Izolacja tłuszczów z surowców naturalnych

Zagadnienia teoretyczne do opracowania:

- *Lipidy – podział, budowa, charakterystyka, właściwości chemiczne, lipidy proste i złożone, woski, zastosowanie w farmacji*
- *Kwasy tłuszczowe - podział, budowa, charakterystyka, właściwości chemiczne, nomenklatura, zastosowanie w farmacji*
- *Ekstrakcja ciało stałe-ciecz, ekstrakcja ciecz-ciecz, ekstrakcja ciągła*

Piśmiennictwo:

- *Wrzeciono U., Zaprutko L. Chemia związków naturalnych, Poznań, 2001*
- *Kołodziejczyk A. Naturalne związki organiczne, PWN, Warszawa 2006*

Cel:

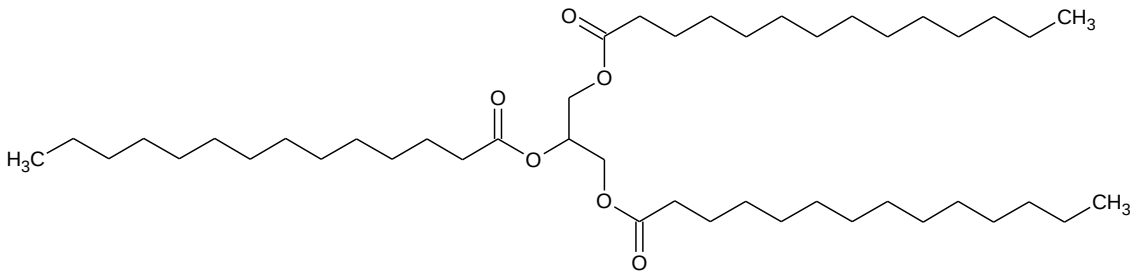
- zapoznanie się z metodologią otrzymywania substancji lipidowych z wybranych surowców naturalnych i poznanie ich właściwości fizykochemicznych
- wykonanie izolacji trimirystyny z gałki muszkatołowej oraz zapoznanie się z działaniem aparatu Soxhleta
- wydzielenie kwasu oleinowego z oleju rzepakowego

Lipidy są związkami bardzo rozpowszechnionymi w przyrodzie i obok węglowodanów, peptydów, białek czy steroidów należą do związków niezbędnych dla życia. Tworzą one klasę połączeń pod względem strukturalnym niejednolitą. Wspólnym elementem strukturalnym wszystkich lipidów są wysokocząsteczkowe łańcuchowe kwasy karboksylowe (kwasy tłuszczowe) o parzystej liczbie atomów węgla. Lipidy mogą ponadto zawierać glicerol, długołańcuchowe aminoalkohole (sfingozyny), kwas fosforowy, węglowodany i inne elementy strukturalne. Związki te w zdecydowanej większości są nierozpuszczalne w wodzie.

1. Trimirystyna

Trimirystyna jest nietypowym roślinnym tłuszczem prostym:

- w temperaturze pokojowej jest substancją stałą, krystaliczną o temperaturze topnienia 55-56ºC,
- jest estrem glicerolu i tylko jednego nasyconego kwasu tłuszczowego, którym jest kwas mirystynowy (tetradekanowy) (Rys.1).



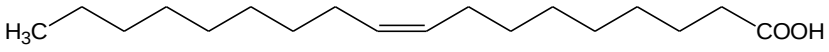
Rysunek 1. Struktura trimirystryny

Trimirystyna występuje w powszechnie stosowanej przyprawie otrzymywanej z wysuszonych nasion lub pestek owoców tropikalnego drzewa – muszkatołowca korzennego. Jest głównym składnikiem masła muszkatołowego, które intensywnie regeneruje i odżywia skórę.

2. Kwas oleinowy

Kwas oleinowy (kwas Z-oktadek-9-enowy) jest jednonienasyconym kwasem tłuszczowym typu omega-9 (Rys. 2).

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH \qquad 18{:}1(9)$$



Rysunek 2. Struktura kwasu oleinowego

Właściwości:

- ciemnieje na powietrzu w wyniku utlenienia
- odbarwia wodę bromową (reakcja addycji)

- odbarwia roztwór manganianu (VII) potasu (reakcja utlenienia)
- reaguje z wodorotlenkami

Kwas oleinowy naturalnie występuje w tłuszczach roślinnych (jest głównym składnikiem oliwy). Poprzez katalityczne uwodornienie przechodzi w kwas stearynowy – jest to reakcja utwardzania tłuszczów. Kwas oleinowy znalazł zastosowanie w przemyśle tekstylnym (zapewnia on śliskość włókien).
W organizmie zmniejsza wydzielanie kwasów żółciowych, zmniejsza prawdopodobieństwo niestrawności i zgagi. Wpływa również na pracę układu sercowo-naczyniowego regulując poziom złego cholesterolu.

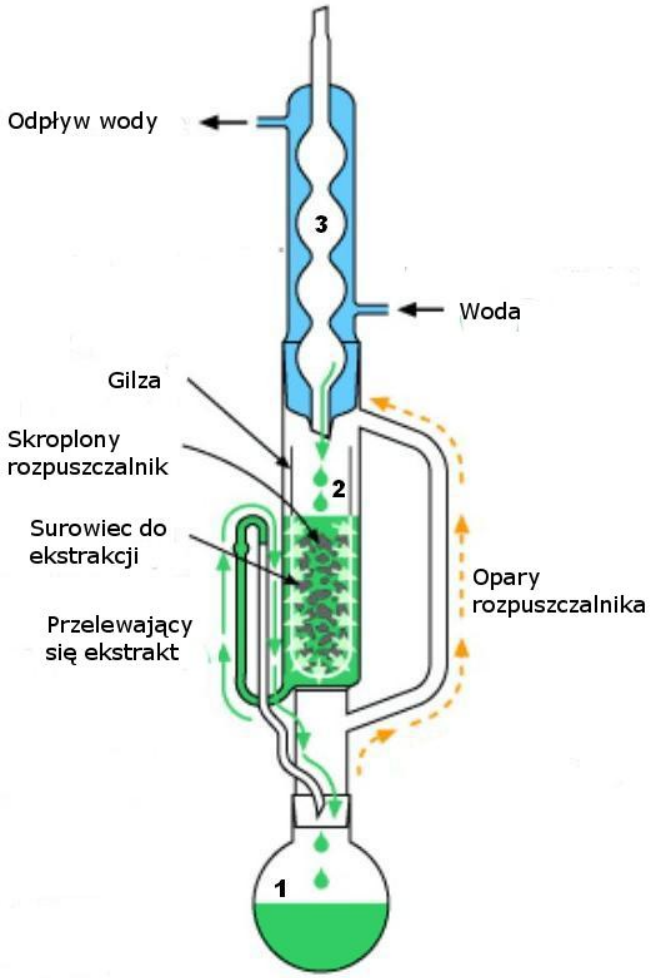
3. EKSTRAKCJA CIĄGŁA

Ekstrakcja to metoda polegająca na wyodrębnianiu składnika lub składników z mieszaniny stałej lub ciekłej specjalnie dobranym rozpuszczalnikiem (ekstrahentem) dzięki procesowi dyfuzji.
Ekstrakcja dzieli się ze względu na:

- sposób prowadzenia procesu
  - ekstrakcja periodyczna
  - ekstrakcja ciągła
- rodzaj układu ekstrakcyjnego
  - ekstrakcja ciecz-ciecz
  - ekstrakcja ciało stałe-ciecz

Ekstrakcja typu ciecz-ciecz polega na wykorzystaniu wzajemnej niemieszalności rozpuszczalników, pierwotnego oraz ekstrahującego, dzięki czemu po zakończeniu procesu ekstrakcji można je łatwo rozdzielić. Taki rozdział przeprowadza się w rozdzielaczu. Ilościowo opisuje ją prawo podziału Nernsta, które określa, w jaki sposób dowolna substancja chemiczna ulega podziałowi pomiędzy dwa niemieszające się ze sobą rozpuszczalniki.
Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz polega na selektywnym rozpuszczaniu danej substancji obecnej w próbce stałej, przy użyciu odpowiedniego rozpuszczalnika. Ten typ ekstrakcji jest podstawowym procesem służącym do wydzielania związków organicznych z surowców roślinnych. Rozdział ten przeprowadza się w aparacie Soxhleta. Aparat ten składa się z trzech części, które połączone są za pomocą szlifów: kolby okrągłodennej (1), ekstraktora z gilzą (2), i chłodnicy zwrotnej (3) (Rys. 3). Ekstrahowane ciało stałe umieszcza się w gilzie (wykonanej np. z bibuły). W kolbie okrągłodennej umieszcza się lotny rozpuszczalnik, który wrze na skutek ogrzewania kolby,

a jego opary skraplają się w chłodnicy zwrotnej. Następnie rozpuszczalnik gromadzi się w ekstraktorze i wypłukuje substancję organiczną z ciała stałego, umieszczonego w gilzie. Potem rozpuszczalnik, wraz z wyekstrahowaną substancją, samoczynnie przelewa się do kolby, skąd jest ponownie oddestylowywany.



Rysunek 3. Aparat Soxhleta (1 – kolba, 2 – ekstraktor z gilzą z bibuły, 3 – chłodnica zwrotna)

WYKONANIE ĆWICZENIA

ĆWICZENIE 1. Izolacja trimirystyny z gałki muszkatołowej

a) Estrakcja ciągła trimirystyny z gałki muszkatałowej

Odczynniki:

- zmielona gałka muszkatołowa - 10 g
- chlorek metylenu - 180 ml
- aceton - 15 ml

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml wlewa się 180 ml chlorku metylenu. 10 g gałki muszkatołowej umieszcza się w aparacie Soxhleta w gilzie sporządzonej z bibuły filtracyjnej. Aparat Soxhleta razem z chłodnicą zwrotną łączy się z kolbą i umieszcza na łaźni wodnej ogrzewając do wrzenia przez 1 h. W tym czasie ekstraktor powinien napełnić się i opróżnić kilkanaście razy. Następnie oddestylowuje się chlorek metylenu na wyparce próżniowej. Pozostały w kolbie żółty olej rozpuszcza się na gorąco w 10 ml acetonu i przenosi pipetką Pasteura do małej probówki zamkniętej korkiem, którą chłodzi się intensywnie w lodzie. Wydzielony bezbarwny osad odsącza się na lejku Büchnera i przemywa 5 ml zimnego acetonu. Po wysuszeniu na powietrzu mierzy się temperaturę topnienia.

b) Badanie rozpuszczalności trimirystyny

- ustalić grupę rozpuszczalności trimirystyny (w oparciu o posiadane wiadomości)
- Przygotować cztery probówki. Do każdej probówki przenieść taką samą ilość trimirystyny jaka brana jest do ustalania grupy rozpuszczalności. Do każdej kolejnej probówki dodać odpowiednio:

Probówka 1 - 5 ml wody destylowanej
Probówka 2 - 5 ml wody z detergentem
Probówka 3 - 5 ml 96% etanolu
Probówka 4 - 5 ml dichlorometanu
Każdą probówką wstrząsnąć i dokładnie wymieszać, po 5 min. zanotować obserwacje.

ĆWICZENIE 2. Izolacja kwasu oleinowego z oleju rzepakowego

a) Wydzielanie kwasu oleinowego

Odczynniki:

- olej rzepakowy - 15 g
- gliceryna - 30 ml
- KOH - 3,5 g
- eter dietylowy - 90 ml
- $HCl_{stęż.}$ - 15 ml
- NaCl
- Na_2SO_4 bezw.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieścić olej roślinny (15 g), wodorotlenek potasu (3,5 g) i glicerynę (30 ml). Kolbę zanurzyć w łaźni olejowej (naczynie z olejem silikonowym), umieszczonej na mieszadle magnetycznym. Zawartość kolby doprowadzić do temperatury 160 °C, a następnie dalej mieszać za pomocą mieszadła magnetycznego przez 5 min. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszanina zaczyna krzepnąć. Mieszaninę doprowadzić do pH~1 poprzez dodanie roztworu kwasu solnego (sporządzonego z 15 ml stężonego HCl i 75 ml wody). W wyniku zakwaszenia w kolbie powinien pojawić się biały osad nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w eterze dietylowym. Mieszaninę z kolby przenieść do rozdzielacza (kolbę przemyć dokładnie eterem dietylowym). Przeprowadzić trzykrotną ekstrakcję eterem dietylowym (3 x 30 ml).

Połączone ekstrakty eterowe przemyć nasyconym roztworem NaCl i suszyć bezwodnym Na_2SO_4. Po odsączeniu środka suszącego osad przemyć niewielką ilością eteru. Następnie z przesączu oddestylować eter dietylowy na wyparce próżniowej.

Pozostałość w kolbie, w dużej przewadze, stanowi kwas oleinowy zanieczyszczony kwasami wielonienasyconymi: linolowym i linolenowym.

b) Wykrywanie wiązania podwójnego

Odczynniki:

- wyizolowane kwasy wielonienasycone
- woda bromowa (opcjonalnie manganian (VII) potasu)

Pipetką przenieść niewielką ilość wyizolowanych kwasów nienasyconych do probówki. Kroplami dodać roztwór wody bromowej aż do utrzymania się brunatnoczerwonego zabarwienia przez okres 1 minuty. Obecność wiązania wielokrotnego w badanej próbie spowoduje odbarwienie się odczynnika.

Wynik reakcji jest pozytywny pod warunkiem, że ze środowiska reakcyjnego nie wydobywa się bromowodór w postaci białych oparów.

c) Badanie rozpuszczalności lipidów

Ustalić grupę rozpuszczalności wyizolowanych kwasów tłuszczowych z oleju roślinnego (w oparciu o posiadane wiadomości).

Przygotować cztery probówki. Do każdej probówki przenieść pipetką po 8 kropli wyizolowanych kwasów tłuszczowych i do każdej dodać odpowiednio:

Probówka 1 - 5 ml wody destylowanej

Probówka 2 - 5 ml wody z detergentem

Probówka 3 - 5 ml 96% etanolu

Probówka 4 - 5 ml dichlorometanu

Każdą probówką wstrząsnąć i dokładnie wymieszać, po 5 min. zanotować obserwacje.

Sposób przedstawiania wyników (protokół)

Elementy sprawozdania (Ćwiczenie 9 – Izolacja tłuszczów z surowców naturalnych):

1. Data
2. Tytuł ćwiczenia
3. Opis w punktach kolejnych etapów ćwiczenia i obserwacje
4. Wydajność (w gramach z surowca naturalnego)
5. Właściwości fizykochemiczne
6. Właściwości chemiczne (2-3 reakcje jakim ulega wyizolowany związek)
7. Wnioski i komentarz