

ТЕРПЕНИ

Предавања - доц. д-р Наташа Ристовска



ШТО СЕ ТЕРПЕНИ?

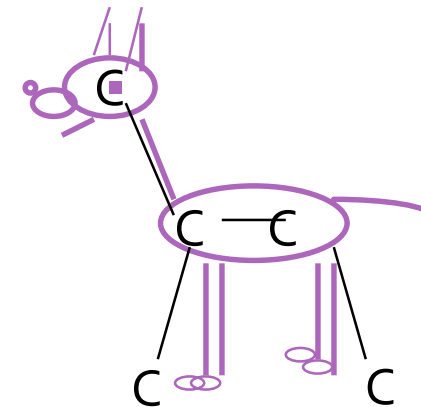
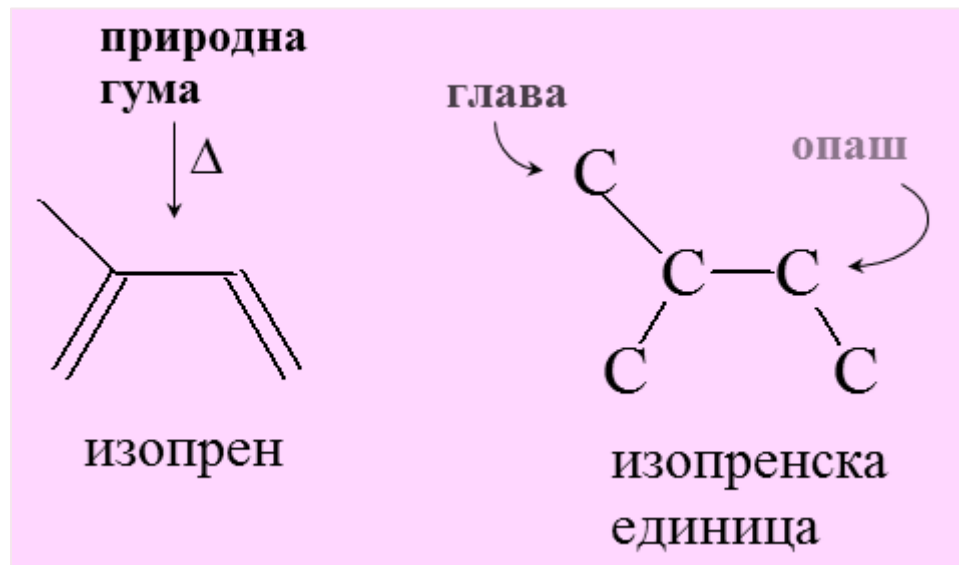
Секундарни метаболити на растенија, алги, габи, инсекти, животни...
Во состав на етерични масла, или како стероиди.



ТЕРПЕНОИДИ ИЛИ ТЕРПЕНИ ?

- Разновидна група секундарни метаболити (35000 терпеноиди)
- Се лачат од кората на зимзелените дрвја и како феромони кај инсектите.
- Показуваат значителна биолошка и фармаколошка активност
- Терпени се јаглеродороди, додека терпеноидите содржат кислород и/или други функционални групи.
- Јаглеродниот скелет содржи 5,10,15,20,25 итн. јаглеродни атоми
- Основна градбена единица е изопрен (2-метилбута-1,3-диен).
- Поради ограничената растворливост во вода се изолираат од организмите со екстракција со неполарен растворувач. (Се вбројуваат во групата липиди).

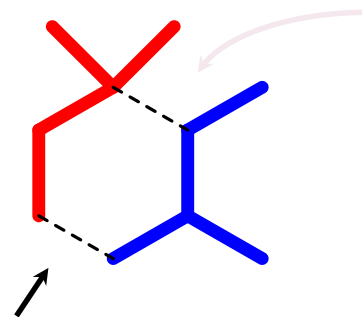
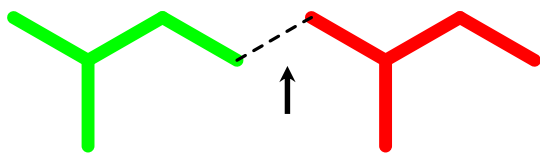
- Wallach (1887) : хипотеза дека терпеноидите настануваат со поврзување структурни единици од по 5 C атоми.
- Leopold Ruzicka (1953) : го поставил биогенетското **изопренско правило**.
- Структурите на изопреноидите се изведени според правилото “глава-опаш” поврзување на изопренските C5 единици (1-4 поврзување).
- Посложените терпени се добиваат со димеризација на сесквитерпени и дитепрени, кои се поврзуваат “опаш-опаш” (4-4 поврзување).



ПОВРЗУВАЊЕ НА ИЗОПРЕНСКИТЕ ЕДИНИЦИ

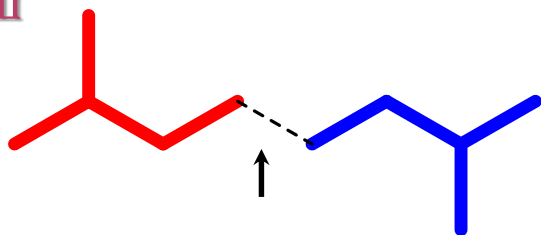
- За поврзување на изопренските единици најчесто се користат поимите “глава-опаш” и “опаш-опаш” врзување.

Глава-опаш

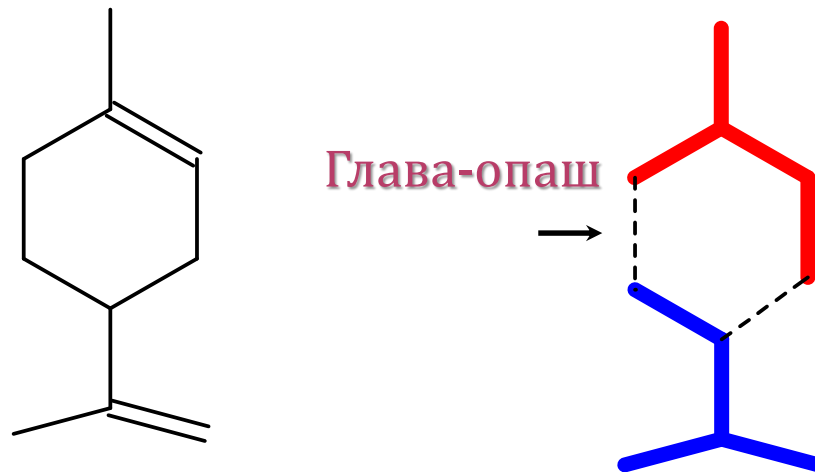


Дополнителна врска

Опаш-опаш



ФОРМИРАЊЕ НА ТЕРПЕНИ ОД ИЗОПРЕНСКИ ЕДИНИЦИ

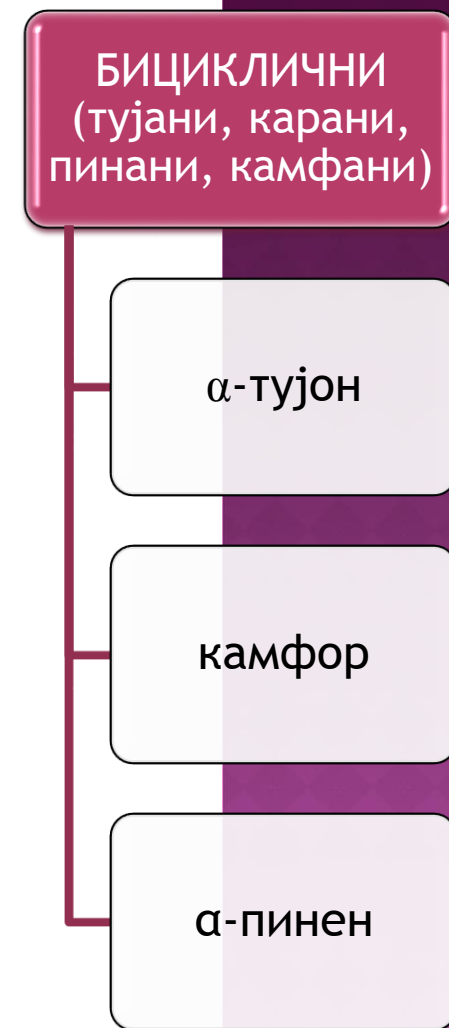
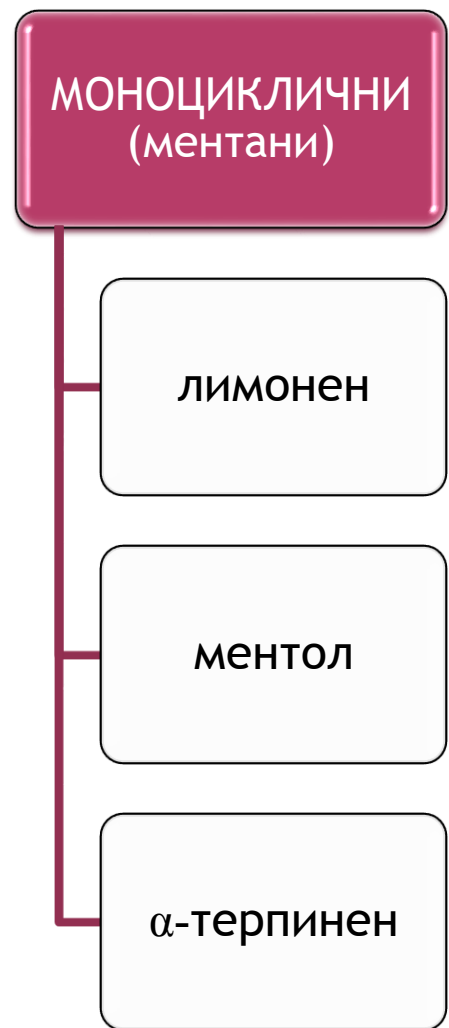


- ⦿ D(+)-Лимонен (кора на лимон и други цитруси)
- ⦿ Изолација со центрифугирање или дестилација со водена пареа.
- ⦿ Дипентен – рацемска смеса
- ⦿ Како се комбинираат две изопренски единици за да се формира јаглеродниот скелет на лимонен?

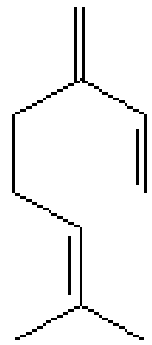
КЛАСИФИКАЦИЈА НА ТЕРПЕНИ СПОРЕД БРОЈОТ НА ИЗОПРЕНСКИ ЕДИНИЦИ

Терпени	Формула	Претставници
Монотерпени (терпени)	$(C_5H_8)_2$ или $C_{10}H_{16}$	Испарливи монотерпени, лактони и трополони
Сесквитерпени	$(C_5H_8)_3$ или $C_{15}H_{24}$	Испарливи деривати и лактони
Дитерпени	$(C_5H_8)_4$ или $C_{20}H_{32}$	Слабо испарливи
Тритерпени	$(C_5H_8)_6$ или $C_{30}H_{48}$	Неиспарливи сапогенини, стероли и стероиди
Тетратерпени	$(C_5H_8)_8$	Каротеноиди
Политерпени	$(C_5H_8)_n$	Природен каучук

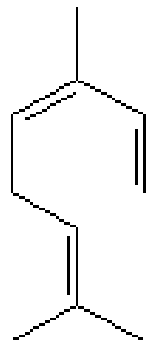
МОНОТЕРПЕНИ



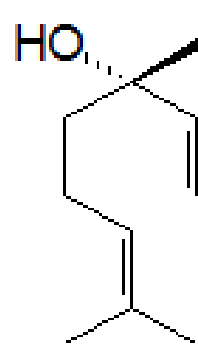
Ациклическі монотерпени



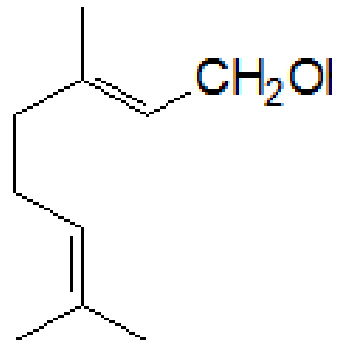
Мирцен



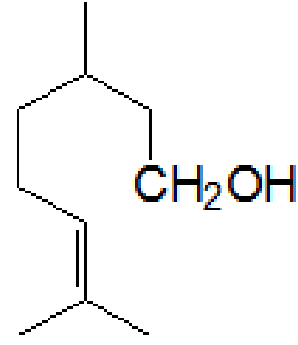
Оцимен



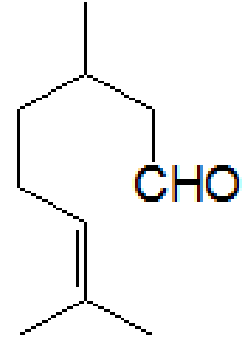
(+)- Линалол



Гераниол

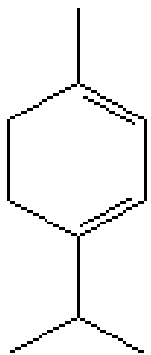


Цитронеллол

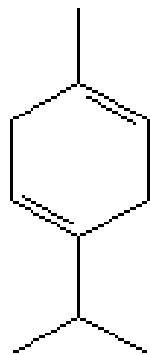


Цитронелал

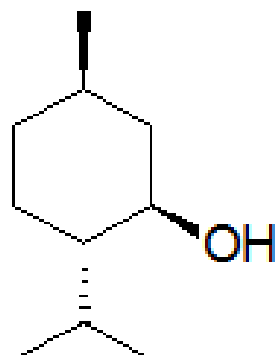
Моноциклическі монотерпени (ментани)



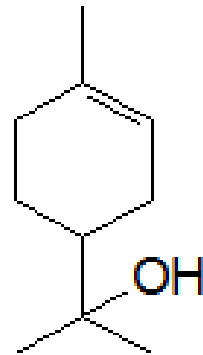
α- Терпинен



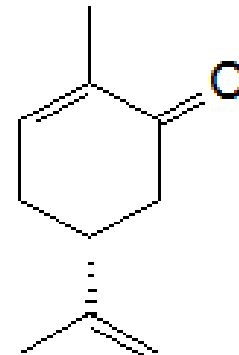
γ- Терпинен



(-)- Ментол



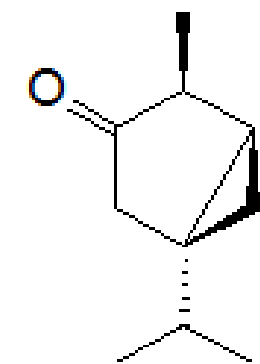
α- Терпинеол



(-)- Карвон

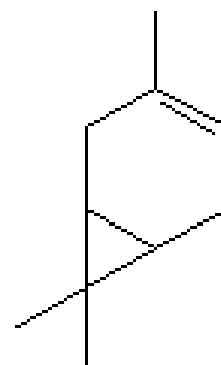
Бициклични монотерпени

тујани



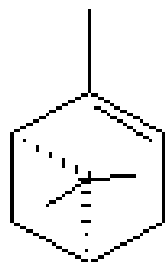
(+)-3- Тујон

карани

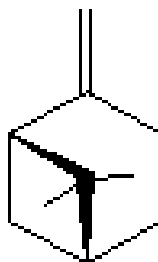


3- Карен

пинани

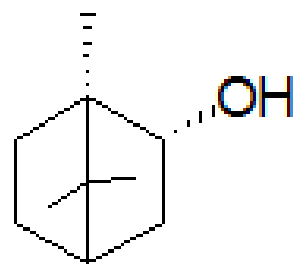


(-)- α - Пинен

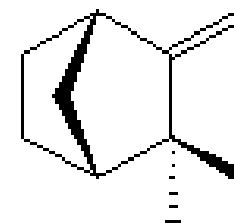


(+)- β - Пинен

камфани

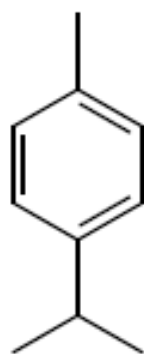


(-)- Борнеол

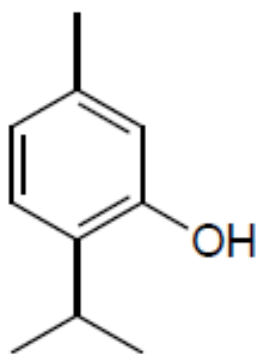


(+)- Камфен

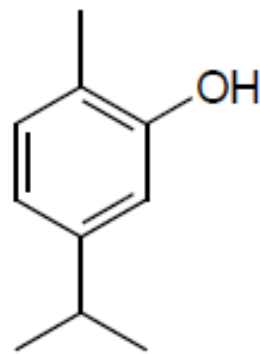
Ароматични монотерпени



p-Цимен

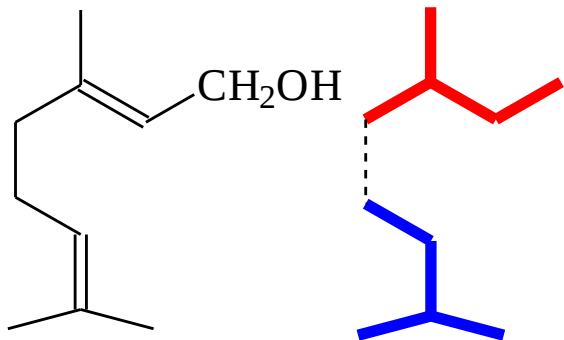


Тимол



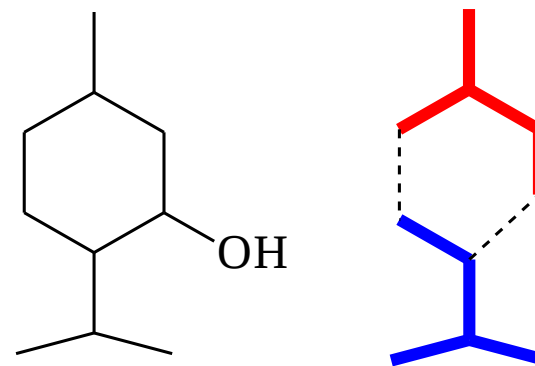
Карвакрол

НЕКОИ ПРЕТСТАВНИЦИ НА МОНОТЕРПЕНИ



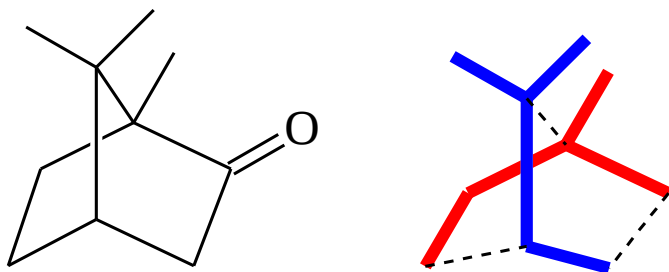
гераниол

Рози и останати цвеќиња



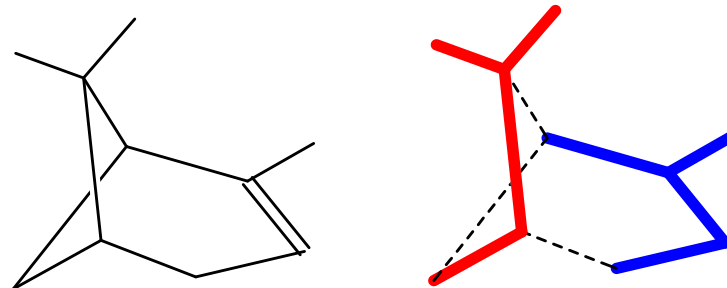
ментол

Пеперминт



камфор

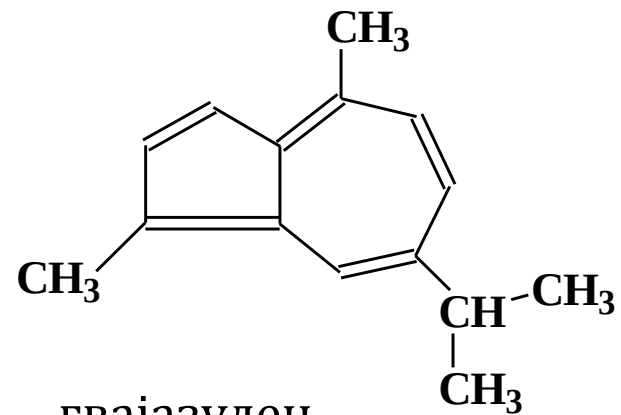
Камфорово дрво



α -пинен

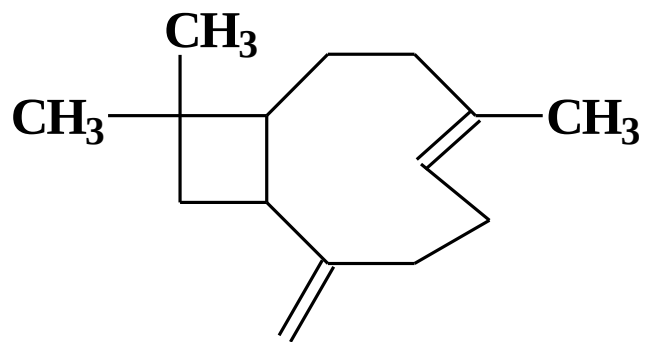
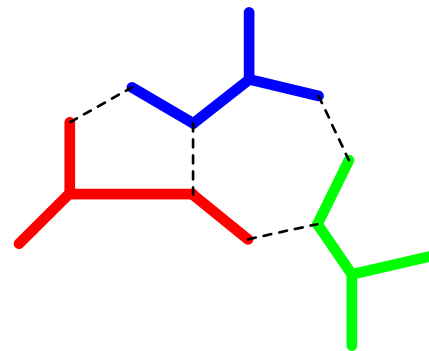
терпентин

ПРЕТСТАВНИЦИ НА СЕСКВИТЕРПЕНИ



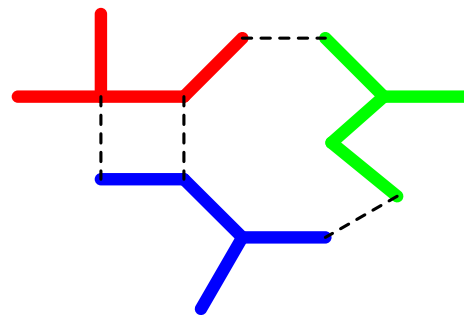
гвајазулен

Масло од гераниум

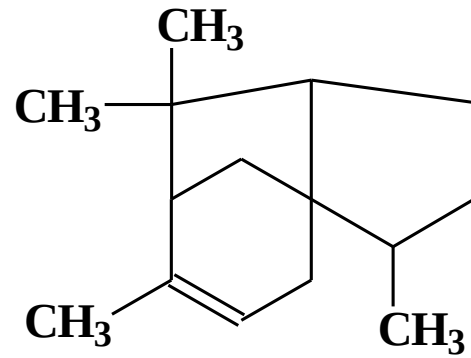


кариофилен

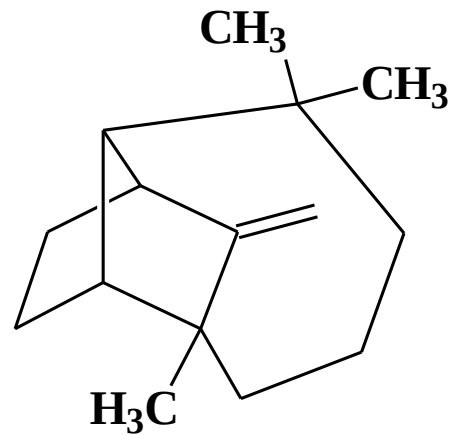
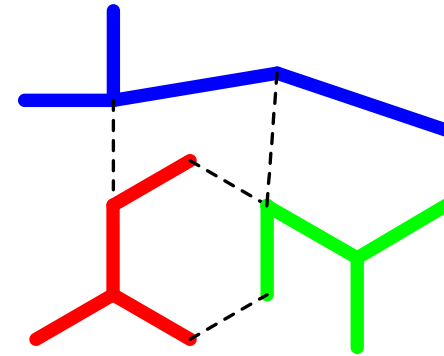
Масло од каранфилче



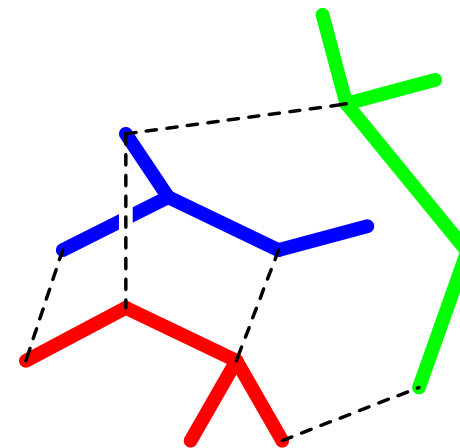
..... Уште сесквитерпени



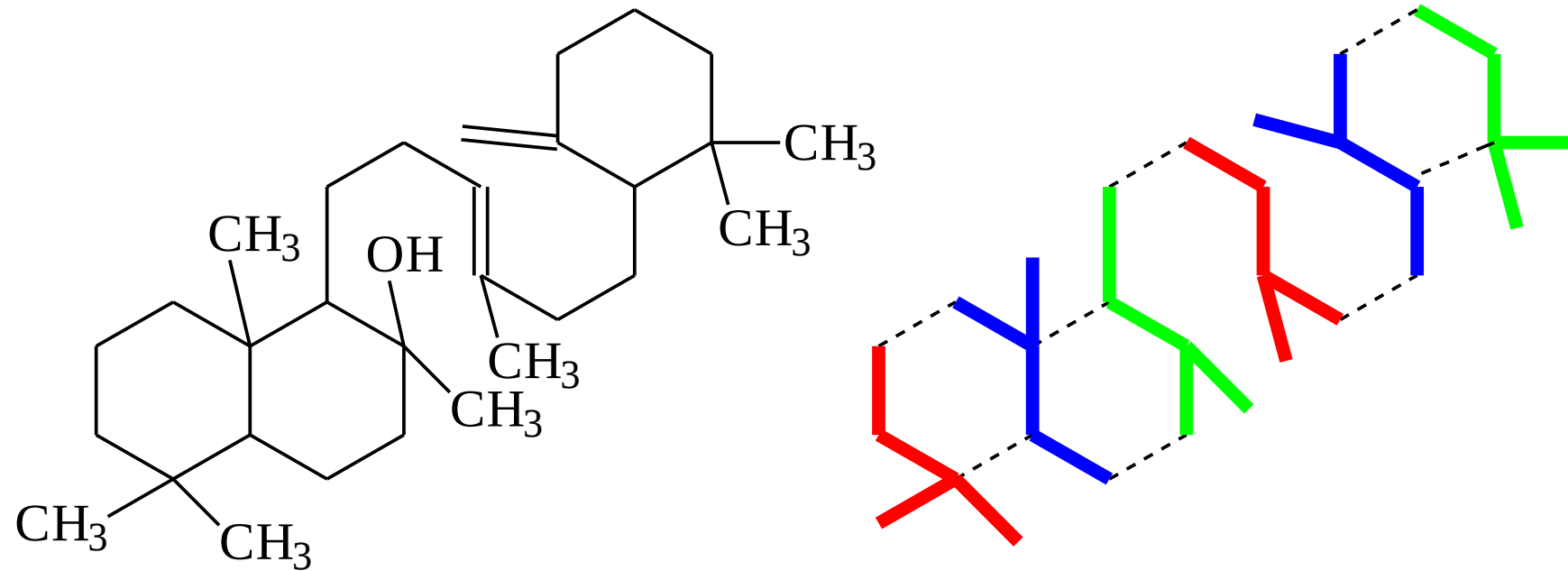
кедрен
Масло од кедрово дрво



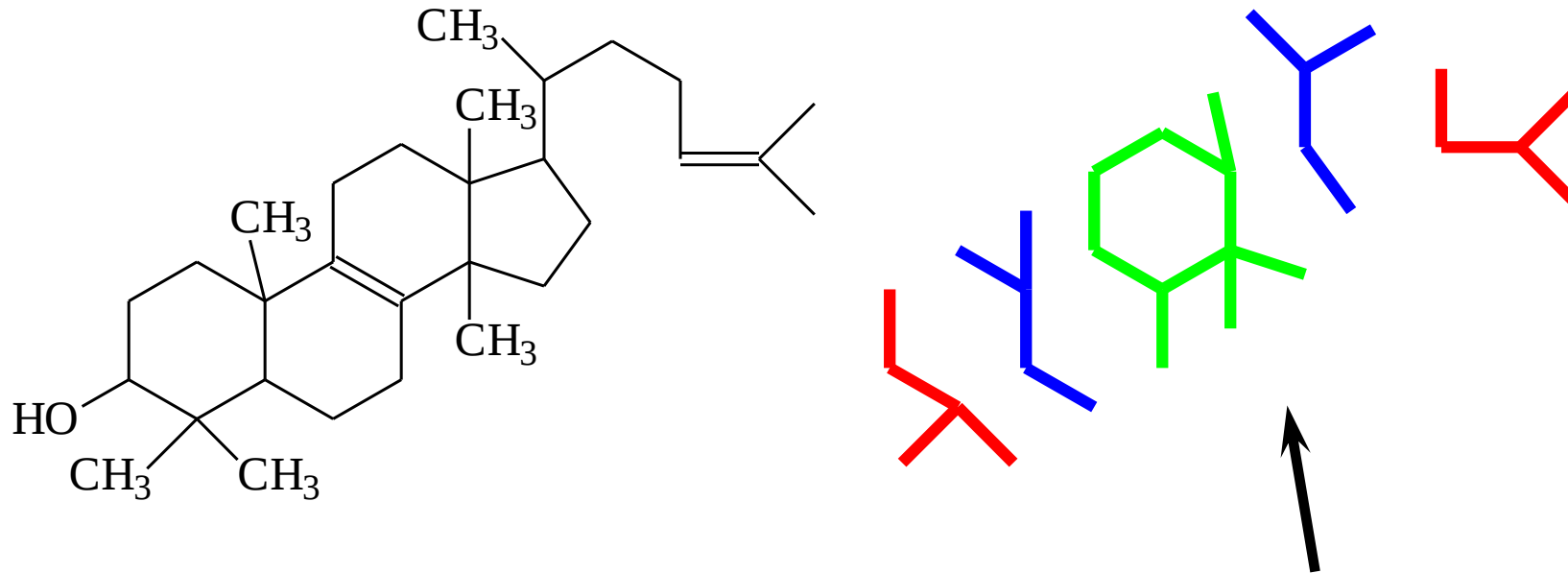
лонгифолен
боровина



ТРИТЕРПЕНИ



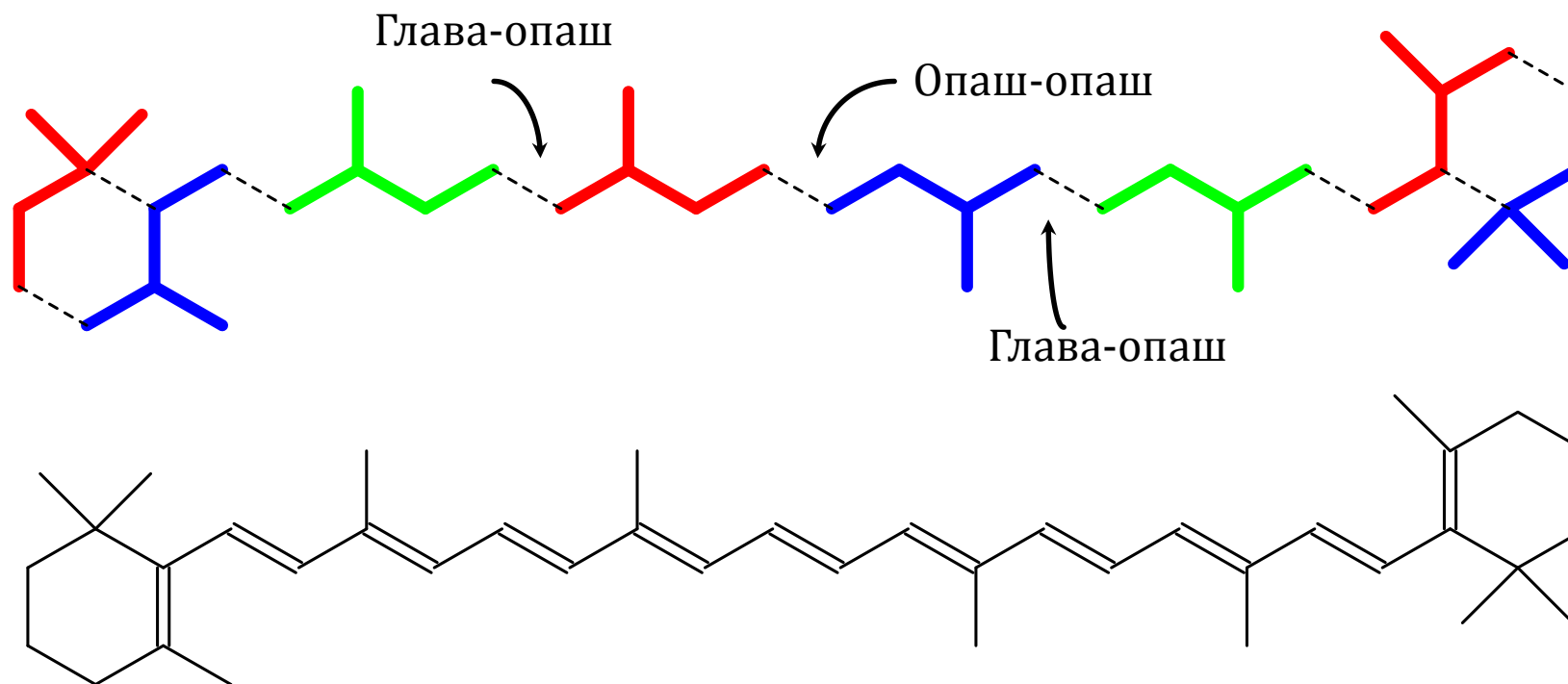
Стероидите се тритерпени (C30)



Сите стероиди се тритерпени. Нивниот скелет е добиен со внатрешно преуредување, поради што не се анализираат преку изопренски единици.

Внатрешно преместување

ТЕТРАТЕРПЕНИ



β -каротен

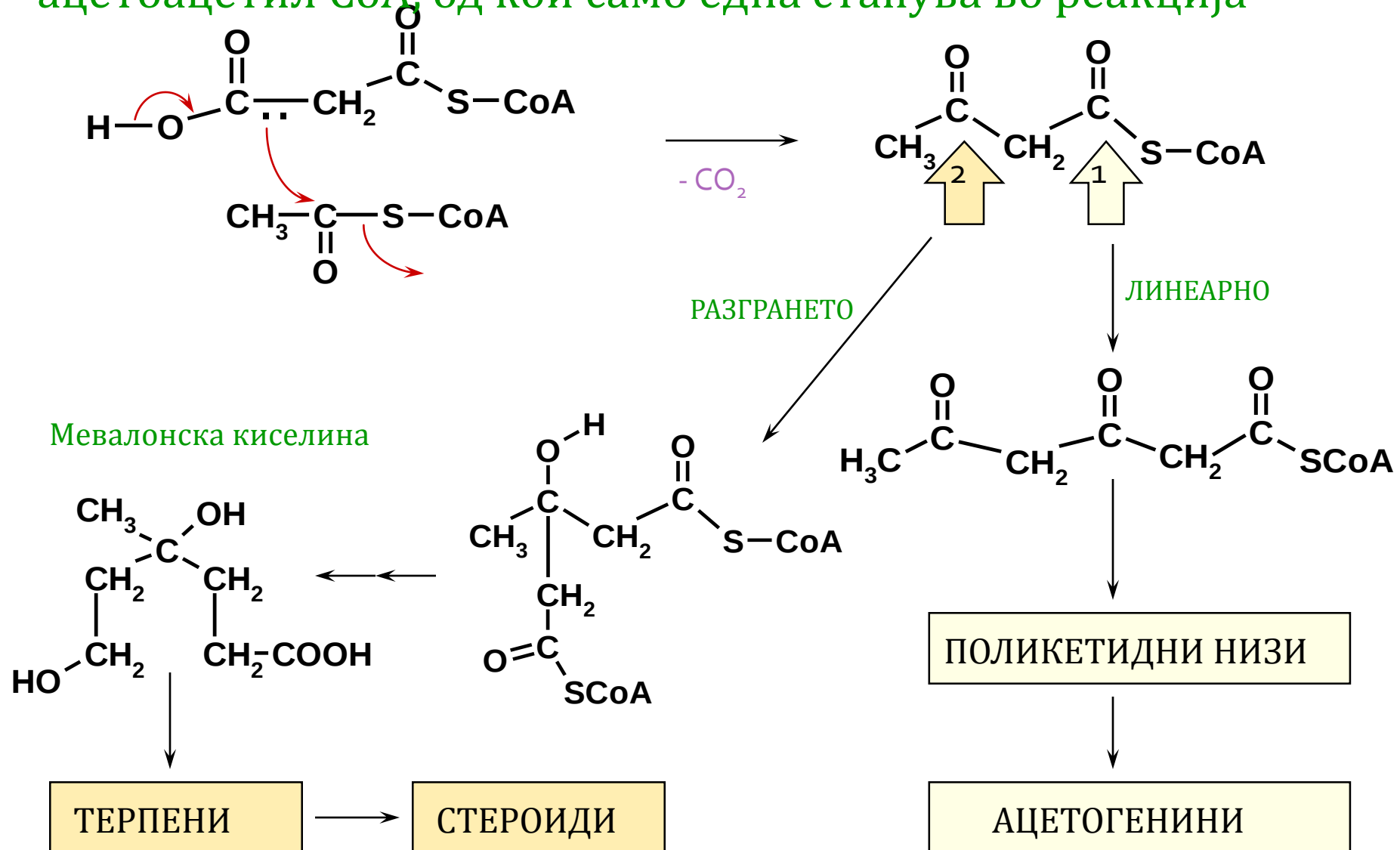
моркови

БИОСИНТЕЗА НА ТЕРПЕНОИДИ

МЕВАЛОНАТЕН ПАТ

- ⊙ Изопренот не е прекурсор за синтеза на терпеноидите.
- ⊙ Терпеноидите во клетките се синтетизираат од активираната фосфорилирана форма на изопрен – изопентил пирофосфат (IPP).
- ⊙ Два начини за синтеза на IPP:
 - Од мевалонат (сесквитерпени и тритерпени)
 - Од 1-деоксиксилоза-5-фосфат (монотерпени, дитерпени, тетратерпени).

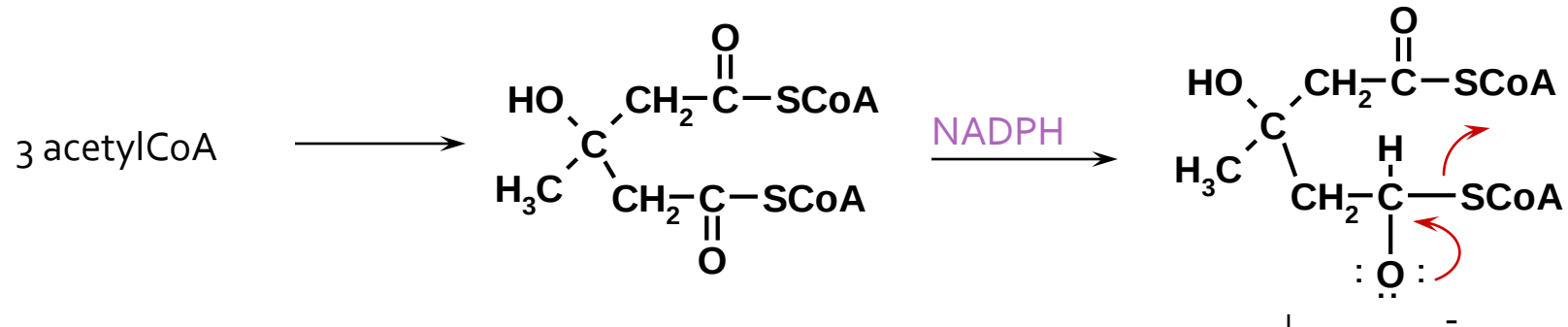
Постојат две карбонилни групи во молекулата на ацетоацетил CoA, од кои само една стапува во реакција



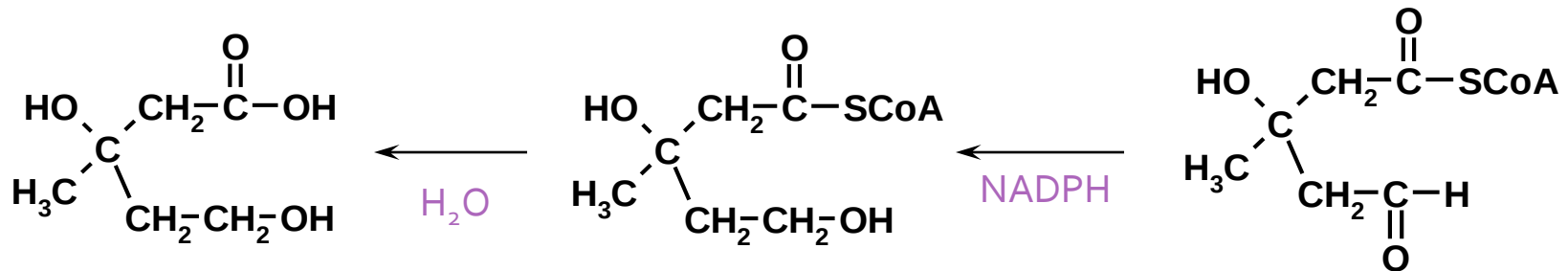
- ⦿ Позастапен е мевалонатниот пат.
- ⦿ Започнува со конверзија на ацетат во ацетил коензим А.
- ⦿ **Чекор 1:** Клајзенова кондензација на ацетил коензим А и активиран протеински комплекс на ацетил CoA. (добивање на ацетоацетил CoA).
- ⦿ **Чекор 2:** Алдолна кондензација на ацетоацетил CoA со трета молекула ацетил CoA, проследено со хидролиза (S-3-хидрокси-3-метилглутарил CoA).
- ⦿ **Чекор 3:** Редукција на тиестерската група со NADPH (R-мевалонат, дихидрокси киселина).

МЕВАЛОНАТЕН ПАТ

ОБРАЗУВАЊЕ НА МЕВАЛОНСКА КИСЕЛИНА ОД АЦЕТИЛ ЕДИНИЦИ

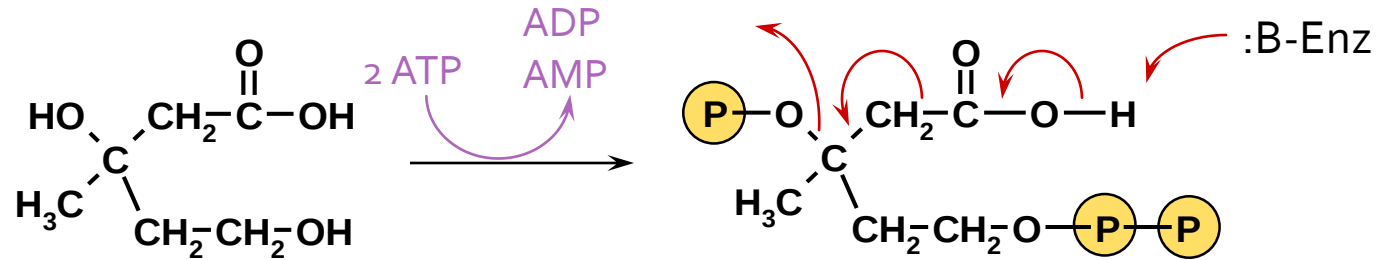


Чекор 3: редукција на тиестерските групи



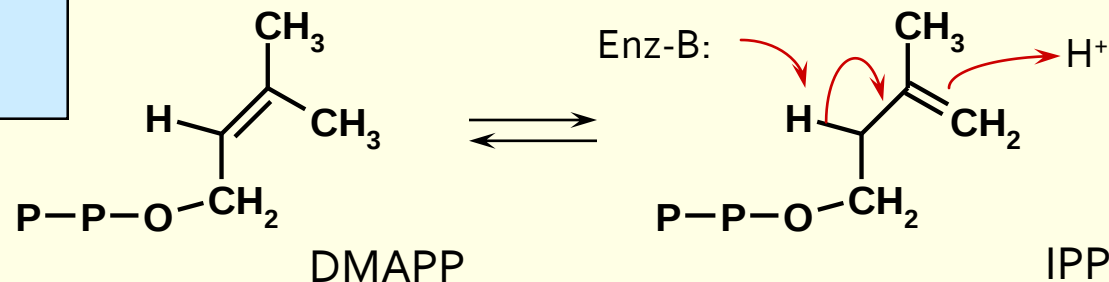
Мевалонска киселина

Чекор 4: Фосфорилирање на хидроксилните групи и истовремено декарбоксилирање (изопентил дифосфат или изопентил пиропосфат IPP).



Мевалонска киселина

Интермедијарот со 5 C атоми е одговорен за образување на сите терпени

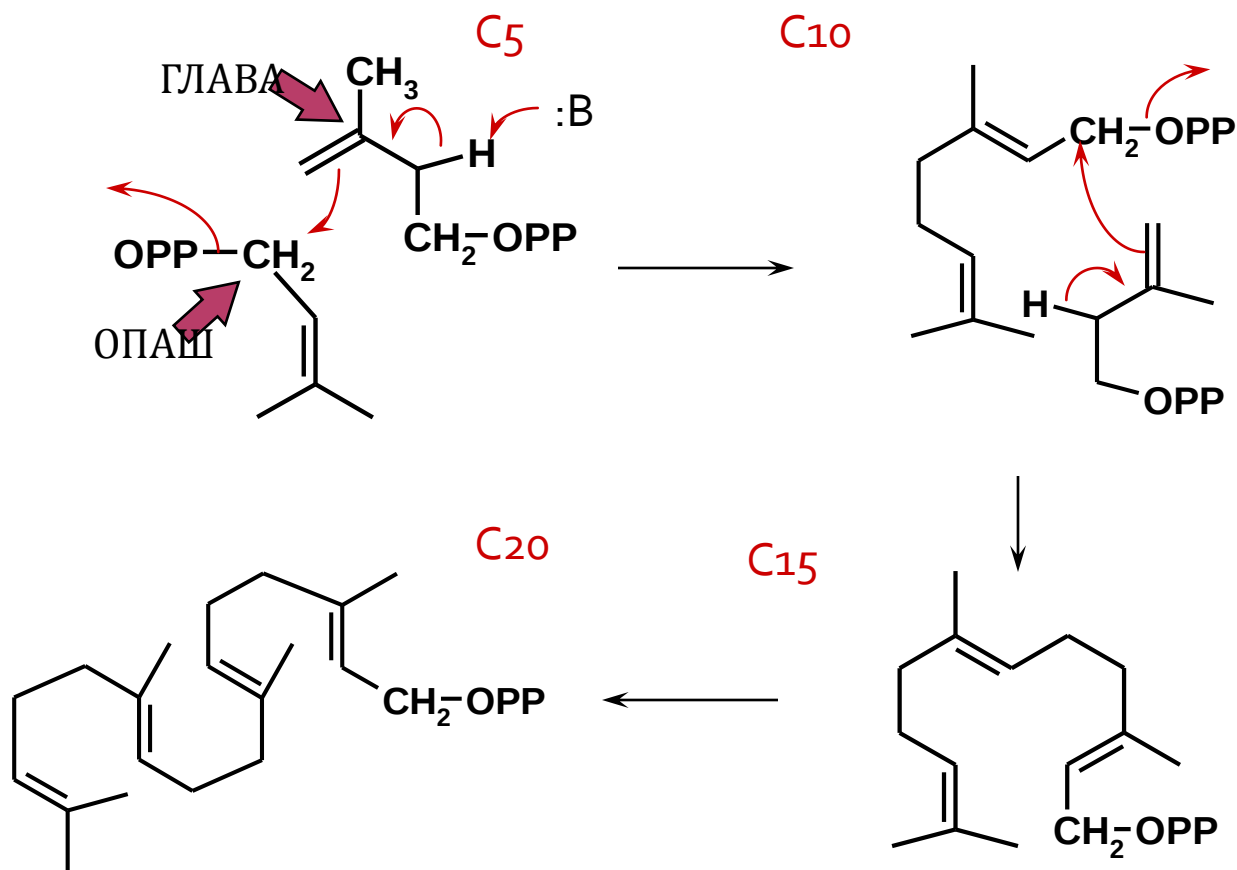
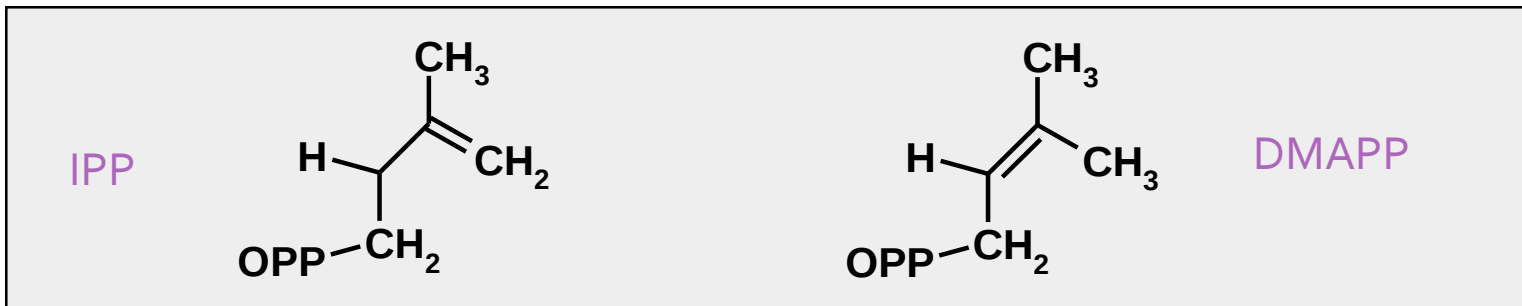


3,3-диметилаллил
пиропосфат

изопентил
пиропосфат

КАКО СЕ ФОРМИРААТ ТЕРПЕНИТЕ?

100



СЕКОЈА НОВА ЕДИНИЦА СЕ СВРЗУВА ГЛАВА-ОПАШ

C5
изопентил-PP
3,3-диметилалил-PP

C10
геранил-PP

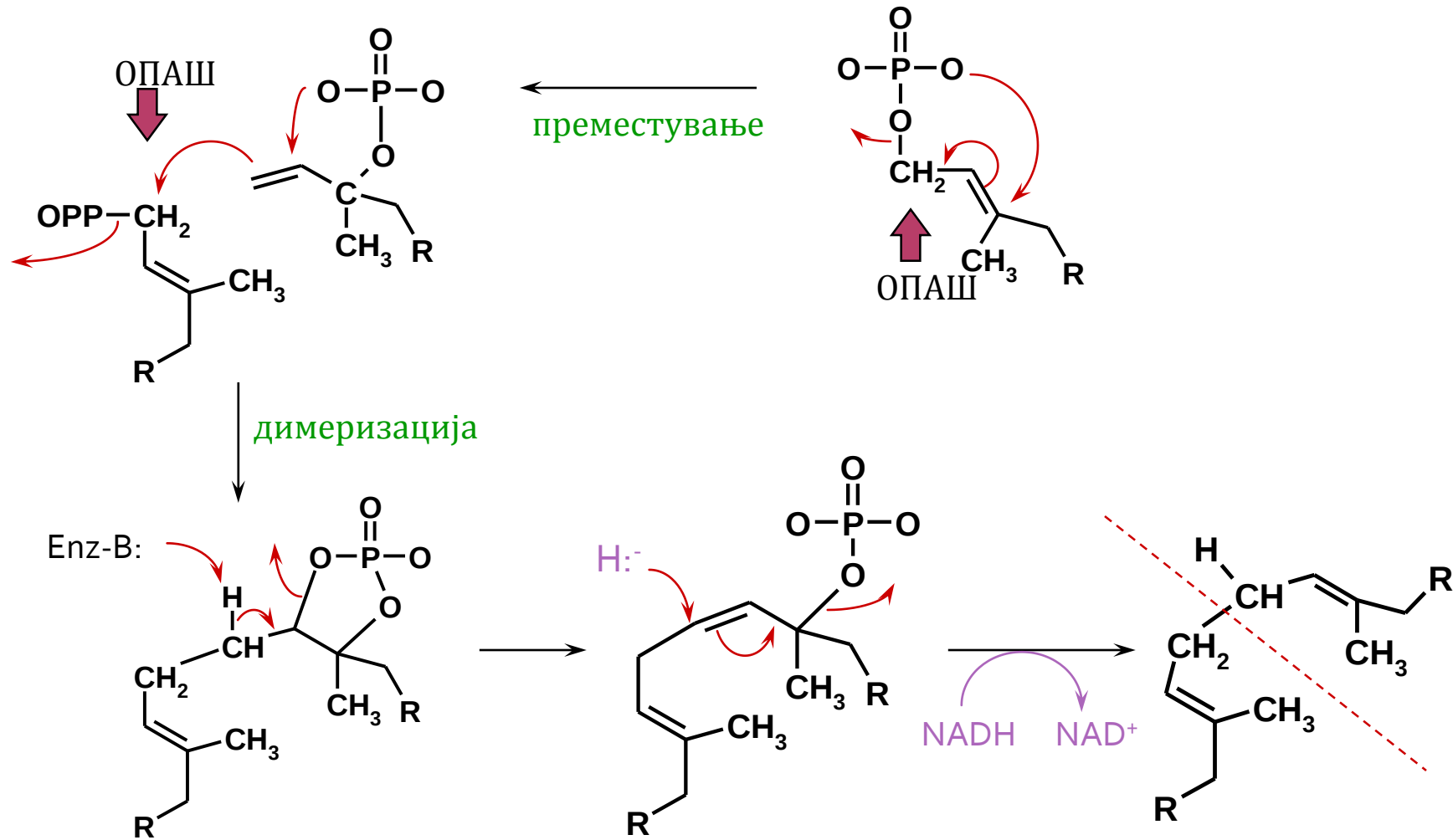
C15
фарнезил-PP

C20
Геранил-геранил-PP

С30 И С40 ТЕРПЕНИТЕ СЕ ФОРМИРААТ ПОИНАКУ

	Класа	број на С атоми	изопрени	потекло
	ХЕМИТЕРПЕНИ	C5	1	ИРР или ДМАРР
	МОНОТЕРПЕНИ	C10	2	геранил-РР
x2	СЕСКВИТЕРПЕНИ	C15	3	фарнезил-РР
x2	ДИТЕРПЕНИ	C20	4	геранил-геранил-РР
	СЕСТЕРТЕРПЕНИ	C25	5	непознато
	ТРИТЕРПЕНИ	C30	6	2 x (фарнезил-РР)
		C35	7	непознато
	ТЕТРАТЕРПЕНИ	C40	8	2 x (геранил-геранил-РР)

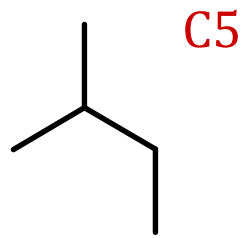
ДИМЕРИЗАЦИЈА НА C15 И C20 ЕДИНИЦИ



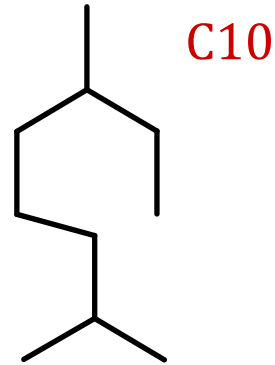
ЕДИНИЦИТЕ СЕ СВРЗУВААТ ОПАШ-ОПАШ

ВООБИЧАЕНИ ТЕРПЕНОИДНИ СКЕЛЕТНИ СТРУКТУРИ

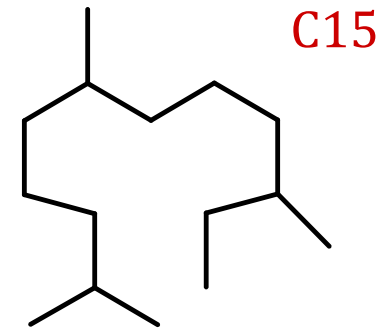
ХЕМИТЕРПЕНИ



ТЕРПЕНИ

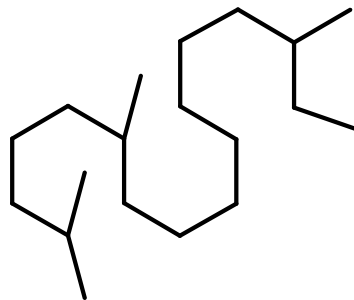


СЕСКВИТЕРПЕНИ



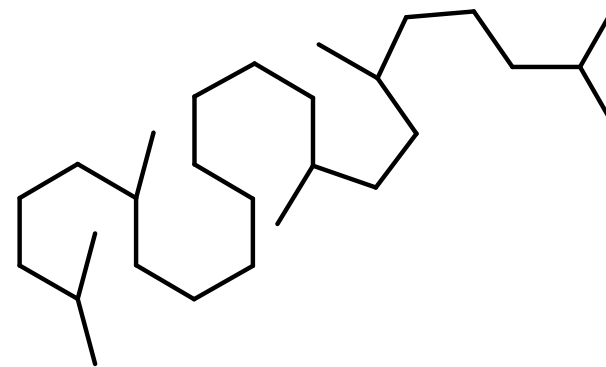
ДИТЕРПЕНИ

C20



ТРИТЕРПЕНИ

C30



ПРЕТСТАВНИЦИ НА ТЕРПЕНОИДИ

