



Andrzej Günther

Piperyna po raz pierwszy została otrzymana na drodze ekstrakcji z owoców czarnego pieprzu (*Piperis nigri*) w 1819 roku przez duńskiego fizyka i chemika, Hansa Ørstedę – odkrywcy zjawiska elektromagnetyzmu. Piperyna **1** jest substancją organiczną pochodzenia naturalnego, pochodną piperyny **2**, należąca do grupy alkaloidów. Związek ten występuje w około 3,6 tysiąca gatunkach roślin z rodziny pieprzowatych (*Piperaceae*). Piperyna (*trans-trans*) wraz z jej izomerem chawicyną **3** (*cis-trans*) są odpowiedzialne za ostrość w owocach pieprzu. Główne zastosowanie pieprz znajduje się w przemyśle spożywczym, gdzie stosuje się trzy rodzaje pieprzu; czarny, biały i zielony. Wszystkie pochodzą od tej samej rośliny (*Piper nigrum* L). Pieprz biały jest dojrzałym owocem z usuniętą otoczką, natomiast czarny – owocem wysuszonym i nie-dojrzałym [1].

Właściwości biologiczne piperyny

Spożywanie owoców pieprzu lub ich ekstraktów było i nadal jest wykorzystywane w tradycyjnej medycynie chińskiej oraz indyjskiej. Leczone nimi między innymi dolegliwości trawienne, jak niestrawność czy biegunka, a także gangrenę, choroby serca i anginę.

Piperyna wykazuje szerokie spektrum działania, do głównych należy zaliczyć: przeciwdrobnoustrojowe, antymutagenne, niwelujące wolne rodniki, przeciwnowotworowe, przeciwdepresyjne, przeciwbiegunkowe, przeciwskurczowe oraz hepatoprotekcyjne [2], [3].

Piperyna przyczynia się również do lepszego wchłaniania składników odżywczych jak witaminy A, B₆ i C, β-karoten, koenzym Q oraz selen [4].

Biosynteza piperyny

Piperyna powstaje na drodze biosyntezy piperyny (Rys. 1), która powstaje z aminokwasu L-lizyny **4**. Chiralny L-aminokwas **4** ulega dekarboksylacji pod wpływem fosforanu pirydoksalu (PLP) do pentano-1,5-diaminy **5**, która dalej ulega enzymatycznej przemianie do związku ketonowego **6**, z którego następnie tworzy się cykliczna imina **7**. Redukcja wiązania nienasyconego **7** prowadzi do otrzymania piperyny **2**.

Piperyna **2** wchodzi w reakcję z estrem kwasu piperynowego i koenzymu A, tworząc piperynę **1** [1]. (Rys.2).

Część doświadczalna

Uwaga, ze względu na stosowanie łatwopalnych rozpuszczalników organicznych, doświadczenia należy wykonać pod sprawnie działającym wyciągiem. Podczas przygotowania roztworu wodorotlenku potasu należy założyć rękawiczki oraz okulary ochronne.

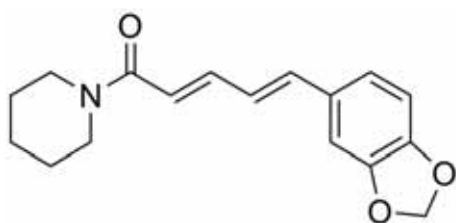
Metoda 1: Macerowanie

Sprzęt:

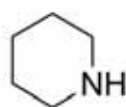
- kolba kulista o pojemności 500 cm³,
- lejek wraz z sączkiem,
- łaźnia wodna

Odczynniki:

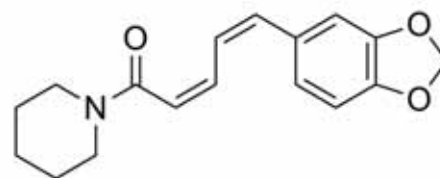
- pieprz mielony ok. 50 g
- 2 g wodorotlenku potasu
- alkohol etylowy (odbarwiony denaturat) – 300 cm³,
- alkohol izopropylowy (do krystalizacji, można go zastąpić acetonem, metanolem lub etanolem).



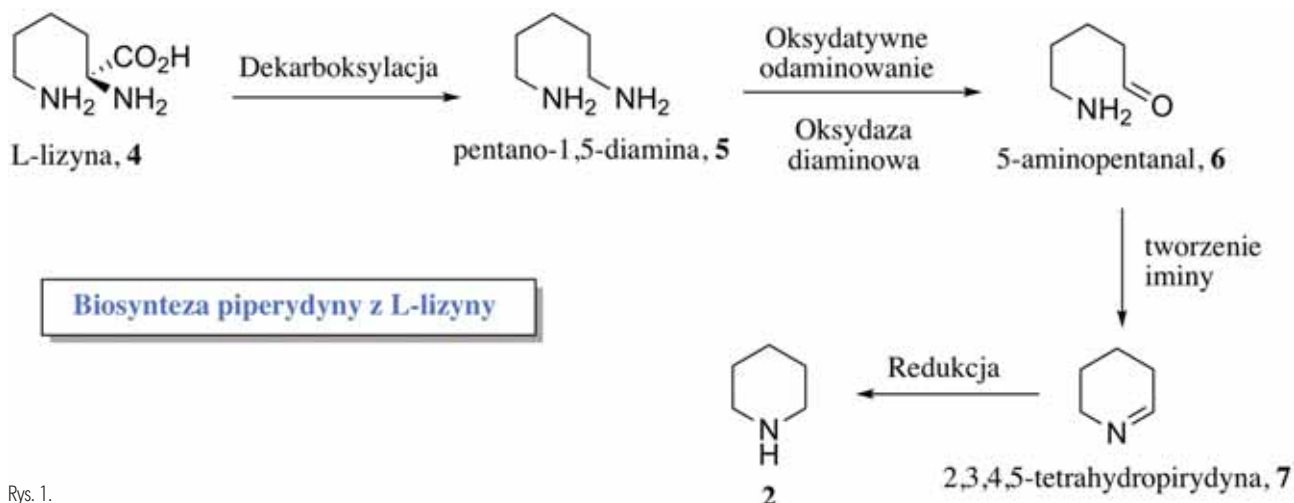
Piperyna, **1**



Piperidyna, **2**



Chawicyna, **3**



Rys. 1.

Wykonanie:

Umieścić pieprz w kolbie i zalać alkoholem. Naczynie umieścić w łaźni z gorącą wodą i zawartość mieszać bałgietką. Macerowanie przeprowadzać przez co najmniej 24 godziny, co jakiś czas zmieniając wodę w naczyniu na gorącą. Następnie ciepłą mieszaninę odsączyć. W tym czasie przygotować alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu, 2 g KOH w 20 cm³ etanolu lub izopropanolu, często mieszając – wodorotlenek potasu bardzo wolno się rozpuszcza. Dalej przesącz zatężyć do ok. połowy objętości poprzez destylację lub odparowanie rozpuszczalnika i dodać alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu. Roztwór odstawić na ok. jedną godzinę. Po tym czasie mieszaninę ponownie przesączyć. Następnie dodać około 200 cm³ zimnej wody w celu wytrącenia piperyny. Powstałą zawiesinę odstawić na około 24 godziny w celu upostaciowania osadu. Otrzymany produkt odsączyć i wysuszyć. Surową piperynę przekrystalizować z małej ilości alkoholu i odstawić do powolnej krystalizacji. Otrzymuje się około 1,2 g (ok. 2,4%) piperyny w postaci długich lśniących kryształów, koloru

bezbarnego lub żółtego. Jeśli powstały produkt będzie brązowego koloru, przekrystalizować z dodatkiem węgla aktywnego.

Metoda 2: Z wykorzystaniem aparatu Soxhleta

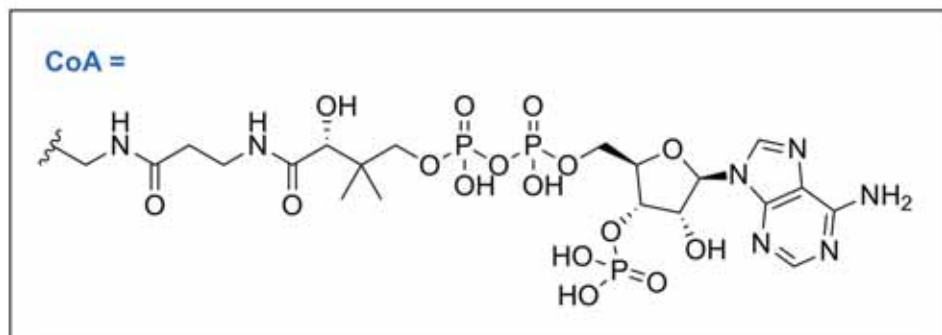
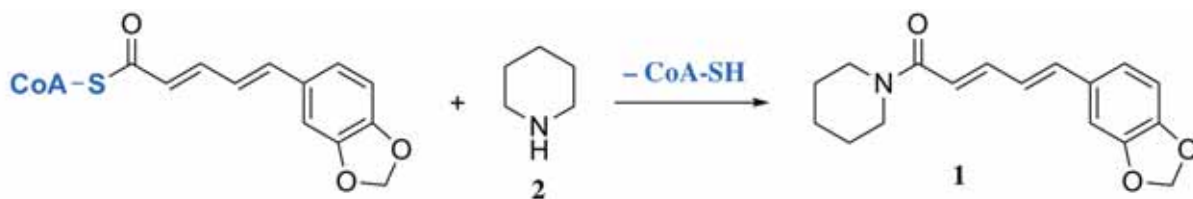
Uwaga, nie stosować pieprzu mielonego, ponieważ może on doprowadzić do niedrożności aparatu Soxhleta i uniemożliwić ekstrakcję.

Sprzęt:

- Aparat Soxhleta
- kolba kulista o pojemności 500 cm³,
- lejek wraz z sączkiem,
- czasza grzejna (lub łaźnia wodna)

Odczynniki:

- pokruszone owoce pieprzu, ok. 50 g,
- 2 g wodorotlenku potasu
- alkohol etylowy (odbarwiony denaturat) – 250 cm³,
- alkohol izopropylowy (do krystalizacji, jeśli brakuje można zastąpić acetonem, metanolem lub etanolem).



Rys. 2. Przemiana piperydyny w piperynę.

Wykonanie:

Umieścić ok. 50 g rozkruszonych owoców pieprzu i ekstrahować przy użyciu 250 cm³ etanolu (odbarwionego denaturatu) przez 2 godziny. W tym czasie sporządzić alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu, 2 g KOH w 20 cm³ etanolu lub izopropanolu, często mieszając – wodorotlenek potasu bardzo wolno się rozpuszcza.

Po zakończonej ekstrakcji jeszcze ciepły roztwór przesycać przez lejek z bibułą filtracyjną. Następnie przesycać zatężyć do ok. połowy objętości (destylacja lub odparowanie rozpuszczalnika) i dodać alkoholowy roztwór wodorotlenku potasu, w celu pozbycia się związków balastowych, m.in. kwasów tłuszczowych. Roztwór pozostawić na ok. jedną godzinę. Po tym czasie mieszaninę oczyścić przez filtrację. Do przesącza dodać ok. 200 cm³ zimnej wody, w celu wytrącenia surowej piperyny. Mieszaninę pozostawić na 24 godziny w celu upostaciowienia osadu. Po tym czasie surową piperynę odsączyć i wysuszyć. Otrzymany produkt przekrystalizować z małej ilości rozpuszczalnika (etanolu lub izopropanolu) i odstawić do powolnej krystalizacji. Otrzymuje się około 2 gramów (ok. 4%) piperyny w postaci długich lśniących kryształów, koloru bezbarwnego lub żółtego.



Zdjęcie 1. Kryształy piperyny



Zdjęcie 2. Krystalizowanie piperyny.

Właściwości piperyny

Piperyna tworzy lśniące kryształy koloru bezbarwnego do kremowo-żółtego, o temperaturze topnienia 130 °C, rozpuszczalna w większości rozpuszczalników organicznych, nierozpuszczalna w wodzie. Wzór sumaryczny C₁₇H₁₉NO₃, masa molowa 285,34 g·mol⁻¹.

Mgr inż. Andrzej Günther

Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Literatura:

- [1] S. K. Okwute and H. O. Egharevba, "Piperine-Type Amides: Review of the Chemical and Biological Characteristics," *Int. J. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 99–122, 2013.
- [2] S. Kumar, C. Bhandari, P. Sharma, and N. Agnihotri, *Role of Piperine in Chemoresistance*, 1st ed., vol. 2. Elsevier Inc., 2018.
- [3] A. N. Shikov, O. N. Pozharitskaya, V. G. Makarov, H. Wagner, R. Verpoorte, and M. Heinrich, "Medicinal Plants of the Russian Pharmacopoeia: Their history and applications," *J. Ethnopharmacol.*, vol. 154, no. 3, pp. 481–536, 2014.
- [4] N. Atal and K. Bedi, "Bioenhancers: Revolutionary concept to market," *J. Ayurveda Integr. Med.*, 2010.

Chemiczny napęd „śledzia”

Zespół chemików z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika tworzy na zlecenie Akademii Marynarki Wojennej z Gdyni napęd dla sztucznej ryby – „śledzia”, która ma wykrywać aktywność obcych obiektów marynarki wojennej. Dzięki wykorzystaniu inteligentnego materiału robot w wodzie ma być niemożliwy do wykrycia.

„Podjęliśmy próbę stworzenia napędu naśladującego ten występujący u żywych organizmów, np. ryb. Znane są projekty dotyczące tzw. sztucznych mięśni, które uwzględniają różnego typu materiały polimerowe o specjalnych właściwościach. Będziemy próbowali wykorzystać tego typu podejście” – wyjaśnił w rozmowie z PAP kierownik zespołu fizykochemii polimerów Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu dr hab. Jacek Nowaczyk.

Jedną z propozycji jest wykorzystanie specjalnych elastomerów lub nanocząstek o właściwościach magnetycznych. Możliwe jest także wykorzystanie polimerów przewodzących prąd elektryczny. – dodał toruński chemik. Naukowiec przyznaje, że dokładne mechaniczne zaprojektowanie tego napędu jest bardzo skomplikowane. Sam napęd tworzyć będą mikrokomórki, które będą zmieniały swoją objętość, przez co ten układ – jak mięsień w organizmie – będzie zmieniał kształt, wywołując odpowiedzi i ruch całego mechanizmu.

PAP – Nauka w Polsce