.3.4. Reacciones de carboxilación y descarboxilación	53
2.3.5. Reacciones de tipo aldólico	55
Ejercicios	58
3. POLICÉTIDOS	61
3.1. Formación de la cadena policétídica	62
3.1.1. Antecedentes históricos	62
3.1.2. Tipos de policétidos y aspectos clave de su biosíntesis	63

3.2. Policétidos alifáticos: lípidos y compuestos relacionados	64
3.2.1. Ácidos grasos	65
3.2.2. Grasas y ceras	80
3.2.3. Fosfoglicéridos	83
3.2.4. Otros fosfolípidos relacionados con los fosfoglicéridos	84
3.2.5. Esfingolípidos	86
3.2.6. Glicolípidos y otros tipos de lípidos	87
3.3. Policétidos relacionados biogenéticamente con los lípidos	90
3.3.1. Compuestos poliacetilénicos	90
3.3.2. Eicosanoides	93
3.4. Policétidos no lipídicos. Antibióticos de tipo macrólido y poliéter	100
3.4.1. Sintetasas de compuestos policétídicos no lipídicos	102
3.4.2. Policétidos de tipo macrólido y poliéter	105
3.5. Policétidos aromáticos	112
3.5.1. Policétidos aromáticos simples	113
3.5.2. Policétidos aromáticos más complejos	114
3.5.3. Acoplamientos fenólicos en biosíntesis de policétidos	119
3.5.4. Policétidos aromáticos de biosíntesis compleja	120
Ejercicios.....	122
4. LA VÍA DEL ÁCIDO SHIKÍMICO	127
4.1. Origen biosintético del ácido shikímico	128
4.1.1. Antecedentes históricos	128
4.1.2. Pauta biosintética del ácido shikímico y de compuestos aromáticos simples	128
4.2. Compuestos aromáticos naturales de origen no policétídico. Fenilpropanoides	133
4.2.1. Fenilpropanoides simples	133
4.2.2. Cumarinas	134
4.2.3. Lignanós. Estructura de la lignina	138
4.2.4. Compuestos C_6C_2 y C_6C_1	144
4.2.5. Taninos	147
4.3. Metabolitos de origen biogenético mixto	149
4.3.1. Flavonoides	149
4.3.2. Isoflavonoides y compuestos relacionados	155
4.3.3. Otros compuestos aromáticos relacionados biogenéticamente con los flavonoides	158
4.3.4. Xantonas	161
4.3.5. Sistemas condensados de lignanos y otros compuestos fenólicos	162
Ejercicios.....	167
5. TERPENOS	171
5.1. Clasificación estructural	172
5.2. Ruta del ácido mevalónico	177
5.2.1. Formación biosintética del ácido mevalónico	178

5.2.2. Formación biosintética de los precursores clave de los terpenos	179
5.2.3. Formación biosintética de los precursores de los diferentes tipos de terpenos ..	180
5.3. Ruta biosintética sin participación del ácido mevalónico	184
5.3.1. Deducción de la existencia de una nueva vía biosintética	184
5.3.2. Formación de IPP y DMAPP por la vía de la DXP	185
5.4. Biosíntesis de esqueletos terpénicos	189
5.4.1. Monoterpenos	190
5.4.2. Sesquiterpenos	196
5.4.3. Diterpenos	201
5.4.4. Sesterterpenos	208
5.4.5. Triterpenos	210
5.4.6. Tetraterpenos	223
5.4.7. Politerpenos	225
5.4.8. Terpenos de origen biogenético mixto	227
Ejercicios	230
6. COMPUESTOS NATURALES NITROGENADOS	235
6.1. Alcaloides	236
6.1.1. Criterios de clasificación	236
6.1.2. Origen biogenético del nitrógeno: aminoácidos precursores	237
6.2. Alcaloides de la fenilalanina/tirosina	240
6.3. Alcaloides del triptófano	249
6.4. Alcaloides de la lisina/ornitina	255
6.4.1. Grupo de la ornitina	257
6.4.2. Grupo de la lisina	260
6.5. Alcaloides de otros orígenes	261
6.5.1. Grupo de la histidina	261
6.5.2. Grupo del ácido nicotínico	263
6.6. Metabolitos nitrogenados de otros tipos estructurales	265
6.6.1. Carbohidratos nitrogenados	265
6.6.2. Péptidos y derivados	266
6.6.3. Compuestos de tipo nucleosídico	269
6.6.4. Pigmentos pirrólicos	269
Ejercicios	274
BIBLIOGRAFÍA UTILIZADA	277