

) **Définition –Utilisation :**

Le nom vient du mot allemand Terpen (1866) provenant de das Terpentin : la térébenthine. L'emprunt francisé terpène date de la fin du XIXème siècle (1871). Au sens strict, les terpènes sont des hydrocarbures mais de nombreux dérivés (alcools,aldéhydes,cétones, acides), de structure apparentée, sont considérés comme des composés terpéniques.

Ils sont présents, dans les végétaux, dont ils sont souvent les constituants "de senteur" (térébenthine,camphre, menthol, citronelle) ; on les extrait sous forme d'huiles essentielles pour la parfumerie.

Certains d'entre eux ont un rôle biologique important (hormones, vitamines ...).

Les hydrocarbures terpéniques :

-Formule brute :

La formule moléculaire générale est $(C_5H_8)_n$ avec

- n = 1 l'isoprène
- n = 2 $C_{10}H_{16}$ monoterpènes
- n = 3 $C_{15}H_{24}$ sesquiterpènes
- n = 4 $C_{20}H_{32}$ diterpènes
- n = 5 $C_{25}H_{40}$ sesterterpènes
- n = 6 $C_{30}H_{48}$ triterpènes
- n = 8 $C_{40}H_{64}$ tétraterpènes

structure :

Certains ont une structure acyclique; ils comportent un nombre de doubles liaisons correspondant à leur formule moléculaire 3 pour $C_{10}H_{16}$; 5 pour $C_{20}H_{32}$; 7 pour $C_{30}H_{48}$.

D'autres ont un ou plusieurs cycles soit un nombre plus réduit de doubles liaisons ; par exemple pour $C_{10}H_{16}$ un cycle et 2 doubles liaisons ou 2 cycles et une double liaison.

3) **Les composés terpéniques oxygénés :**

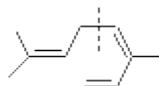
Leurs chaînes carbonées sont analogues à celles des hydrocarbures acycliques correspondants mais avec souvent une insaturation moindre; exemple: le menthol, $C_{10}H_{19}OH$ est monocyclique et saturé; il possède le même squelette que le limonène $C_{10}H_{16}$ monocyclique et possédant 2 doubles liaisons.

4) **Les "motifs isoprènes" :**

On peut du point de vue structure, les considérer comme des polymères de l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène)



On peut en effet, toujours "découper" en "motifs isoprènes" la formule d'un terpène: 2 motifs pour un monoterpène, 3 pour un sesquiterpène, 8 pour un tétraterpène ;
exemple: Ocimène (présent dans le basilic)

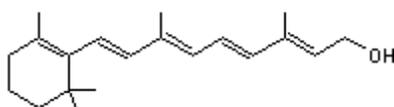


5) Quelques terpènes :

- Monoterpènes

 Ocimène (basilic)	 Limonène (citron, pin, menthe)	 a-pinène (pin)	 b-pinène (pin)
 (-) Menthol (menthe)	 l-Menthone (menthe)	 Terpinéol (lilas)	 Isobornéol (pin)
 Camphre	 Nérol (rose, géranium)	 Citronellal (citronelle)	 Citronellol (rose)
 Myrcène (laurier)	 Myrcénol (citron)	 Linalol (muguet)	 Géraniol (rose)

- diterpène



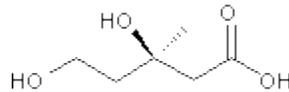
Vitamine A

6) Biosynthèse des terpènes :

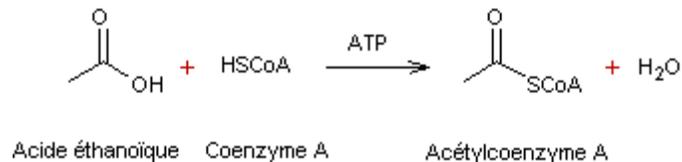
La biosynthèse des terpènes suit la voie de l'acide mévalonique, ce qui signifie qu'elle se différencie de certaines autres biosynthèses à partir de l'acide mévalonique dans le schéma général des biosynthèses (voie métabolique dite de l'HMG-CoA).

6-1) Acide mévalonique – HMG-CoA

Formule de l'acide mévalonique

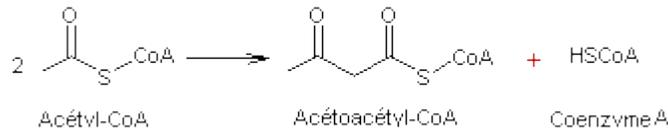


C'est un composé important en synthèse biochimique, un précurseur (sous la forme mévalonate) des terpènes et des stéroïdes dans la voie métabolique dite de l'HMG-CoA. Le point de départ de la synthèse de l'acide mévalonique est l'acide éthanoïque. Cet acide est activé par le coenzyme A sous forme d'un thioester l'acétylcoenzyme A.

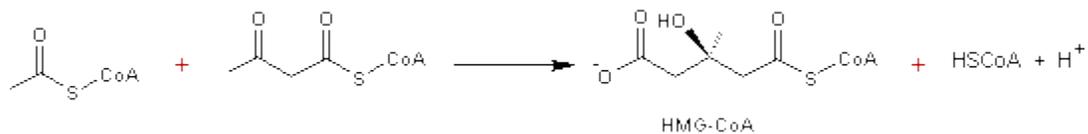


La suite de la synthèse :

Réaction catalysée par l'enzyme Acétyl-CoA C-acétyltransférase



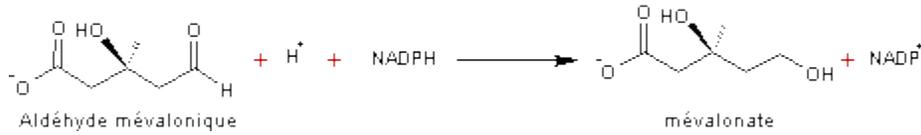
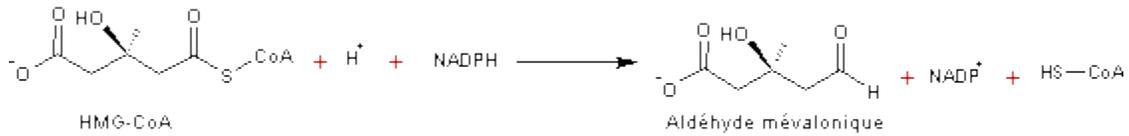
Réaction catalysée par l'HMG-CoA synthasem



Il s'agit de l'addition du radical acétyle de l'acétyl-CoA sur la fonction cétone de l'acétoacétyl-CoA par une réaction de type cétoalysation suivie d'une hydrolyse qui permet le départ du coenzyme A.



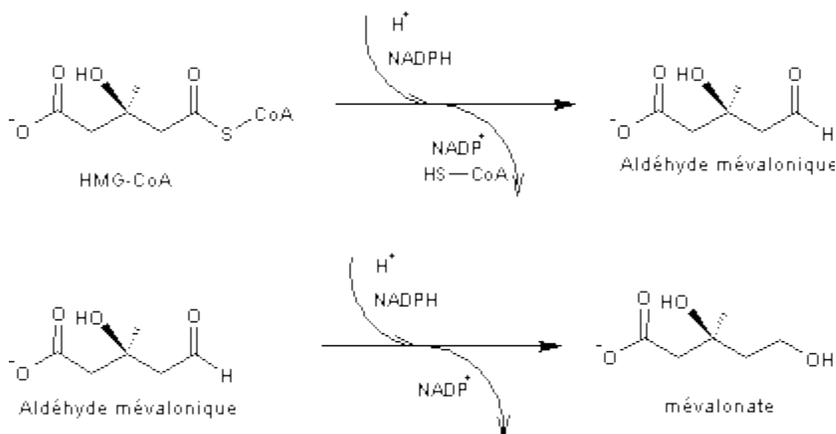
Réaction catalysée par l'HMG-CoA réductase un enzyme clé



Remarque :

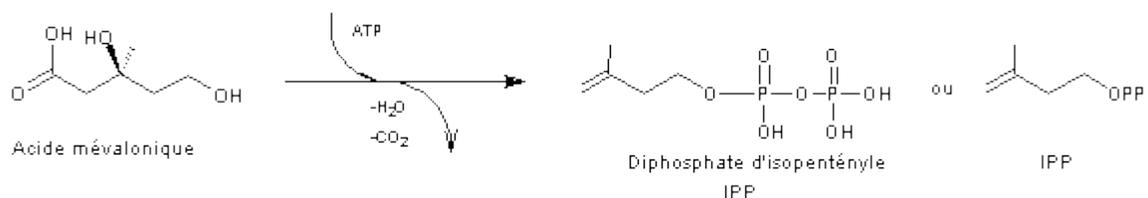
Afin de simplifier l'écriture de ces réactions biochimiques, on adopte de nouveaux symboles (flèches courbes) pour désigner les groupes ou molécules entrants et les groupes ou molécules sortants.

Ainsi, les équations chimiques de la troisième étape, le passage de HMG-CoA au mévalonate s'écrivent :

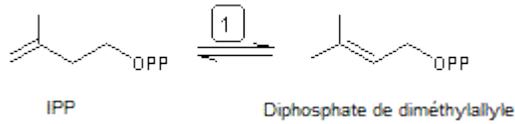


6-2) Schéma général de synthèse des terpènes :

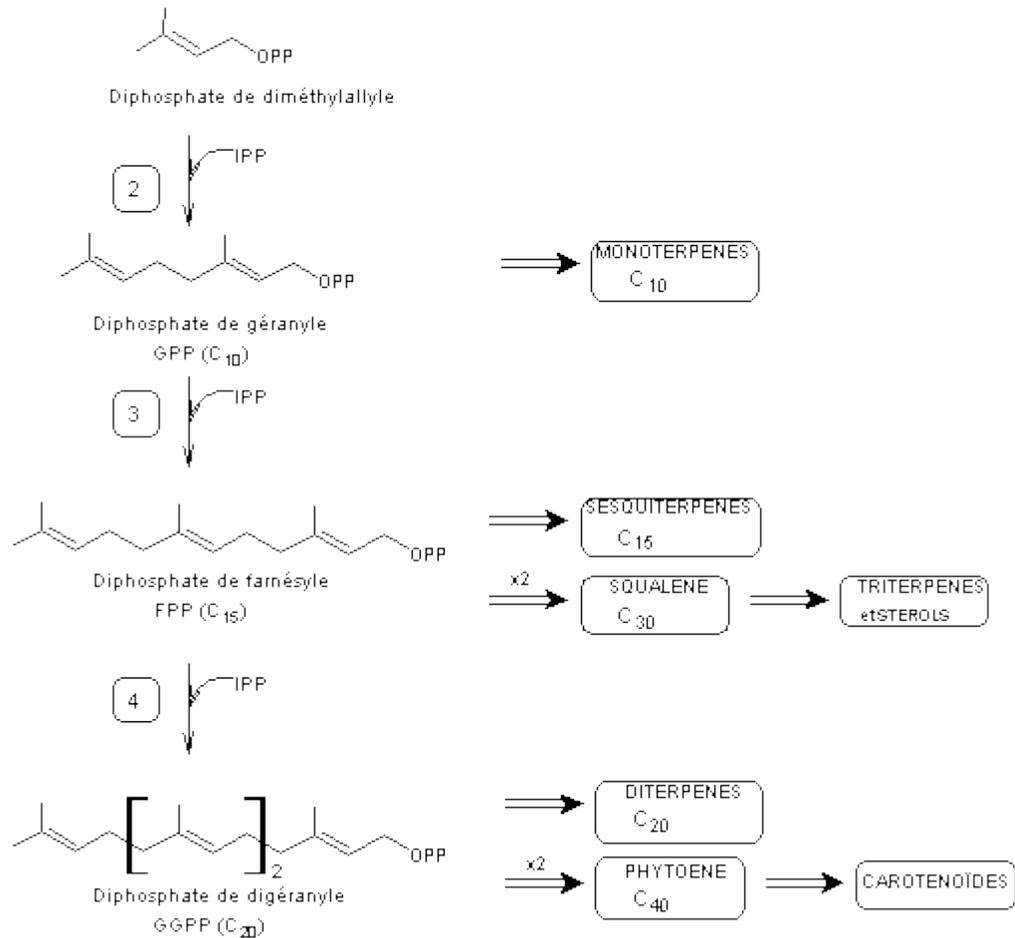
A partir de l'acide mévalonique on passe à une unité isoprène par phosphorylation des 2 groupes alcool de l'acide mévalonique (grâce à l'ATP) puis par élimination d'eau avec formation d'une double liaison C=C, puis par décarboxylation (-CO₂), l'ensemble conduisant au 3-méthylbut-3-énylpyrophosphate appelé aussi diphosphate d'isopentényle et abrégé en IPP



Il y a ensuite isomérisation de l'IPP grâce à l'isopentényl diphosphate isomérase qui conduit au diphosphate de diméthylallyle ou DMAPP :



puis une succession de réactions conduisant aux différentes familles auxquelles on s'intéresse :

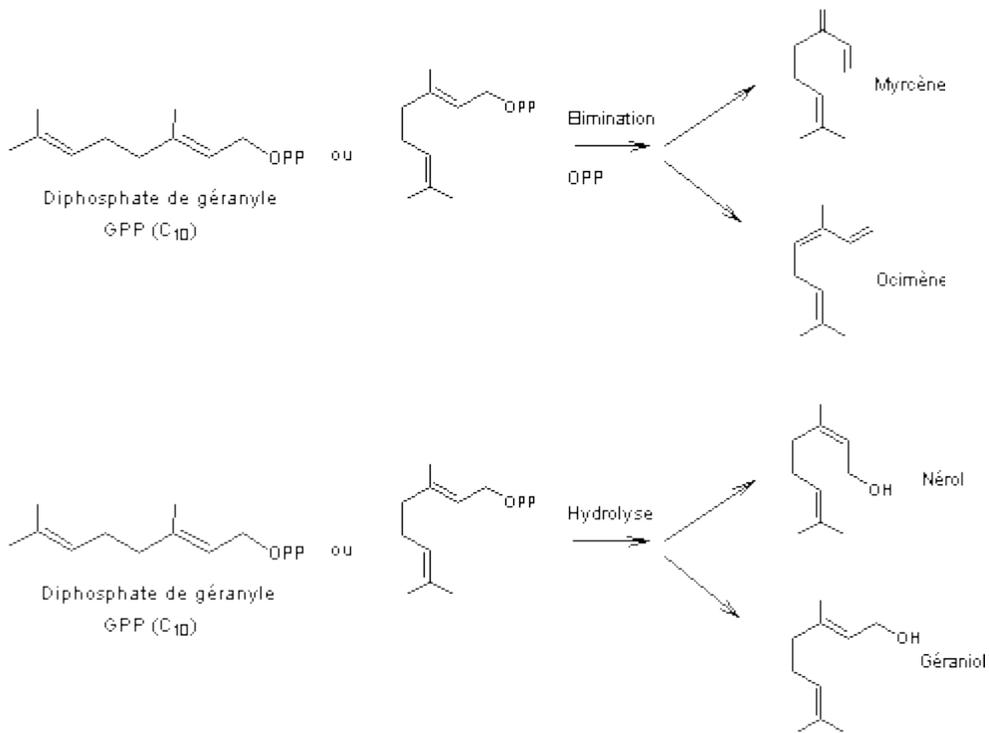


Les enzymes qui interviennent aux premières étapes :

- 2 – Géranyldiphosphate synthétase
- 3 – Farnésyldiphosphate synthétase
- 4 - Géranylgéranyldiphosphate synthétase

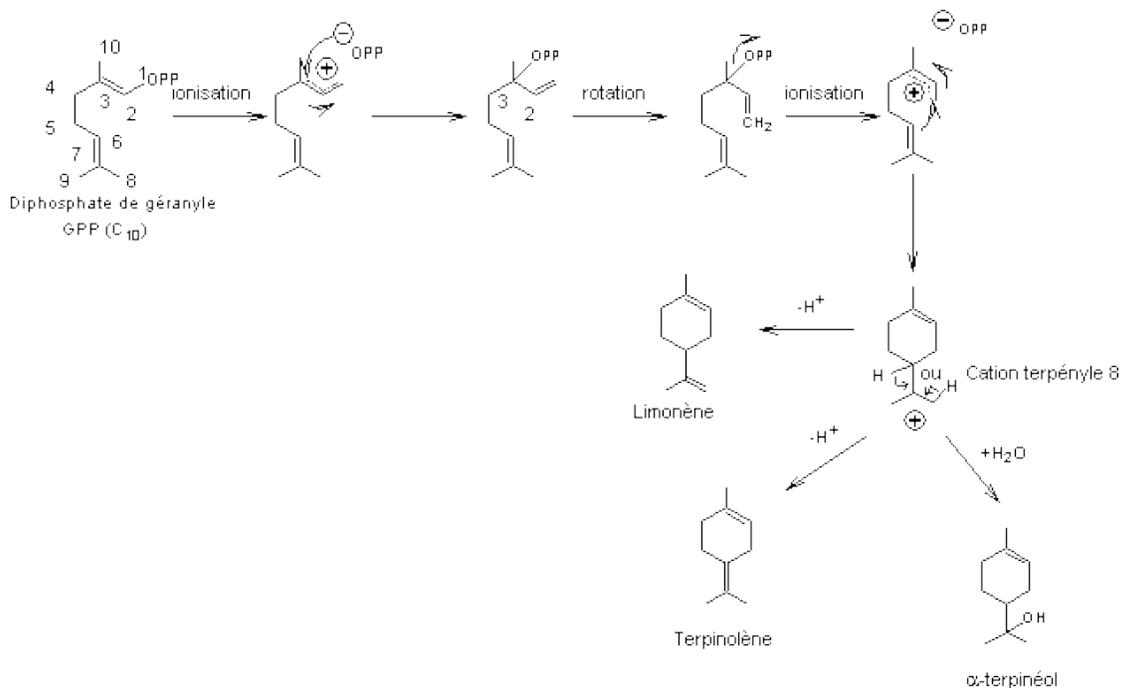
6-3-1) Biosynthèse des monoterpènes à partir du diphosphate de géranyle (GPP)

- Monoterpènes acycliques



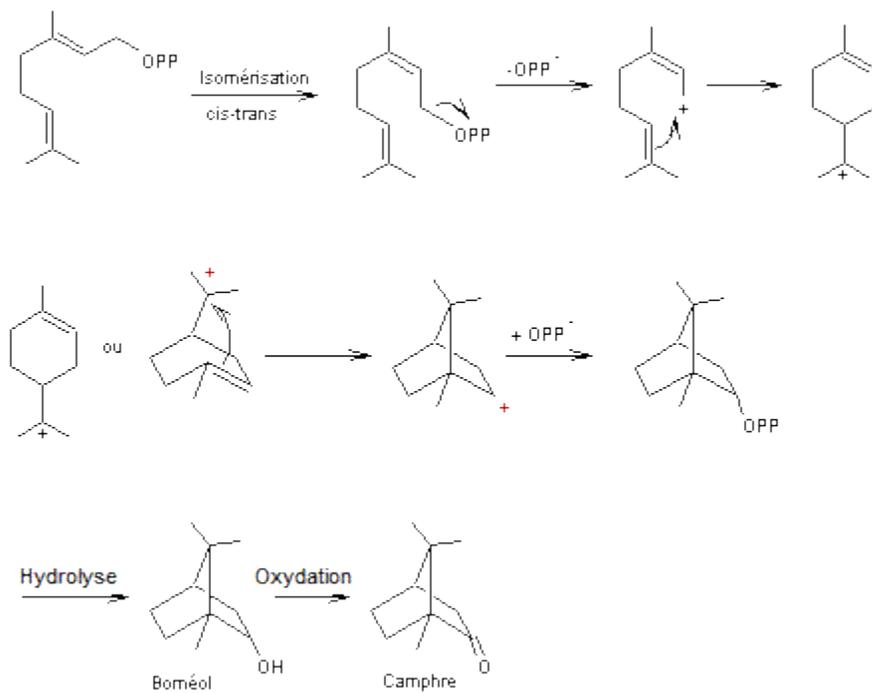
- Monoterpènes cycliques

Formation du limonène, du terpinolène, de l' α -terpinéol



Un exemple de synthèse d'un monoterpène bicyclique à partir du GPP : le camphre

CAMPBRE.gif



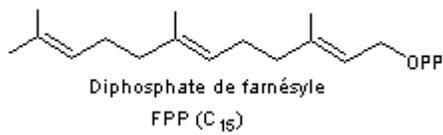
6-2-2) Biosynthèse des sesquiterpènes à partir du diphosphate de farnésyle (FPP)

- Sesquiterpènes acycliques

Exemple de la biosynthèse des farnesols.

Le farnesol est un alcool sesquiterpénique (2 isomères). C'est l'une des substances les plus répandues dans le règne végétal à l'odeur de muguet.

Le 2-trans,6-trans-farnesol (E,E-farnesol) agit comme une hormone sur certains insectes. Il intervient dans la métamorphose de la chenille au papillon.



ou

