

I TERPENI

Metabolismo primario: processi comuni a tutti gli esseri viventi

Metaboliti primari: carboidrati, proteine, lipidi e acidi nucleici

(Biochimica)

Metaboliti secondari: si trovano solo in specifici organismi o gruppi di organismi e sono espressione della individualità della specie

Papaverum somniferum – oppio - morfina: alcaloide derivante dalla tirosina

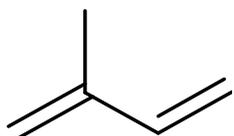
(Chimica delle Sostanze Organiche Naturali)

Terpeni, alcaloidi, polichetidi e derivati della via dello scichimato

Via del mevalonato

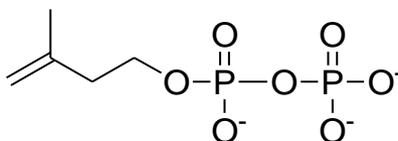
Terpeni, terpenoidi, isoprenoidi o isopentenoidi hanno funzioni ecologiche (insetticidi) o fisiologiche (ormoni)

Si pensava che derivassero dall'isoprene:

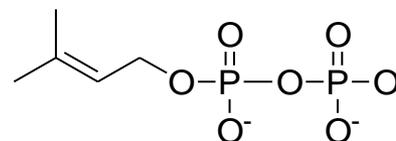


Isoprene
2-metil-1,3-butadiene

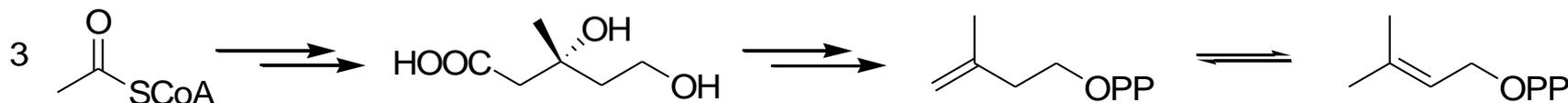
In realtà:



IPP isopentenil difosfato



DMAPP dimetil allil difosfato



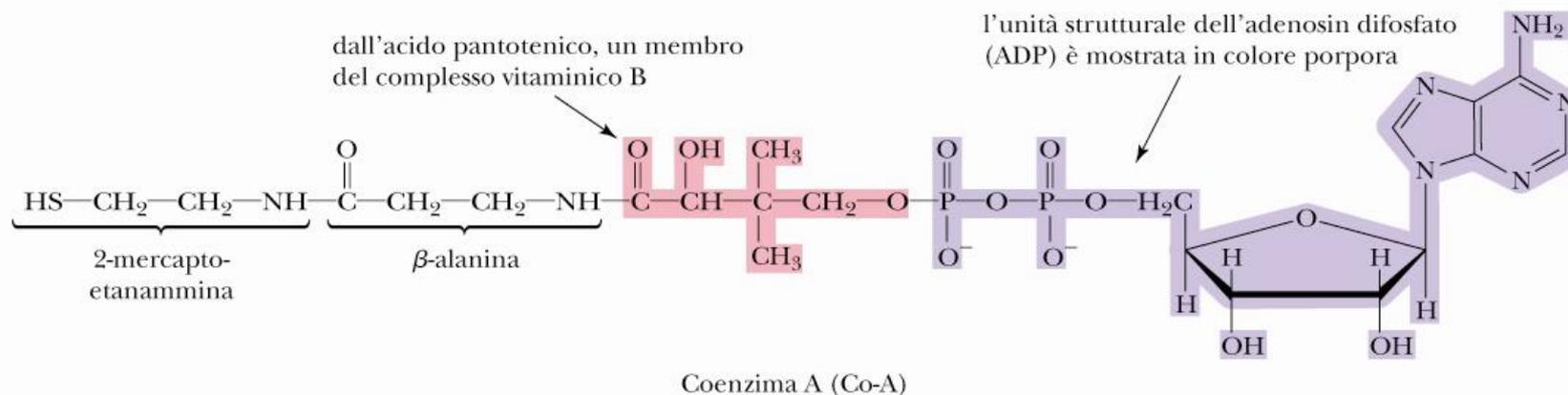
Acetil CoA

Acido (3R)-mevalonico

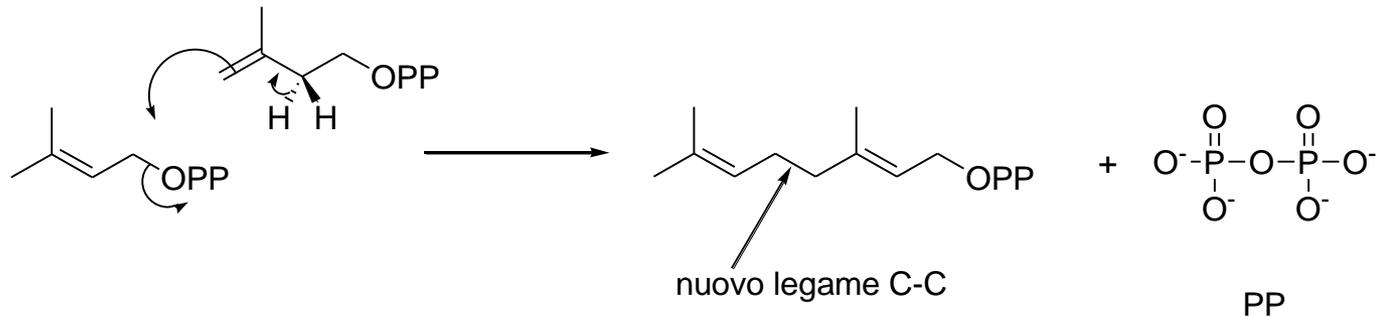
IPP
C-5

DMAPP
C-5

Struttura del Coenzima A



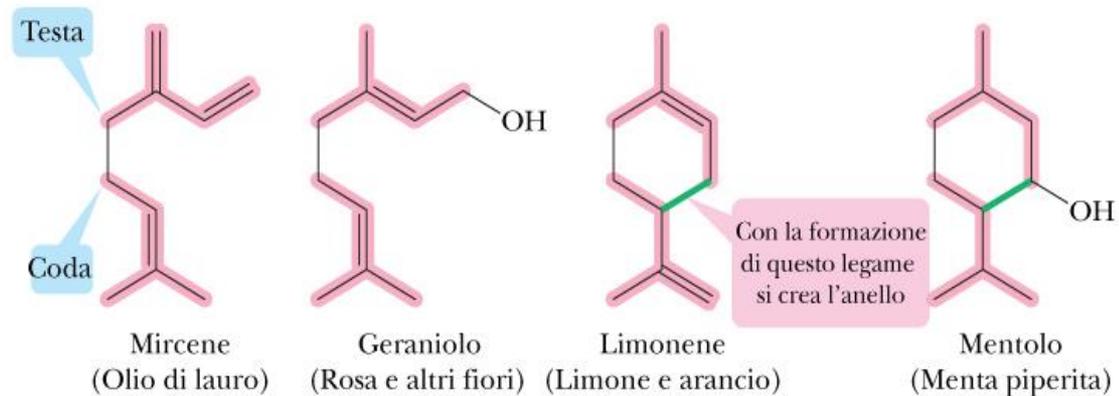
Reazione tra il DMAPP e l'IPP per formare in geranil pirofosfato



Accoppiamento testa-coda

Figura 4.2

Quattro terpeni, ciascuno formato da due unità isopreniche (evidenziate) legate tramite la coda della prima unità e la testa della seconda unità. Nel limonene e nel mentolo, la formazione di un ulteriore legame carbonio-carbonio forma un anello a sei termini.



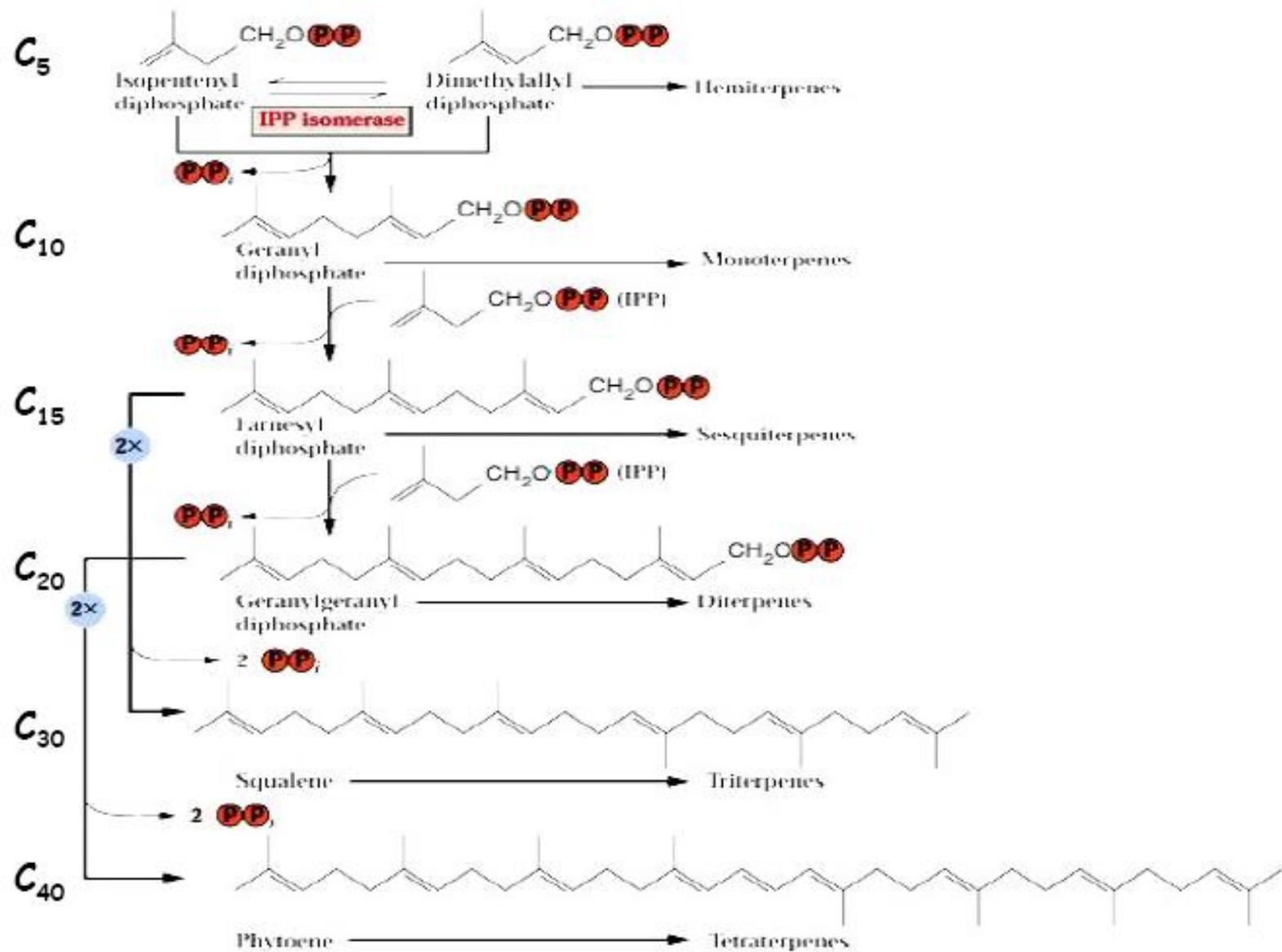
Brown, Poon

Introduzione alla chimica organica

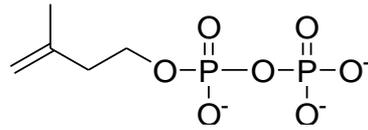
EdiSES

Classificazione dei Terpeni

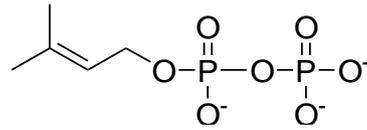
- 1) **Emiterpeni** a 5 atomi di C derivano da IPP o DMAPP
- 2) **Monoterpeni** a 10 atomi di C derivano dal geranyl PP (GPP)
- 3) **Sesquiterpeni** a 15 atomi di C derivano dal farnesil PP (FPP)
- 4) **Diterpeni** a 20 atomi di C derivano dal geranyl geranyl PP (GGPP)
- 5) **Sesterterpeni** a 25 atomi di C derivano dal geranyl farnesil PP
(GFPP)
- 6) **Triterpeni** a 30 atomi di C derivano dallo SQUALENE
- 7) **Tetraterpeni** a 40 atomi di C derivano dal FITOENE



Precursori degli emiterpeni 5 C

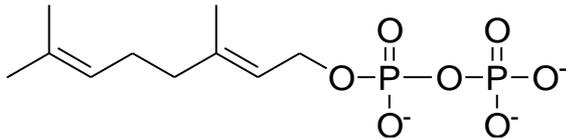


IPP isopentenil difosfato



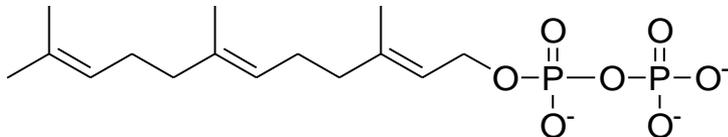
DMAPP dimetilallil difosfato

Precursore dei monoterpeni 10 C



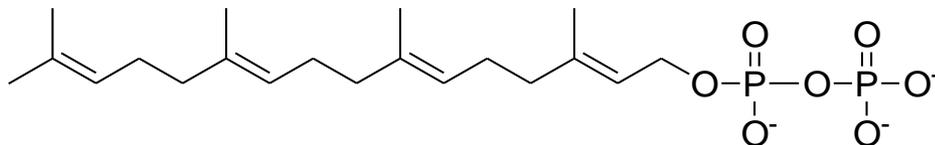
GPP geranil difosfato

Precursore dei sesquiterpeni 15 C



FPP farnesil difosfato

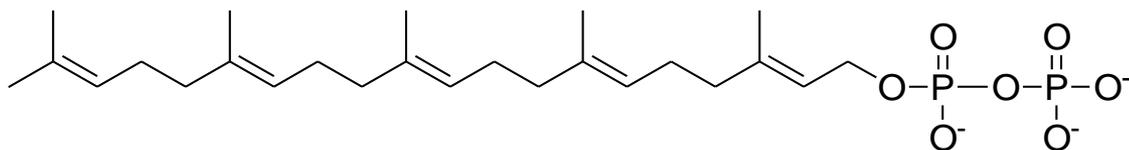
Precursore dei diterpeni 20C



GGPP geranil geranil difosfato

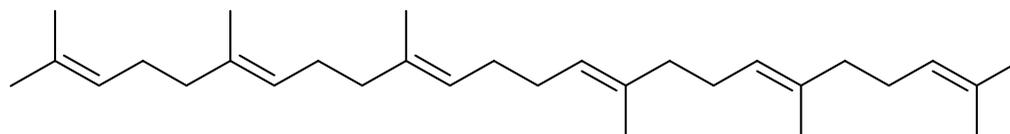
Precursore dei sesterterpeni 25 C

piuttosto rari, metaboliti di organismi marini (spugne)



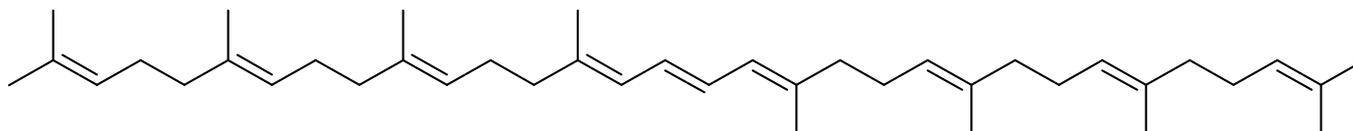
GFPP geranil farnesil difosfato

Precursore dei triterpeni 30 C (accoppiamento coda-coda tra due unità di FPP)



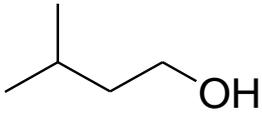
SQUALENE

Precursore dei tetraterpeni 40 C (accoppiamento coda-coda tra due unità di GGPP)

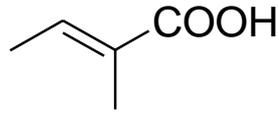


FITOENE

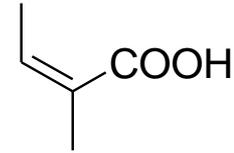
Emiterpeni (C-5)



Alcol *isoamilico*



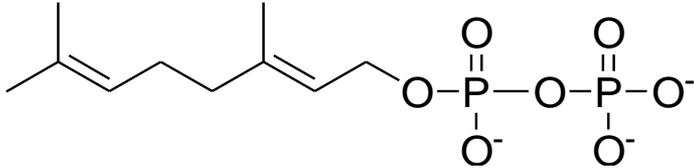
Acido tiglico



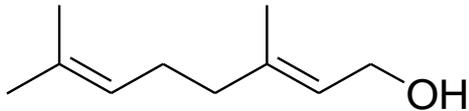
Acido angelico

Monoterpeni (C-10)

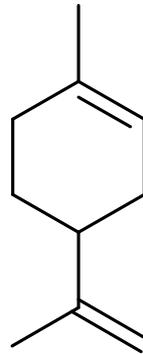
negli olii essenziali, ottenuti per distillazione in corrente di vapore di varie parti di piante



GeraniilPP

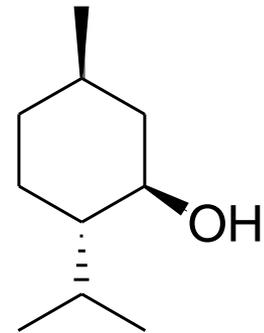


Geraniolo



(+)-limonene odore alle arance

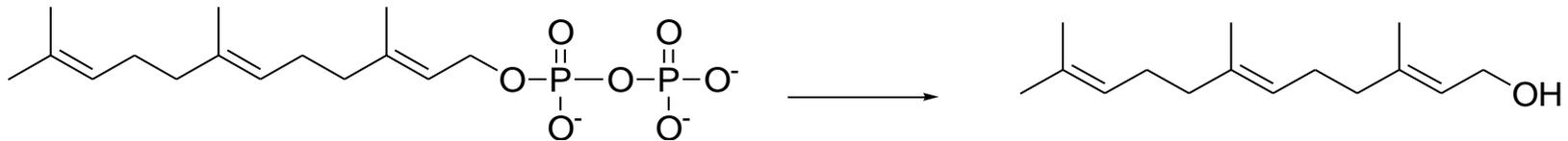
(-)-limonene odore dei limoni



(-)-mentolo nella menta

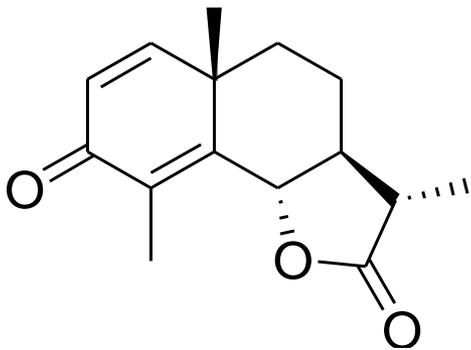
Sesquiterpeni C-15

Il precursore dei sesquiterpeni è il farnesilPP
uno dei metaboliti è il farnesolo,



farnesilPP

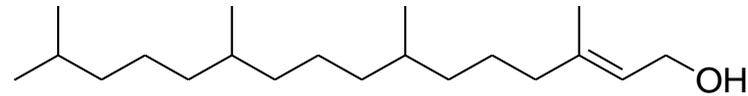
farnesolo



α -santonina
Antielmintico
in varie specie di *Artemisia*

Diterpeni C-20 precursore geranilgeraniPP

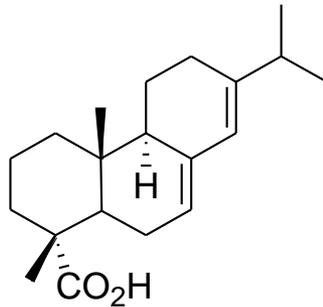
aciclici:



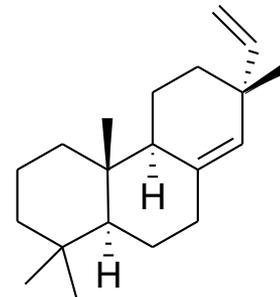
Fitolo, nella clorofilla

Diterpeni ciclici

I principali costituenti delle resine delle piante terrestri sono acidi diterpenici ciclici

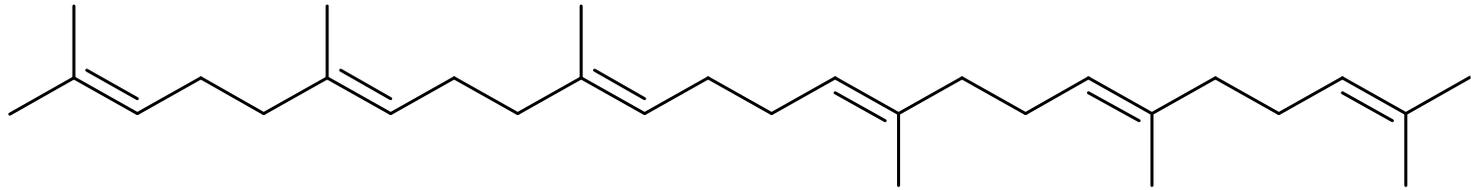


(-)-acido abietico



(-)-sandaracopimaradiene
Precursore dell'acido abietico

Triterpeni C-30 il precursore è lo **squalene**



Squalene

Dalla ciclizzazione enzimatica dello **squalene** si ottengono diversi metaboliti tra i quali ricordiamo:

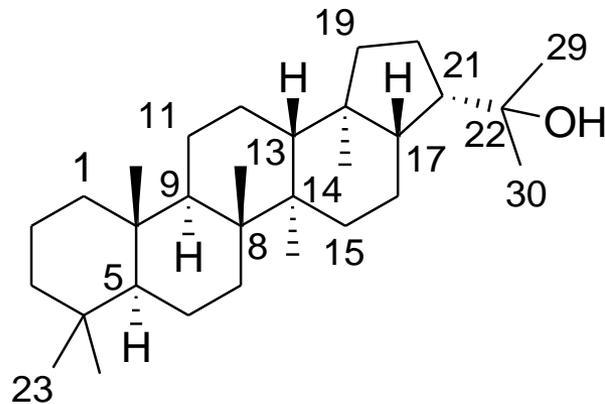
Opanoidi composti pentaciclici sintetizzati da batteri

Composti pentaciclici non opanoidi da piante superiori

Steroidi derivanti dal colesterolo

Fitosteroli costituenti della membrane biologiche di piante, alghe e funghi

Opanoidi composti pentaciclici che nelle membrane batteriche svolgono la stessa funzione degli steroli normalmente presenti nelle membrane degli organismi superiori: mantengono l'integrità strutturale e controllano la permeabilità. Sono sintetizzati da batteri, cianobatteri (alghe blu-verdi) e altri organismi primitivi procarioti.



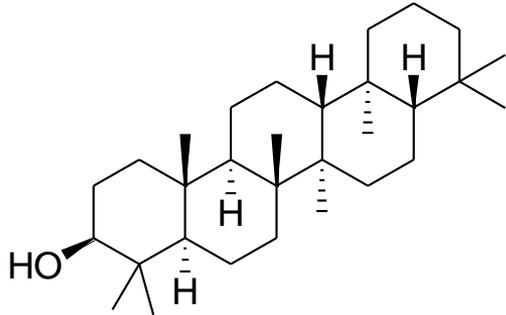
17 β (H): H in 17 sopra il piano

21 β (H): H in 21 sopra il piano

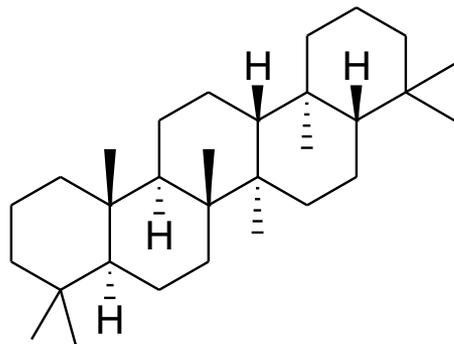
Opan-22-olo

Pentaciclici non opanoidi:

Gammacerano, oleanano e lupano

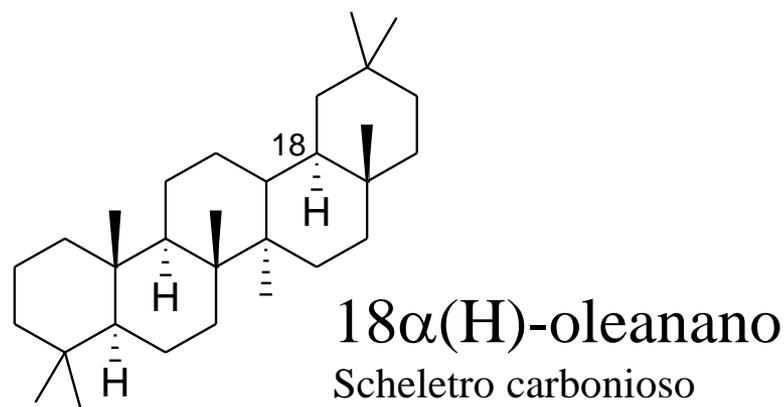
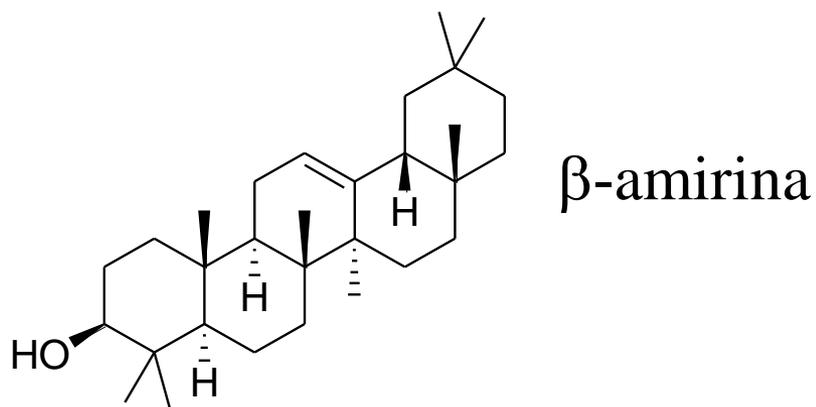
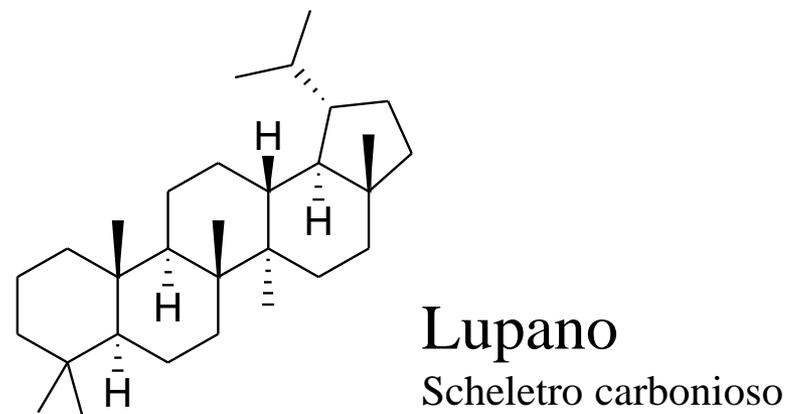
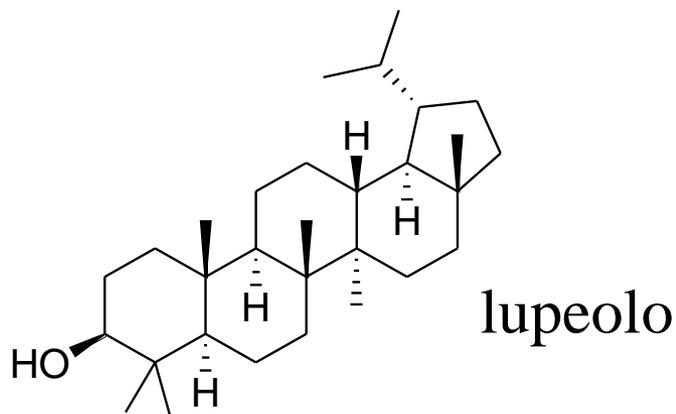


Tetraimanol: isolato nel protozoo *Tetrahymana* e in batteri fototrofici unico triterpenoide pentaciclico identificato nel regno animale. Si crede sia il precursore del gammacerano



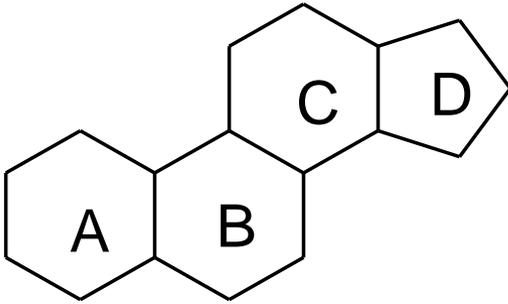
Gammacerano molto resistente alla biodegradazione

Pentaciclici con strutture di **lupano** e **oleanano** da angiosperme e piante superiori

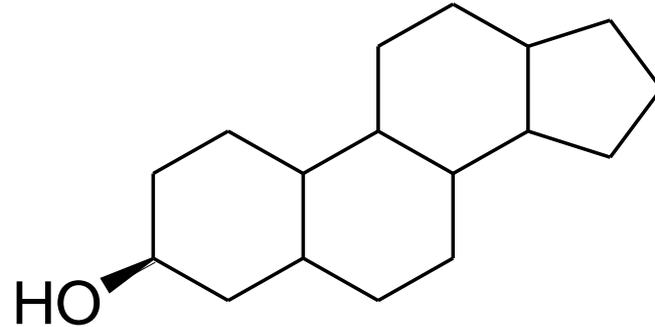


STEROIDI

Gli steroidi (dal greco *stereos*= solido) costituiscono un gruppo di composti molto diffusi in natura che, dal punto di vista chimico-strutturale contengono un sistema tetraciclico di atomi di carbonio (ciclopentanoperidrofenantrene)

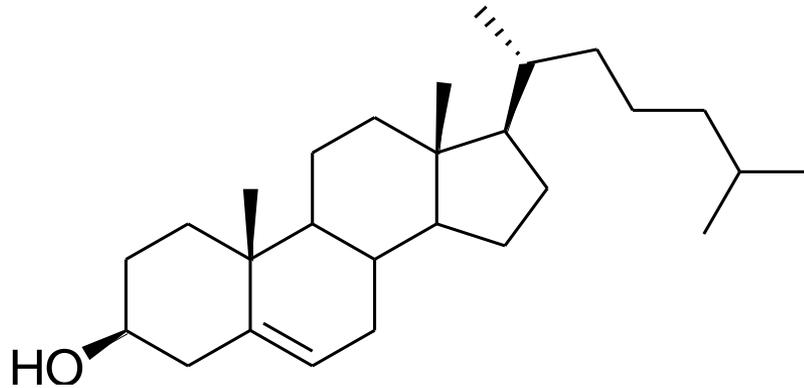


steroidi



sterolo

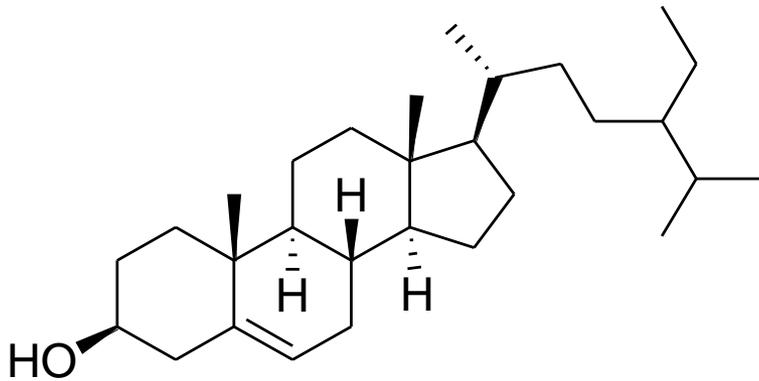
Il **colesterolo** è il più importante sterolo



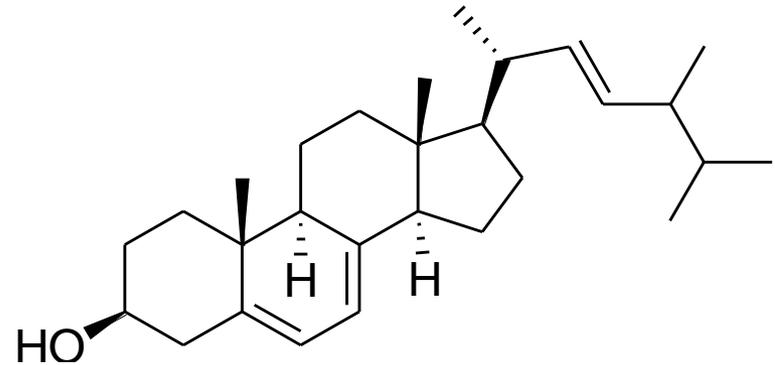
Non segue la regola isoprenica: ha 27 atomi di C e non 30, si ritrova nelle membrane degli eucarioti in piante e animali.

Fitosteroli

Costituenti delle membrane nelle piante, alghe e funghi. In genere hanno la catena laterale più lunga. Molto diffuso nelle piante è il sitosterolo, nei funghi l'ergosterolo.



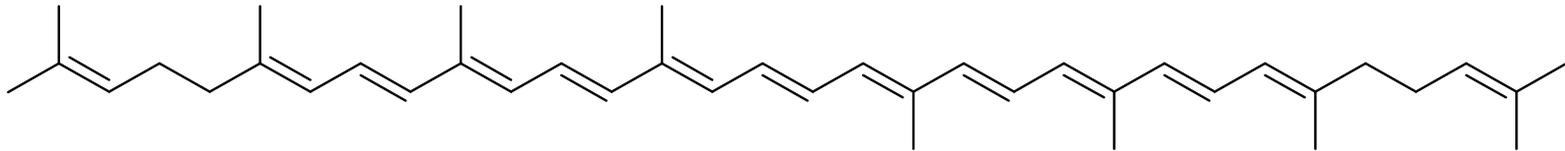
Sitosterolo



Ergosterolo

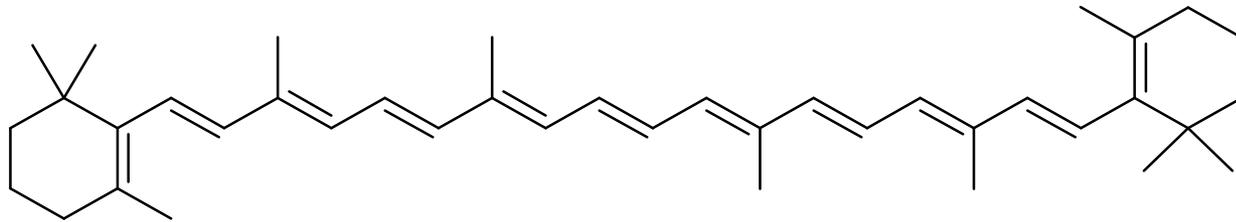
Tetraterpeni o carotenoidi C-40

I carotenoidi sono sintetizzati da tutti gli organismi fotosintetici: piante superiori, alghe, batteri e funghi. Intervengono nella fotosintesi insieme alle clorofille, come pigmenti accessori per la cattura della luce, gli splendidi colori autunnali delle foglie sono dovuti ai carotenoidi.

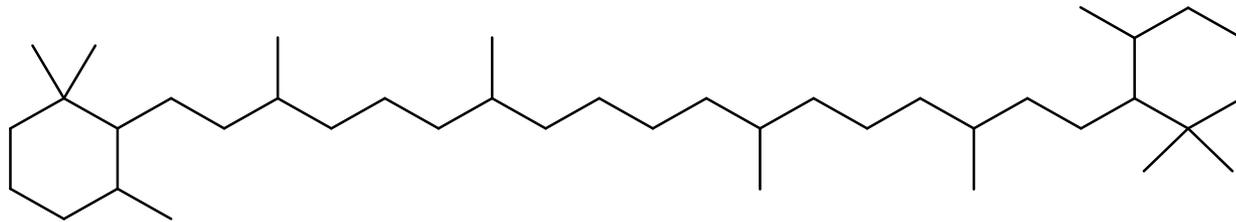


Licopene nei pomodori rossi

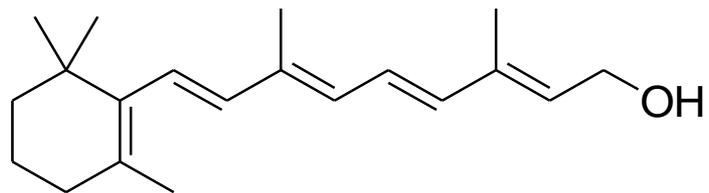
Dal β -carotene, che dà il colore arancio alle carote, deriva il retinolo (vitamina A) che interviene nei processi della visione,



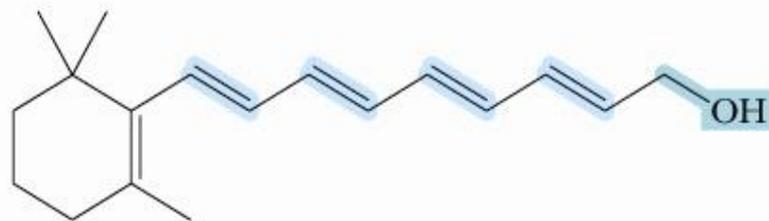
β -carotene



Carotano
Scheletro carbonioso

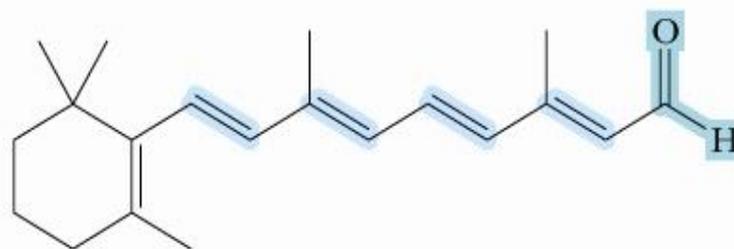


Vitamina A



Vitamina A (retinolo)

Ossidazione
enzimatica
→



Vitamina A aldeide (retinale)



Brown, Poon
Introduzione alla Chimica Organica
EdiSES