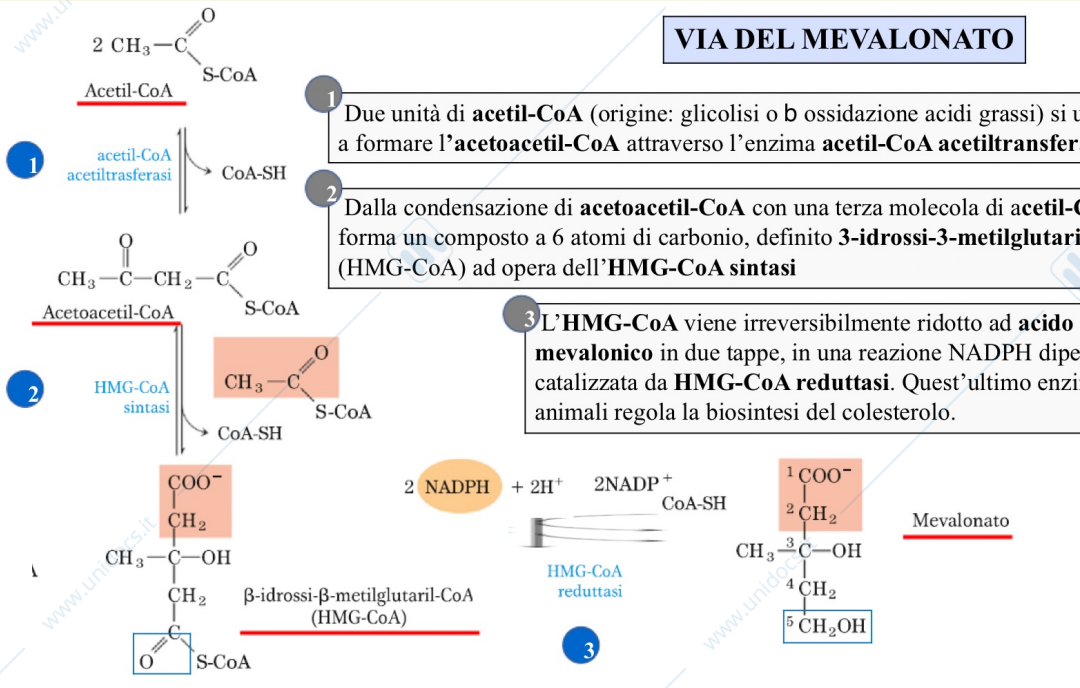
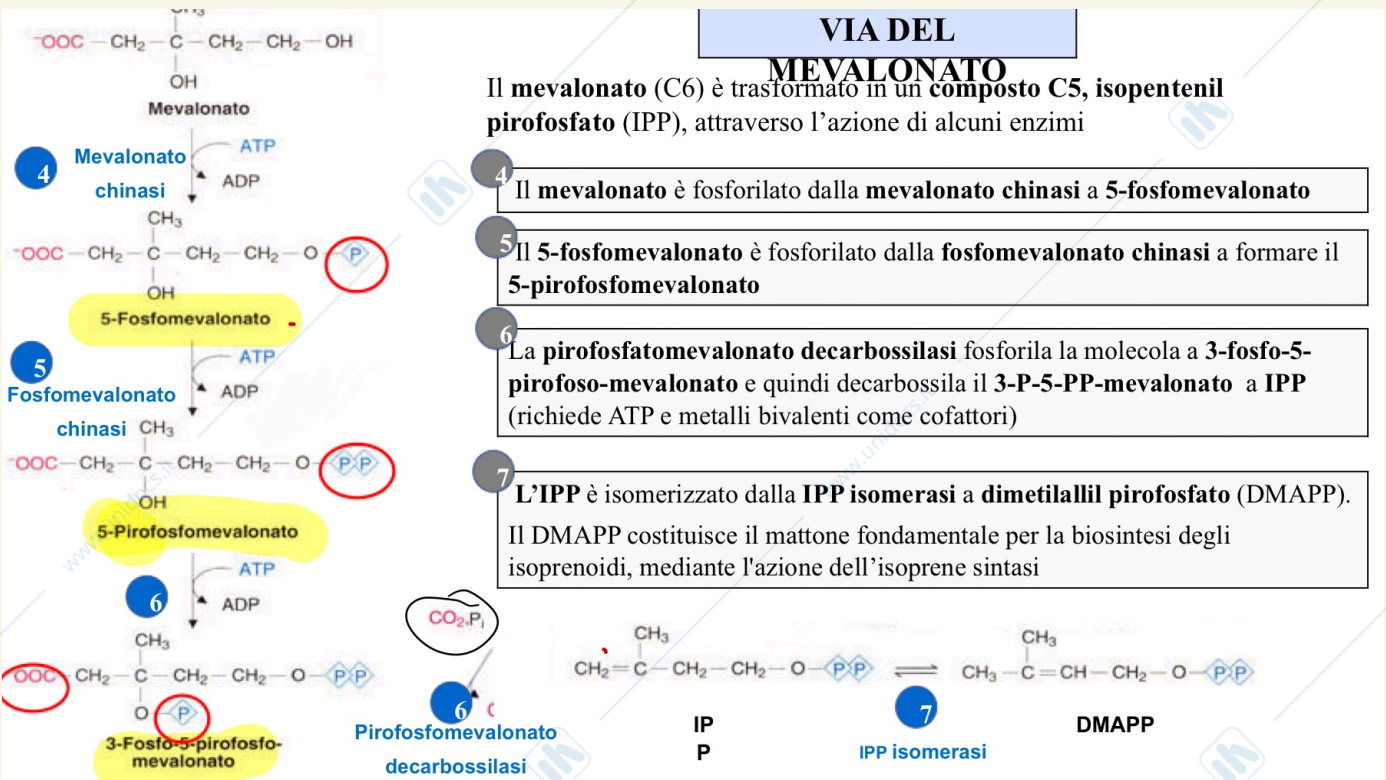


VIA DEL MEVALONATO



VIA DEL MEVALONATO

Il **mevalonato (C6)** è trasformato in un **composto C5, isopentenil pirofosfato (IPP)**, attraverso l'azione di alcuni enzimi



TERPENOIDI

ISOPRENE



PROTEGGE CONTRO LO STRESS OSSIDATIVO DA O₃

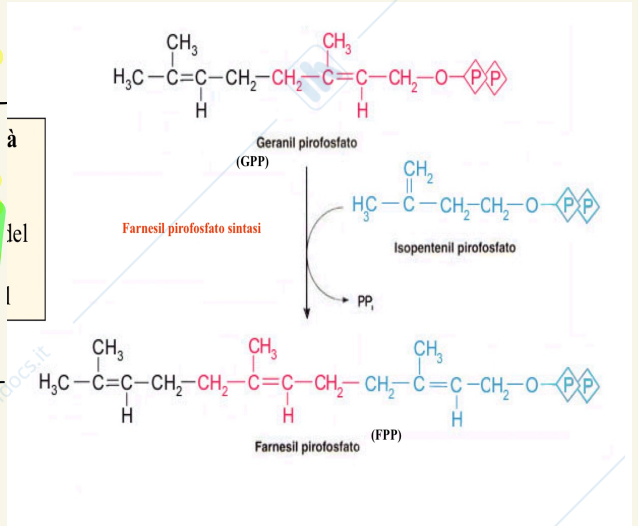
le unità che portano alla sintesi dei terpenoidi sono:

- IPP (ISOPENTENIL PIRROFOSFATO)
- DMAPP (DIMETILACIL PIRROFOSFATO)

DMAPP SC
IPP SC
GPP 10C
FPP 15C
GGPP 20C

CLASSIFICAZIONE TERPENOIDI

- 5 EMI P
- 10 MONO P
- 15 SESQUI C
- 20 DI P
- 30 TRI C
- 40 TETRA P
- POLITERPENI



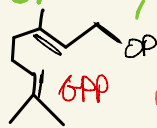
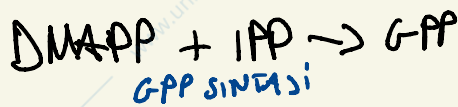
SINTESI TERPENOIDI ATTRAVERSO LA VIA

- ACIDO MEVALONICO **CITOSOL** (ANIMALI FUNGHI) **RETICOLO ENDOPLASMATICO** **ZACETIL COA GLICOLISI o OSSIDAZIONE AC GRASSI**
- VIA DEL MEP **PLASTIDEA** (PANTE ALTE BATTERI) **GLICERALDEIDE 3P e PIRUVATO GLICOLISI**

2 CLASSI DI ENZIMI

- PRENIL TRANSFERASI (GPP, FPP, GGPP 10, 15, 20)
- TERPENE SINTASI (30, 40, SQUALENE, FITOENE)

I MONOTERPENI (ES. MENTOLO, GINTOBI, LIMONE) **PIPERI**

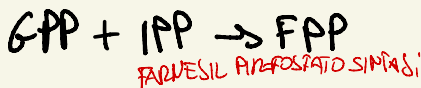


STICAMENTE ATTIVI

Si può formare il radicale carbonico (+)

I SESQUI TERPENI (DIABOLO, ARTEMISINA, GOSIPOLO, CAMAZULENE)

ARTEMISINA: ANTIMALARIA
GOSIPOLO: ANTIBIOTICO
CAMAZULENE: ANTIBIOTICO



CAMAZULENE: derivato della degradazione termica della mentolo

I DITERPENI (FITOLO, TAXOLO)



È CODA LIPOFILA CLOROFILLE

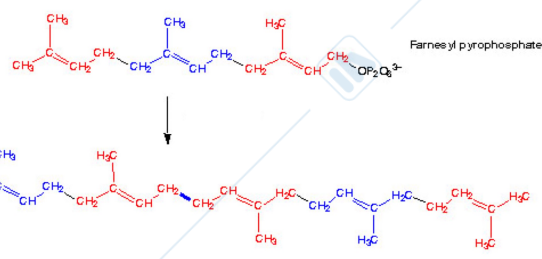


RACCO estratto dal TASSO o DAL BACCIA

I TRITERPENI (SQUALENE, SAPONINE, FITOSTEROLI, SEBO, GLICERINA → DIMINUISCE K_{NO})

$FPP + FPP \rightarrow SQUALENE$ (SQUALENE SINTASI)
 formato in 10 passi nel fegato di: **olio di pesce**, **olio di oliva**, **olio di semi**
 ruolo nell'olio di pesce di: **fluidità di membrana**, **ANTIOSSIDANTE** per **celle giovani**

RPENI



PRECURSORI STEROLI E TRITERPENI

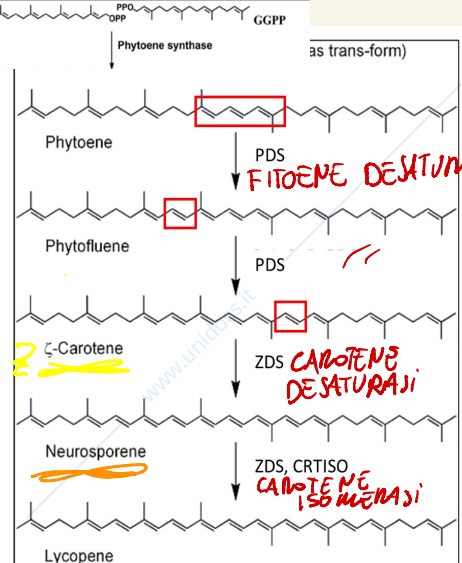
Fitosteroli: creano un minor assorbimento di colesterolo **meno competitivi** con il colesterolo

HDL: trasporta grassi nel fegato **BUONO**
 LDL: trasporta dal fegato ai diversi tessuti

I TETRATERPENI (CAROTENOIDI, XANTOFILLE)

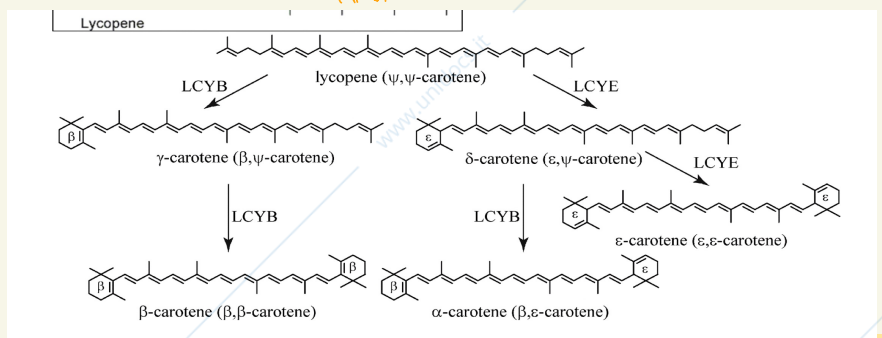
$GGPP + GGPP \rightarrow FITOENE$ (FITOENE SINTASI)

- CAROTENOIDI: sono fondamentali per la **fotosintesi**, protezione della **membrana** luminosa, ruolo **antiossidante** e di **previsione dello luce**



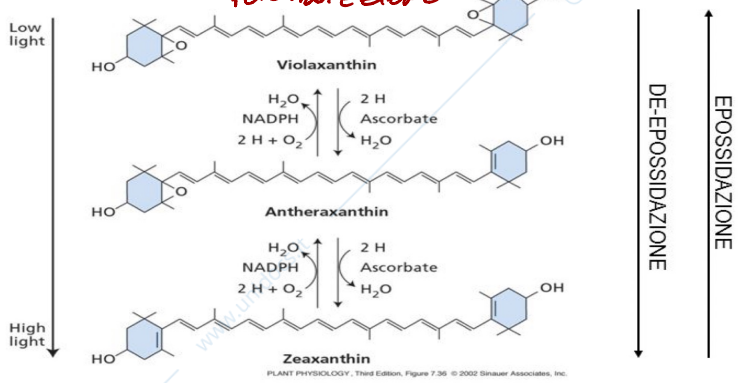
CAROTENI → NO OSSIGENO
 XANTOFILLE → OSSIGENO COME OH

FOTOINIBIZIONE - eccesso di potenza radiante, 2° CICLO XANTOFILLE: ha un aumento del numero di domini legami per dissipare energia
 β-CAROTENE
 ANTI-CICLO

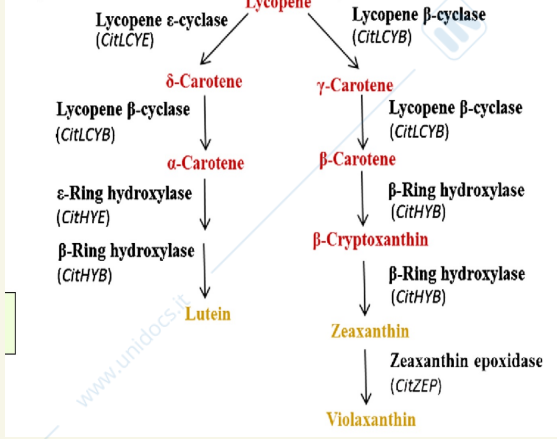


XANTOFILLE

CICLO XANTOFILLE FOTOPROTEZIONE

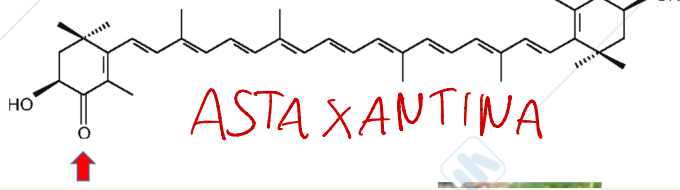


L'epossidazione in 5, 6 e 5', 6' (enzima ZEP) forma la violaxantina.



Chetocarotenoidi

Kantofille che presentano uno o due gruppi chetonici negli anelli β.



IL POMODORO = è uno dei pochi frutti che accumula leopene

3 GENI:
 PS 1 FRUTTO, IN MATURAZIONE → ETILENE E UVE
 PS 2 TESSUTI VERDI → sviluppo spalti e maturazione
 PS 3 NELLE RADIE.

SINTESI CAROTENOIDI POMODORO

La luce eccita il fotosistema passando da cis a trans (PFR). La clorofilla riberna l'ingresso della luce. Nei frutti rossi si ha la degradazione della clorofilla.

ORMONI VEGETALI PROVENIENTI DA CAROTENOIDI

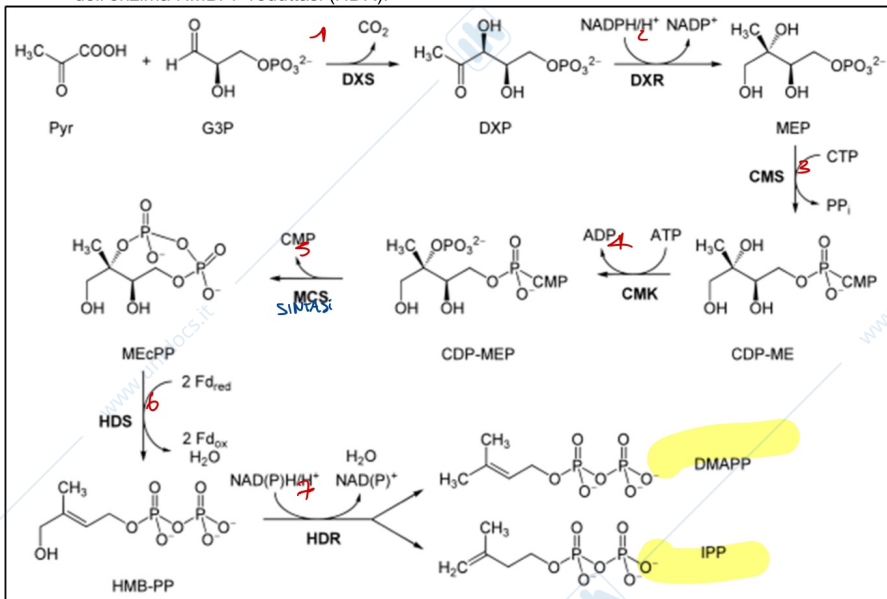
ABA: regolatore di crescita, dormienza semi, chiusura stomi

STRINGOCATTONI: comunicazione con altri organismi, nella radice, nelle foglie, nelle radici

RUOLO CAROTENOIDI:

- **PIANTE:** antiossidante, fotoprotettore
- **UOMO:** Meurone vit. A, leopene induce l'insorgenza di cancro e malattie cardiovascolari

dell'enzima HMBPP reductasi (HDR).



9. Scrivere tutta la biosintesi dell'IPP secondo la via del MEP a partire dai precursori del metabolismo primario (formule, enzimi e cofattori/coenzimi). 3 pt

Se scrive precursori 0,2, nomi non per esteso 0,1, nome di un enzima 0,1, cofattori assenti o sbagliati 0,1. Errore sulle molecole 0,2, molecola non disegnata 0,5

Precursori: gliceraldeide 3-P e piruvato (origine glicolisi)

1. Condensazione del piruvato con G3P (enzima 1-deossi-D-xilulosio-5-fosfato sintasi, DXS) a produrre deossi-D-xilulosio-5-fosfato (DXP).
2. DXP è ridotto ed isomerizzato dalla DXP-reduttisomerasi (DXR) a 2-C-metil-D-eritritolo-4-fosfato (MEP).
3. Il MEP reagisce con la citidina trifosfato (CTP) a formare un citidin difosfo derivato del metil-eritritolo (CDP-ME), (enzima CDP-ME sintetasi, CMS)
4. CDP-ME è fosforilato in C2 dalla CDP-ME chinasi (CMK) originando il 2-fosfo-4-(CDP)-2-C-metil-eritritolo (CDP-MEP)
5. Il CDP-MEP cicizza (enzima ME-2,4-cPP sintasi, MCS) a 2-C-metil-eritritolo-2,4-ciclidifosfato (MEcPP). Si stacca la CMP
6. ...

VIT B6 PIRIDOSSINA (PIRIDOSSALFATO)

- PIRIDOSSINA
- PIRIDOSSALE
- PIRIDOSSALAMMINA

AVIDINA blocca la presenza di BIOTINA perché lo lega

COENZIMA NELLE REAZIONI DI TRASAMINAZIONE

FUNZIONI BIOCHIMICHE: promuovere globuli rossi, sintesi neurotrasmettitori

VIT B7 BIOTINA (AC. VALERIANICO + ANELLO TOFENO + ANELLO IMIDAZOLICO)

COENZIMA: nelle reazioni di TRASFERIMENTO GRUPPI CARBOSSILICI (ACETIL CARBOSSILATI, PIRUVATO CARBOSSILATI)

- Si trova anche legata alla LINA

VIT B9 ACIDO FOLICO (ACIDO PTERIL MONOGLUTAMICO)

COENZIMA: reazione di trasferimento di gruppo metilico
degradazione istidina promuove la sintesi AC. NUCLEICI

COMPONENTI ANTIFOLICI: strutture simili all'acido folico
ANTITUMORALI, ANTIBIOTICI.

↳ INIBENDO LA TETRA IDROFOLATO REDUTTASI

mentre l'acido folico dà un ruolo nel processo di molte condizioni: crea uno crivello di cellule connesse

VIT B12 COBALAMMINA (METIL COBALAMMINA)

- possiede un anello CORRINICO con al centro 1 atomo di COBALTO

- permette l'utilizzo dei grassi come energia, GLUCONEOGENESI
nei MAMMIFERI converte il METIL MALONICO e SUCCINICO
TRASFORMA L'OMOCISTEINA in METIONINA

VIT C ACIDO ASCORBICO

è un ANTIOSSIDANTE, è necessario un rifornimento continuo, mantiene lo stato

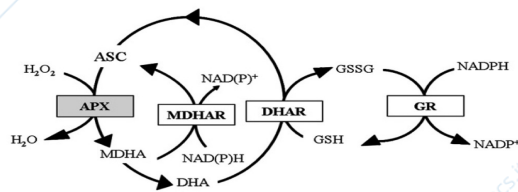
ridotto gli ioni Fe^{2+} e Co^{2+}

- è un SCAVENGER
- RIGENERAZIONE VIT E

ACIDO ASCORBICO O

VIT. C

CICLO DI HALLIWELL ASADA O CICLO DELL'ACIDO ASCORBICO-GLUTATIONE



APX, ascorbico perossidasi
MDHAR, monodeidroascorbico riduttasi
DHAR, deidroascorbico riduttasi
GR, glutatione riduttasi

Presente sia negli animali che nelle piante

Questo ciclo è presente nel citosol, nei mitocondri e nei perossisomi.
Nelle piante è presente anche nei plastidi

VIT E TOCOFEROLI TOCOTRIENOLI

↓
NO DOPII LEGAMI

α-TOCIFEROL → OIL DI OLIVA
γ-TOCIFEROL → MAIS E SOIA

ANELLO FUNZIONALE FENOLICO + CATENA ISOPRENEICA LATERALE

- α distinguono per i gruppi metilici: α & β & γ & δ NO DISTINZIONI ASSORBIMENTO

L'ASSORBIMENTO avviene nell'intestino tenue e nel fegato e ai tessuti adiposi. NEL FEGATO i TOCOFEROLI SONO PIU ASSORBITI dei TOCOTRIENOLI e corso della metamorfosi TBP $\alpha > \beta > \gamma > \delta$

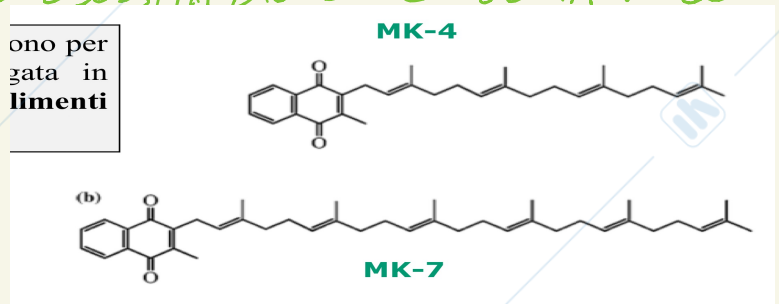
VIT K FILLOQUINONE MENAQUINONE 2 FORME K1 e K2

FUNZIONE COAGULANTE → PRODOTTA DA PIANTE → PRODOTTA da MICROORGANISMI

i batteri intestinali: ESCHERICHIA COLI possono sintetizzare VIT K
COENZIMA: reazione di CARBOSSILAZIONE α-GLUTAMMICO
RUOLO: OMEOSTASI CALCIO

sono per gata in alimenti

MK4 e MK7
FOLIE PIU' COLTIVE



VIT D (1,25 VIT D forma attiva)

D1 D2 D3 D4 D5

RACHITISMO

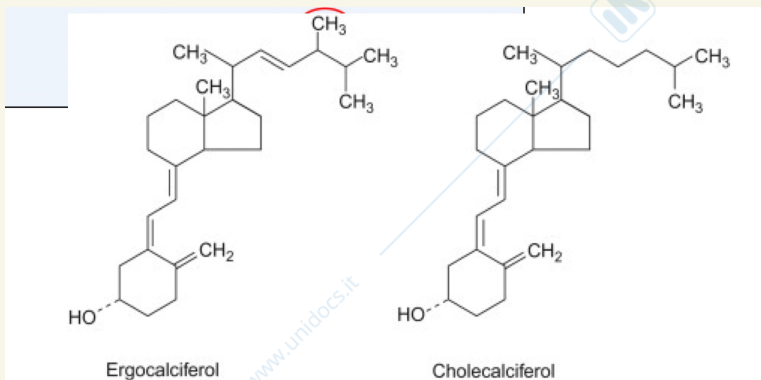
D2: ERGOCALCIFEROL VEGETALE

D3: COLECALCIFEROL ANIMALE → COLESTEROL

} 2: formano per azione della radiazione UV

RUOLO: FAVORISCE L'ASSORBIMENTO DI CALCIO, FOSFORO e la mineralizzazione dell'osso

MECCANISMO DI AZIONE: agisce come trasportatore di tipo GPCR



GLI ALCALOIDI

BASI ORGANICHE CONTENENTI N in un anello ETEROCICLICO.

- Sono prodotti dalle piante per difesa
- Sono nutrienti e formano lo zwitterione
- hanno caratteristiche BASICHE
- contengono almeno un atomo di zolfo

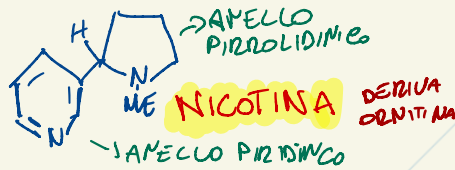
CLASSIFICAZIONE CHIMICA

- 1) PIRROLIDINICI
 - 2) PIPERIDINICI
 - 3) TROPANICI
 - 4) CHINOLINICI
 - 5) ISOCHINOLINICI
 - 6) MORFINANICI
 - 7) INDOLICI
 - 8) PURINICI
- LISINA E ORNITINA

BIOSINTESI: gli AA sono derivanti grazie al PLP e in forma di DIAMMINA, attraverso una DIAMMINO OSSIDASI si forma l'AMMINOACIDE e poi lo scompongono in BASE PIRROLIDINICA O PIPERIDINICA

ALCALOIDI DERIVANTI DALL'ORNITINA

- PIRROLIDINICI: (NICOTINA)
- TROPANICI: (COCAINA, IOSCIAMINA, SCOPALAMINA)
- PIPERIDINICI: (BORRAGINACEE FAM.)

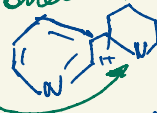


ALCALOIDI TROPANICI: (ATROPA BELLADONNA) (IOSCIAMINA, COCAINA, SCOPALAMINA)

- RIDUZIONE DEL TROPANONE A TROPINA e poi una ESTERIFICAZIONE ottenendo vari alcaloidi (TROPANONE REDUTTASI)
- PROVOCANO DELIRIO e BATTITO CARDIACO IRREGOLARE.
- L'ATROPINA interviene nella trasmissione degli impulsi nervosi ma può essere utilizzata anche in medicina come ANTIDOTO per intossicazioni.

ALCALOIDI PIPERIDINICI: (NICOTINA anello PIPERIDINICO)

L'ANABASSINA ha un anello PIPERIDINICO

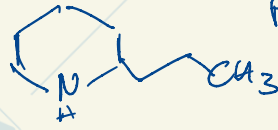


- la base della nicotina è il bulbo della radice e si trova nelle foglie
- MECCANISMO DI AZIONE della nicotina agisce sul sistema NERVOSO interagendo con i RECCETTORI NICOTINICI DELL'ACETILCOLINA essenziali per il movimento volontario.
- A BASSE concentrazioni stimola l'adrenale, ad alte come blocco i recettori dell'acetilcolina

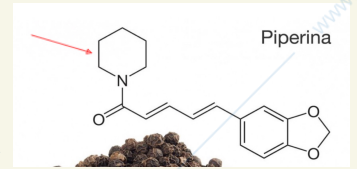
ALCALOIDI PIPERIDICI (PIPERINA) PEPE

- si ottiene da un derivato dell' ACIDO CAFFEICO

CICUTA → CONIINA



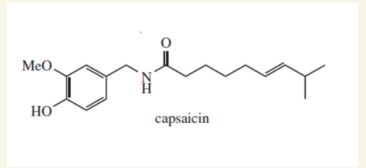
PARALISI MUSCOLARE
2° lega alla MEMBRANA
SINAPTICA



ALCALOIDI TERPENOIDICI (CAPSAICINA)

TESTA AROMATICA + AMMIDE + CODA TERPENICA PROTALCALOIDE

- il bruciore della capsicium influisce i
receptor del dolore molecolari meno sensibili



ALCALOIDI STEROIDI (SOLANACEE)

- derivano dal colesterolo

- sono ossidati delle SAPONINE

TERATOGENI

- INIBISCONO L'ACETIL COLINA ESTERASI rompono le membrane cellulari

ALCALOIDI MORFINIANICI (MORFINA, TEBAINA, CODEINA, PAPAVERINA)

DERIVANO DALLA TIROSINA

ISOLATA DALL'OPPIO

- POTENTE ANALGESICO - NARCOTICO

- INFLUENZA L'EMOTIVITA' ED IL COMPORTAMENTO

ALCALOIDI ISOCHINOLINICI (TURBOCACARINA → CURARO BERBERINA ANTIINFIAMM., ANTISPTERICI)

documentano il numero di receptor epine per l'LDL e

olunmureano lo inter. del colesterolo endogeno

ALCALOIDI ENDOLICI (ACIDO LISERGICO LSD)

DERIVANO DAI TRPTOFANO E 5MAPPRIIP

- presenti nello CLAVICEPS

- agiscono legandosi ai DIMERI DI TUBOLINA prevenendo la
funzione dei MICROTUBOLI MITOTICI

BETALAINI ALCALOIDI COLORATI

- conferiscono il tipico colore alla barbabietola

BETAXANTINE (GIALLE)

BETACIANINE (ROSSE, PORPORA)

ALCALOIDI PURINICI (CAFFEINA, TEOBROMINA, TEOFILLINA)

- onelli muniti o derivanti dallo GLICINA

- INIBISCONO L'ENZIMA FOSFODIESTERASI

CAFFEINA → STIMOLANTE
TEOFILLINA → DIURETICO

LIPIDI

TRIGLICERIDI (GLICEROLLO + 3 AC. GRASSI)

GRASSI SOLIDI (grassi saturi) e OLI (INSATURI)
NO DOPPI LEGAMI SI DOPPI LEGAMI

CERE

TESTA IDROFILICA, CODA IDROFOBICA

FOSSOGLICERIDI

Sono ester. del glicerolo 3P

SFINGOLIPIDI (SFINGOLINA)

GLICOSFINGOLIPIDI hanno 10 Piu' zuccheri sull'OLC

ACIDI GRASSI TRANS: 1) TRASFORMAZIONE BATTERICA, 2) IDROGENAZIONE, 3) RISCALDAMENTO FRITTURA

ACIDI GRASSI ESSENZIALI: AC. LINOLEICO $\omega 6$
COSTITUISCONO LE MEMBRANE CELLULARI AC. α LINOLENICO $\omega 3$
 EPA e DHA $\omega 3$

$\omega 6$:

- PRO INFIAMMATORI - IPOCOLESTEROLEMIZZANTI
- PRECURSORI LEUCOTRIENI - IMPO. CRESCITA EETALE

$\omega 3$:

- ABBASSANO LIVELLO DI TRIGLICERIDI - AUMENTANO HDL

EICOSANOIDI

eicosanoidi derivanti dagli $\omega 3$ ANTINFAMMATORI

derivanti $\omega 6$ < GCA benefice
 AA PRO INFIAMMATORIO

lo CICLOSSIGGENASI (COX 1, 2, 3) \rightarrow modulazione di prostaglandine

TROMBOSSANI

- derivano dall'acido arachidonico (STIMOLA VASOCONTRIZIONE)

LEUCOTRIENI

coinvolti nelle risposte allergiche e nei processi infessivi.

HPLC

- 1) FASE STAZIONARIA
- 2) FASE MOBILE (ELUENTE)

CRONOMETRAGGIO DI RIPARTIZIONE

- STAZIONARIA (LIQUIDA)
- MOBILE (LIQUIDA O GAS)

CRONOMETRAGGIO ADSORBIMENTO

- STAZIONARIA (SOLIDO)

LA SEPARAZIONE AVVIENE PERCHÉ LE MOLECOLE HANNO DIFFERENTI COEFFICIENTI DI DISTRIBUZIONE

$$K = C_s / C_m$$

FASE MOBILE
FASE STAZIONARIA

+ OH + IDROFILA

elutee prima quello che ha maggiore affinità per la fase mobile

MECCANISMI DI SEPARAZIONE

CRONOMETRAGGIO: DI RIPARTIZIONE, ADSORBIMENTO, SCAMBIO IONICO, AFFINITÀ, SEPARAZIONE PER DIMENSIONI

DETECTORE UV VISIBILE LA CELLA DI FLUSSO È A VALCE DEL MONOCROMATORE mentre il rivelatore è a monte e lo rende tutto le lunghezze d'onda

FASE NORMALE - STAZIONARIA POLARE MOBILE NON POLARE

FASE INVERSA IL CONTRARIO

SPETTROFOTOMETRO

SI BASA SU INTERAZIONE ELETTROMAGNETICA ATOMI O MOLECOLE

LUNGHEZZA D'ONDA:

distanza percorsa dall'onda durante un ciclo completo di oscillazione (nanometri)

FREQUENZA:

numero di cicli completi di oscillazione che avvengono nell'unità di tempo (Hertz = 1 ciclo/secondo)

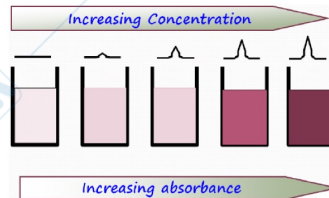
SPETTROFOTOMETRIA UV-VIS

Legge di Lambert - Beer

Si tratta di una relazione lineare tra la quantità di luce assorbita (o assorbanza) e la concentrazione di una specie assorbente.

$$A = al * I * c$$

- A è l'assorbanza misurata
- al è il coefficiente di assorbimento dipendente dalla lunghezza d'onda
- I è il cammino del raggio
- c è la concentrazione dell'analita.



Quando la concentrazione è espressa come molarità, la legge diventa:

$$A = e * I * c$$

dove e è il coefficiente di estinzione molare dipendente dalla lunghezza d'onda, espresso in M⁻¹ cm⁻¹.

Il coefficiente di estinzione molare di una molecola rappresenta l'assorbanza di una soluzione a concentrazione unitaria della molecola ad una data lunghezza d'onda.

SPETTROFOTOMETRIA UV-VIS

Legge di Lambert - Beer

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

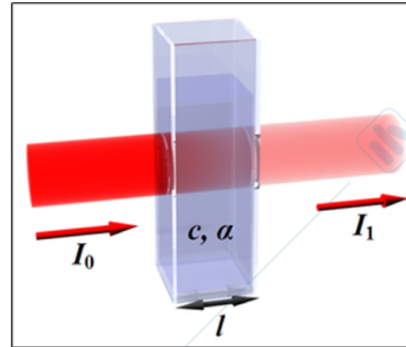
Le misure sperimentali sono di solito effettuate in termini di trasmittanza (T), definita come

$$T = I_1 / I_0$$

- I_1 è l'intensità in uscita dopo il passaggio attraverso il campione
- I_0 è l'intensità incidente.

La relazione tra T e A è data da

$$A = -\log T = -\log (I_1 / I_0)$$



- course. un test per vedere
 la capacità ossidante?
 Ci sono delle molecole
 radicaliche che hanno
 diverso colore rispetto a
~~le molecole~~ alla forma
 non radicalica e
 quindi si sfrutta questo
 2: loro sul principio che + è
 ANTIOSSIDANTE MAGGIORE SARÀ LA
 DECOLONAZIONE