

TERPENOIDI



**Biohemija
Ljekovitih biljaka**

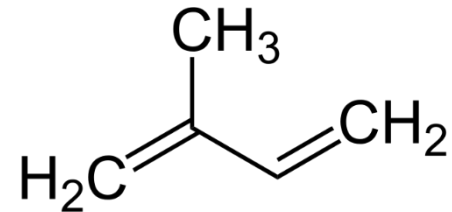
Mijat Božović

Šta su terpenoidi?



Raznovrsna organska jedinjenja izvedena iz izoprenskih jedinica.

- Najbrojnija grupa sekundarnih metabolita;
- **Široko rasprostranjeni u biljkama**, sporadično u animalnim tkivima;
- Većinom **multiciklični sistemi**: razlikuju se ne samo po funkcionalnim grupama već i osnovnom C-skeletu;
- **Steroidi** nastaju iz terpenoidnih prekursora;
- Ekološke uloge: **feromoni** i drugi hormoni insekata, **regulatori** rasta biljaka, **fitoaleksini**, **insekt-antifidna** svojstva.



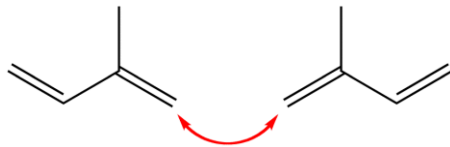
Izopren, C₅H₈
(2-metil-1,3-butadien);
pod standardnim uslovima
je bezbojna tečnost;
zbog svoje niske tačke ključanja
je visoko isparljivo jedinjenje.

Istorijski osvrt

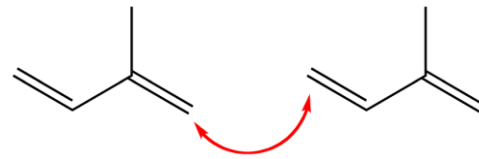
- Razvojem izolacijskih tehnika (u prvom redu **destilacije**) na početku XIX vijeka počelo proučavanje terpena: najveći problem bio je odvajanje čistih sastojaka iz kompleksnih smješa;
- **Valah** (1887): **izoprensko pravilo** po kojem osnovu mnogih biljnih produkata predstavlja skelet dobijen umnožavanjem izoprenskih jedinica (tzv. **izoprenoidi**);
- **Ingold** (1925): izoprenske jedinice su povezane u terpenima po principu **glava-rep**;
- **Ružička** (1953): razjasnio do kraja Valahovu hipotezu i formulisao opšte pravilo povezivanja izoprenskih jedinica, tzv. **biogenetsko izoprensko pravilo**, čime je objasnio biosintezu ogromnog broja terpenskih jedinjenja u prirodi.



Vezivanja izoprenskih jedinica



glava-glava, 1-1 veza

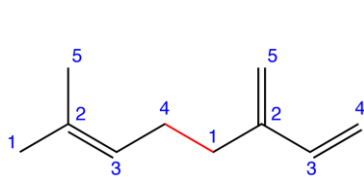


glava-rep, 1-4 veza

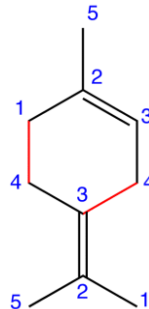


rep-rep, 4-4 veza

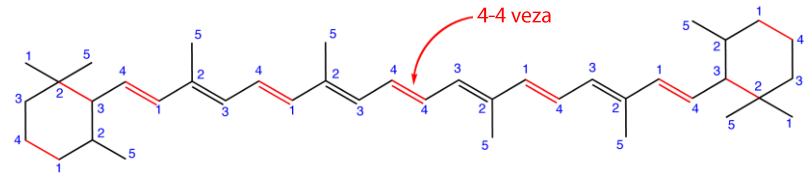
Primjeri:



mircen



limonen



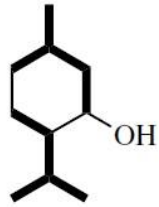
β -karoten

Klasifikacija terpenoida

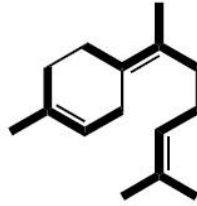
- Na osnovu broja izoprenskih (C_5) jedinica:
 - **hemiterpeni** (C_5),
 - **monoterpeni** (C_{10}),
 - **seskviterpeni** (C_{15}),
 - **diterpeni** (C_{20}),
 - **sesterterpeni** (C_{25}),
 - **triterpeni** (C_{30}),
 - **tetraterpeni** (C_{40}),
 - **politerpeni** (C_n , gdje je $n > 40$)
- U zavisnosti od broja prstenova: **aciklični, monociklični, biciklični, triciklični, tetraciklični;**
- Slobodni ili vezani u glikozide.



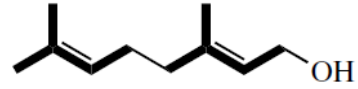
Neki primjeri terpenoida



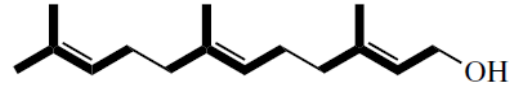
mentol



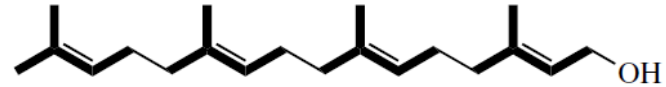
bisabolen



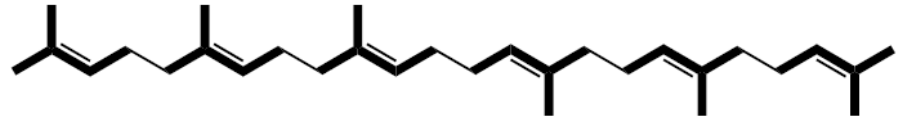
geraniol



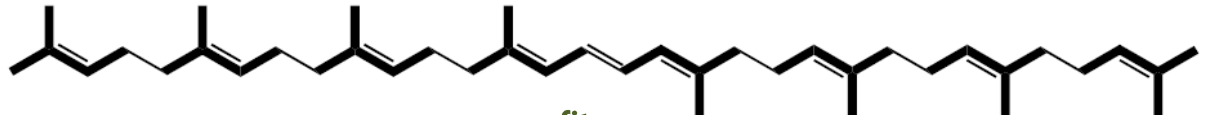
farnezol



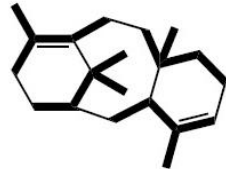
geranilgeraniol



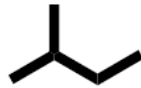
skvalen



fitoen



taksadien

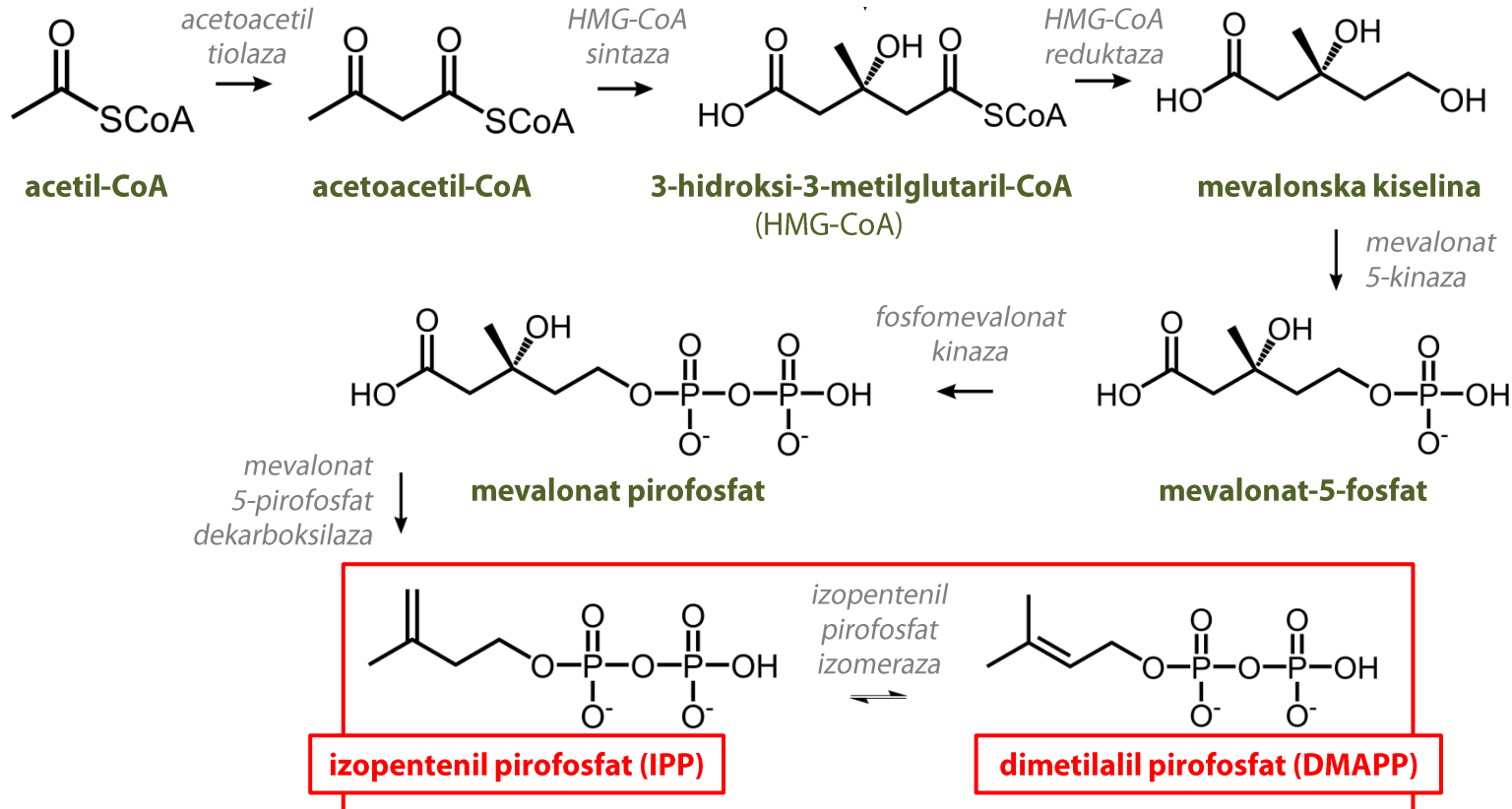


C₅
izoprenska
jedinica

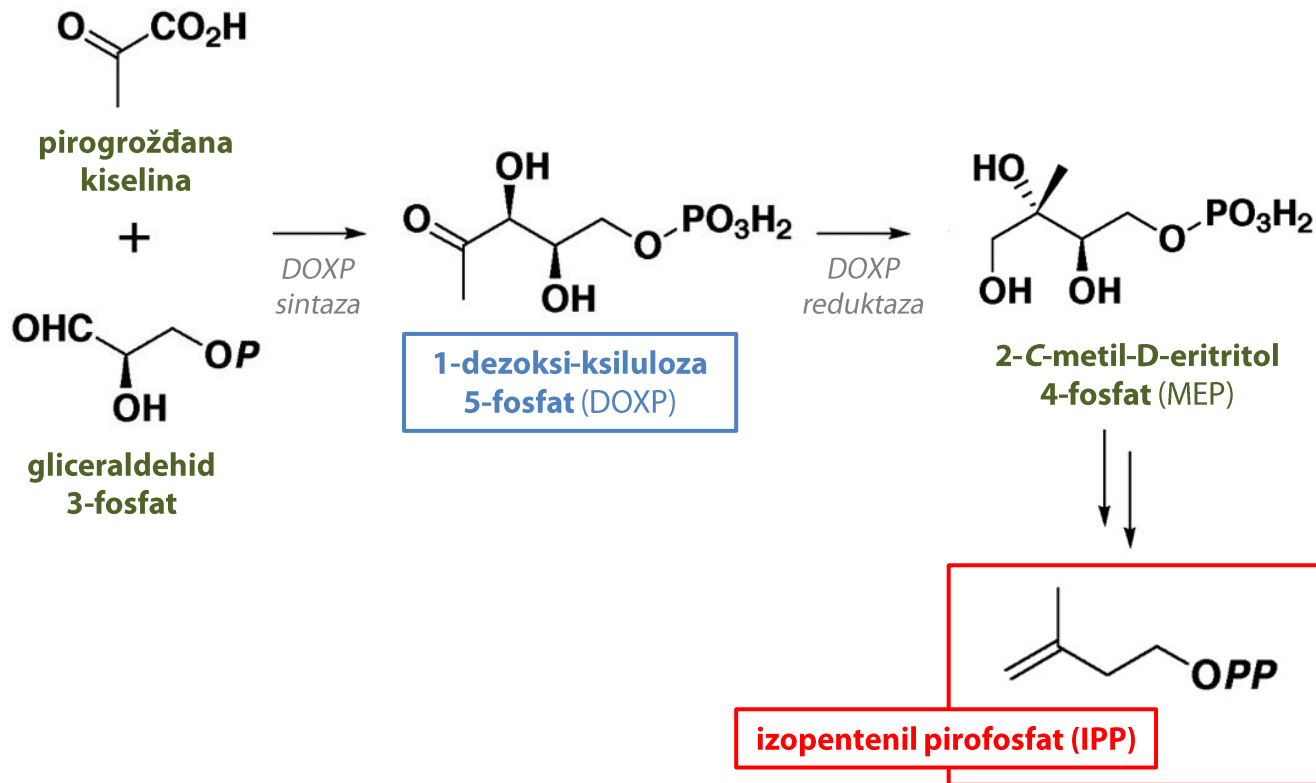
Terpenoidi



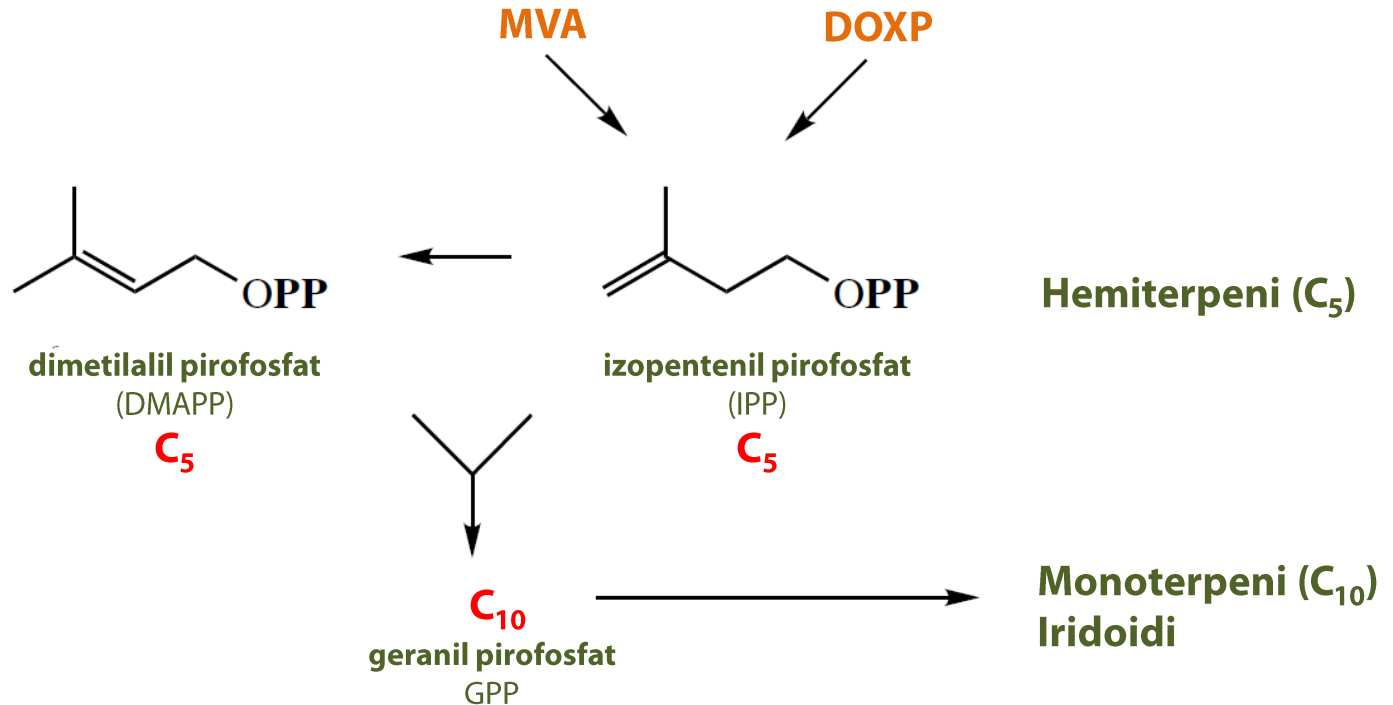
Put mevalonske kiseline



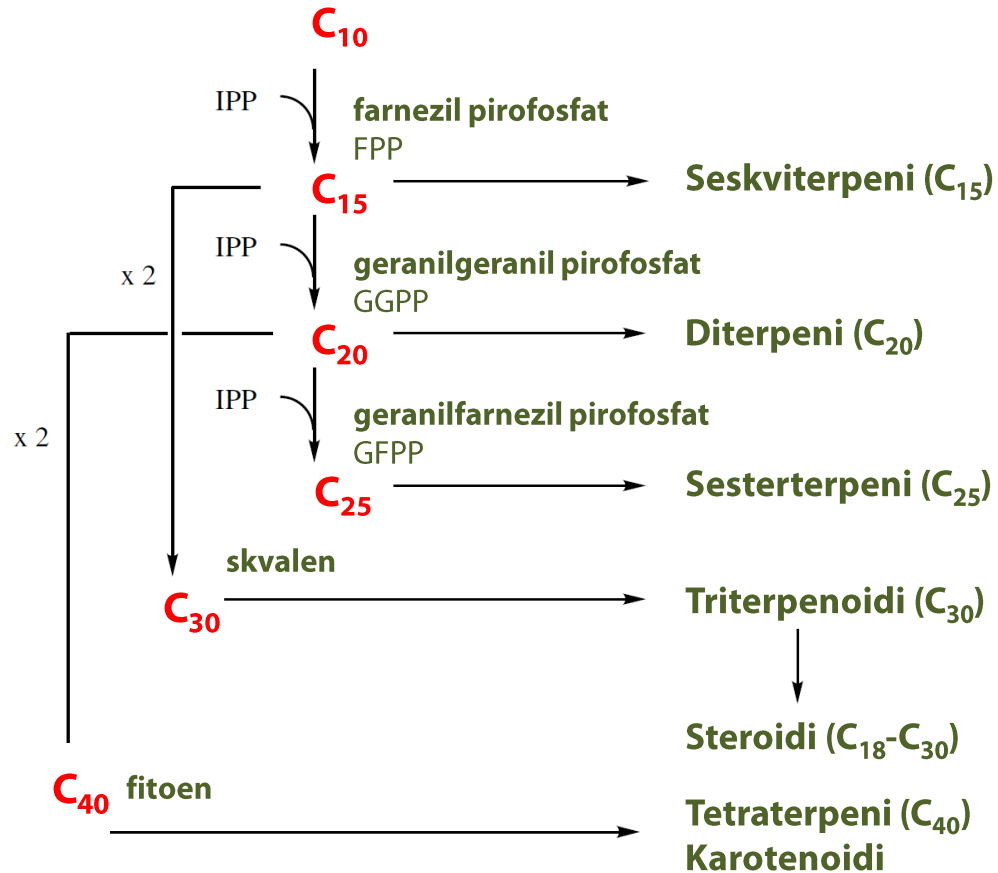
Ne-mevalonatni (MEP, DOXP) put



Usložnjavanje građe i tipovi

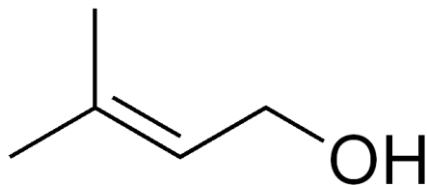


Usložnjavanje građe i tipovi

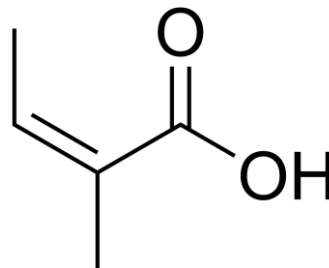


Hemiterpeni

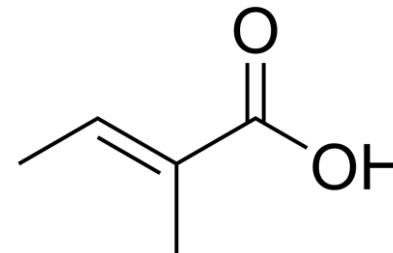
- **Izopren** kao najjednostavniji primjer: isparljivi sastojak mnogih biljaka koji doprinosi nastanku fitohemijskog smoga;
- Aktivirana **C₅** jedinica (DMAPP) kao **jako alkilirajuće sredstvo** (meroterpenoidi);
- Svega 50-ak primjera u prirodi, **uglavnom kao estri**.



prenol



angelinska kiselina



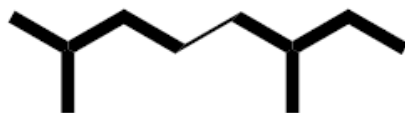
tiglinska kiselina

Monoterpeni

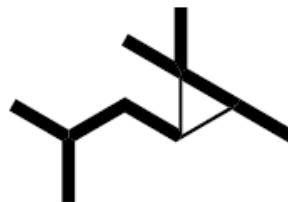
1) Regularni:

- **isparljivi:** sastojci etarskih ulja i oleorezina,
- **neisparljivi:** iridoidi (biciklični sistemi) u vezanom ili slobodnom obliku;

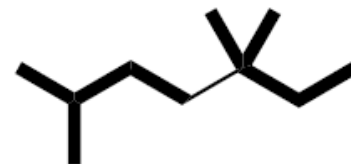
2) Iregularni (srijeću se u piretrinima).



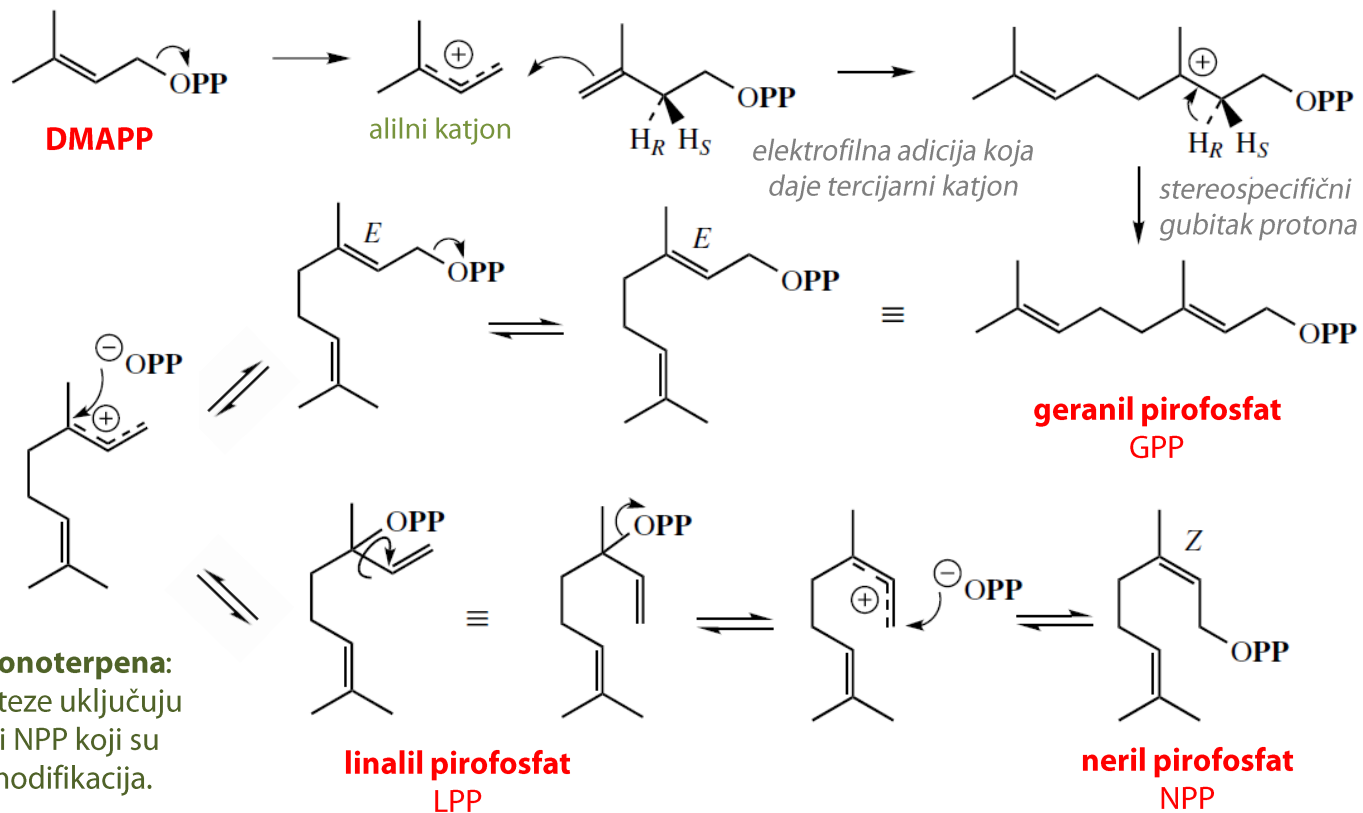
regularni
monoterpeni skelet



iregularni
monoterpeni skelet

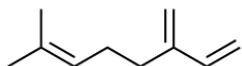


Sinteza GPP

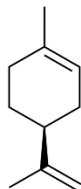


Biosinteza monoterpena:
Prvi koraci sinteze uključuju stvaranje LPP i NPP koji su osnov daljih modifikacija.

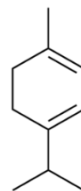
Primjeri monoterpenskih struktura



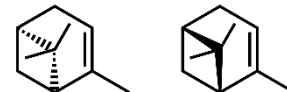
β -mircen
(aciklični ugljovodonik)



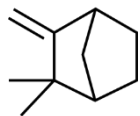
limonen
(monociklični ugljovodonik)



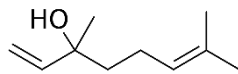
α -terpinen
(monociklični ugljovodonik)



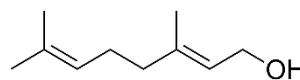
(+) i (-)- α -pinen
(biciklični ugljovodonik)



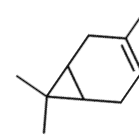
kamfen
(biciklični ugljovodonik)



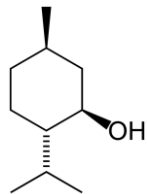
linalol
(aciklični alkohol)



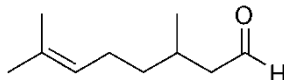
geraniol
(aciklični alkohol)



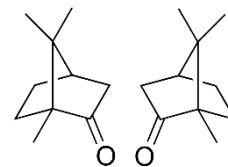
3-karen
(biciklični ugljovodonik)



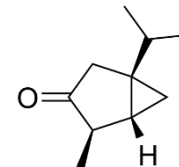
(-)-mentol
(monociklični alkohol)



citronelal
(aciklični aldehid)



(+) i (-)-kamfor
(biciklični keton)

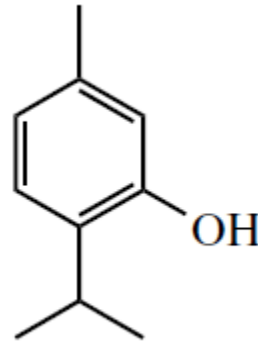
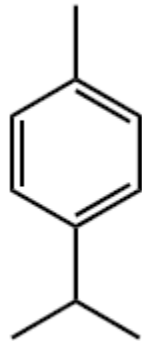


α -tujon
(biciklični keton)

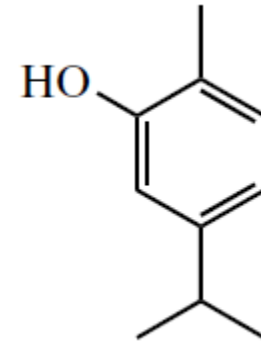
Monoterpenski fenoli

- Mala grupa aromatičnih jedinjenja koja se obrazuju od izoprenskih jedinica a ne uobičajenim rutama koje uključuju acetat i šikiminsku kiselinu (tipično za nastanak fenolnih jedinjenja);
- Posjeduju C-skelet tipičan za monociklične monoterpene.

p-cimen



timol



karvakrol

Thymi folium – list timijana



biološki
izvor

***Thymus vulgaris*, Lamiaceae**

timijan

- Polužbunasta, višegodišnja **zeljasta** biljka;
- **Stabljika** je visine 20-40 cm, u donjem dijelu odrvenjela, **listovi** na kratkim drškama i naspramno raspoređeni, ravnog i unazad povijenog oboda;
- **Cvasti** terminalne, izdužene: čašica cjevasta i trbušasto proširena, krunica roza do ljubičasta, svi dijelovi cvijeta prekriveni su mehaničkim dlakama i žlijezdama;
- Mediteranska biljka koja se gaji širom Evrope.



Terpenoidi

Thymi folium



sastojci

- **Etarsko ulje** (do 3%) sa monoterpenskim fenolima **timolom** (25-50%) i **karvakrolom** (3-10%) kao najvažnijim;
- Ostali sastojci: flavonoidi, tanini i fenolkarbonske kiseline;
- Droga ***Serpylli herba*** (*Th. serpyllum*, majčina dušica) kao zamjena ali sa karvakrolom kao glavnim (manje timola) sastojkom ulja.



djelovanje

- Ulje i flavonoidi djeluju **spazmolitički** i kao **ekspektoransi**;
- **Antiseptična** (naročito timol) i **antioksidativna** aktivnost.



Thymi folium



primjena

- List, etarsko ulje i fitopreparati: kao **ekspektoransi** kod različitih vrsta produktivnog kašlja;
- Ulje: kao **antiseptik** (zbog fenola) kod infekcija gornjih disajnih puteva i urinarnih infekcija (djelovanje upotpunjeno diuretičkim djelovanjem flavonoida);
- **Timol**: antiseptik u kozmetičkim preparatima za njegu usta, zuba ili eksterno za dezinfekciju kože.



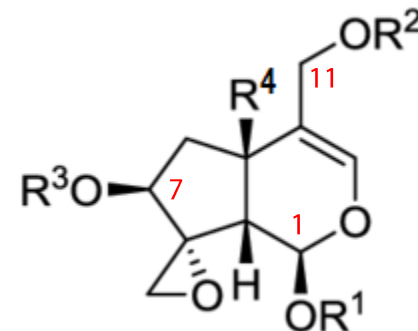
Terpenoidi

Slobodni iridoidi

- Lipofilni estri bicikličnih, epoksidnih, trihidroksilnih alkohola;
- Dvije su grupe: **8,10-epoksi-3(4)-5(6)-dieni** (pr. valtrat, izovaltrat, acevaltrat) ili **8,10-epoksi-3(4)-monoeni** (pr. dihidrovaltrat);
- Razlike u strukturi zavise od kiselina koje esterifikuju OH-grupe na položajima **1**, **7** i **11**, broju i položaju dvogubih veza te prisustvu ili odsustvu epoksidne grupe.

Opšta formula valepotrijata:

R^{1-3} : neka kiselina koja esterifikuje OH-grupu (obično izovalerinska ili sirćetna); R^4 : OH ili H (samo kod monoenskih struktura).



Valerianae radix et rhizoma – korijen i rizom odoljena



biološki
izvor

Valeriana officinalis, Valerianaceae

odoljen, valerijana, macina trava, odumljen

- Višegodišnja **zeljasta** biljka do 2 m visine;
- **Stabljika** uzdužno rebrasta, u gornjem dijelu razgranata, **listovi** naspramni, sjajni, goli, neparno perasto složeni sa 5-11 pari linearno-lancetastih liski grubo nazubljenog oboda;
- **Cvjetovi** u štitolikim dihajumima: čašica redukovana, krunica ljevkasta, roza do bijela;
- **Plod** je pljosnata orašica sa perjanicom;
- Raste po vlažnim livadama, uz potoke i rijeke.



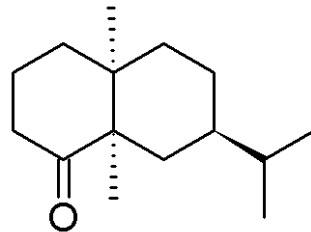
Terpenoidi

Valerianae radix et rhizoma

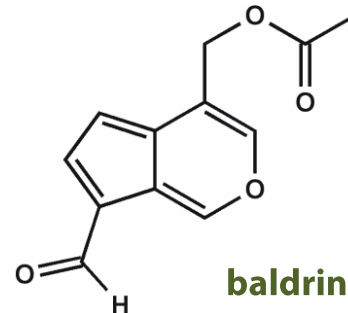


sastojci

- **Valepotrijati** (0.5-3%): najznačajniji je **valtrat** (do 80%), hidrolizom i dekompozicijom daju **baldrinale** (aktivne oblike);
- **Etarsko ulje** (0.5-1%): monoterpenoidi (kamfen, pinen, borneol i njegovi estri) i seskviterpenoidi (kariofilen, kadinen i oksidovani derivati valerianal, valerianol, valeranon i valerenska kiselina);
- Neprijatan miris droge potiče od **izovalerinske kiseline**.



valeranon



baldrinal



Valerianae radix et rhizoma



djelovanje

- **Sedativno i spazmolitičko** (droga i ekstrakt);
- Seskviterpeni i valepotrijati: umanjuju lokomotornu aktivnost i agresivno ponašanje, olakšavaju nastupanje sna, produbljuju ga;
- **Antidepresivno**, *in vitro* citotoksično i mutageno (valepotrijati).

izovalerinska kiselina

sirćetna kiselina

valtrat

izovalerinska kiselina

Valerianae radix et rhizoma



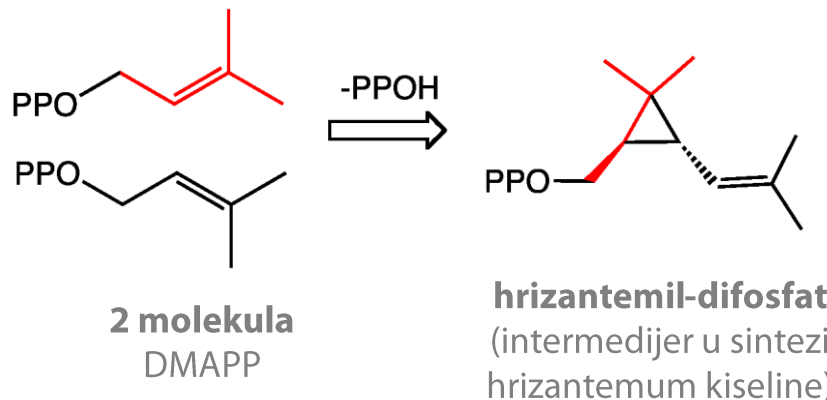
primjena

- Sredstvo za umirenje, kod nesanice i naglih promjena raspoloženja starijih osoba (valepotrijati i seskviterpenska jedinjenja): infuz, tinktura, ekstrakti, kupke za opuštanje i umirenje;
- Etarsko ulje u parfimerijskoj industriji.

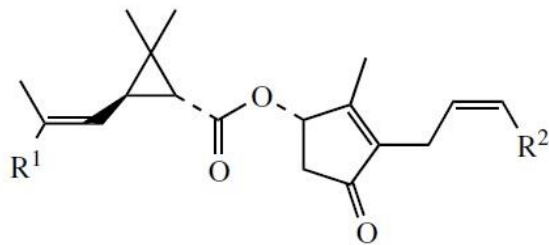


Iregularni monoterpeni

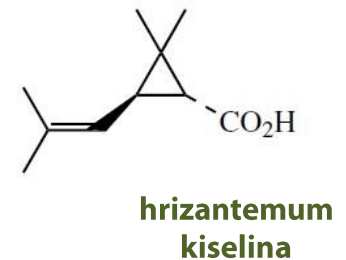
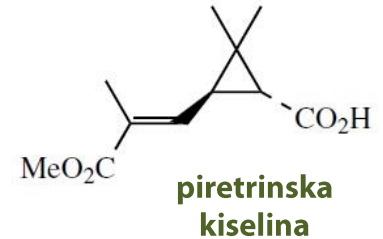
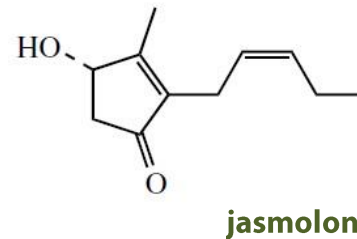
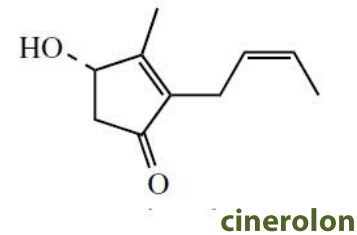
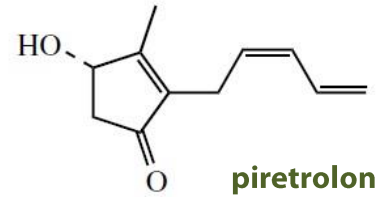
- Nastaju specifičnim povezivanjem dvije DMAPP jedinice ali ne prate regularno glava-rep pravilo vezivanja;
- Mogu nastati i preuređenjem ili raskidanjem C-C veza unutar struktura cikličnih monoterpena;
- Ograničeno rasprostranjene u nekim Asteraceae vrstama.



Piretrini



	R ¹	R ²
piretrin I	Me	CH=CH ₂
piretrin II	CO ₂ Me	CH=CH ₂
cinerin I	Me	Me
cinerin II	CO ₂ Me	Me
jasmolin I	Me	Et
jasmolin II	CO ₂ Me	Et



Pyrethri flos – cvast buhača



biološki
izvor

Tanacetum (Pyrethrum) cinerariifolium, Asteraceae

buhač/buvač, buvarica, buina trava, bužinja ruža

- Višegodišnja **zeljasta** biljka preko 1 m visine;
- **Listovi** su višestruko kitnjasto dijeljeni na režnjeve a dekorativne, krupne, pojedinačne i kombinovane **glavice** postavljene su terminalno na stabljici;
- Svi nadzemni djelovi sivozeleni i dlakavi;
- Raste na kamenitoj, krečnjačkoj podlozi, oko jadranske obale, ali se uglavnom gaji radi dobijanja droge ili kao dekorativna vrsta.



Pyrethri flos

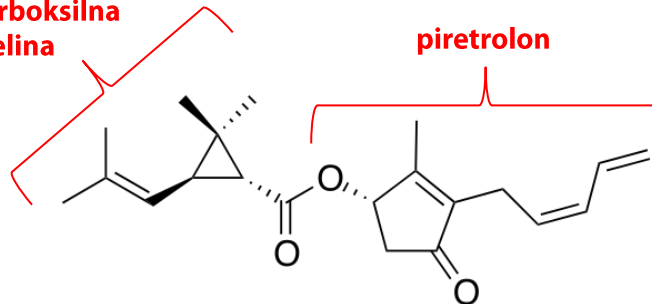


sastojci

- Do **2%** iregularnih monoterpenskih jedinjenja **piretrina** (dvije serije jedinjenja, I i II);
- **Piretrini, cinerini i jasmolini** (tečni su): estri hrizantemum kisjelina i alkohola (piretrolon/cinerolon/jasmolon u seriji I, dodatno i metanol u seriji II).

hrizantemum
monokarboksilna
kiselina

piretrolon



piretrin I



Pyrethri flos



djelovanje

- Estarska jedinjenja su **kontaktni neuromuskularni otrovi** a izazivaju i **alergijske reakcije**.



primjena

- **Kontaktne insekticidi:** droga, ekstrakti i izolovani piretrini;
- **Antiparazitik** spolja i **antihelmintik** u veterinarskoj praksi.



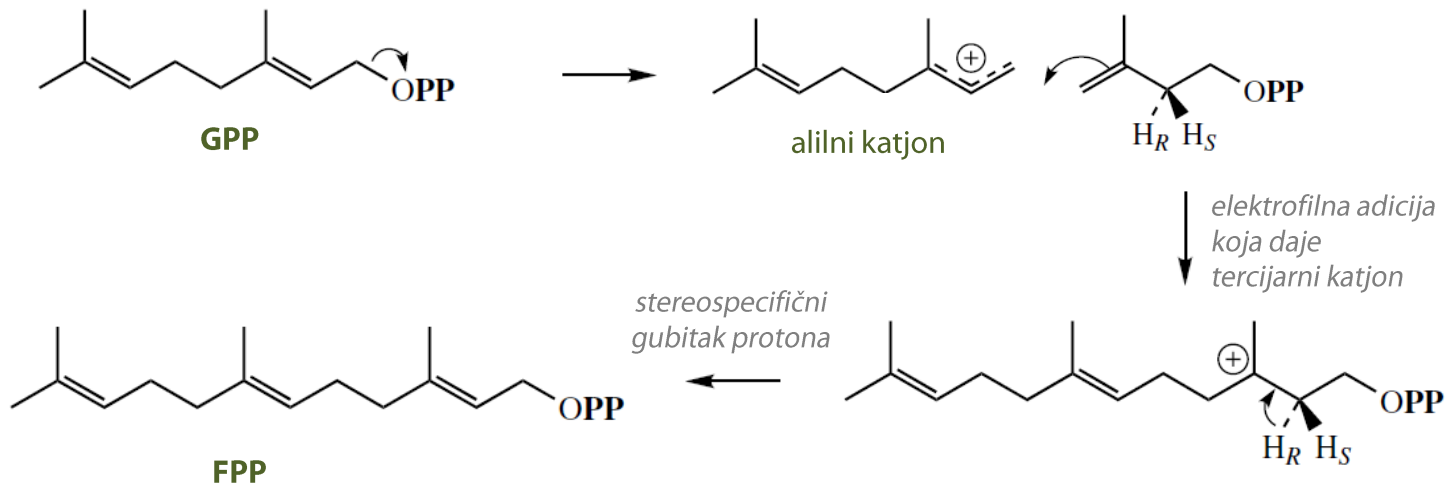
Terpenoidi

Seskviterpeni

- 1) **Isparljivi:** sastojci etarskih ulja – doprinose farmakološkom djelovanju ulja/droge, značajni su u regulisanju odnosa biljke i insekata (**atraktantno, antifidno** djelovanje), neki su i **regulatori** rasta i **fitoaleksini**;
- 2) **Neisparljivi: seskviterpenski laktani** – gorki su i doprinose gorkom ukusu nekih droga; slobodni ili vezani za šećere, izrazitih i raznovrsnih farmakoloških aktivnosti (antimikrobni i antitumorni agensi, citostatici, antiparazitici, stomahici, holagozi i dr.); ispoljavaju i **alergijsku aktivnost** (tipa kontaktnog dermatitisa);
 - **azuleni:** nastaju od nekih seskviterpenskih laktana u procesu destilacije etarskog ulja (**antiinflamatorno** dejstvo).



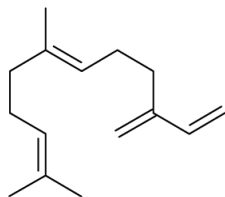
Sinteza FPP



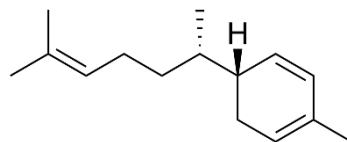
Seskviterpeni nastaju od FPP:

Adicija dodatne C₅ jedinica na GPP daje FPP od kojeg, intramolekularnim ciklizacijama, reorganizacijama i oksidacijama nastaje veoma veliki broj raznovrsnih struktura; zbog uvećane dužine lanca i dodatne dvogube veze, broj mogućih ciklizacija je takođe povećan.

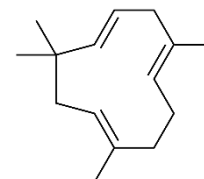
Primjeri seskviterpenskkih struktura



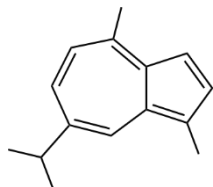
β -farnezen
(aciklični ugljovodonik)



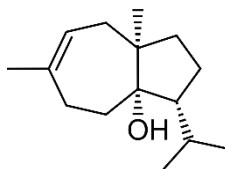
zingiberen
(monociklični ugljovodonik)



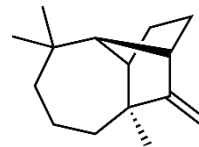
humulen
(monociklični ugljovodonik)



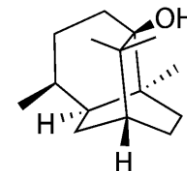
gvjazulen
(biciklični ugljovodonik)



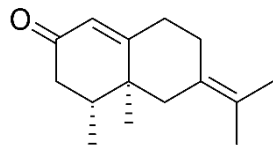
karotol
(biciklični alkohol)



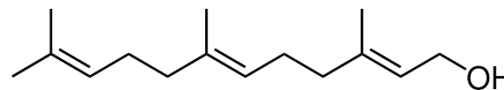
longifolen
(triciklični ugljovodonik)



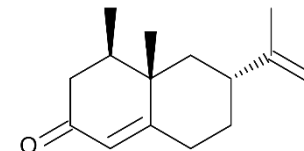
pačulol
(triciklični alkohol)



α -vetivon
(biciklični keton)



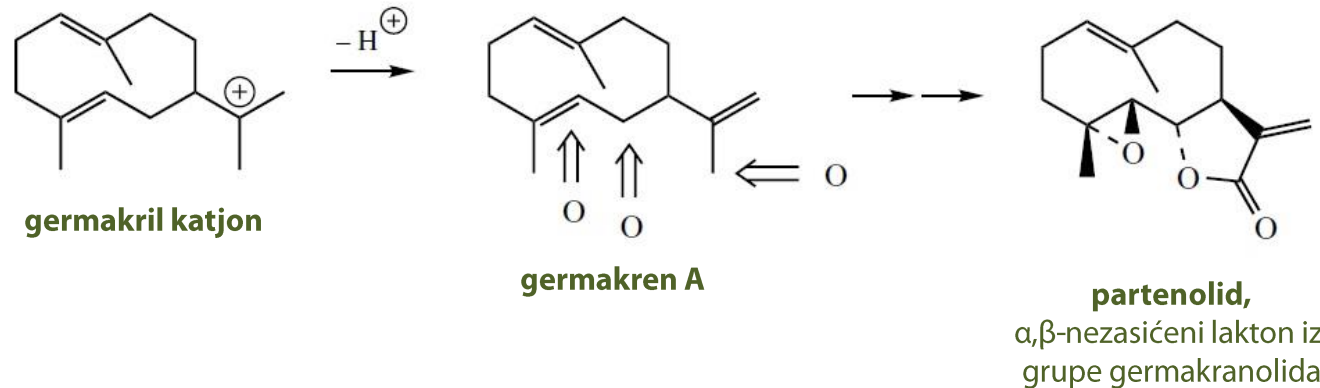
farnezol
(aciklični alkohol)



nootkaton
(biciklični keton)

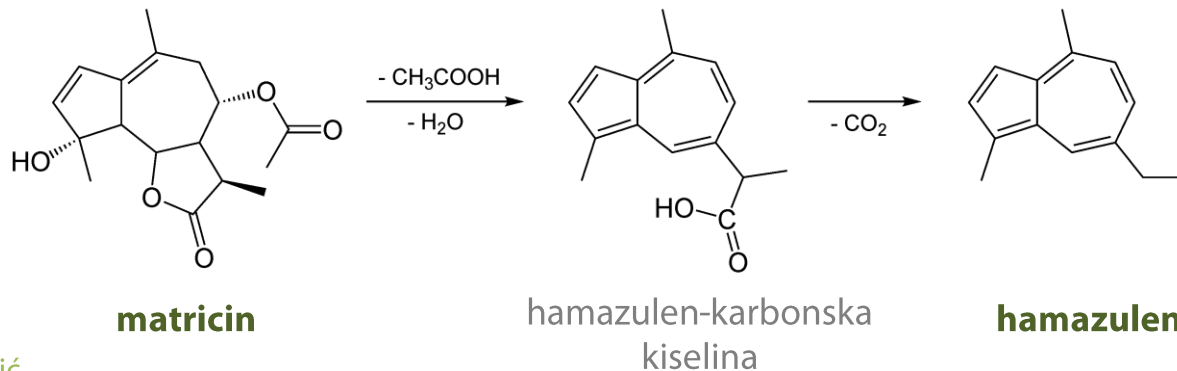
Seskviterpenski laktoni

- Predstavljaju modifikaciju **germakranolida** koji nastaje od ciklodekadienskog katjona **germakradiena**;
- Izrazita farmakološka aktivnost povezana sa prisustvom α,β -nezasićenog γ -laktonskog prstena;
- Prisustvo epoksidne grupe intenzivira aktivnost laktona.



Azuleni

- Biciklični, nezasićeni seskviterpeni **opšte formule $C_{15}H_{18}$** ;
- Nijesu primarni (genuini) sastojci droge;
- Nastaju tokom ekstrakcije etarskog ulja (destilacijom) od određenih, bezbojnih, neisparljivih seskviterpenskih laktona (proazuleni/azulogeni seskviterpeni poput **matricina** i **ahilicina**) zagrijavanjem u slabo kiseljoj sredini;
- Isparljivi, lipofilni sastojci koji se rastvaraju u etarskom ulju i specifično ga boje (plavo-ljubičasta boja azulena).



Chamomillae (Matricariae) flos – cvast kamilice

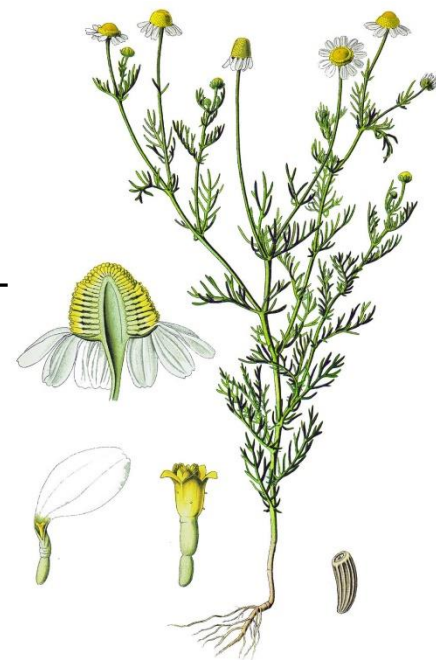


biološki
izvor

Matricaria chamomilla (syn. ***M. recutita***), **Asteraceae**

kamilica, kamomilj, kamomilica/kamomiljica

- Jednogodišnja **zeljasta** biljka tankog i vretenastog **korijena** sa **stabljikom** visine do 60 cm, okruglom i golom, u gornjem dijelu razgranatom;
- **Listovi** su naizmjenični i po 2-3 puta perasto dijeljeni na linearne, zašiljene režnjeve;
- **Glavice** su pojedinačne, terminalne, sa poluloptastim cvjetištem koje kasnije postaje kupasto;
- **Plod** je ahenija bez papusa, sužena pri osnovi;
- Raste u Evropi i Aziji, uglavnom se gaji.



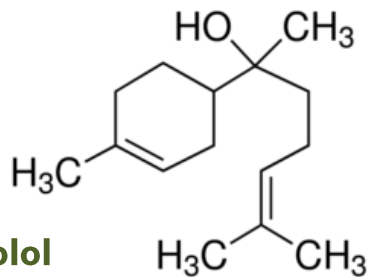
Terpenoidi

Chamomillae (Matricariae) flos



sastojci

- Seskviterpenski laktoni prohamazuleni: **matricin** i **matrikarin**;
- **Hamazulen**: nastaje od matricina, u ulju ga ima 4-20%;
- **Etarsko ulje** (0.3-1.7%): seskviterpenski sastojci **α -bisabolol** (i do 50%), **bisabolol oksidi** i **bisabolon oksidi**;
- Ostali sastojci: **poliacetileni** (diciklospiroetri), flavonoidni heterozidi (derivati luteolina i apigenina), kumarini i sluzi.



Chamomillae (Matricariae) flos



djelovanje

- **Antimikrobno** dejstvo (etarsko ulje i spiroetri);
- **Antiinflamatorna** jedinjenja (hamazulen, α -bisabolol, spiroetri i seskviterpenski laktoni);
- **Spazmolitici**: heterozidi apigenina, α -bisabolol i spiroetri;
- Kamilica pomaže bržem **zarastranju rana**, stimulise metaboličke procese kože i **djeluje deodorirajuće**.



Terpenoidi



Chamomillae (Matricariae) flos



primjena

- Droga se tradicionalno koristi u obliku infuza (sama i u čajnim mješavinama), drugih galenskih preparata (ekstrakti i tinkture) i različitih fitopreparata;
- Eksterno i interno: kao **antiseptik, antiflogistik**, blagi **spazmolitik i karminativ**;
- Ulje i ekstrakti: u kozmetičkoj i prehrambenoj industriji.



Chamomillae (Matricariae) flos



primjena

- **Eksterna primjena:** kod infektivnih i inflamatornih procesa na koži i sluznici, za ispiranje usta i grla (infuz), inhalacijom (kod oboljenja respiratornih organa), kod oboljenja vaginalne sluznice (u obliku kupke ili irigacijom);
- **Interna primjena:** kod grčeva, poremećaja varenja i inflamatornih procesa digestivnih organa.



Terpenoidi

Absinthii herba – herba pelena



biološki
izvor

***Artemisia absinthium*, Asteraceae**

pelen, pelin/pelim, ašenac/ašencija

- Višegodišnja **zeljasta** biljka (polužbun) do preko 1 m visine sa jako razgranatim i odrvenjelim **rizomom**;
- **Stabljika** uspravna, rebrasta i nekad pigmentisana, šuplja, odrvenjela u donjem dijelu, razgranata i gusto prekrivena mehaničkim dlakama;
- **Listovi** srebrnkaste boje, u donjem dijelu na drškama, trostruko do višestruko perasto dijeljeni, na gornjem dijelu stabljike na kratkim drškama ili sjedeći, dvostruko perasto dijeljeni.



Absinthii herba – herba pelena



biološki
izvor

***Artemisia absinthium*, Asteraceae**

pelen, pelin/pelim, ašenac/ašencija

- Režnjevi listova su lancetasti, cijeli i ravnog oboda;
- Glavičaste **cvasti** su mnogobrojne, viseće, na kratkim drškama, složene u razgranate metlice;
- Listići **involukruma** su izduženi, dlakavi, tankog i kožastog oboda, cvjetna loža je takođe dlakava;
- **Glavice** su jednostavne od žutih cjevastih cvjetova: središnji hermafroditni, obodni ženski;
- **Plod** je gola ahenija do 1.5 mm;
- Raste na kamenitim i pjeskovitim podlogama.



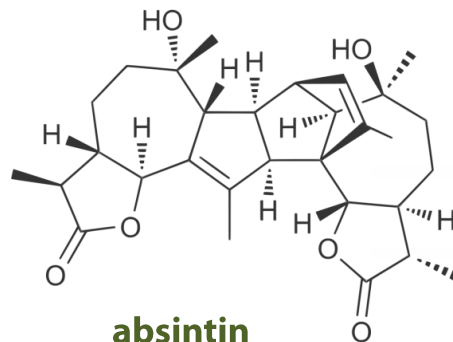
Terpenoidi

Absinthii herba



sastojci

- Gorki seskviterpenski laktoni (do 0.4%): **artabsin** i **absintin**;
- **Etarsko ulje** (0.3-1.5%): monoterpenski derivati **tujil-alkohol** i ketoni **α -** i **β -tujon**, **azuleni** se stvaraju tokom destilacije;
- Ostali sastojci: heterozidi flavonoida, tanini i poliacetileni.



absintin
(dimer artabsina)

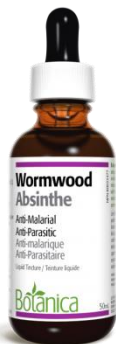


Absinthii herba



primjena

- Galenski preparati (infuz, tinktura, gorko vino): kao sredstva za **poboljšanje apetita, jačanje organizma**, kod lošeg varenja i poremećaja stvaranja i lučenja žuči (holagog);
- Sastojak je oficinalnog gorkog čaja (čaja za želudac);
- Pelen se koristio i kao **antihelmintik, antipiretik** i kod bolnih menstruacija.



Terpenoidi

Absinthii herba



primjena

- Etarsko ulje, rjeđe ekstrakt droge: u industriji **alkoholnih pića** (gorki likeri i rakije);
- Potencijalni štetni efekti tujona i tujil-alkohola (neurotoksični su): mogu izazvati epileptične napade i dugotrajne psihičke probleme, a oštećuju i jetru.



Millefolii herba – herba hajdučke trave



biološki
izvor

Achillea millefolium, Asteraceae

hajdučka trava, sporiš, trava od pozlede/posijeka

- Višegodišnja **zeljasta** biljka do 80 cm visine sa horizontalno postavljenim, puzećim **rizomom**;
- Uspravna **stabljika** je prekrivena dlakama, najčešće nerazgranata i nekada pigmentisana;
- **Listovi** su naizmjenični, izduženo eliptični do lancetasti, dvostruko ili trostruko perasto dijeljeni na lancetaste, zašiljene i međusobno zbijene režnjeve.



Terpenoidi

Millefolii herba – herba hajdučke trave



biološki
izvor

Achillea millefolium, Asteraceae

hajdučka trava, sporiš, trava od pozlede/posijeka

- **Cvasti** su glavičaste, 3-5 mm promjera, sakupljene u guste, ravne, gronjaste složene cvasti;
- Listići **involukruma** su žutozeleni, često prekriveni dlakama i smeđeg, kožastog oboda, poređani kao crijepovi na krovu, a na uzdignutom cvjetištu su obodni (bijeli do ružičasti) jezičasti, a središnji cjevasti cvjetovi, hermafroditni i često žućkasti i mnogobrojni;
- Raste na suvim i umjereno vlažnim mjestima, po livadama i kamenjarima, uz puteve.



Millefolii herba

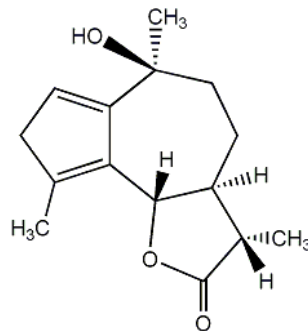


sastojci

- Do 50% **hamazulena** u dobijenom ulju (od seskviterpenskih laktona **ahilicina** i **matricina**);
- **Etarsko ulje** (0.2-1%) sa monoterpenima kao glavnim sastojcima (do 80% udjela, **1,8-cineol**, **kamfor**, **sabinen**) i seskviterpenima (**germakren D** i **β -kariofilen**);
- Ostali sastojci: poliacetileni, flavonoidni heterozidi, kumarinski heterozidi, mješavina fenolkarbonskih kiselina i tanina.

ahilicin

(8-acetilartabsin)



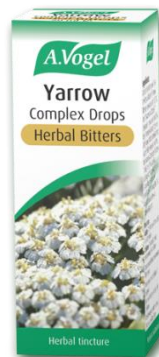
Terpenoidi

Millefolii herba



primjena

- *Amaro-aromaticum* kod smanjenog apetita i lošeg varenja (seskviterpenski laktoni i sastojci ulja daju gorčinu);
- **Spazmolitičko djelovanje:** galenski preparati i fitopreparati kod spazma glatke muskulature digestivnog trakta;
- Tradicionalno: za liječenje rana (svježa biljka ili sok biljke) i hemostiptik kod krvarenja iz hemoroida i neredovne menstruacije.



Millefolii herba



primjena

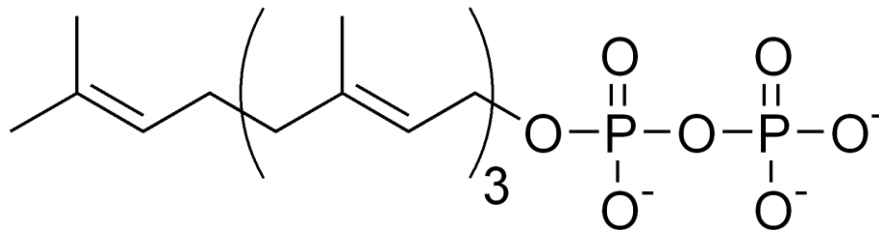
- **Holagog:** gorki i aromatični sastojci utiču na bolje stvaranje i izlučivanje žuči;
- **Antiseptik i antiflogistik** (uglavnom spolja, zbog azulena);
- Ekstrakti i etarsko ulje: u kozmetičkim preparatima;
- Kupka od hajdučke trave: kod kožnih oboljenja i grčeva psihosomatskog porijekla.



Terpenoidi

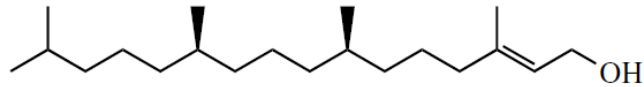
Diterpeni

- **Nastaju od GGPP:** lanac od 20 C-atoma organizuje se na različite načine dajući aciklične, biciklične, triciklične i tetraciklične strukture;
- Univerzalni sastojci biljaka (pr. giberelini) ili ograničeno rasprostranjeni u nekim biljnim i životinjskim organizmima;
- Sastojci biljih smola, u mliječnom soku nekih biljaka, u sastavu alkaloida (pr. alkaloidi jedića, alkaloidi tise).

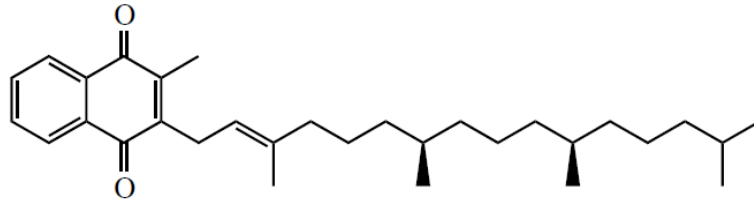


GGPP, startni materijal za biosintezu diterpena

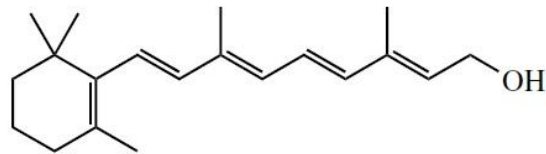
Primjeri diterpena



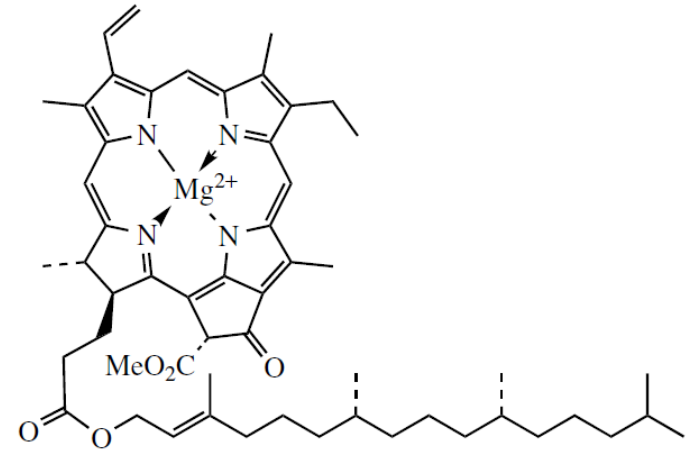
fitol



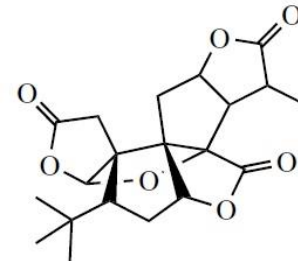
vitamin K₁
(filohinon)



retinol
(vitamin A₁)



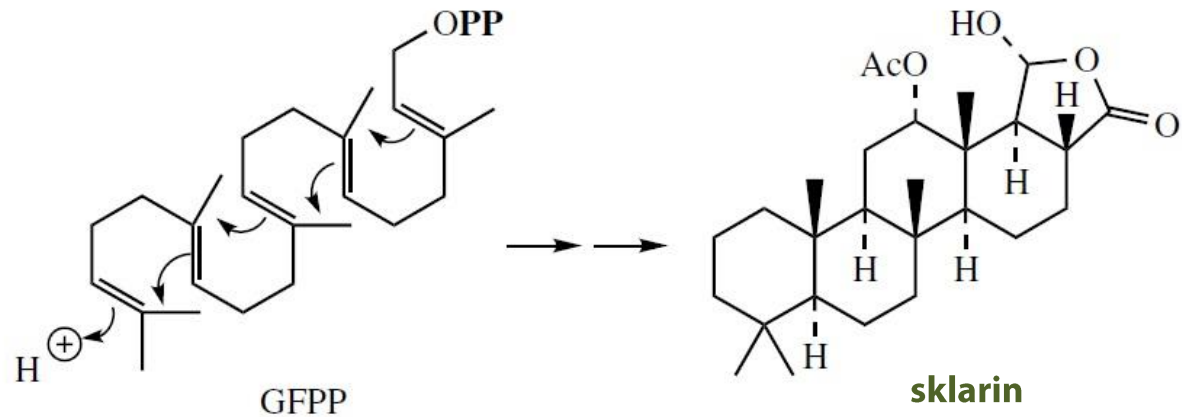
hlorofil a



ginkgolid

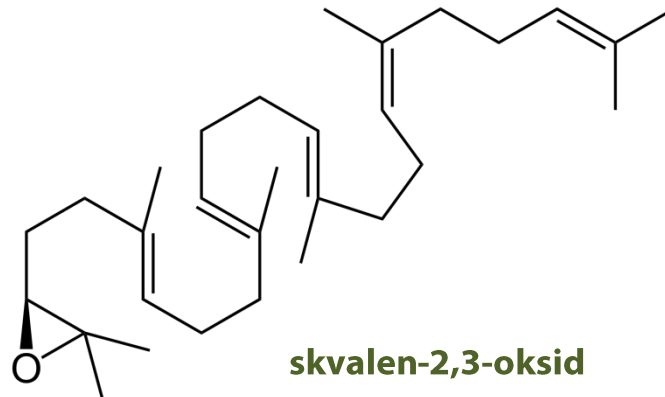
Sesterterpeni

- Najviše u gljivama i morskim organizmima;
- Relativno malo strukturnih tipova;
- Fitopatogena gljiva *Helminthosporium maydis* (Ascomycota): **ofio-bolin** (A i F; širok spektar bioloških aktivnosti).



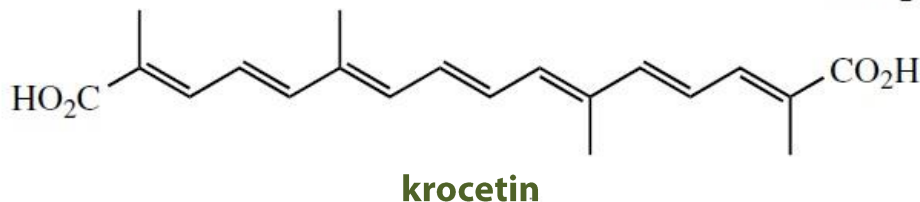
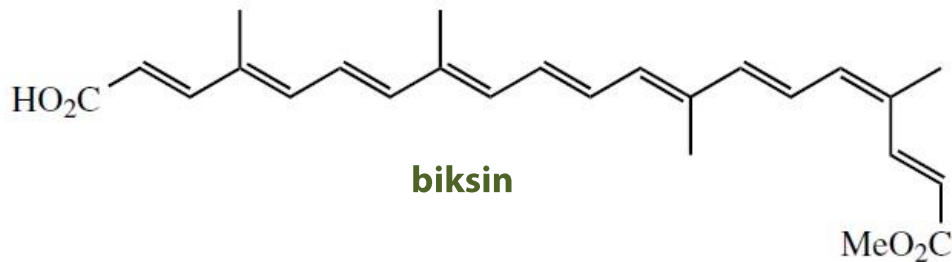
Triterpeni i steroidi

- **3S-2,3-epoksi-2,3-skvalen**: osnov za nastanak velikog broja triterpenskikh i steroidnih jedinjenja;
- **Triterpeni**: gotovo uvijek sadrže OH-grupu na C3, tetra- ili pentaciklični skelet (javljaju se kao slobodni, sapogenini ili sastojci smola);
- **Steroidi**: fitosteroli, sapogenini, steroidni alkaloidi, aglikoni kardiotoničnih heterozida.



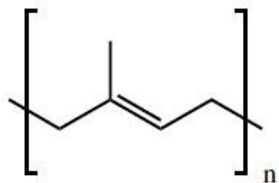
Tetraterpeni

- **Karotenoidi**: žuti i narandžasti pigmenti;
- Provitamini A i prirodne boje: **biksin** (*Bixa orellana*, Bixaceae), **kapsantin** i **kapsorubrin** (*Capsicum annum*, Solanaceae), **krocetin** i **krocin** (*Crocus* vrste, Iridaceae) i **fukoksantin** (*Fucus* vrste, Fucaceae).



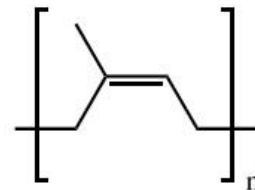
Politerpeni

- Nastaju povezivanjem velikog broja izoprenskih jedinica;
- Imaju masu od 100.000: tzv. **prave gume**;
- U mliječnom soku biljaka Euphorbiaceae, Apocynaceae, Moraceae i Asclepidaceae porodica.



$$n \approx 10^2 - 10^4$$

Gutaperka: mliječni sok iz *Palaquium* i *Payena* vrsta (Sapotaceae); hloroformski ekstrakt se koristi za izradu flastera.



$$n \approx 10^3 - 10^5$$

Kaučuk: komercijalno se dobija iz kaučukovog drveta *Hevea brasiliensis* (Euphorbiaceae); nema terapijsku primjenu i koristi se za dobijanje tehničke gume.

Pitanja?



- Šta su terpeni?
- Kako nastaju terpenska jedinjenja?
- Kako se klasifikuju terpenska jedinjanja?
- Šta predstavljaju monoterpeni?
- Šta su valepotrijati?
- Šta predstavljaju seskviterpeni?
- Šta su seskviterpenski laktoni?
- Šta je hamazulen?
- Kako nastaju triterpeni i steroidi?

