

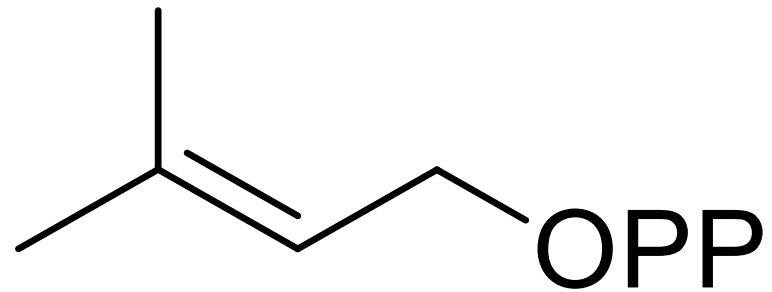
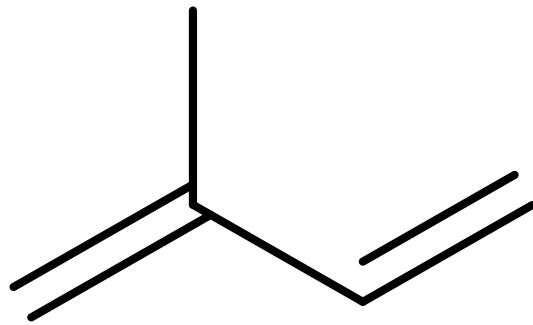
TERPENI E TERPENOIDI

IL GRUPPO PIÙ GRANDE DI METABOLITI SECONDARI

DERIVANO DA UNITÀ
ISOPRENICHE CHE
POLIMERIZZANO

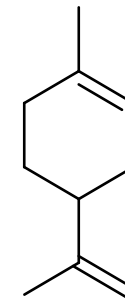
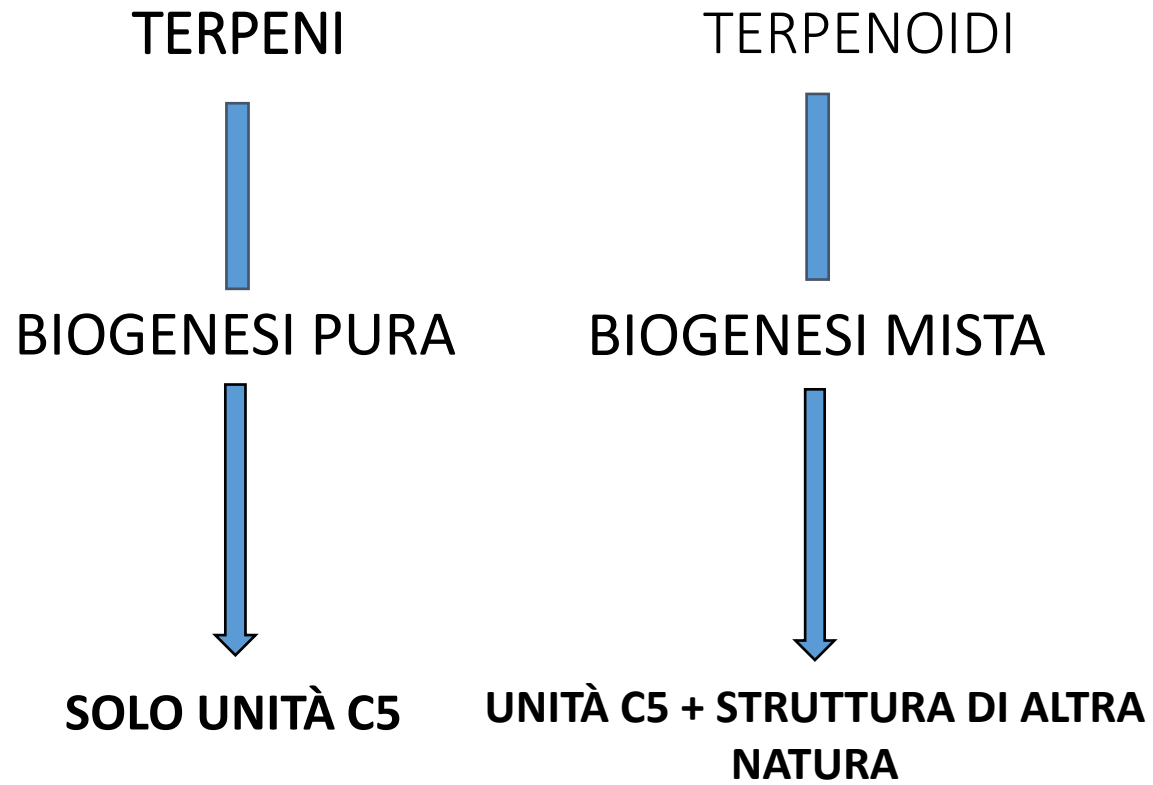
ISOPENTENILDIFOSFATO
(IPP)

Unità isoprenica precursore degli isoprenoidi

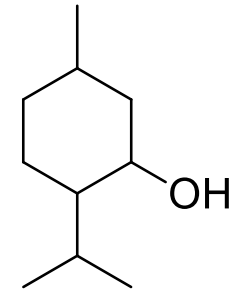


NUMERO UNITÀ ISOPRENICHE	CLASSE	N° CARBONI*
3	SESQUITERPENI	15
4	DITERPENI	20
5	SESTERPENI	25
6	TRITERPENI	30
n	POLITERPENI	n

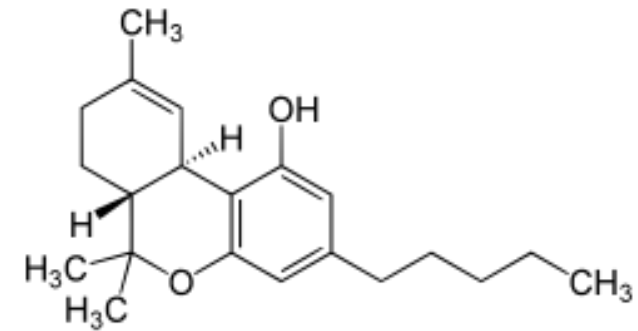
TERMINOLOGIA: UNA PRECISAZIONE



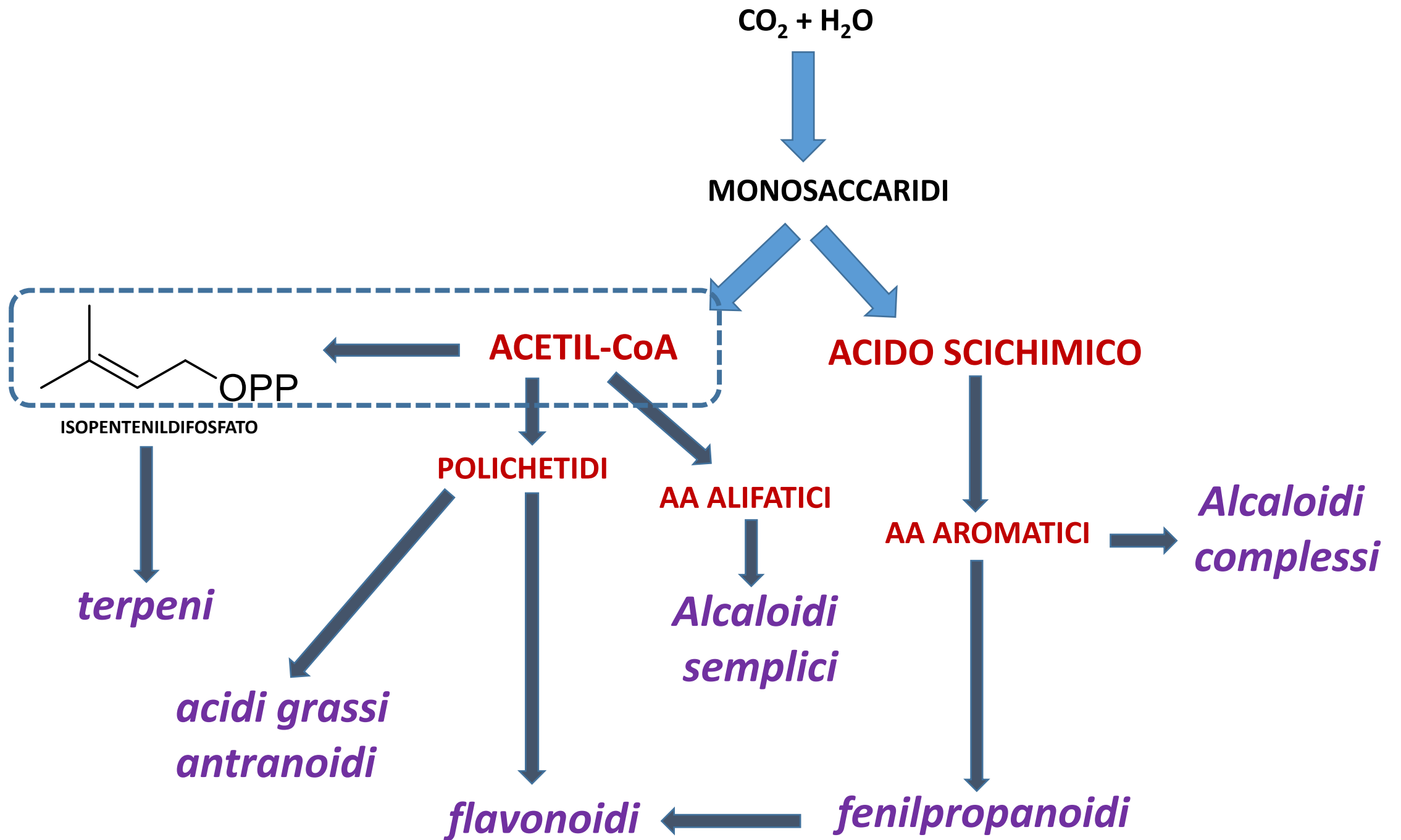
LIMONENE
C10



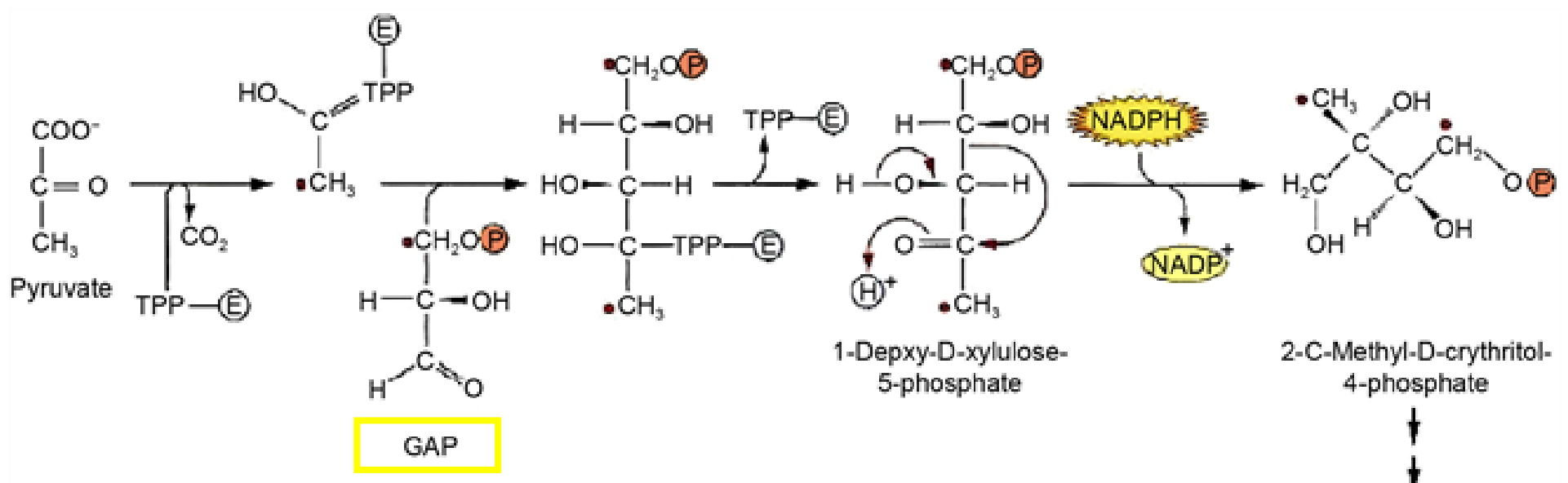
MENTOLO
C10



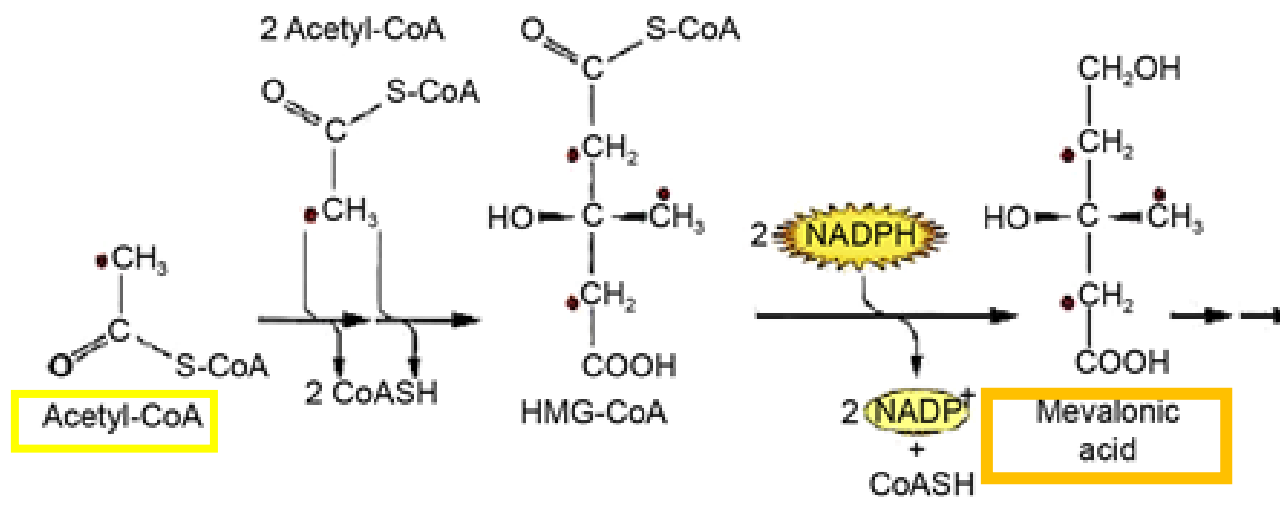
TETRAIDROCANNABINOLO
C21



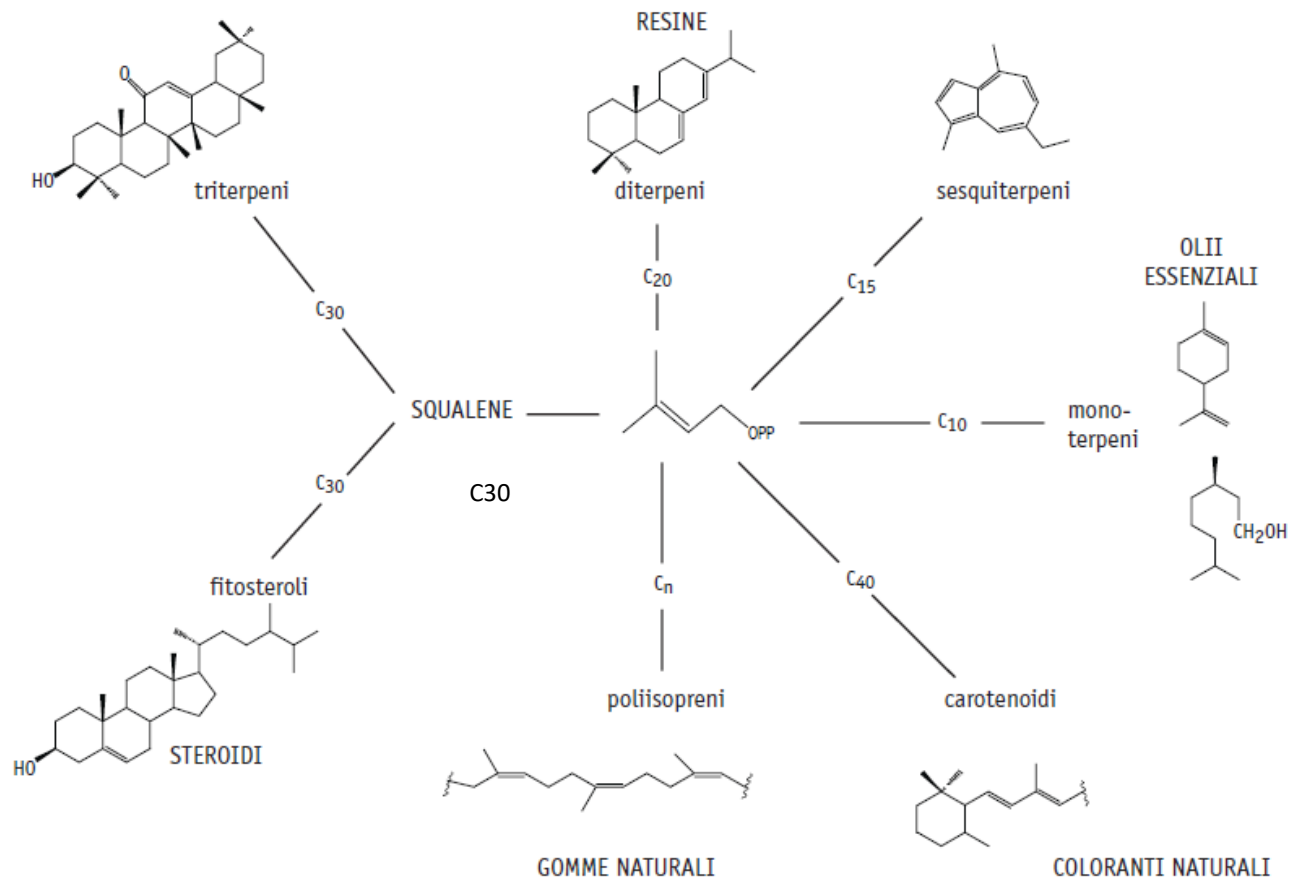
VIA GAP



VIA MAV



IPP

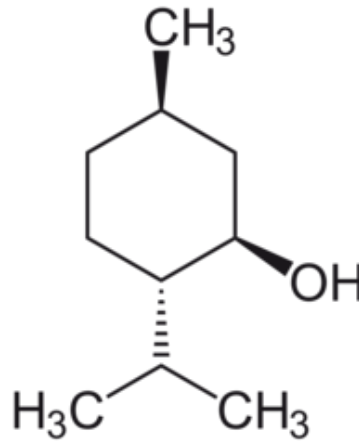


➤ **LIPOFILIA (>PM)**

➤ **VOLATILITÀ (<PM)**

MONOTERPENI (C10) E SESQUITERPENI (C15): composti volatili

- ✓ COMPONENTI DI **OLI ESSENZIALI**
- ✓ VOLATILI
- ✓ **FUNZIONE NELLA PIANTA:** attrazione insetti impollinatori, difesa contro microorganismi, forse allelopatia



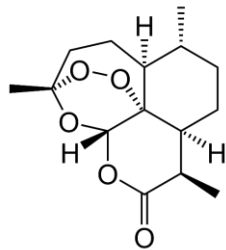
LATTONI SESQUITERPENICI

GRUPPO NUMEROSO DI SESQUITERPENI CHE SI TROVANO PRINCIPALMENTE NELLE **ASTERACEAE**

SI TROVANO IN **PELI** SECRETORI PRESENTI IN FIORI, FUSTI E FOGLIE O NEI FRUTTI

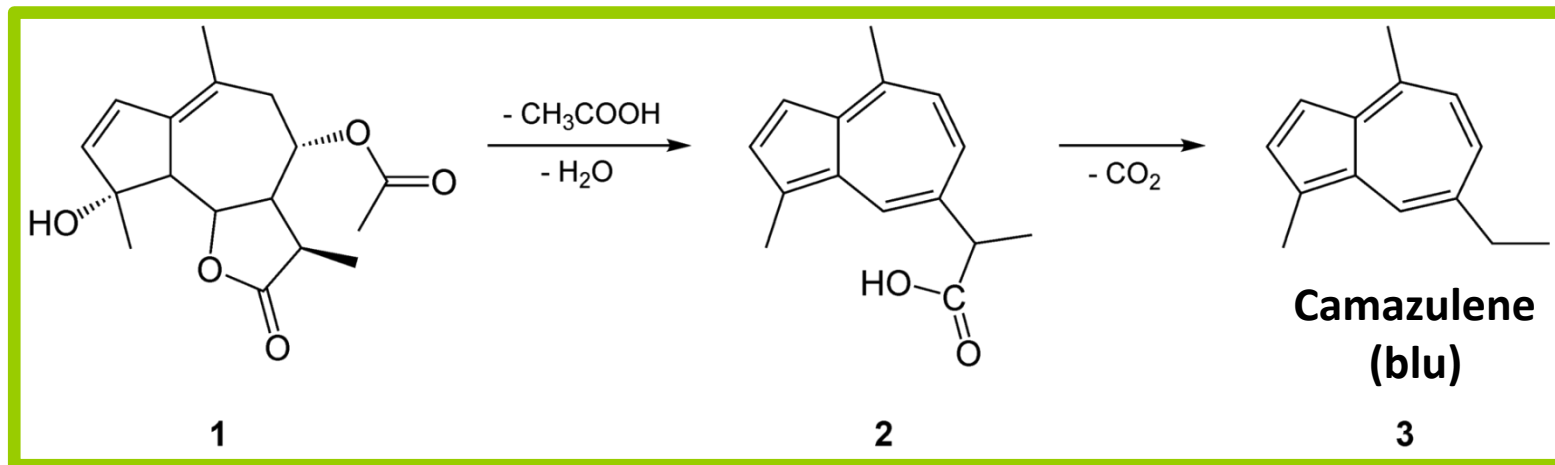
POCO USATI MA DA SEGNALARE L'USO DEI DERIVATI DELL'ARTEMISINA COME ANTIMALARICI

SONO SPESSO RESPONSABILI DI **ALLERGIA DA CONTATTO**



Artemisina

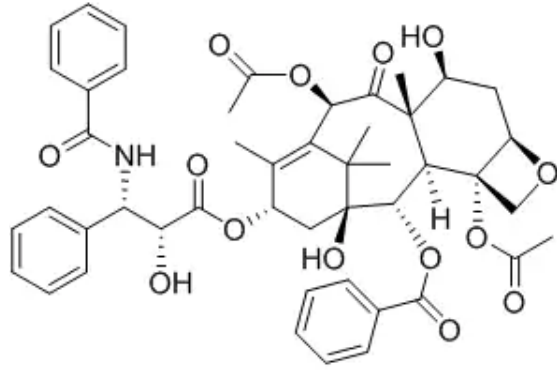
ALCUNI SESQUITERPENI SI DECOMPONGONO DURANTE IL PROCESSO DI ESTRAZIONE



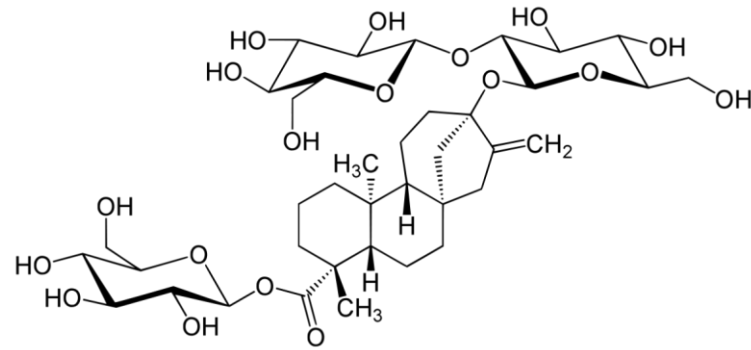
Decomposizione della matricina (1) durante la distillazione



DITERPENI (C20)

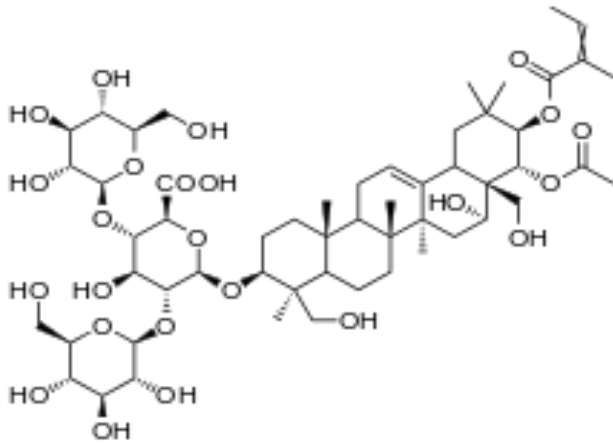


tassolo (antitumorale)



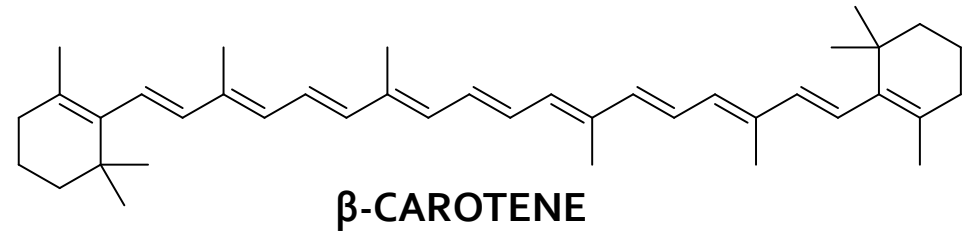
stevioside

TRITERPENI (C30)



Escina

TETRATERPENI: i carotenoidi



β -CAROTENE



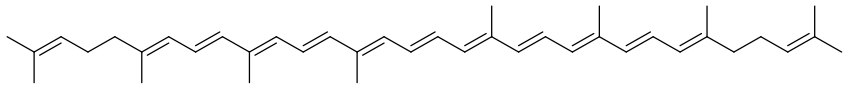
I carotenoidi sono pigmenti gialli, rossi o arancione

Dal punto di vista chimico sono **POLIENI** con lunghe catene insolubili in acqua

FUNZIONI

- Catturare energia luminosa, per la successiva cessione alla clorofilla
- Attività antiossidante
- Colorazione di alcune parti della pianta

CROMOPLASTI: PLASTIDI DI COLORE GIALLO-ARANCIONE O ROSSO

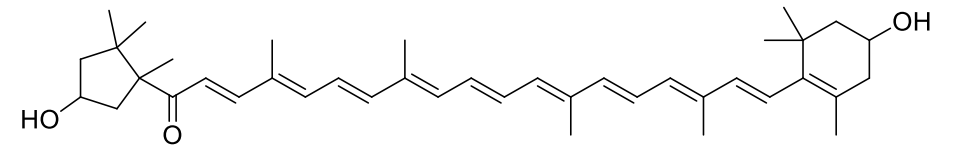


LICOPENE

POMODORO
POMPELMO ROSA
ALBICOCCA



E160d



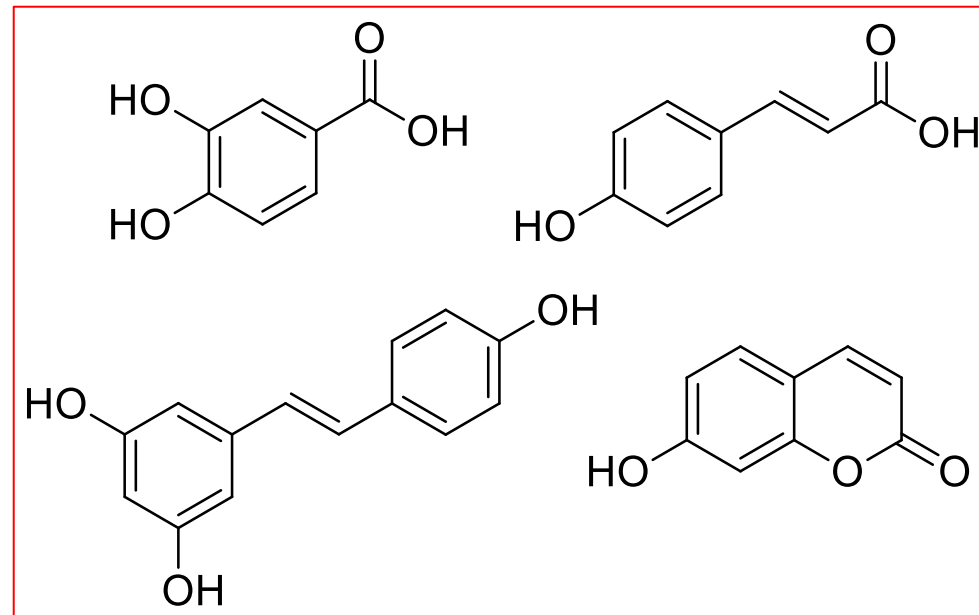
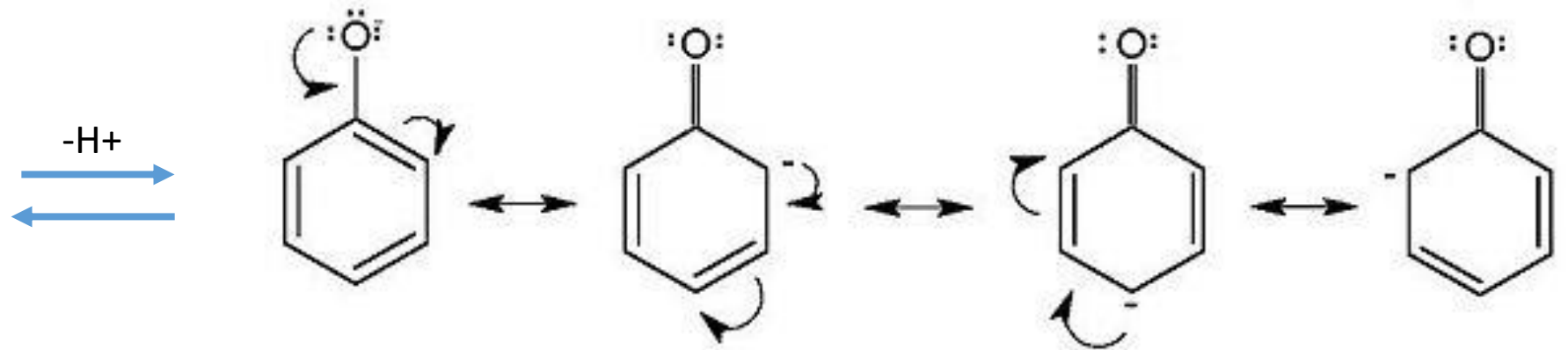
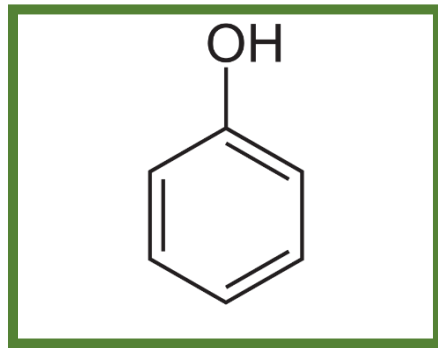
CAPSANTINA



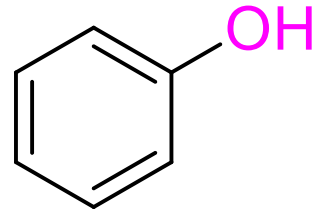
Da non confondere con capsaicina (sostanza azotata, responsabile del sapore piccante)

FENOLI

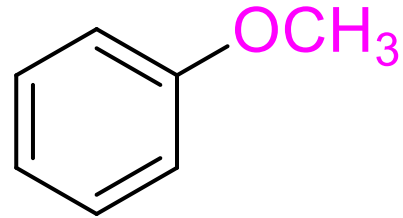
Classificazione chimica



GRUPPO FENOLICO LIBERO

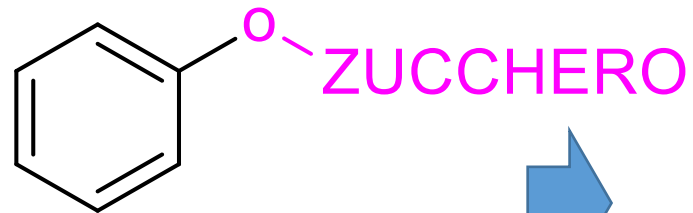


GRUPPO FENOLICO METILATO



Aumento della stabilità

GRUPPO FENOLICO GLICOSILATO

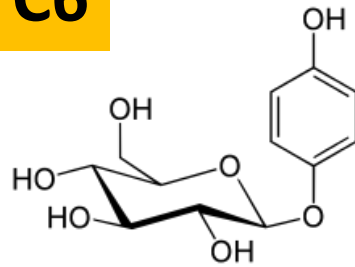


Aumento della solubilità

CLASSIFICAZIONE DEI COMPOSTI FENOLICI NELLE PIANTE

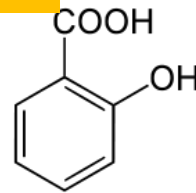
❖ CRITERIO: NUMERO DI ATOMI DI CARBONIO

C6



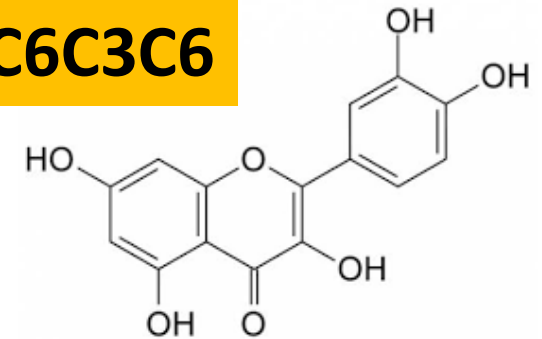
ARBUTINA

C6C1



ACIDO SALICILICO

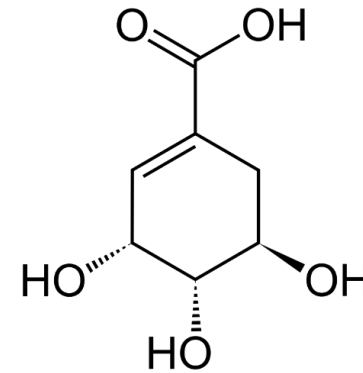
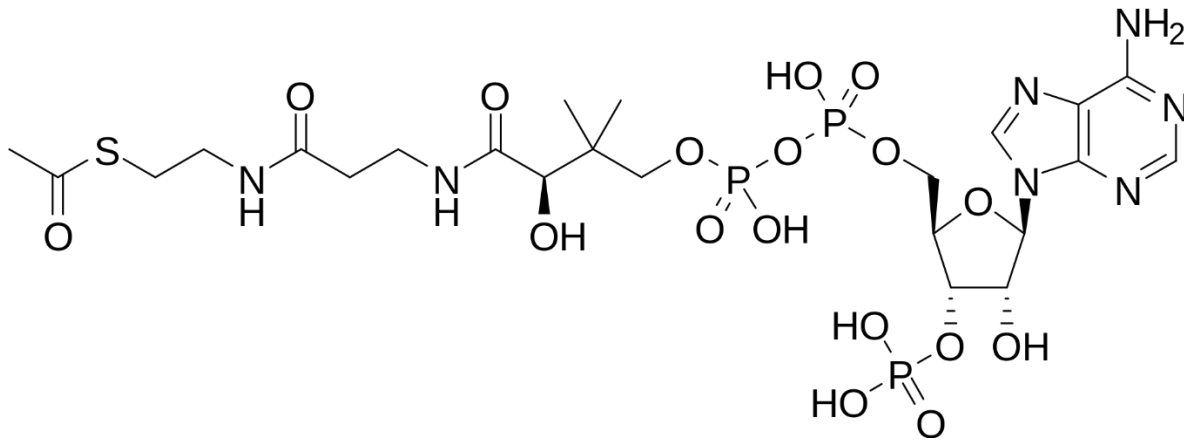
C6C3C6



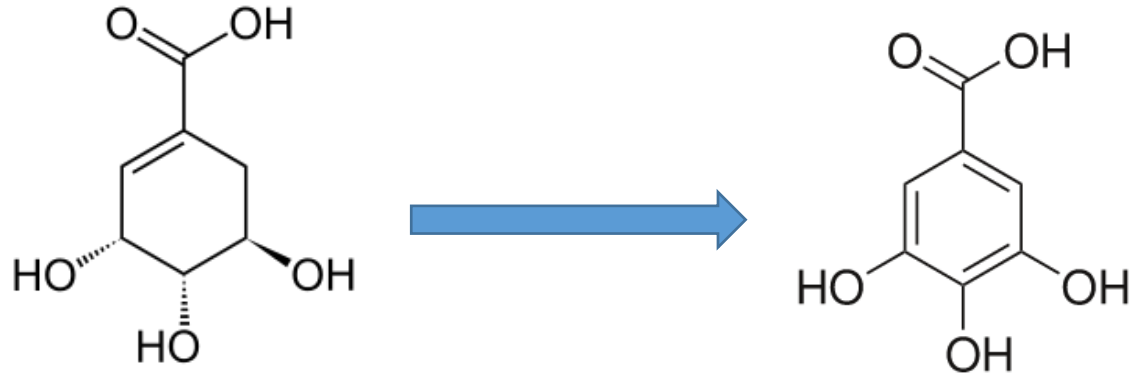
QUERCETINA

CRITERIO BIOSINTETICO di classificazione dei fenoli

- **VIA DELL'ACIDO SCICHIMICO**
- **VIA DALL'ACETILCOENZIMA A**
- **BIOSINTESI MISTA**



Via dell'acido scichimico: formazione dell'acido gallico



Acido gallico e derivati (gallotannini)

Prime forme di difesa chimica, sebbene ancora di tipo aspecifico

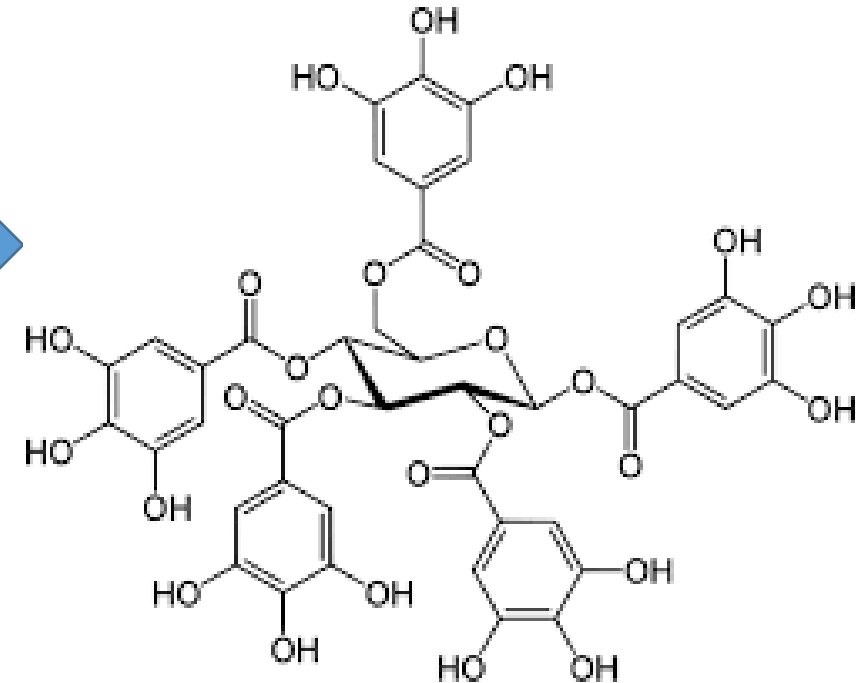
Cammino evolutivo

PINACEE (GIMNOSPERME)

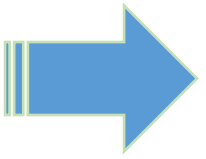
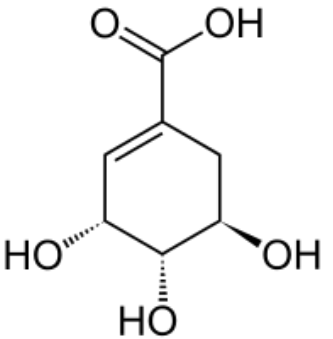
abete

FAGACEE (ANGIOSPERME)

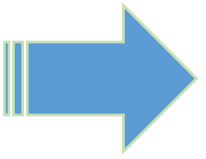
quercia



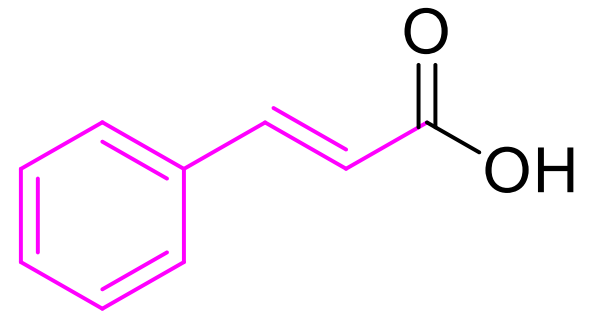
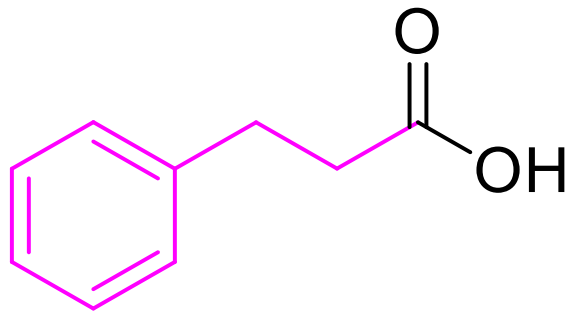
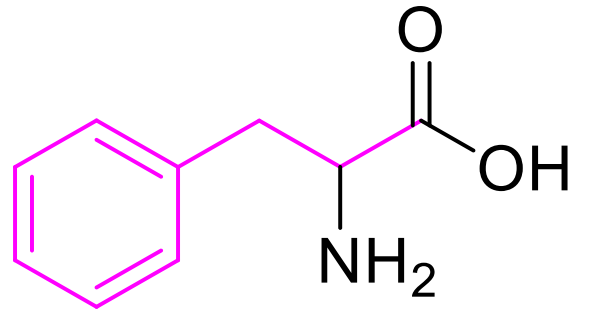
Via dell'acido scichimico: formazione dei fenilpropanoidi



AA AROMATICI

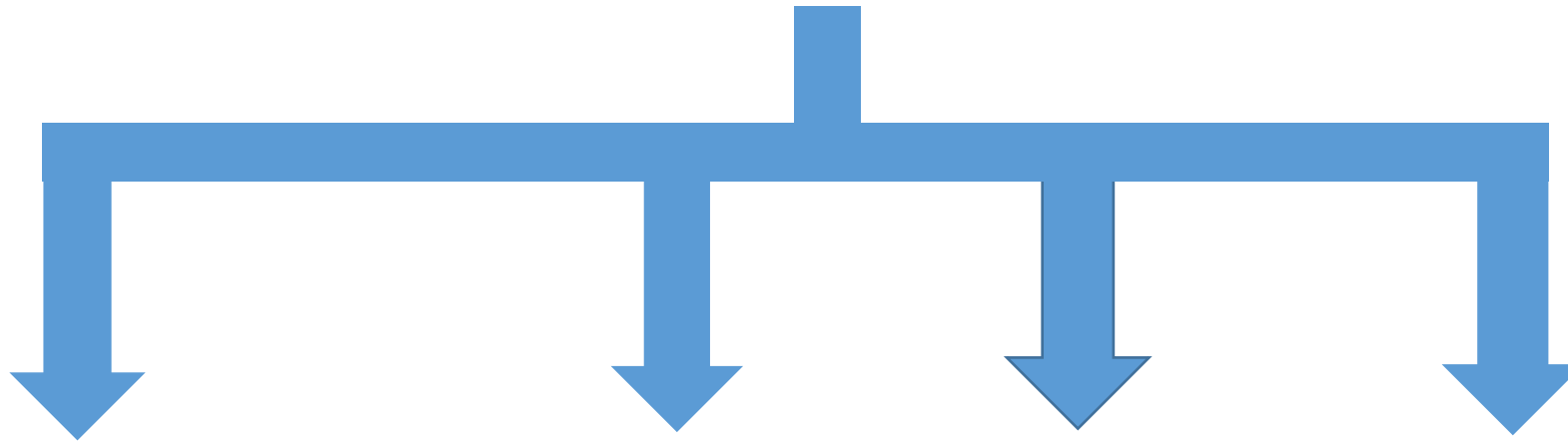


FENILPROPANOIDI



C6C3

utilizzo dei fenilpropanoidi (C6C3)



polimerizzazione

Lignina

Funzioni meccaniche e di sostegno

PARETE

dimerizzazione

Lignani

Cumarine

Acidi benzoici

Funzioni specifiche

CITOSOL

Struttura arborea

Struttura erbacea



FENILPROPANOIDI

1. FENILPROPENI

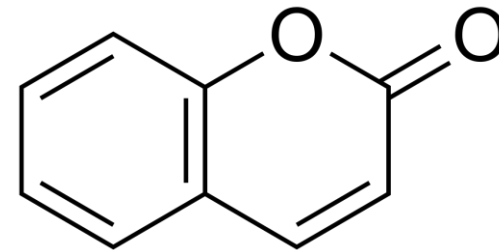
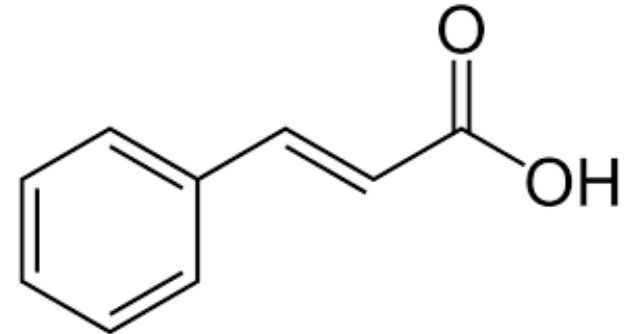
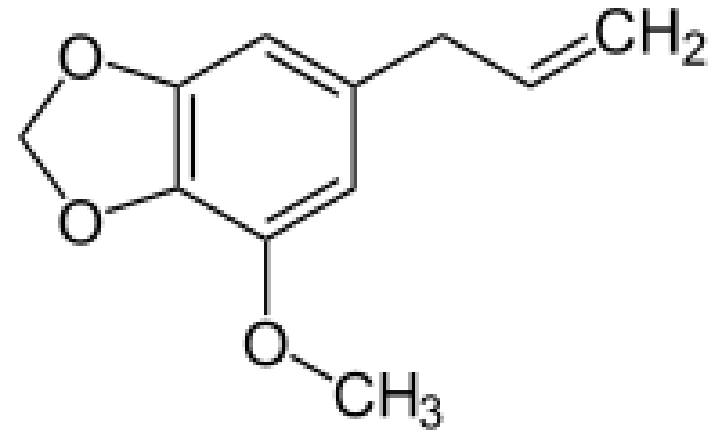
2. CUMARINE

3. ACIDI BENZOICI

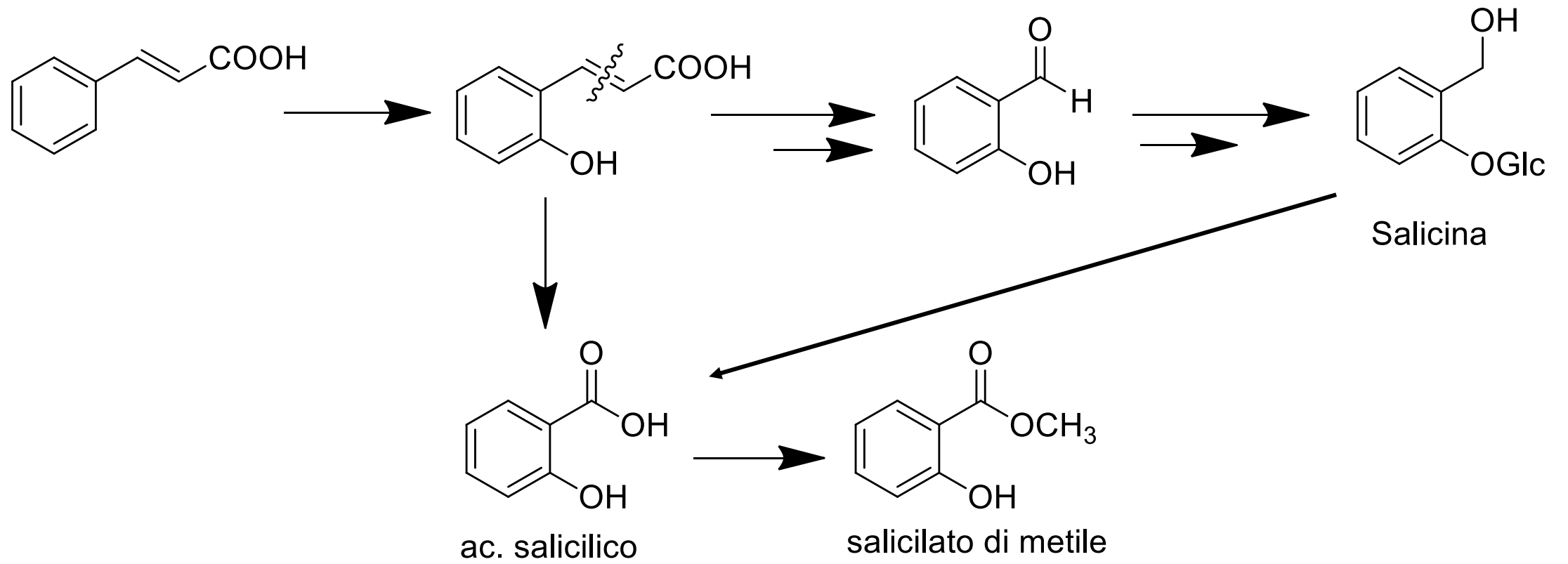
4. ACIDI CINNAMICI E DERIVATI

5. LIGNANI

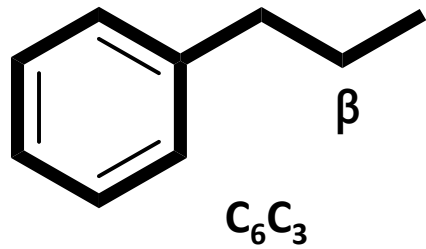
6. LIGNINA



Acidi benzoici



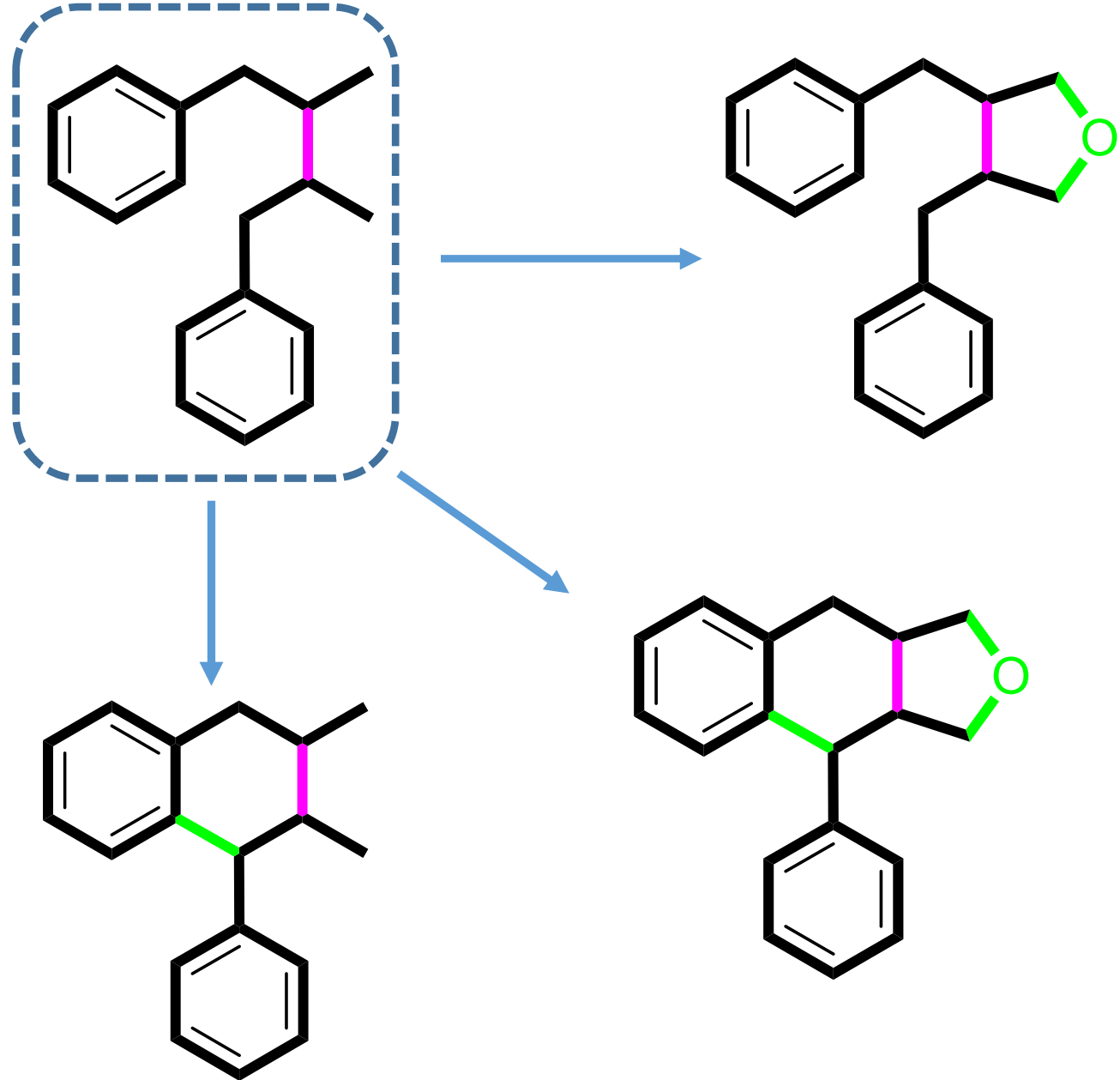
Lignani



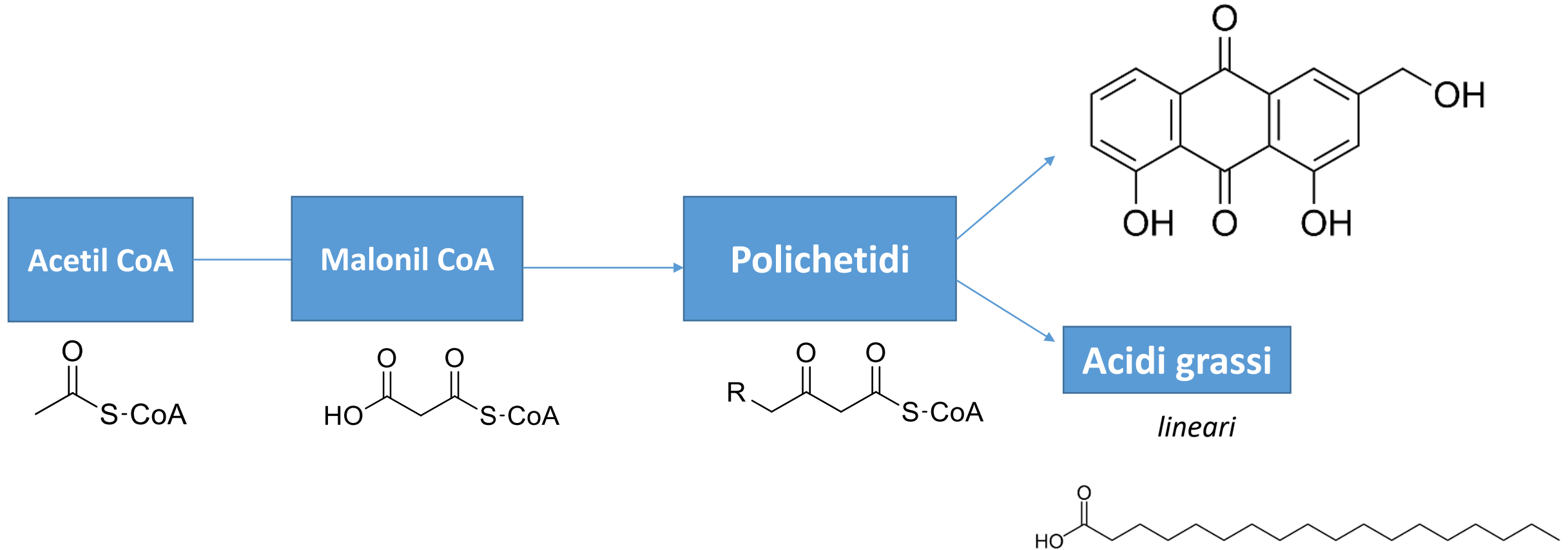
La ciclizzazione della struttura base porta a strutture più complesse

Per la formazione dei lignani, due unità C_6C_3 si legano tramite due carboni β

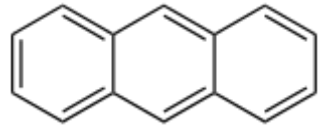
Struttura base dei lignani



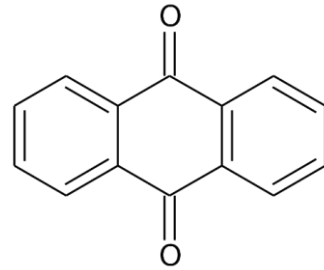
Via dell'AcCoA: formazione degli antranoidi



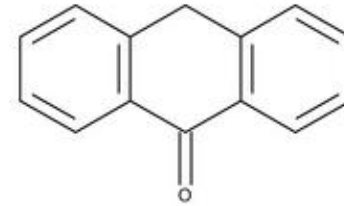
ANTRACHINONI, ANTRONI E DIANTRONI



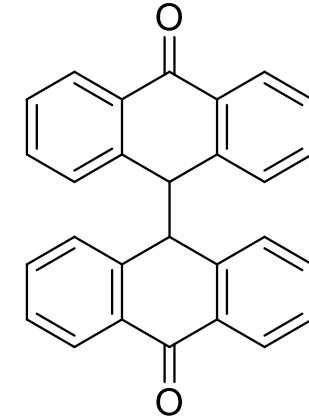
antracene



scheletro antrachinone
(→emodina)

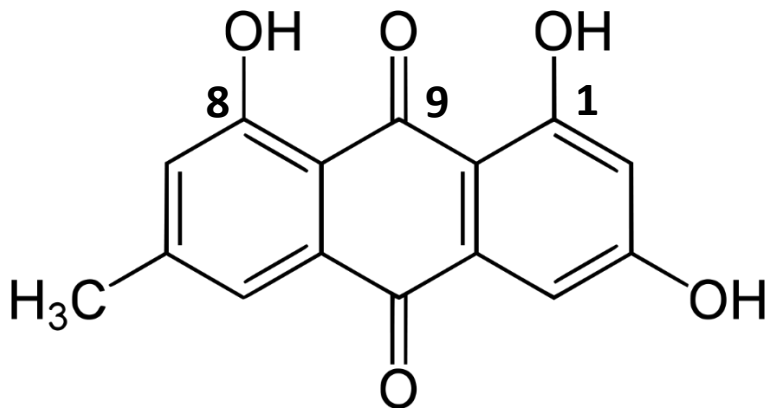


scheletro antrone
(→cascaroside)



Diantrone
(→ sennosidi)

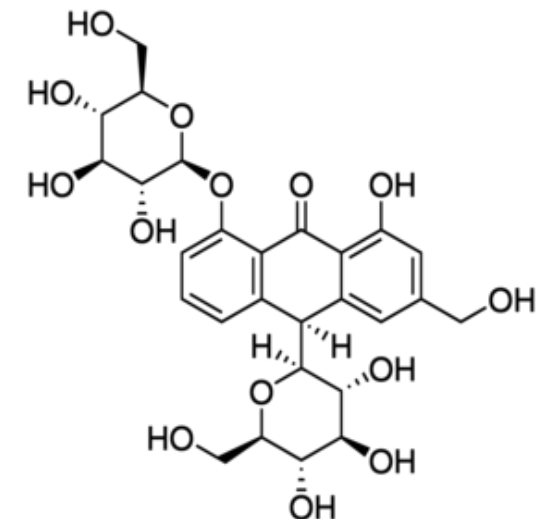
Composti aromatici *polifenolici* → 8 unità AcCoA



emodina

Caratteristiche strutturali di un antranoide

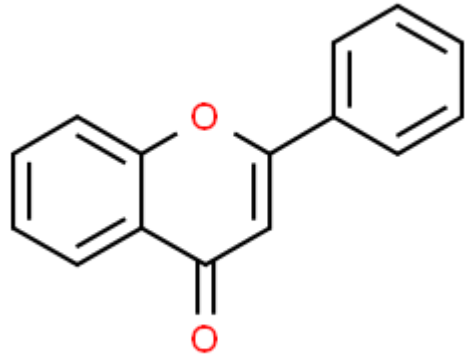
- ❖ OH in 1 e 8
- ❖ chetone in 9
- ❖ O-glicosidazione fenolica
- ❖ C-glicosidazione
- ❖ Colore (in funzione della coniugazione)



cascaroside A

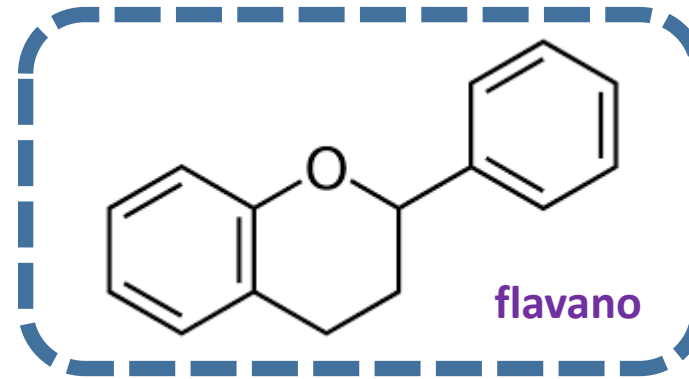
Biosintesi mista: formazione dei flavonoidi

FLAVUS = giallo Geissman e Hinreiner, 1952 classificare le sostanze correlabili al 2-fenilcromone



2-fenilcromone

Il colore dipende dal grado di insaturazione!!!!

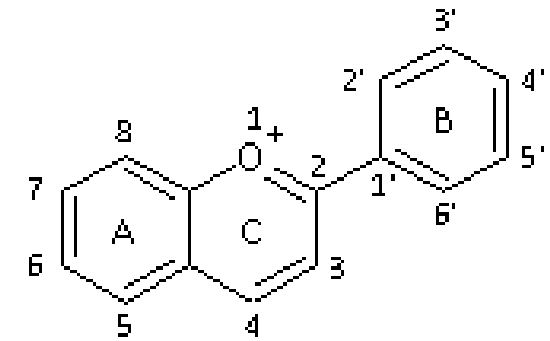
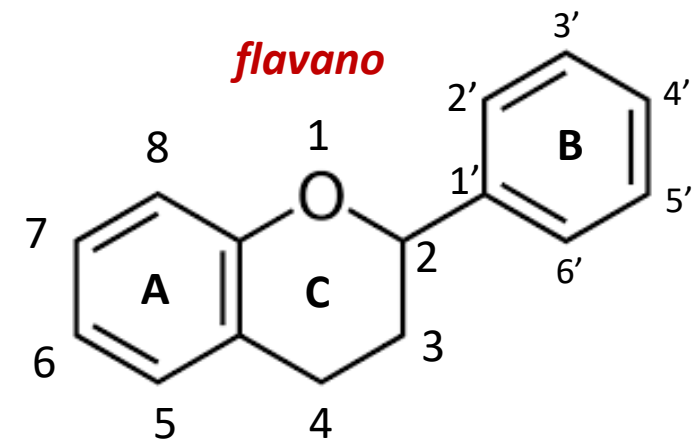
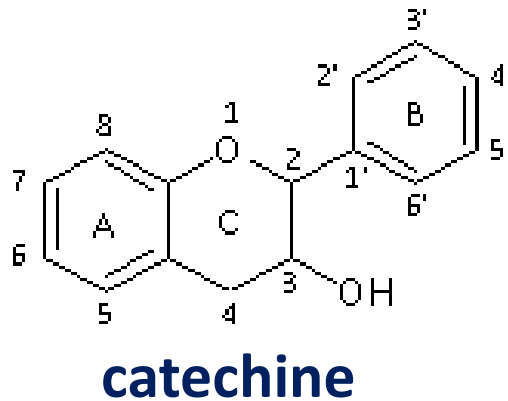
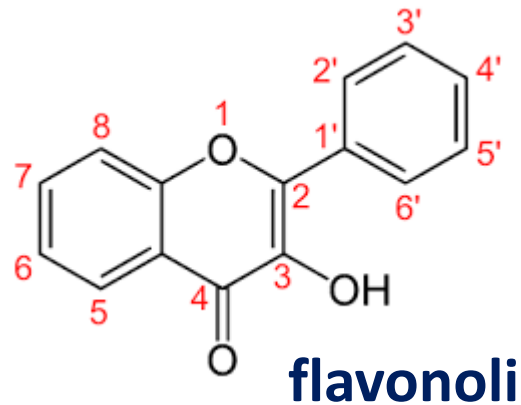
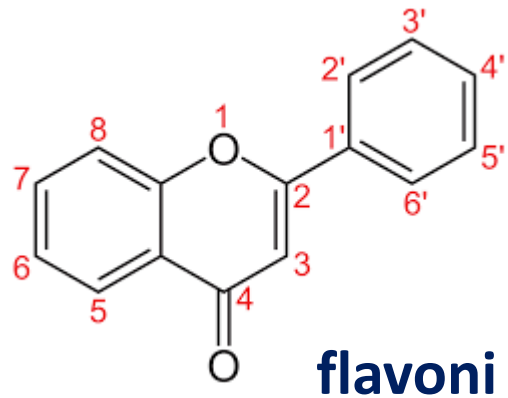


Struttura base dei flavonoidi

C6C3C6

FLAVONOIDI: 12 sottoclassi

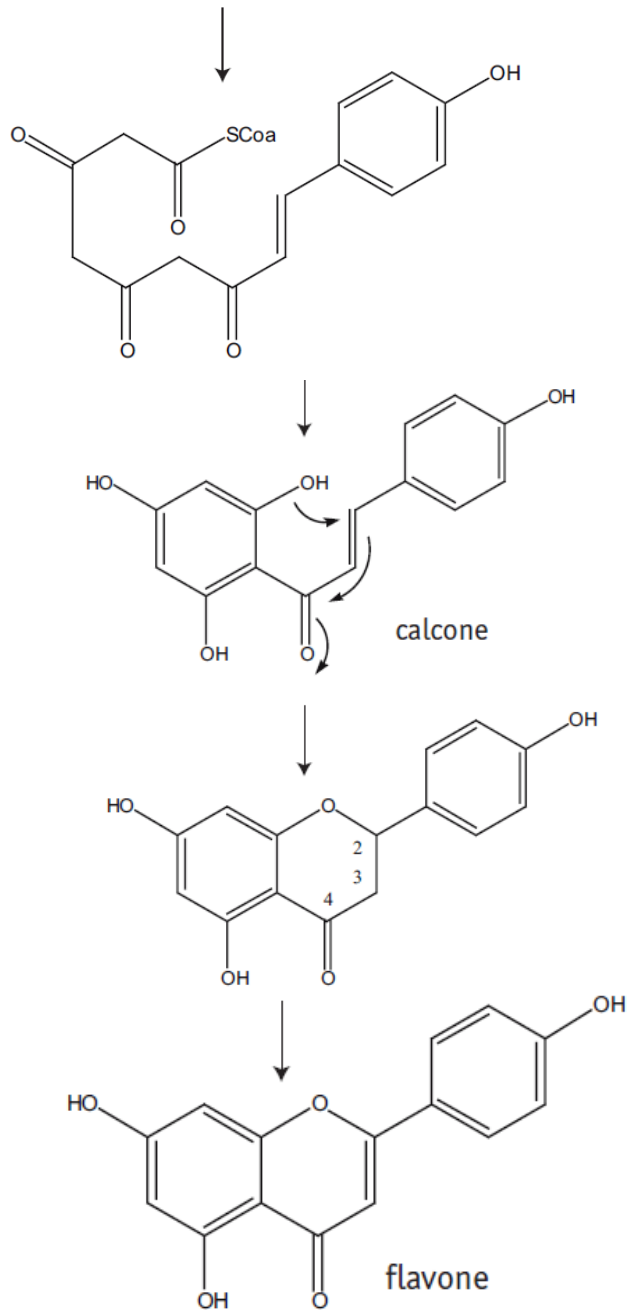
Stato di ossidazione di C2, C3, C4
Alcune delle sottoclassi



antocianidine
antocianine= glicosidi

Molto spesso i flavonoidi
si trovano sotto forma di
glicoside

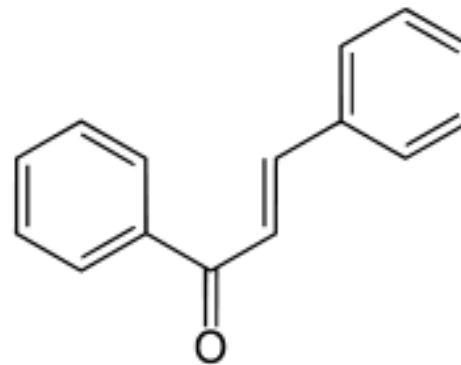
3 unità AcCoA+1 unità C₆C₃



Calconi

Biosintesi mista: acido scikimico e AcCoA

Anche i **calconi** vengono considerati tra i flavonoidi



Scheletro di un calcone

STILBENI

C6-C3 + 3 AcCoA

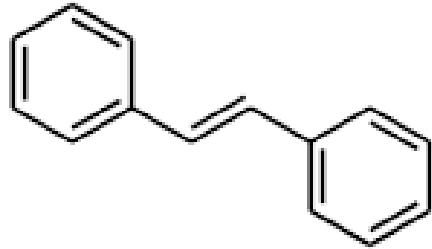


Intermedio C6-C3-C6

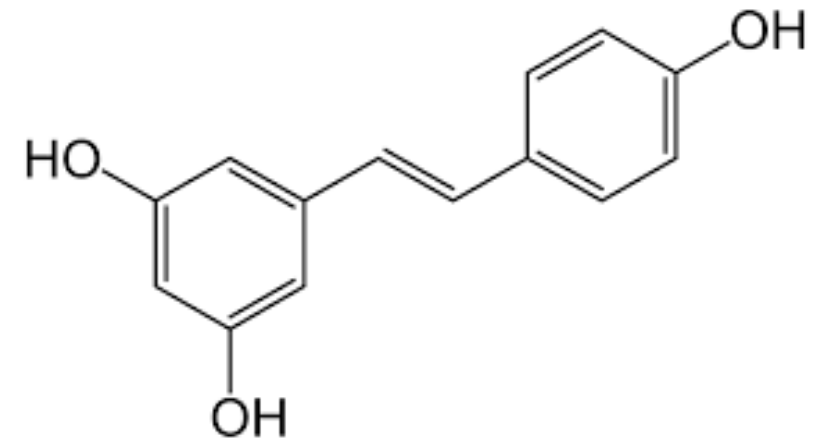


-CO₂

C6-C2-C6



C6-C2-C6



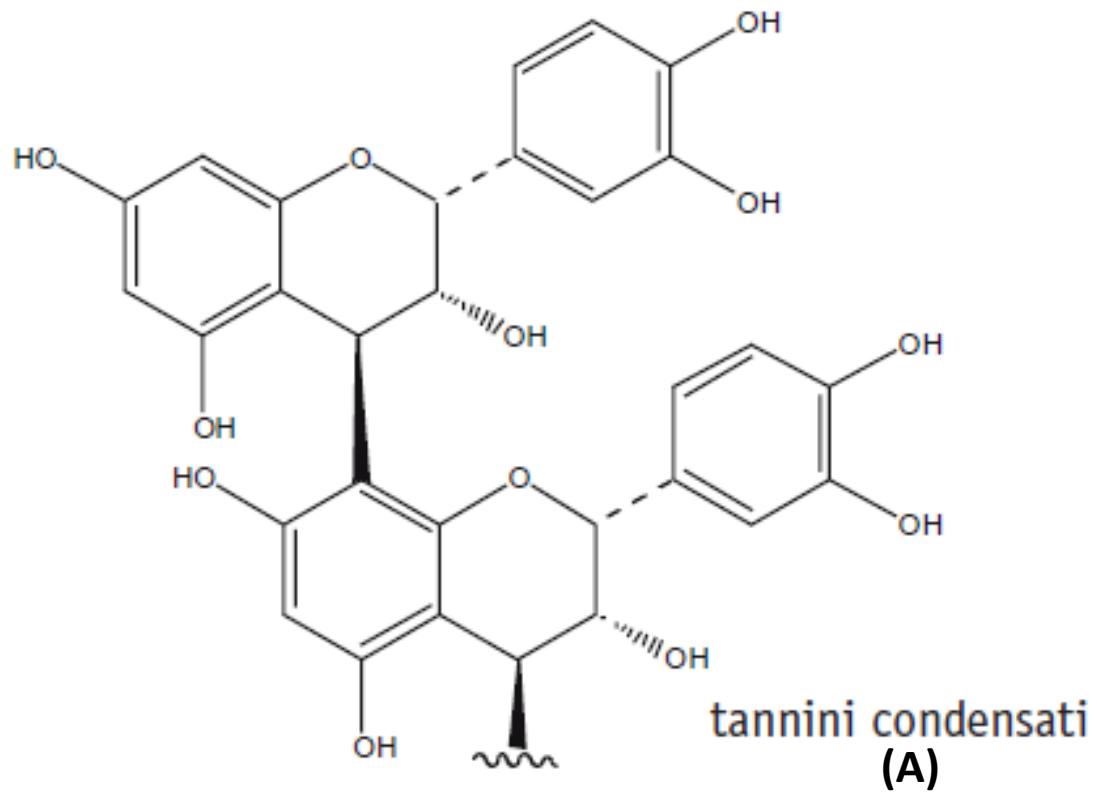
resveratrolo

TANNINI

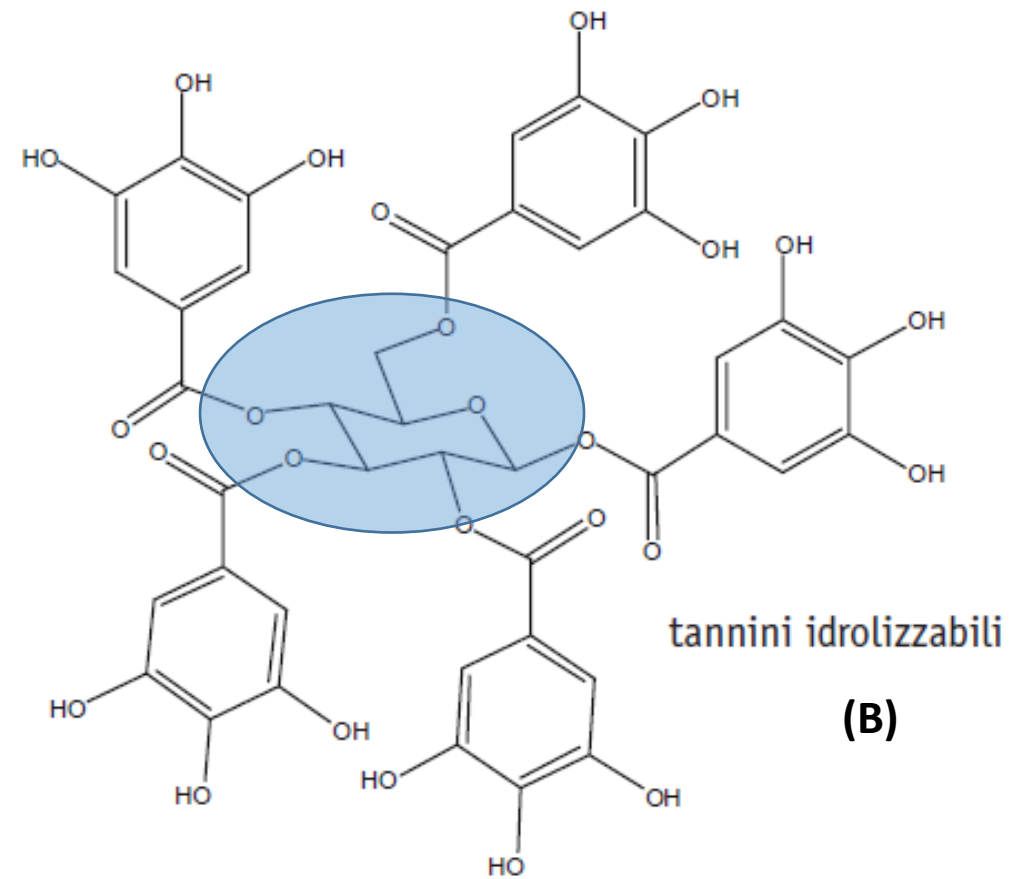
COMPOSTI CON PESO MOLECOLARE ALTO (500-20.000)

MOLTO DIFFUSI: Gimnosperme, Angiosperme dicotiledoni

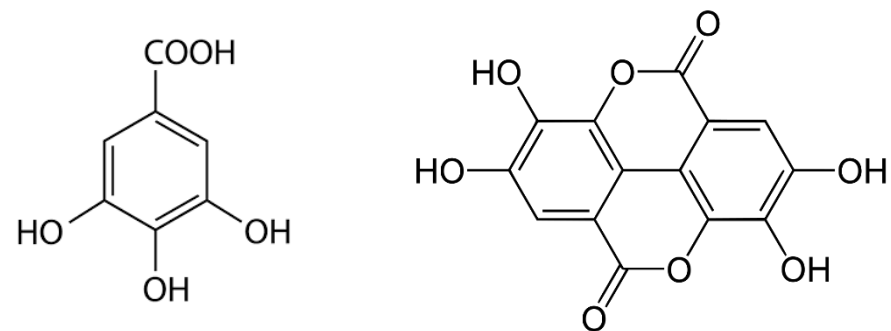
POCO DIFFUSI: Angiosperme monocotiledoni



Condensazione di due o più catechine (A) o antocianidine tramite legami C-C (polimeri di flavonoidi, da 2 a 50)



Zucchero esterificato con acido gallico (gallotannini-B) o con acido ellagico (ellagitannini)



TANNINI IDROLIZZABILI

Angiosperme

Gimnosperme

Felci

TANNINI CONDENSATI

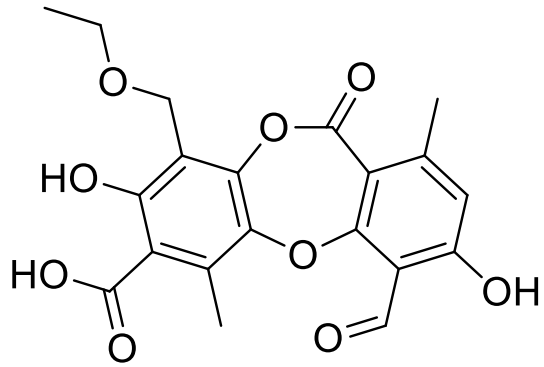
Angiosperme

Questa differente distribuzione è il risultato di un'evoluzione biosintetica: l'acido ellagico/l'acido gallico sono derivati diretti del principale precursore dei composti fenolici, l'acido scichimico, del quale ricorda strettamente la struttura; si tratta quindi di uno dei primi cammini di derivazione biosintetica.

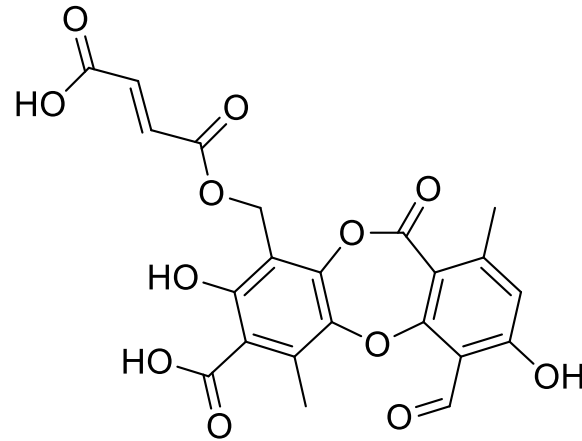
Invece i tannini condensati sono il risultato della polimerizzazione di molecole derivate da un cammino biogenetico più complesso di tipo misto, progressivamente affermatosi a seguito dell'abbandono delle forme di difesa legate alla produzione di lignina.

ACIDI LICHENICI

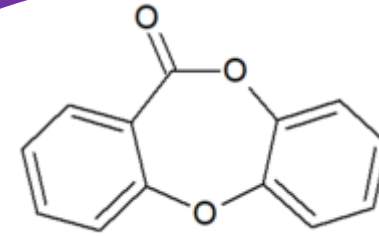
Acidi lichenici (con funzioni fenoliche)



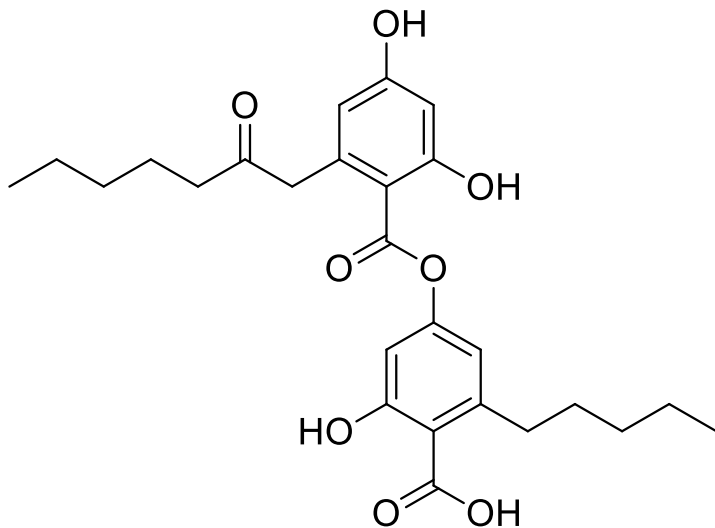
acido cetrarico



acido fumarprocetrarico



Scheletro di un depsidone



depside

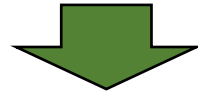
Composto costituito da due (o più unità) aromatiche monocicliche collegate da legami esterei.

Questi composti sono **di per sé inodori**, ma in presenza di acqua (umidità) possono degradarsi (idrolisi), dando origine a sostanze odorose
[Durante la fase di lavorazione industriale]

GLICOSIDI

GLICOSIDE

MOLECOLA NON ZUCCHERINA + UNITÀ SACCARIDICA

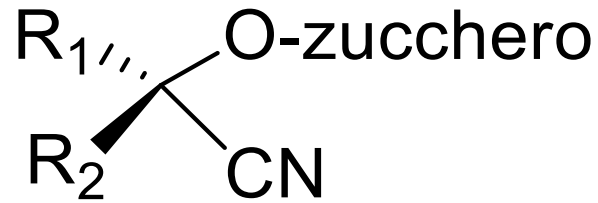


AGLICONE (O GENINA) + GLICONE

GLUCOSIDE

AGLUCONE + GLUCONE (glucosio)

GLICOSIDI CIANOGENICI



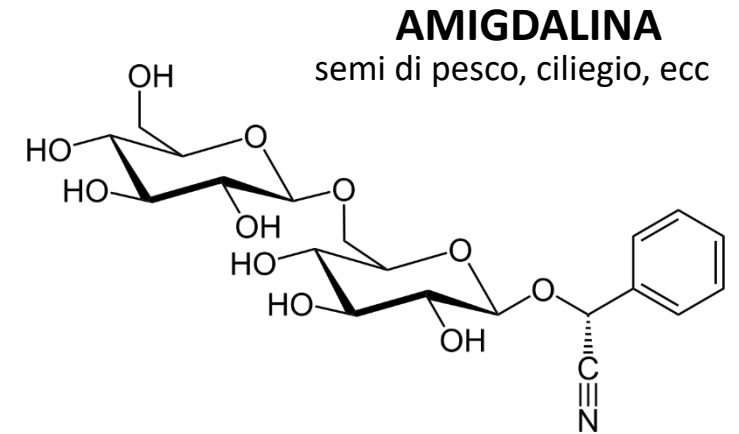
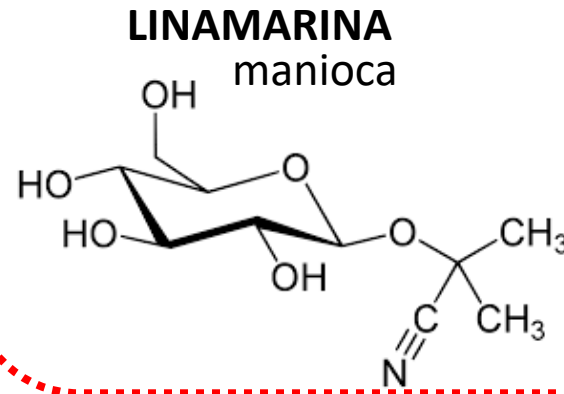
- Glucosio
- Disaccaride (es. amigdalina)
- $R_1 = H$ o CH_3
- $R_2 =$ alifatico o aromatico

PER IDROLISI acida o enzimatica LIBERANO HCN



TOSSICITÀ

STRATEGIA CONTRO GLI ERBIVORI



Alcune parti di piante ne sono particolarmente ricche e, quindi, sono possibile fonte di avvelenamenti:

- Semi del mandorlo (varietà amara)
- Semi di albicocco

(fam. **Rosaceae**)

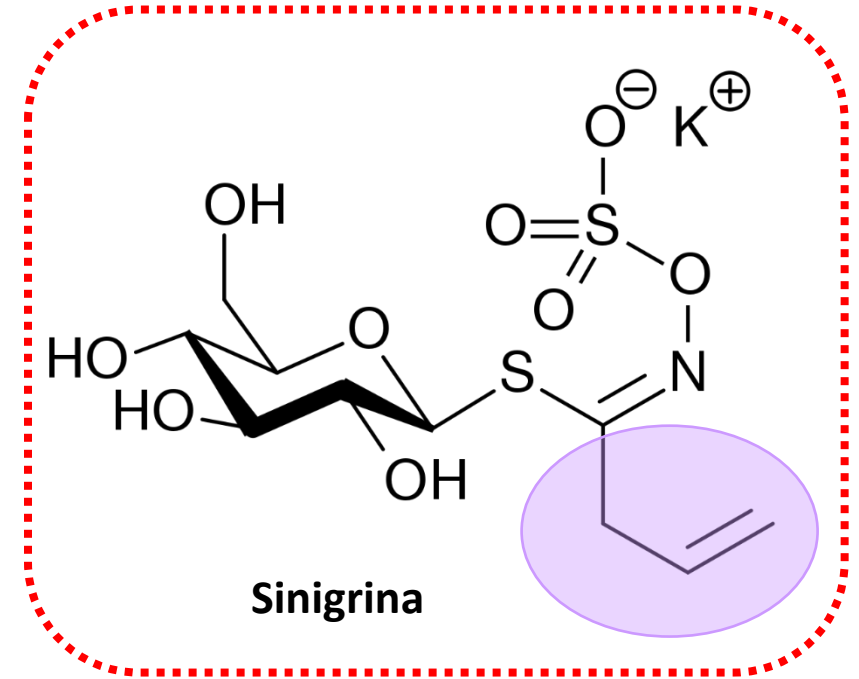
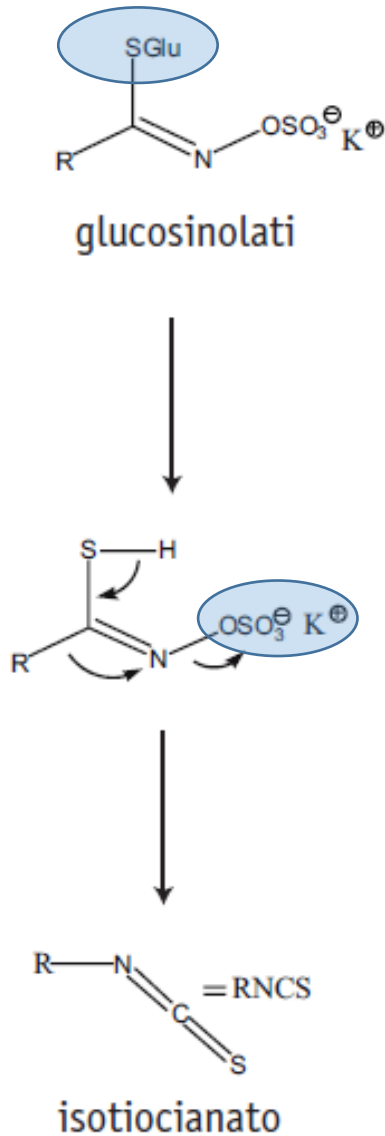
GLICOSIDI SOLFORATI (o glucosinati)

Enzima: **mirosina**

- eliminazione dello zucchero
- eliminazione del solfato
- formazione dell'aglicone che riarrangia ad **ISOTIOCIANATO**



Proprietà aromatiche,
stimolanti, rubefacenti
e antimicrobiche

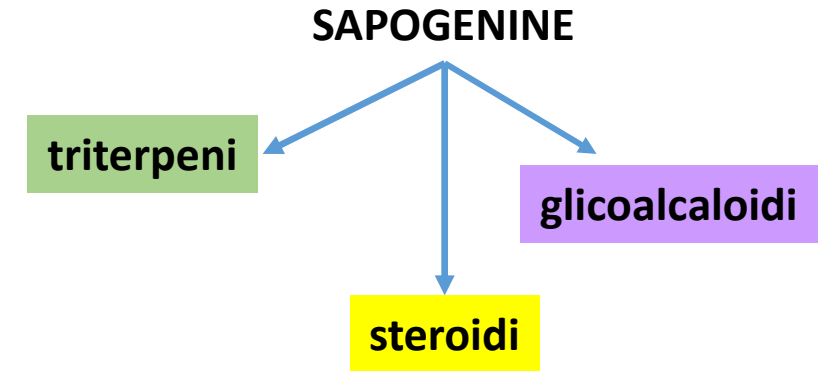


Angiosperme dicotiledoni:
principalmente *Brassicaceae*

PRINCIPALI CLASSI DI GLICOSIDI

6. SAPONINE

- ✓ ZUCCHERI + AGLICONI (DETTI SAPOGENINE)
- ✓ IN ACQUA, FORMANO SCHIUME
- ✓ A dosi alte le saponine steroidee → rapida emolisi
le saponine triterpeniche → lenta emolisi



NO somministrazione parentale

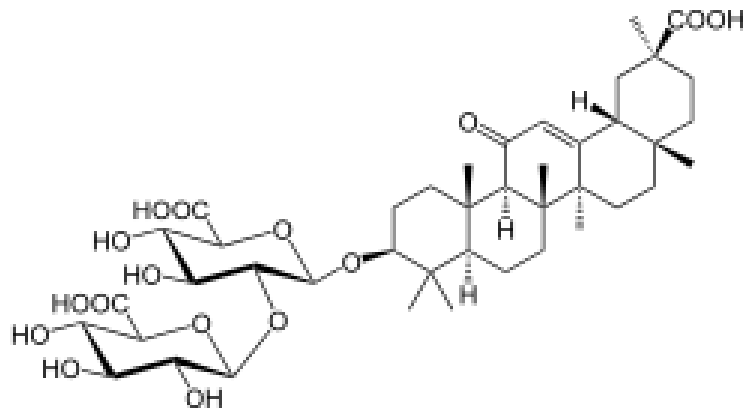
CLASSIFICAZIONE IN BASE ALLA NATURA DELL'AGLICONE (SAPOGENINA)

SAPOGENINE

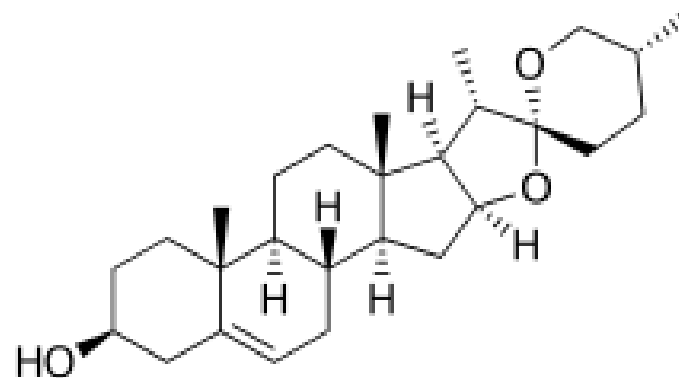
triterpeni

glicoalcaloidi

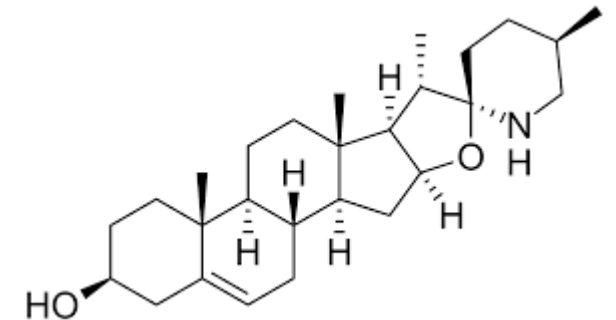
steroidi



GLICIRRIZINA



DIOSGENINA



SOLASODINA

INTERESSE FARMACOLOGICO

TOSSICITA'

DISTRIBUZIONE DELLE SAPONINE

- LE SAPONINE STEROIDEE SONO MENO DIFFUSE DI QUELLE TRITERPENICHE
- SAPONINE **STEROIDEE** QUASI ESCLUSIVE DELLE **MONOCOTILEDONI**: Liliaceae, Agavaceae, Dioscoreaceae
- SAPONINE **TRITERPENICHE** PRESENTI SOPRATTUTTO NELLE **DICOTILEDONI**: Fabaceae, Ranunculaceae, Caryophyllaceae, **Araliaceae**, ecc

FUNZIONE NELLA PIANTA: antimicrobica

ANTIINFIAMMATORIO (*Liquirizia*)

ANTIEDEMATOSA (Ippocastano)

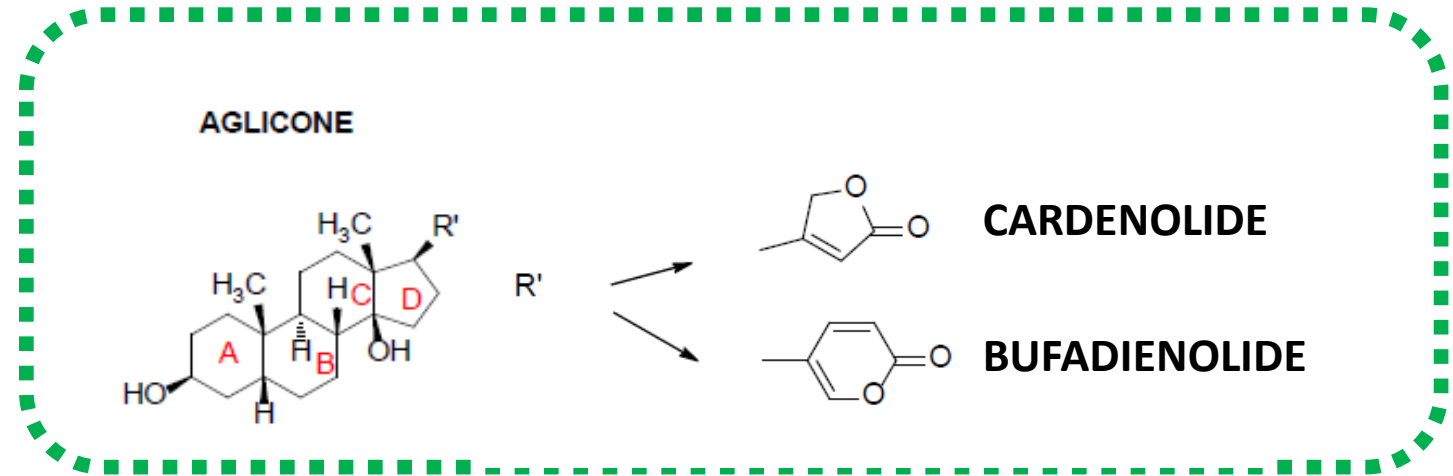
ANTITUSSIVO ED ESPETTORANTE (*Poligala, Edera, Liquirizia*)

EMISINTESI DI ORMONI STEROIDEI (genere *Dioscorea*)

IMPIEGHI

GLICOSIDI CARDIOATTIVI

- Struttura steroidea
- R' = lattone insaturo
- O-glicosilazione in 3
- Porzione zuccherina: 1 o più zuccheri



BUFADIENOLIDI (anello lattonico a 6 termini)

CARDENOLIDI (anello lattonico insaturo a 5 termini)

	DROGA	SPECIE
<i>Liliaceae</i>	Scilla	<i>Urginea maritima</i>
	Elleboro	<i>Helleborus niger</i>

	DROGA	SPECIE
<i>Scrophulariaceae</i>	Digitale purpurea	<i>Digitalia purpu</i>
	Digitale lanata	<i>Digitalis lanata</i>
<i>Apocinaceae</i>	Strofanto	<i>Strophanthus kombè</i>
	Oleandro	<i>Nerium oleand</i>
	Tevezia	<i>Thevetia neriif</i>
	Mughetto	<i>Convallaria majalis</i>



Genere *Bufo*