**Алкалоїди**

Алкалоїди – це група нітрогеновмісних органічних сполук, переважно рослинного походження, що виявляють основні властивості та високу біологічну активність. За хімічною будовою більшість алкалоїдів відносяться до гетероциклічних сполук.

Алкалоїди широко розповсюдженні у рослинному світі. Особливо багаті на алкалоїди родини макових, лютикових, бобових та ін. Як правило, в рослині міститься декілька алкалоїдів, що мають подібну структуру. Багато алкалоїдів мають сильну біологічну дію: у великих дозах вони часто є отрутами, в малих дозах вони широко використовуються як лікарські засоби. В рослинах містяться переважно у вигляді солей органічних кислот.

Алкалоїди переважно кристалічні речовини з гірким смаком, без кольору, практично нерозчинні у воді, добре розчинні в хлороформу, бензені, ефірі. Солі алкалоїдів, навпаки, добре розчиняються у воді та нерозчинні в органічних розчинниках.

Існує два основних методів виділення алкалоїдів з рослин – екстракція у вигляді солей та екстракція у вигляді основ. Для визначення алкалоїдів використовують загальні, так звані групові реакції, що характерні для всіх алкалоїдів, та специфічні реакції, що характерні для певних груп алкалоїдів. Групові реакції засновані на здатності алкалоїдів утворювати з декількома реагентами важкорозчинні у воді осади простих чи комплексних солей. Найчастіше для осадження алкалоїдів використовують розчин йоду у калій йодиді (реактив Вагнера), розчин вісмут йодиду у калій йодиді (реактив Драгендорфа), розчин таніну, пікринової кислоти та ін. Специфічні реакції – це переважно реакції утворення забарвлення, що базуються на перебігу процесів дегідратації, окиснення, конденсації та ін. Так, під дією нітруючої суміші (реактив Ердмана), суміші сірчаної кислоти та формальдегіду (реактив Маркі), багато алкалоїдів утворюють забарвлені розчини.

Для алкалоїдів загальноприйнята хімічна класифікація, в основі якої покладена природа гетероциклу, що міститься в структурі алкалоїду.

**Дослід 1. Розчинність алкалоїдів та їх солей**

У пробірку наливають розчин солі алкалоїду та 5-6 крапель води, спостерігають за розчинністю, спостереження викладають у висновку. Дві краплі отриманого розчину переносять у другу пробірку та доливають 1 краплю розчину їдкого натру. Випадає білий осад алкалоїду, нерозчинного у воді, який залишають для проведення досліду. Ще дві краплі розчину алкалоїду змішують у пробірці з 2 краплями сульфатної кислоти, спостерігають і роблять висновки

про розчинність у воді сульфатнокислогоалкалоіду. До біолого осаду алкалоїду, що залишився у пробірці додають 5 крапель хлороформу, вміст пробірки перемішують та дають відстоятись.

***Зверність увагу!*** Деякі запропоновані алкалоїди представлені у вигляді солей, томі спочатку їх необхідно нейтралізувати. Деякі сульфатнокислі алкалоїди здатні до флуоресценції. Для спостереження цього явища до пробірки з сульфатнокислим алкалоїдом до верху доливають воду.

**Дослід 2. Якісна реакція на алкалоїди групи хіноліну**

1 краплю вихідного розчину алкалоїду підкислюють 1 краплею розведеної

сульфатної кислоти, розбавляють 2 краплями води. Краплю приготовленого розчину наносять на предметне скло та поруч з нею – 1 краплю спиртового розчину йоду. На межі зіткнення крапель спостерігають утворення зелених кристалів герепатиту: ((алкалоїд)4·(H2SO4)2·(HI)2·I2·6H2O).

**Дослід 3. Талейохінна проба на алкалоїди групи хіноліну та ізохіноліну**

У пробірку поміщаю 5 крапель води, 1 краплю розчину алкалоїду, 1 краплю аміаку та 2 краплі бромної води. Вміст пробірки енергійно струшують – з'являється зелене забарвлення. Реакція представлена на прикладі хініну.



**Дослід 4. Утворення щавлевокислих солей**

До розчину алкалоїду додають фенолфталеїн. Забарвлення нейтралізують водним розчином щавлевої кислоти. Утворений розчин виливають у фарфорову чашку і випаровують до густої маси, з неї при охолодженні виділяються кристали. Ця реакція відноситься до групових, характеризує основні властивості

алкалоїдів.

**Дослід 5. Мурексидна проба**

Субстанцію у фарфоровій чашці обробляють окисником (Н2O2, Вг2, конц. НNO3 або ін.) і випарюють на водяному нагрівнику досуха. При змочуванні залишку 1-2 краплями розчину аміаку з’являється пурпурово-червоне забарвлення:



Реакція представлена на прикладі кофеіну

Мурексидна проба – це групова реакція на ксантини (або реакція на алкалоїди пуринового ряду).

**Дослід 6. Реакція алкалоїдів з таніном**

У пробірку насипають кілька кристалів кофеїну, додають 4 краплі розчину таніну. Утворений білий осад розчиняється при надлишку розчину таніну. Реакція характерна для алкалоїдів групи піридину і піперидину.

**Лабораторна робота**

**Одержання алкалоїдів та дослідження їх властивостей**

**Завдання 1.** Здійснити досліди 1-6 для запропонованих сполук. Записати спостереження та відповідні рівняння реакції.

Таблиця 1 – Речовини для проведення дослідів

**Завдання 2.** Здійснити синтез кофеїну з чайного листя.

**Теоретичні відомості**

Основними природними джерелами пуринових алкалоїдів, до яких відноситься кофеїн, є рослинні продукти, які застосовуються для приготування напоїв – листя чаю, зерна кави, боби какао. Вміст кофеїну є однією з найважливіших характеристик чаю, кави і розчинних кавових напоїв.

Діючи на центральну нервову систему, кофеїн насамперед виявляє вплив на кору головного мозку та мозкові центри вищої нервової діяльності. Це виражається в основному у зменшенні відчуття втоми, покращенні розумової діяльності, загостренні слуху та зору. Кофеїн посилює серцеві скорочення, розширює судини головного мозку, серця, легень та ін. Завдяки дії кофеїну, відбувається перерозподіл крові в організмі внаслідок розширення судин життєво важливих органів, покращується їх робота. Судини черевної порожнини переважно звужуються під дією кофеїну.

Вміст кофеїну в листі чаю досягає 3%, в зернах кави - 1,5%.

Розчинність кофеїну в холодній воді обмежена, але підвищується при нагріванні. Аналогічна залежність розчинності спостерігається і в спирті. Значно краще кофеїн розчинний в хлороформі, хлористому метилені, етилацетаті і т.п. Легкість розчинення кофеїну в хлоровмісних органічних розчинниках застосовується при його екстракції з водних розчинів.

**Методика виконання**

У невеличкий тигель вносять 2-3 г попередньо зваженого чайного листя та накривають годинниковим склом. Помішають на плитку із закритою спіраллю та обережно нагрівають. Через кілька хвилин виділяється вода, після чого сублімується кофеїн. Декілька кристалів поміщають у пробірку і проводять якісну реакцію. Для цього до кофеїну додають 2 краплі соляної кислоти, і 4 краплі розчину калій йодиду. Утворений осад розчиняють при нейтралізації розчином натрій гідроксиду розведеним. При цьому жовтий осад стає коричневим. Записати рівняння реакції. Зважують сублімовані кристали кофеїну, визначають вихід продукту (%) з природної сировини.

**Аналіз одержаних результатів**

Проводять якісний аналіз отриманого осаду.

***Мурексидна реакція***. Кофеїн при окисненні перетворюється на сполуку оранжевого кольору – амалінову кислоту. При дії аміаку утворюється сіль, яка називається мурексидом.

1. 10 мг кофеїну розчиняють у воді.
2. Краплю отриманого розчину наносять на предметне скло, додають 1-2 краплі концентрованої нітратної кислоти або 1 краплю 30 %-ного водного розчину пероксиду водню і 1 краплю 10 %-ної соляної кислоти.
3. Суміш обережно випарюють досуха. Скло охолоджують, додають 1 краплю концентрованого розчину аміаку. Багряно - червоний колір плями вказує на наявність кофеїну.

***Реакція з реактивом Вагнера***

До 1,0 мл розчину кофеїну в воді при нагріванні додають 1 - 2 краплі розчину йоду (С = 0,1 моль/л), 1-2 краплі розведеної хлоридної кислоти. Утворення помаранчево-червоного або червоно-коричневого осаду є якісною реакцією на кофеїн.

***Реакція з таніном***

До 1,0 мл розчину кофеїну додають краплями 0,1% розчин таніну і спостерігають утворення безбарвного або жовтуватого аморфного осаду, який розчиняється в надлишку реактиву.

**Завдання 3.** Виявлення алкалоїдів в рослинній сировині

**Теоретичні відомості**

Алкалоїди – нітрогеновмісні органічні основи, переважно рослинного походження, також є продуктом життєдіяльності грибів та деяких нижчих тварин. Назву (подібні до лугів) ці сполуки отримали через лужну реакцію водних розчинів перших ізольованих представників.

Найбільше алкалоїдів у рослинах таких родин: макових, пасльонових (дурман, беладона, тютюн, петунія та блекота), жовтецевих (анемона, калюжниця болотна), метеликових (конюшина, люпин). Кількість алкалоїдів та їхній склад неоднакові не тільки в різних видах рослин, а й у різних частинах тих самих рослин. В одній і тій самій рослині, як правило, міститься кілька різних алкалоїдів. Іноді це число може досягати понад 20.

У рослинах алкалоїди перебувають у вигляді солей численних органічних (винної, лимонної, яблучної, мурашиної, цитринової, щавлевої, малонової, янтарної, молочної, оцтової та ін.), іноді неорганічних кислот (сірчаної, фосфорної). Солі алкалоїдів добре розчиняються у воді (у вільному стані алкалоїди, як правило, не розчинні у воді).

* медицині алкалоїди використовуються як лікарські препарати при лікуванні захворювань серцево-судинної, шлунково-кишкової, нервової систем. Застосування алкалоїдів в медицині з кожним роком стає все більш різноманітним.
* харчовій промисловості створені цілі галузі по випуску продукції з тонізуючою дією, яка зумовлена вмістом алкалоїдів в вихідній сировині (чай, кава, какао). Ряд алкалоїдів використовують в сільському господарстві як контактні інсектициди проти ряду шкідників (препарати чемериці, анабазин, відвар тютюну).

Алкалоїди вилучають з рослинної сировини, як у вигляді солей, так і у вигляді основ.

В першому випадку сировину обробляють розведеними розчинами органічних чи мінеральних кислот, солі яких добре розчинні у воді або спирті. Використовують винну, лимонну, оцтову, сульфатну, хлоридну та інші кислоти. В цьому випадку в екстракт потрапляють вуглеводи, білки та інші супутні речовини.

У другому випадку сировину змочують концентрованим розчином аміаку, який витісняє алкалоїди-основи з солей. Після цього алкалоїди вилучають органічним розчинником (діетиловим етером, хлороформом, дихлорметаном, бензеном та ін.). В екстракт потрапляють воски, смоли, каротиноїди та ін.

Розрізняють загальні якісні реакції, за допомогою яких виявляють присутність алкалоїдів в рослинній сировині, і якісні реакції на наявність окремих алкалоїдів чи певних груп алкалоїдів.

Загальні якісні реакції (реакції осадження) ґрунтуються на здатності алкалоїдів до комплексоутворення. Реакції на окремі алкалоїди ґрунтуються на специфічних властивостях алкалоїдів та наявності в їх структурі функціональних груп. Виходячи з того, що чутливість реагентів різна, для виявлення алкалоїдів в рослинній сировині завжди проводять 5-10 реакцій.

**Порядок виконання роботи**

Для вилучення алкалоїдів застосовують барбарис, барвінок, чистотіл, конюшину, зелений та чорний чай, зерна кави та розчинну каву.

***Приготування екстрактів рослинної сировини***

***Метод 1***

1 г подрібненої рослинної сировини поміщують в колбу ємністю 100 мл, заливають 25 мл 1%-ної соляної кислоти і нагрівають на киплячій водяній бані на протязі 5 -10 хв. Після охолодження екстракт фільтрують.

***Метод 2***

1 г подрібненої рослинної сировини поміщують в колбу ємністю 100 мл, заливають 20 мл 5%-ної оцтової кислоти, перемішують на магнітній мішалці протягом 1год, після чого фільтрують.

***Метод 3***

2 г подрібненої сировини поміщують в колбу ємністю 100 мл, додають 1 мл концентрованого розчину аміаку и 20 мл хлороформу чи дихлорметану. Суміш 1 год. перемішують на магнітній мішалці, після чого фільтрують. Розчин упарюють досуха на ротаційному випарювачі. Сухий залишок обробляють при нагріванні 15 мл 1%-ної НС1 для вилучення алкалоїдів. Розчин після фільтрування використовують для якісного аналізу.

***Якісний аналіз отриманих екстрактів***

Для проведення якісного аналізу в пробірки поміщують по 1 мл отриманого екстракту і по краплях додають відповідний реактив (згідно *таб.* *2*).

При наявності алкалоїдів зразу ж або через деякий час повинен утворитись осад. Кількість осаду залежить як від вмісту алкалоїдів, так і від їх чутливості до реактиву.

Таблиця 2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***№*** | ***Реагент*** | ***Що спостерігається*** |
|  |  |  |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Реактив Вагнера-Бушарда (K[I3]) - | бурий осад |
|  | розчин 1,27 г йоду в 100 мл 2%-ного |  |
|  | розчину йодиду калію |  |
| 2 | Реактив Драгендорфа (KBiI4) - | помаранчевий або червоно- |
|  | розчин основного нітрату вісмуту і | бурий осад |
|  | йодиду калію з додаванням оцтової |  |
|  | кислоти |  |

27

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *Продовження таблиці 2* |
| 1 | 2 | 3 |
| 3 | Реактив Бертрана | білий аморфний осад |
|  | (SiO2 12WO3 2Н2O) – |  |
|  | 1%- ний водний розчин кремній- |  |
|  | вольфрамової кислоти |  |
| 4 | Реактив Зоненштейна | жовтуватий аморфний осад |
|  | (НзРО4 12МоОз 2Н2О) – |  |
|  | 1%-ний водний розчин фосфорно- |  |
|  | молібденової кислоти |  |
|  |  |  |
| 5 | Реактив Шейблера | білий аморфний осад |
|  | (Н3РО4 12WO3 2Н2O) – |  |
|  | 1%-ний водний розчин фосфорно- |  |
|  | вольфрамової кислоти |  |
|  |  |  |
| 6. | Реактив Маркі - конц. H2SO4 з | малинове чи малиново-червоне |
|  | додаванням 40%-ного формаліну (1 | забарвлення |
|  | крапля формаліну на 1 мл кислоти) |  |
|  |  |  |
| 7 | Розчин таніну 0,1%-ний | білий або жовтуватий аморфний |
|  |  | осад |
|  |  |  |

**Аналіз одержаних результатів**

Результати спостережень та висновки щодо вмісту алкалоїдів у відповідній рослинній сировини заносять в *таблицю* *3.*

*Таблиця 3*

***Екстракт рослинної сировини***

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Реагент*** |  |  |  |  |
|  | *вид сировини* | *вид сировини* | *вид сировини* | *вид сировини* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

Реактив

Вагнера

Реактив

Драгендорфа

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

Реактив

Бертрана

Реактив

Зоненштейна

Реактив

Шейблера

Реактив

Маркі

Розчин

таніну

**Запитання для самоперевірки**

1. Які сполуки відносяться до алкалоїдів? Наведіть приклади.
2. Які існують типи класифікації алкалоїдів?
3. Як алкалоїди розповсюджені в рослинному світі? Наведіть приклади рослинних джерел алкалоїдів.
4. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості алкалоїдів.
5. Обгрунтуйте методи вилучення алкалоїдів з рослинної сировини.
6. Як виділити алкалоїди з рослинної сировини в формі солей?
7. Як виділити алкалоїди з рослинної сировини в формі основ?
8. Чи відрізняються фізико-хімічні властивості солей алкалоїдів і основ?
9. Які ви знаєте методи виявлення алкалоїдів в рослинній сировині
10. На чому ґрунтуються методи виявлення алкалоїдів в рослинній сировині?