



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ZADANIE 1B

PIPERYNA



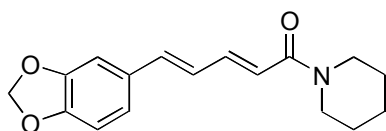
Celem eksperymentu jest wyodrębnienie z ziaren czarnego pieprzu (*Piper nigrum*) i oczyszczenie jednego z pierwszych otrzymanych w czystej postaci alkaloidów.* Sąsiadująca z tekstem rycina przedstawia tytułową stronę artykułu, w którym Hans Christian Ørstedt opisał swoje prace nad wyodrębnieniem z pieprzu „nowego alkaloidu roślinnego”, proponując jednocześnie jego nazwę – piperyna (*Jahrbuch der Chemie und Physik* 29, 80-82 (1820)). Dokładną strukturę piperyny określono dopiero 80 lat później. Piperyna jest alkaloidem występującym w ziarnach pieprzu w największej ilości (ok. 3 – 6 % wagowych suchej masy) i odpowiada za jego ostry smak.

Działanie fizjologiczne piperyny sprowadza się głównie do zwiększenia wydzielania soków trawiennych oraz przyspieszenia wchłaniania pokarmu przez zwiększenie ukrwienia ścian jelit, jednak ostatnie badania sugerują, że alkaloid ten może być też użyteczny w kosmetyce, gdyż stymuluje pigmentację skóry. Oprócz piperyny z pieprzu można wyodrębnić w mniejszych ilościach inne amidy będące pochodnymi piperyny, np. piperetynę, piperaninę, czy też diastereoizomer piperyny o konfiguracji (2Z, 4Z) podstawników przy wiązaniach podwójnych, zwany chawiciną.

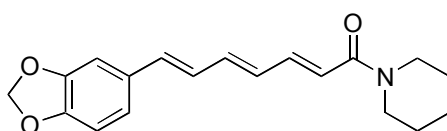
Ueber das
P i p e r i n,
ein neues Pflanzenalkaloid
von
Professor Oerstedt.

Kopenhagen den 15. Febr. 1820.

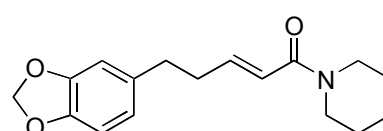
— Die Entdeckungen der neuen Alkalien in den Pflanzen haben mich auf eine alte Arbeit zurückgeführt, welche ich über den Pfeffer vor mehreren Jahren angefangen hatte. Indem ich diese Untersuchung wieder aufnahm, entdeckte ich leicht darin eine neue alkalische Substanz, die wir wohl Piperin nennen werden, ohne uns nach einem mehr aus der Natur der Sache gesuchten Namen umzusehen, da unsere Kenntnisse der ganzen Classe von Stoffen, wozu dieser gehört, noch so neu und unvollständig ist. Man erhält das Piperin, indem man mittelst Alkohols das Harzige und Oelige des Pfeffers ausziehet: in dieser so gebildeten Auflösung ist auch das Piperin enthalten. Man setzt Salzsäure dazu, wodurch ein Piperinsalz gebildet wird, welches in Wasser auflöslich ist. Man fället nun das Harz durch Wasser, destillirt den Weingeist von



piperyna



piperetyna



piperanina

Przykłady alkaloidów występujących w ziarnach pieprzu czarnego.

*Przyjmuje się, że pierwszym alkaloidem otrzymanym w czystej, krystalicznej postaci była morfina (Bernard Courtois, 1804 r.)



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Warto zauważyć, że z łacińskiej nazwy pieprzu (*piper*) wywodzi się szereg nazw zwyczajowych związków chemicznych. Hydroliza **piperyny** prowadzi do powstania lotnej, zasadowej substancji, nazwanej **piperydyną** oraz kwasu, nazwanego **piperynowym**, który w wyniku ozonolizy ulega rozszczepieniu tworząc aromatyczny aldehyd, znany pod nazwą **piperonal**...

Odczynniki:

zmielone ziarna pieprzu czarnego ^S	25 g
etanol ^S	ok. 170 cm ³
wodorotlenek potasu	ok. 2,0 g
cykloheksan, toluen ^D	do krystalizacji
wzorzec piperyny ^S	do TLC

^S - dostępne w szafie; ^D - dostępne pod dygestorium

⚡ możliwość przerwania

Zmielone ziarna pieprzu umieszcza się w gilzie aparatu Soxhleta (o poj. 100 cm³), zatykając górny otwór kłębką waty. Aparat Soxhleta wraz z chłodnicą mocuje się w szyjce kolby o poj. 250 cm³, zawierającej ok. 150 cm³ etanolu. Ekstrakcję prowadzi się ok. 2 godzin. ⚡ Po ostudzeniu roztwór sączy się przez sączek fałdowany lub, jeśli jest klarowny, od razu zagęszcza na wyparce rotacyjnej,¹ utrzymując temperaturę łaźni wodnej poniżej 60 °C.

UWAGA: Odbieralnik wyparki musi być czysty i suchy! Oddestylowany rozpuszczalnik należy umieścić w pojemniku podpisanym "Zlewki etanolu"! W przypadku braku pojemnika należy poinformować prowadzącego. Nie wylewać do odpadów!

Do pozostałego po odparowaniu ciemnego oleju dodaje się 20 ml 10% roztworu KOH w 50% etanolu. Nerozpuszczoną pozostałość oddziela się przez dekantację lub sącząc przez mały lejek ze spiekim.² Roztwór należy następnie umieścić w lodówce (4 °C) i pozostawić do następnych zajęć. Surowy produkt odsącza się na lejku ze spiekim, przemywa niewielką ilością zimnej wody i suszy, a następnie krystalizuje z małej objętości mieszaniny cykloheksan:toluen (4:1, v/v, stosując 10 ml tej mieszaniny na każde 200 mg surowej piperyny).³



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Uzyskany produkt przemyć niewielką ilością cykloheksanu,³ wysuszyć, zważyć i zmierzyć jego temperaturę topnienia oraz wykonać analizę chromatograficzną (TLC). Warunki chromatografii należy dobrać samemu. Dla oczyszczonego produktu należy zarejestrować widmo IR oraz ^1H NMR (CDCl_3).

Zadania:

1. Zaplanuj syntezę piperyny stosując jako jedyne źródło atomów węgla benzo-1,3-dioksoan oraz dowolne związki organiczne zawierające nie więcej niż 5 atomów węgla.
2. Przedstaw zwięzłą charakterystykę trzech innych, nieopisanych we wprowadzeniu teoretycznym alkaloidów.
3. Dokonaj pełnej interpretacji widm IR i NMR zarejestrowanych dla wyodrębnionego produktu. Co można powiedzieć na ich podstawie o czystości tej substancji?
4. Aparat Soxhleta stosowany jest nie tylko w preparatyce, ale również w analizie chemicznej. Opisz krótko jedno z możliwych analitycznych zastosowań tego ekstraktora.

UWAGI I ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW

- ¹ Etanol po ekstrakcji należy zebrać do czystego odbieralnika wyparki i umieścić w pojemniku oznakowanym "Zlewki etanolu"! Pieprz z gilzy należy wysuszyć i wyrzucić do kosza. Gilzę należy wysuszyć i zwrócić do przygotowalni
- ² Oddzielone zanieczyszczenia spłukać acetonem do pojemnika na odpady O
- ³ Roztwory należy umieścić w pojemniku na odpady O