



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

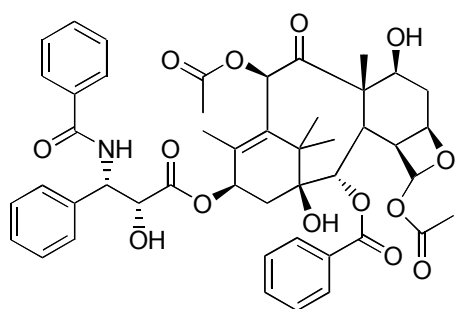
ZADANIA 1A-H

IZOLACJA SUBSTANCJI Z SUROWCÓW NATURALNYCH

(wprowadzenie teoretyczne)

Izolacja czystych związków organicznych z materiału biologicznego jest procesem złożonym, gdyż w każdym organizmie żywym obecne są setki tysięcy rozmaitych połączeń chemicznych. Otrzymanie jednej, wybranej substancji wiąże się z koniecznością przeróbki dużej ilości surowca, zwłaszcza gdy zawartość potrzebnej substancji jest niewielka, oraz z dobraniem właściwej, często wieloetapowej, procedury. Izolacja wybranych związków z materiału biologicznego obejmuje zazwyczaj: wstępne przygotowanie próbki metodami fizycznymi (np. rozdrobnienie) lub chemicznymi (np. hydroliza); wyodrębnienie głównej frakcji odpowiednio dobraną metodą (macerowanie tkanki odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem, destylacja prosta, destylacja z parą wodną, ekstrakcja ciągła w układzie ciec-ciecz lub ciec-ciało stałe) i ostatecznie izolację czystego produktu (metodami chromatograficznymi, na drodze krystalizacji frakcyjnej, przez odpowiednio dobrany ciąg przemian chemicznych itp.).

Z drugiej strony związki, które mogą być pozyskiwane z tego źródła, ze względu na swą złożoną strukturę, są trudno dostępne metodami syntetycznymi. Przykładem z ostatnich lat mogą być problemy z pozyskiwaniem taksolu, złożonego związku organicznego, który jest uważany jako jeden z najbardziej



Taksol

obiecujących środków do walki z nowotworami piersi i jajników. Naturalnym źródłem taksolu jest kora cisu krótkolistnego, jednak w całej korze ze stuletniego drzewa jest zawarte mniej niż jeden gram tego związku. W ciągu dziesięciu lat (1984 - 1994) wskutek gwałtownej eksploatacji wytrzebiono prawie całą populację tej rośliny, gdyż dopiero w 1994 roku udało się opracować efektywną, choć bardzo kosztowną, metodę syntezy tego związku.

Istnieją całe rodziny substancji organicznych, które są klasyfikowane jako odrębne grupy związków nie ze względu na podobieństwa strukturalne, ale właśnie ze względu na źródło pochodzenia i metodę izolacji. Do takich grup związków należą np. składniki **olejków eterycznych**, **alkaloidy**, **lipidy**, **glikozydy**.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

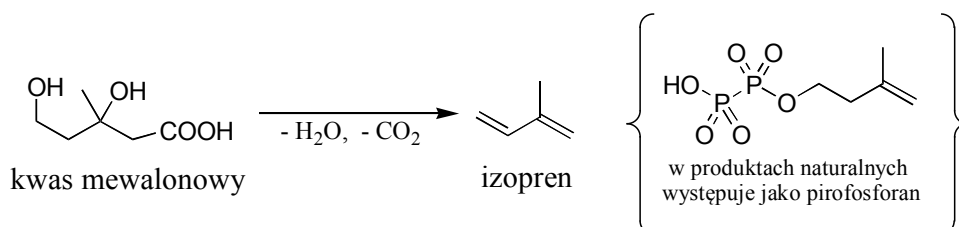
OLEJKI ETERYCZNE

Charakterystyczna woń wielu roślin wywołana jest obecnością w niektórych ich częściach (nasiona, kwiaty, liście) **lotnych związków o intensywnym zapachu**. Mieszaniny tych związków, dające się wyodrębnić np. drogą destylacji z parą wodną, to tzw. **olejki eteryczne**. W ich skład wchodzi najczęściej węglowodory oraz ich hydroksylowe i karbonylowe pochodne. Zawartość olejków eterycznych w wybranych częściach roślin niejednokrotnie przekracza 20% ich masy. W celu uzyskania olejku, oprócz destylacji z parą wodną można stosować ekstrakcję ciągłą części roślin w aparacie Soxhleta przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Wyodrębnienie niektórych olejków (np. olejku różanego) wymaga jednak stosowania wyszukanych metod (ekstrakcja tłuszczami).

Niezależnie od sposobu uzyskiwania, otrzymane ekstrakty stanowią zazwyczaj mieszaniny wielu różnorodnych substancji. Izolacja i oczyszczanie poszczególnych związków wchodzących w skład danego olejku eterycznego odbywa się na drodze destylacji, chromatografii lub przemian chemicznych. Niektóre rośliny wytwarzają jednak olejki eteryczne szczególnie bogate w jeden, określony składnik (np. stanowiący powyżej 90% masy olejku). Przykładami takich związków mogą być: eugenol - w olejku goździkowym, aldehyd *p*-izopropylbenzoesowy - w olejku kminkowym, anetol - w olejku anyżowym.

Ze względu na swą biogenezę (i związane z tym różnice w budowie) związki chemiczne wchodzące w skład olejków eterycznych można podzielić na dwie podstawowe grupy:

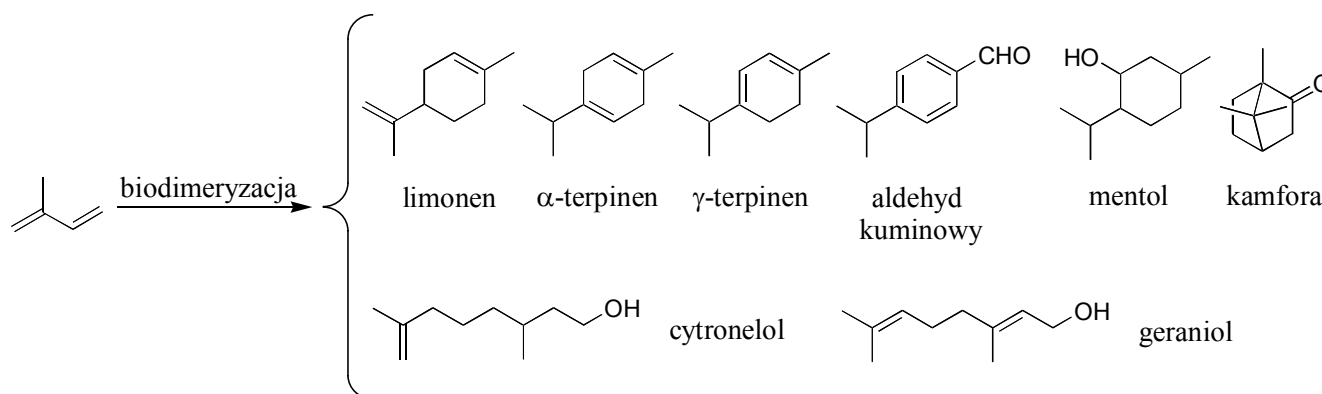
A) Terpeny - węglowodory powstałe w wyniku biopolimeryzacji izoprenu (Rys. 1,2) oraz ich hydroksylowe i karbonylowe pochodne zwane terpenoidami (Rys. 2). Mogą to być zarówno połączenia łańcuchowe (np. cytronelol) jak i cykliczne (limonen, terpineny, mentol).



Rys. 1

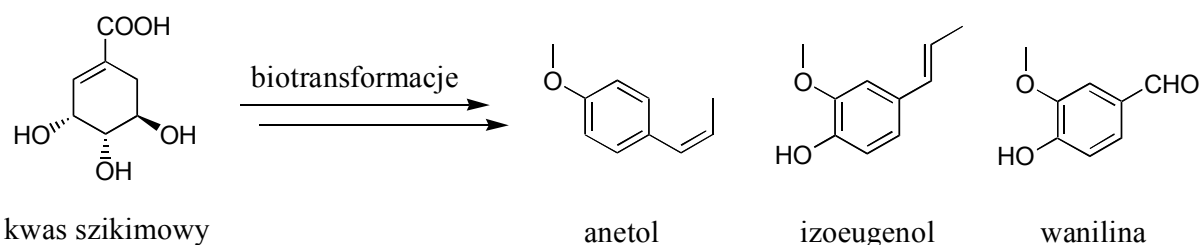


Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



Rys. 2. Przykłady terpenowych składników olejków eterycznych: olejku owoców cytrusowych (limonen), majerankowego (α-terpinen), kolendrowego (γ-terpinen), kminkowego (kuminaldehyd), miętowego (mentol), kamforowego (kamfora), geraniowego (cytronelol, geraniol).

B) Związki wywodzące się z kwasu szikimowego (Rys. 3). Są to pochodne benzaldehydu lub propenylobenzenu zawierające grupy hydroksylowe i/lub alkoksylowe (np.: anetol, izoeugenol, wanilina)



Rys. 3. Przykłady składników olejków eterycznych (anyżowego, muskatołowego, waniliowego) wywodzących się z kwasu szikimowego.

Olejki eteryczne są powszechnie wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym, stanowią dodatki zapachowe perfum, wód toaletowych i kolońskich, mydeł, płynów do płukania itp. Obok intensywnego, charakterystycznego zapachu, niektóre z nich (przeważnie te, które posiadają ugrupowania fenolowe) wykazują działanie bakterio- i grzybobójcze.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ALKALOIDY

Zgodnie z tradycją oraz niejednoznacznymi definicjami¹ przyjmuje się, że alkaloidy są to związki organiczne o charakterze zasadowym, najczęściej pochodzenia roślinnego. Do tej grupy połączeń zalicza się kilkadziesiąt tysięcy związków o zróżnicowanej budowie, przy czym w większości są to pochodne związków heterocyklicznych, zawierające w pierścieniu przynajmniej jeden atom azotu. Związki te często wykazują silne działanie na organizm człowieka.

Alkaloidy mogą być pochodnymi indolu (pochodne kwasu lizergowego, strychnina, brucyna), pirydyny (nikotyna), chinoliny (chinina, cynchonina), izochinoliny (papaweryna), piperydyny (koniiina, piperyna, lobelina), tropanu (atropina, kokaina), puryny (kofeina, teobromina) i wielu innych układów heterocyklicznych. Istnieją również alkaloidy niebędące związkami heterocyklicznymi, a które swój zasadowy charakter zawdzięczają obecności w cząsteczce grup aminowych.

Innym kryterium klasyfikacji alkaloidów jest naturalne źródło, z którego są pozyskiwane. Bardzo często od nazwy rośliny, z której po raz pierwszy uzyskano dany alkaloid wywodzi się jego nazwa zwyczajowa. Mówi się więc o np. alkaloidach opioidowych, tzw. opiatkach, pozyskiwanych z mleczka makowego lub słomy makowej (mak lekarski - *Papaver somniferum*; np. papaweryna, morfina), alkaloidach sporyszu (ang. *ergot*, np. ergotamina), alkaloidach drzewa chinowego (np. chinina, chinidyna). Należy zauważyć, że niektóre związki o charakterze zasadowym, zawierające heterocykliczny atom azotu, mimo iż produkowane są przez organizmy zwierzęce również zostały włączone do rodziny alkaloidów (np. łamanina i epibatydyna występujące w skórze niektórych płazów). Więcej interesujących informacji o alkaloidach można znaleźć w opracowaniu: A. Kołodziejczyk, *Naturalne związki organiczne*, PWN, Warszawa 2004.

¹ Definicja alkaloidów wg. IUPAC: *Basic nitrogen compounds (mostly heterocyclic) occurring mostly in the plant kingdom (but not excluding those of animal origin). Amino acids, peptides, proteins, nucleotides, nucleic acids, amino sugars and antibiotics are not normally regarded as alkaloids. By extension, certain neutral compounds biogenetically related to basic alkaloids are included.*



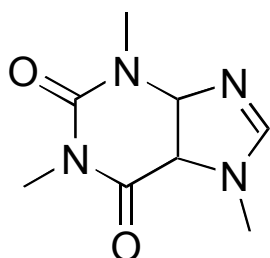
KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



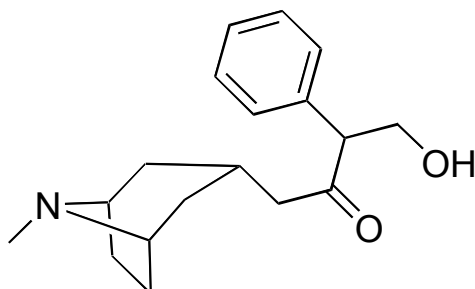
Kofeina (Teina) - alkaloid purynowy

Występowanie:

Liście roślin z rodzaju *Camelia*,
nasiona niektórych gatunków krzewów z rodzaju Kawowców (*Coffea*)

Działanie:

Psychostymulujące



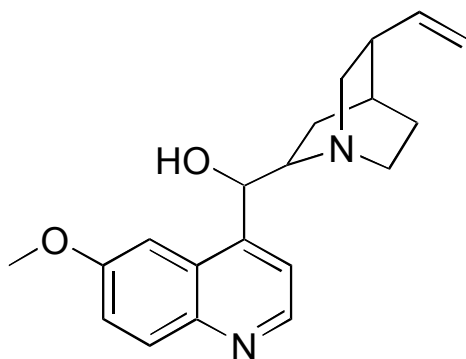
Atropina - alkaloid tropanowy

Występowanie:

Pokrzyk wilcza jagoda (*Atropa belladonna*),
Bieluń dziędzierzawa (*Datura stramonium*)

Działanie:

Rozkurczowe, rozszerzające źrenice, przyspieszające tętno



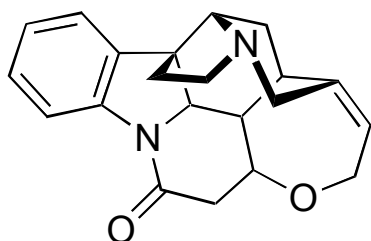
Chinina - alkaloid chinolinowo-chinuklidynowy

Występowanie:

Kora drzew z rodzaju Chinowców (*Cinchona*)

Działanie:

Przeciwmalaryczne, przeciwzapalne i przeciwgorączkowe



Strychnina - alkaloid indolowy

Występowanie:

Nasiona Kulczyby wroniego oka (*Strychnos nux-vomica*)

Działanie:

W bardzo małych dawkach wykazuje działanie stymulujące, w nieco większych jest silną trucizną

Rys. 4 Przykłady alkaloidów należących do różnych klas strukturalnych



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

LIPIDY

Lipidy są znacznie zróżnicowaną pod względem struktury grupą związków pochodzenia naturalnego, których wspólną cechą jest niska lotność i rozpuszczalność w niepolarnych lub słabo polarnych rozpuszczalnikach.² Do tej rodziny związków zalicza się m. in.:

- tłuszcze proste, będące zazwyczaj triacylowymi estrami glicerolu i wyższych kwasów tłuszczowych (tzw. triglicerydy);
- woski, czyli estry wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi zawierających zwykle powyżej 20 atomów węgla;
- fosfolipidy, czyli estry glicerolu z dwoma resztami kwasów tłuszczowych, podstawione przy atomie tlenu *O*-1 resztą kwasu fosforowego(V), zestryfikowaną choliną (lecytyny), seryną lub etanoloaminą (kefaliny);
- prostaglandyny – wielonienasycone 20-węglowe kwasy karboksylowe, często zawierające pięcioczłonowe pierścienie utworzone przez atomy węgla od C-8 do C-12 i zawierające dodatkowo grupy karbonylowe i hydroksylowe;
- sterole i steroidy.

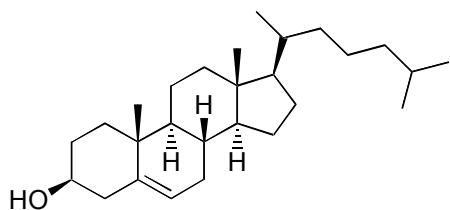
Podana na wstępie definicja okazuje się jednak myląca i niejednoznaczna, gdyż niektóre ze złożonych lipidów, zawierających w swoich cząsteczkach, oprócz reszt wyższych kwasów tłuszczowych, polarne fragmenty (lipoproteiny, liposacharydy) nie rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach. Z drugiej strony, tak sformułowana definicja pozwala zaliczyć do grupy tłuszczów np. oligoterpeny (w tym karotenoidy).

Więcej informacji o lipidach i funkcjach, jakie spełniają one w organizmach żywych można odnaleźć np. w podręczniku J. McMurry'ego *Chemia organiczna* lub w opracowaniu A. Kołodziejczyka *Naturalne związki organiczne*, PWN, Warszawa 2004.

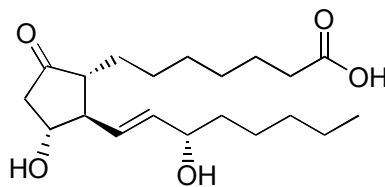
² Definicja lipidów wg. IUPAC : *A loosely defined term for substances of biological origin that are soluble in nonpolar solvents. They consist of saponifiable lipids, such as glycerides (fats and oils) and phospholipids, as well as nonsaponifiable lipids, principally steroids.*



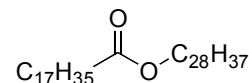
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



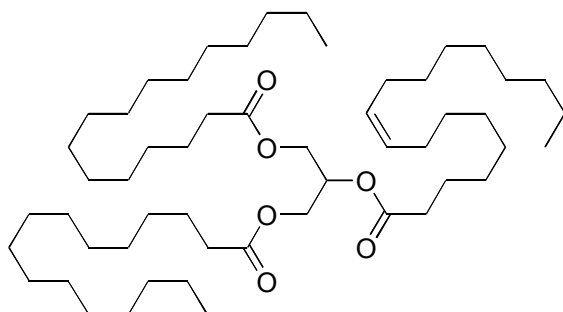
cholesterol (lipid steroidowy)



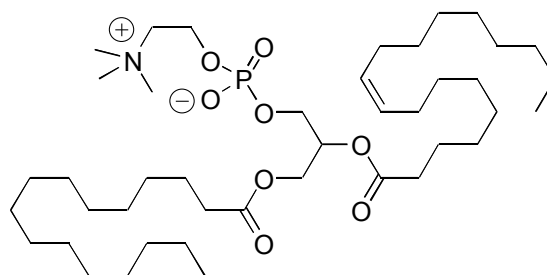
prostaglandyna PGE₁



stearynian oktakozyanu
(składnik wosku pszczelego)



2O-oleinoil-2O,3O-dipalmitoylglicerol
(trójgliceryd będący składnikiem oleju z oliwek)



fosfolipid należący do grupy lecytyn

Rys. 5 Przykłady związków należących do różnych klas lipidów

Praktycznym celem proponowanych eksperymentów jest zapoznanie się z technikami ekstrakcji bazujących na procesach fizycznych i chemicznych. Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia należy zapoznać się z podstawami teoretycznymi takich technik, w szczególności ekstrakcji cieczy ciecżą, metodą ekstrakcji ciągłej oraz zasadą działania aparatu Soxhleta (na przykład na podstawie podręcznika A. I. Vogel *Preparatyka organiczna* lub skryptu A. Czarny *et al. Wprowadzenie do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii organicznej*).

Literatura

- 1) A. Kołodziejczyk *Naturalne związki organiczne* PWN Warszawa 2004.
- 2) J. McMurry *Chemia organiczna* PWN Warszawa 2008.