

Terpeni - prirodni organski spojevi

Subotić, Marina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:536976>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-15**

REPOZITORIJ

PTF OS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Marina Subotić

Terpeni - prirodni organski spojevi

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Terpeni - prirodni organski spojevi

Završni rad

Nastavni predmet

Organska kemija

Predmetni nastavnik: doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač

Student/ica: Marina Subotić (MB:3667 /12)

Mentor: doc. dr. sc. Dajana Gašo-Sokač

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena:

Potpis mentora:

TERPENI - PRIRODNI ORGANSKI SPOJEVI

Sažetak

Terpeni su velika grupa prirodnih spojeva opće formule $(C_5H_8)_n$. Kroz povijest su se upotrebljavali i još se upotrebljavaju u razne svrhe i u svim područjima života kao što su: proizvodnja parfema, medicina, prehrambena industrija. Poznato je oko 30000 različitih terpena (Baran, Maimone, 2007.), a njihova osnovna struktura izgrađena je od 2-metilbutanske jedinice koja se često naziva i izoprenska jedinica. Na temelju broja n u općoj formuli $(C_5H_8)_n$ ili broja C atoma terpeni se dijele na hemiterpene (C5), monoterpene (C10), sesquiterpene (C15), diterpene (C20), sesterpeni (C25), triterpeni (C30), tetraterpeni (C40), politerpeni (>C 40). Terpeni se često nazivaju i izoprenoidi. S obzirom na funkcijske skupine terpene uglavnom čine ugljikovodici, alkoholi i njihovi glikozidi, eteri, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline i esteri.

Ključne riječi: izoprenska jedinica, terpeni

TERPENS - NATURAL ORGANIC COMPOUNDS

Summary

Terpens are a large group of natural organic compounds of general formula $(C_5H_8)_n$. Throughout history they have been used and they still are used for various purposes and in all areas of life such as: the production of perfume, medicine, food industry. It is known about 30,000 different terpenes (Baran, Maimone, 2007.), and their basic structure is built of 2-methylbutanoic unit is often called isoprene units. They can be classified on the basis of value of n or number of carbon atoms present in the structure into hemiterpene (C5), monoterpenes (C10), sesquiterpene (C15), diterpenes (C20), sesterpens (C25), triterpenes (C30), tetraterpens (C40), polyterpenes (>40C). Terpenes are often called isoprenoids. Given the nature of the functional group terpens mainly consist: hydrocarbons, alcohols and their glycosides, ethers, aldehydes, ketons, carboxylic acids and esters.

Keywords: isoprene units, terpenes

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. OTKRIĆA	2
3. PODJELA TERPENA	6
3.1. Hemiterpeni	6
3.2. Monoterpeni	6
3.3. Seskviterpeni.....	9
3.4. Diterpeni	10
3.5. Sesterpeni	12
3.6. Triterpeni	12
3.7. Tetraterpeni	13
3.8. Politerpeni.....	14
4. BIOSINTEZA	15
5. ETERIČNA ULJA	18
6. TERPENI I ZAČINSKO BIJE	19
6.1. Kurkuma.....	19
6.2. Đumbir	23
6.3. Lovorov list.....	26
8. LITERATURA	29

1. UVOD

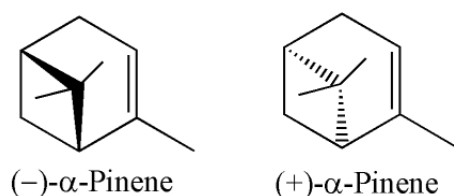
Pojam terpeni potječe od terpentina (lat. *Balsamum terebinthinae*). Terpentin, je svijetla do tamno obojena gusta otopina smola u eteričnim uljima. U kemijskom pogledu to je mješavina nezasićenih ugljikovodika, a glavni sastojak je pinen. Terpentin se dobiva tehnikom smolarenja tj. urezivanja kosih ureza u koru četinjača iz kojih se onda izlučuje balzam koji se sabire i skuplja u bačve. Sirovi se terpentini čisti i zatim destiliraju s pomoću vodene pare, pri čemu u destilat prelazi terpentinsko ulje, a zaostaje kolofonij (nehlapive smolne kiseline). Terpentini se upotrebljavaju kao otapalo za masnoće, za izradu melema, lakova i sapuna. Terpentinsko ulje karakterističnog je mirisa po borovoj smoli. Upotrebljavaju se u proizvodnji sintetskih mirisa i kamfora, sapuna, insekticida, lakova, kao otapalo i razrjeđivač.

Drvo četinjača, citrusi, korijander, matičnjak, eukaliptus, lavanda, ruža, kadulja, timijan i brojne druge biljke ili dijelovi biljaka (korijen, stabljika, lišće, cvijeće, plod, sjemenka) ugodnog su mirisa, specifičnog okusa i često imaju specifično farmakološko djelovanje. Upravo su terpeni nosioci navedenih svojstava. Terpeni su hlapljive tvari koje daju biljkama i cvijeću njihov karakterističan miris. Biološka i kemijska funkcija terpena u biljkama još nije u potpunosti razjašnjena. Brojne biljke proizvode hlapive terpeene s ciljem privlačenja određenih insekata u svrhu oprašivanja ili odbijanja određenih životinja. Nadalje terpeni imaju važnu ulogu kao signalni spojevi i faktori rasta (fitohormoni). Brojni insekti metaboliziraju terpeene iz biljaka i na taj način proizvode hormone rasta i feromone (Breitmaier, 2006.).

Poznato je oko 30000 terpena, a osnovnu strukturu terpena izgrađuje 2-metilbutanska jedinica koja se često naziva izoprenska jedinica (C₅). Terpeni se često nazivaju izoprenoidi. U prirodi, terpeni su uglavnom ugljikovodici, alkoholi i njihovi glikozidi, eteri, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline i esteri.

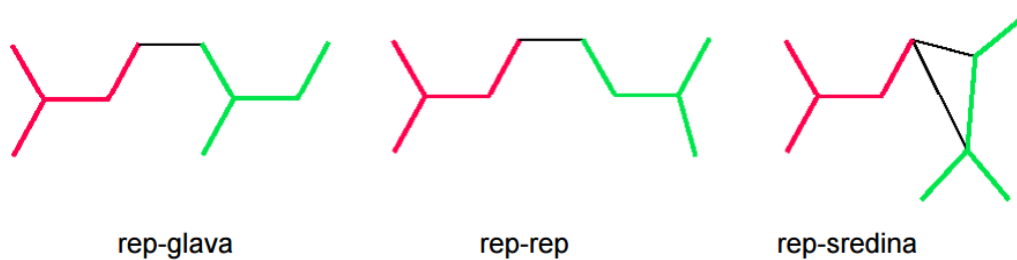
2. OTKRIĆA

Proučavanje terpena počelo je u ranom devetnaestom stoljeću razvojem izolacijskih tehnika u prvom redu destilacije. Jedno od najranijih i najvažnijih istraživanja terpena odnosno terpentinskog ulja proveo je J. J. Houton de la Billardiere 1818. godine. Krajem 19. stoljeća dolazi do naglog istraživanja i razvoja terpena, a neki od najvažnijih kemičara koji su se bavili istraživanjem terpena bili su: Dumas, Berthelot, Tilden, Semmler i Wallach. Najveći problem u istraživanju bilo je odvajanje čistih sastojaka iz kompleksnih smjesa i određivanje njihove strukture. Prije kromatografskih i spektroskopskih metoda određivanja sastojaka nije bilo učinkovitih sredstava za razdvajanje sastojaka sličnog vrelišta i tališta. Unatoč svim preprekama krajem 19. stoljeća otkriveno je mnogo važnih terpena poput kamfora, α -pinen i citrala (Croateu, 1998.), **Slika 1.**

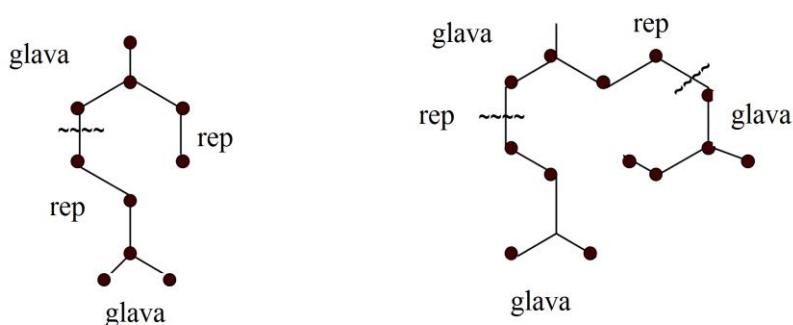


Slika 1. α -pinen

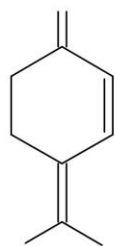
Termalnim razlaganjem terpena dobiva se kao jedan od produkata izopren, a njemački kemičar Otto Wallach prvi je prepoznao pravilne strukture terpena i istaknuo da se terpeni mogu izgraditi od izoprenskih jedinica, a što je doprinjelo razvoju izoprenskog pravila. Wallach je shvatio da je ključan zadatak u proučavanju terpena eteričnih ulja identifikacija na temelju kristalnih derivata i da je to najbolji način za odvajanje i identifikaciju kemijskih tvari sa sigurnošću. Na temelju Wallachovog istraživanja u to doba je bilo izolirano i identificirano tisuće spojeva u eteričnim uljima. Wallach je za svoj rad dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1910. godine (Croateu, 1998.). Ingold je sugerirao da su izoprenske jedinice povezane u terpenima po principu glava-rep. Izoprenske jedinice su često vezane na tzv. „glava-rep“ način, ali nije neuobičajna varijanta „rep-rep“, a neki produkti su nastali i kondenzacijom tipa „rep-sredina“ (**Slika 2. i 3.**) (Bano, 2007.), a neki npr. karotenoidi su vezani po principu rep-rep u svojoj sredini.



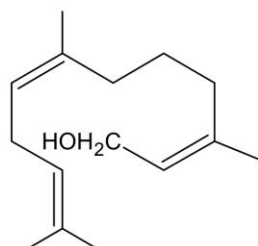
Slika 2. Prikaz načina povezivanja terpena



Primjeri:



Mircen



Farnesol

Slika 3. Prikaz načina povezivanja terpena

Lavoslav Ružička je jedan od najznačajnijih hrvatskih kemičara 20. stoljeća. Djelovao je u doba kada su analitičke metode i metode strukturne analize bile u povoju, a svi njegovi strukturni dokazi temeljili su se na klasičnoj preparativnoj kemiji i njegovoj intuiciji. Ružička je Wallachovo izoprensko pravilo iskoristio kao smjernice da zaključi strukture velikog

raspona terpena. Utvrdio je strukturnu jedinicu zajedničku svim terpenima, te je ustanovio da se raspored skupina od pet ugljikovih atoma nađen unutar svakog spoja može povezati strukturom molekule izoprena (Pine, 1994.). Za svoj rad i doprinos na području terpena, Ružička je dobio Nobelovu nagradu za kemiju 1939. godine. Izoprensko pravilo je po svome značenju empirijsko, jer se temelji na činjenici da su terpeni doista svojom strukturom ugljikovih atoma sastavljeni od izoprenskih jedinica. Simonsen je 1937. godine određivši strukturu seskviterpena eremofilona ustanovio prvu iznimku izoprenskog pravila, a O. Jager 1952. godine pri određivanju konstitucije triterpena lanosterola naišao i na drugu iznimku. Strukture eremofilona i lanosterola sadrže pet ugljikovih atoma koji ne čine izoprensku jedinicu, pa je izoprensko pravilo trebalo modificirati kako bi razjasnilo i obuhvatilo i te iznimke. Ružičkino biogenetsko izoprensko pravilo se temeljilo na tome da ne definira građu ugljikove strukture, nego tijek hipotetičke biogeneze terpena. U biogenezi terpena iz izoprenskih jedinica tipa Δ^3 - i Δ^2 -izopentil pirofosfata nastaju alifatski prekursori tipa geraniola, farnesola, geranil-geraniola, skvalena, likopresena i drugih izoprenologa koji se mogu u daljnjem slijedu biogeneze ciklizirati, pregrađivati. Prekursori ne moraju biti samo njihovi izomeri kojima su sve dvostruke veze *trans*-konfiguracija, nego i neki njihovi *cis*-izomerni oblici. Takvu funkciju mogu imati i izomerni alkoholi koji su s primarnim alkoholima u alilnoj ravnoteži, kao što su linalool, nerolidol i geranil-linalool. Biogenetičko izoprensko pravilo se temelji na pretpostavci da su sve reakcije koje obuhvaćaju u skladu s općim načelima organske kemije. Na konačno oblikovanje terpenske molekule utječe ciklizacija i pregradnja. Ciklizacija najviše utječe na strukturu, dok su pregradnje najčešće vezane uz ciklizacije i obično određuju konačnu strukturu terpenske molekule. Postoje dva niza daljnjih izmjena terpenskih struktura nastalih ciklizacijama i pregradnjama, a to su:

1. Oksidacije, redukcije i uvođenje dvostrukih veza (dehidriranje) koje ne mijenjaju prvobitnu ugljikovu strukturu molekule
2. Odcjepljivanje alkilnih skupina, skraćivanje alifatskih bočnih lanaca, otvaranje prstenova ili uvođenje novih ugljikovih atoma što uzrokuje promjenu molekularne strukture

Za brojne terpenske strukture koje su posljedica pregradnje u skladu s biogenetskim izoprenskim pravilom vrijedi i izoprensko pravilo, ako te pregradnje dovode do struktura

formalno sastavljenih od izoprenskih jedinica npr. lupeol, amirin, abitinska kiselina i mnogi drugi terpeni. Na drugu skupinu terpena, nastalu pregradnjama i daljnjim preobrazbama ne može se primjeniti izoprensko pravilo, npr. eromofilon i lanosterol, fridelin i drugi triterpeni. Biogenetičko izoprensko pravilo 1953. godine formulirano je na osnovi strukture terpenskih spojeva. Pri formuliranju tog pravila nemoguće je za svaki slučaj uzimati u obzir konfiguraciju, zato što je raznolikost ugljikovih struktura prevelika (Ružička, 1989).

3. PODJELA TERPENA

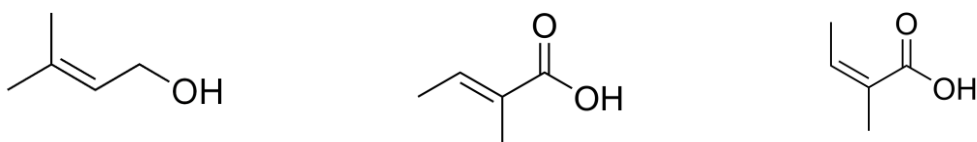
Terpeni se dijele na temelju broja n u općoj formuli $(C_5H_8)_n$ ili broja C atoma na: hemiterpene (C₅), monoterpene (C₁₀), sesquiterpene (C₁₅), diterpene (C₂₀), sesterpeni (C₂₅), triterpeni (C₃₀), tetraterpeni (C₄₀), politerpeni (>C 40). Svaka skupina se nadalje dijeli u podskupine u ovisnosti od broja prstenova koji se nalaze u molekuli:

- Aciklički terpeni- ne posjeduju prstenastu strukturu
- Monociklički terpeni- prisutan jedan prsten
- Biciklički
- Triciklički
- Tetraciklički

Ovisno o funkcijskoj skupini, terpeni su ugljikovodici, alkoholi, fenoli, aldehidi, ketoni, kiseline i esteri.

3.1. Hemiterpeni

Hemiterpeni su izgrađeni od 5 C-atoma (1 C₅ jedinica) i najjednostavniji su terpeni, poznato je oko 50 hemiterpena. Najpoznatiji hemiterpen je **izopren** koji je osnovna jedinica svih terpena. Hemiterpeni su građeni od 2-metil-1,3-butandiena (izopren) i 3-metil-2-buten-1-ola (prenol) (**Slika 4.**). Većina hemiterpena se pojavljuje kao ulja i uglavnom su netopljivi u vodi. Hemiterpeni se mogu naći u različitim dijelovima biljke, a najpoznatiji hemiterpeni su tiglinjska i angelinska kiselina, **Slika 4.** (Breitmaier, 2006).



Slika 4. Prenol, tiglinjska kiselina i angelinska kiselina

3.2. Monoterpeni

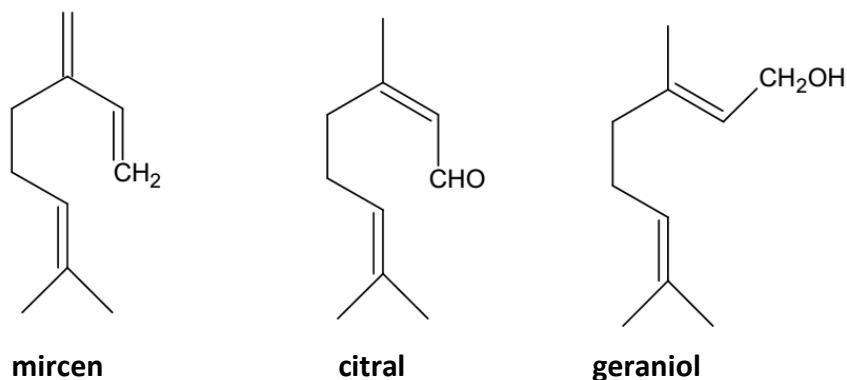
Monoterpeni su izgrađeni od 10 C-atoma (2 C₅ jedinice) i glavni sastojci su eteričnih ulja ljekovitih biljaka i začina gdje čine do 5% težine suhog biljnog materijala. Monoterpeni se

dijele na hlapljive i nehlapljive terpene. Hlapljivi monoterpeni su sastojci eteričnih ulja, a nehlapljivi su iridoidi i sekoiridoidi. Iridoidi su monoterpeni sa skeletom iridina i sadrže najmanje dvije kisikove funkcijske skupine. Sekoiridoidi formalno nastaju iz iridoida otvaranjem (oksidacijskom degradacijom) ciklopentanskog prstena između C₇ i C₈. Najjednostavniji opredstavnici su (*R*)-3,7-dimetiloktanol sastojak ulja geranije, 2,6-dimetiloktanska kiselina koja se nalazi u vosku perja nekih vrsta ptica.

Monoterpeni imaju biološku aktivnost i miris, pa se često koriste u medicinske svrhe ili u kozmetici. Monoterpeni svoju hlapljivost gube ako su supstituirani s hidroksilnim skupinama ili ako se pojavljuju u obliku glikozida.

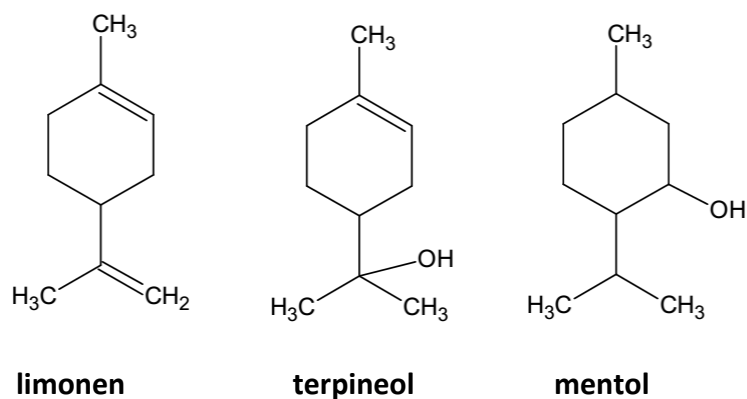
Monoterpeni se mogu podijeliti u: acikličke, monocikličke i bicikličke.

Aciklički monoterpeni su povezani na način glava-rep, a najznačajniji predstavnici su mircen, ocimen, citral (smjesa izomera geraniala i nerala), citronelol, geraniol **Slika 5**. β-mircen i konfiguracijski izomeri β-ocimen pronađeni su u eteričnom ulju bosiljka (lat. *Ocimum basilicum*), lovorovog lista i hmelja. Nezasićeni monoterpeni alkoholi i aldehidi imaju važnu ulogu u industriji parfema, prvenstveno linalol, nerol, citral.



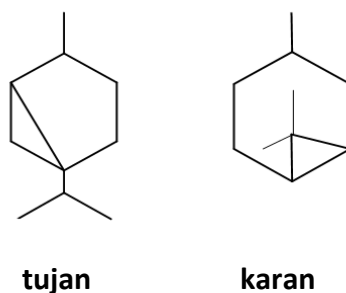
Slika 5. Aciklički monoterpeni

Monociklički monoterpeni su izvedeni većinom iz *p*-metilizopropilcikloheksana, heksahidro-*p*-cimena. Osnovni predstavnici su limonen, mentol, menton, karvon, terpineol, **Slika 6**.



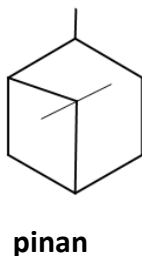
Slika 6. Monociklički monoterpeni

Biciklički monoterpeni se mogu podjeliti u tri grupe prema veličini sekundarnog prstena, dok je primarni prsten je uvijek šesteročlan. U prvu skupinu koja ima šesteročlani i tročlani prsten ubrajaju se tujan i karan, **Slika 7.**

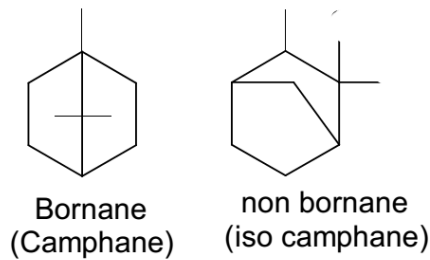


Slika 7. Biciklički monoterpeni koji su izgrađeni od 6+3-članog prstena

Predstavnik druge skupine koja sadrži četveročlani prsten je pinan, a treće skupine koja sadrži peteročlani prsten kamfan (bornan), **Slika 8.** i **9.**



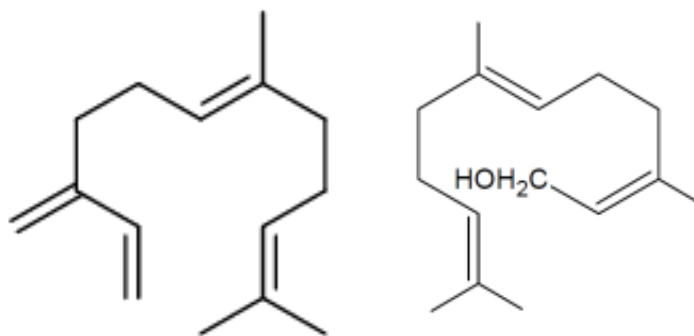
Slika 8. Biciklički monoterpen izgrađen od 6+4-članog prstena



Slika 9. Biciklički monoterpeni izgrađeni od 6+5-članog prstena

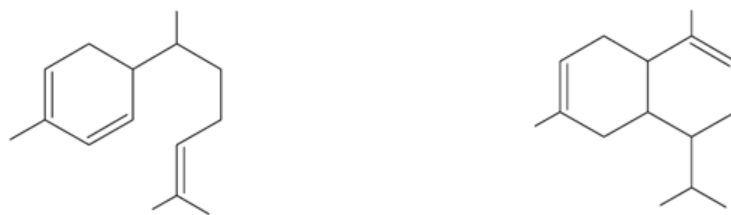
3.3. Seskviterpeni

Seskviterpeni dolaze u višim frakcijama eteričnih ulja. Wallach (1887. godine) je prvi dao pretpostavku da su izgrađeni iz tri izoprenske jedinice. Klasificiraju se u četiri skupine u ovisnosti od broja prstena u njihovoj strukturi. Brojni seskviterpeni djeluju kao fitoaleksini, antibiotski spojevi koje biljke proizvode kao odgovor na napade mikroorganizama. Nastaju iz zajedničkog prekursora, farnezil pirofosfata, pomoću različitih metoda ciklizacije praćenih u mnogim slučajevima pregradnjm ugljikova skeleta. Seskviterpeni se dijele na acikličke, monocikličke i bicikličke. Najvažniji predstavnik acikličkih seskviterpena je farnesen i farnesol (**Slika 10.**). (*E,E*)-Izomer α -farnesena sastojak je prirodnog zaštitnog sloja jabuka, bresaka i drugog voća. Ciklofarnezen (apscisinka kiselina) kontrolira procese u biljkama kao što su: starenje, opadanje listova, uvenuće cvjetova i dozrijevanje plodova.



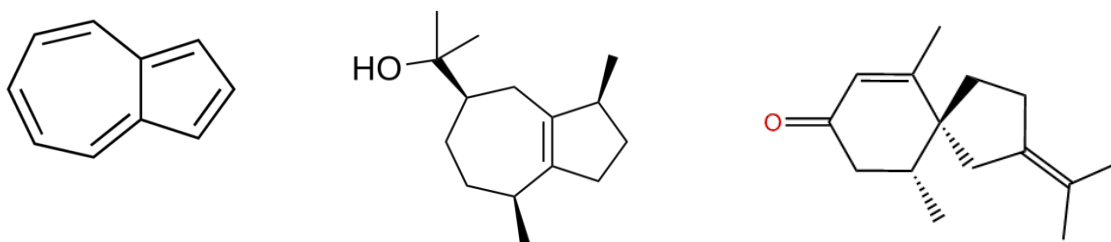
Slika 10. Farnesen i farnesol

Predstavnici monocikličkih seskviterpena su bisabolen i zinziberen, **Slika 11.**, a bicikličkih kadinen.



Slika 11. Zinziberen i kadinen

Mnoga eterična ulja sadrže plave i ljubičaste spojeve ili ih mogu stvoriti poslije destilacije eteričnih ulja kod atmosferskog tlaka ili dehidrogenacijom sa sumporom ili Pd na ugljenu. Ovi obojeni spojevi mogu se ekstrahirati mućkanjem eterske otopine eteričnih ulja sa fosforom kiselinom, a zovu se azuleni. Njihova je molekulska formula $C_{15}H_{18}$, to su seskviterpeni, a osnovni spoj je azulen $C_{10}H_8$ koji sadrži kondenzirane sedmeročlani i peteročlani prsten. Dva seskviterpena koji sadrže takvu biciklo-dekansku strukturu su gvajol i vetiton, **Slika 12.**

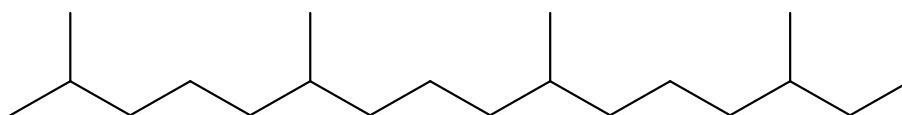


Slika 12. Azulen, gvajol i vetiton

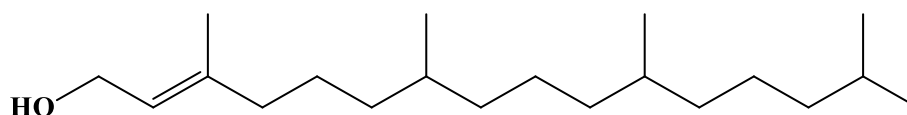
Najpoznatiji triciklički seskviterpen je kopean.

3.4. Diterpeni

Diterpeni su terpeni izgrađeni od 20 C atoma. U prirodi postoji oko 5000 acikličkih i cikličkih diterpena, izvedeni su iz geranilgeranil pirofosfata. (3*R*, 7*R*, 11*R*)-Enantiomer fitana nađen je u meteorima, ljudskoj jetri, **Slika 13.** (*E*)-1,3-fitadien i njegov (*Z*)-izomer nađeni su u zooplanktonu. Fitol je aciklički diterpen dobiven hidrolizom klorofila. Klorofil u kloroplastima biljnih stanica ester je (+)-(2*E*,7*R*,11*R*)-2-fiten-1-ola, **Slika 13.**



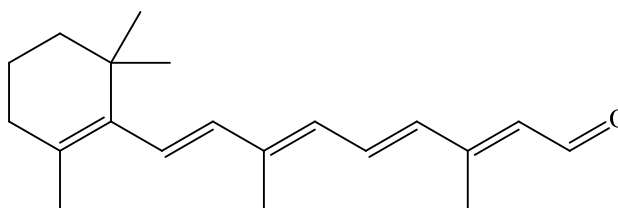
Fitan



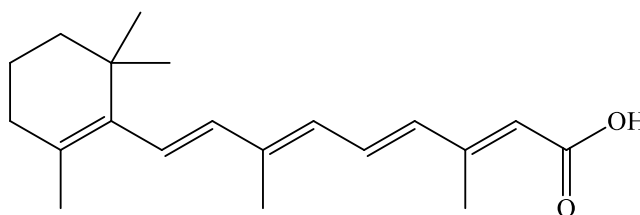
Fitol

Slika 13. Fitan i fitol

Poznati su ali vrlo rijetki 1,6-ciklofitani kao što su 9-geranil- α -terpineol i aldehyd helikalenal. Zastupljeniji su 10,15-ciklofitani u koje se ubrajaju važni derivati vitamina A retinol, retinal i tretionin, **Slika 14**.



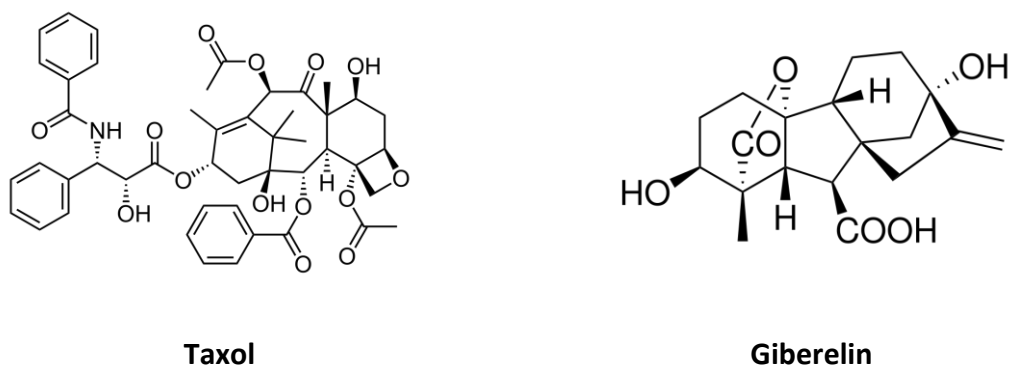
Retinal



Tretionin

Slika 14. Retinal i tretionin

Hlapljivi diterpeni su jako rijetki i oni su sastojci eteričnih ulja. Neki od važnih diterpena su: forskolin, steviozid, ginkolidi, lakton abijetinskog tipa, fitol, smolne kiseline, diterpenski alkaloidi akonitin i taksol, i giberelini, **Slika 15**. Osim toga, postoje i toksični diterpeni, a to su: forbolestri, mezerein i tetraciklični diterpeni.



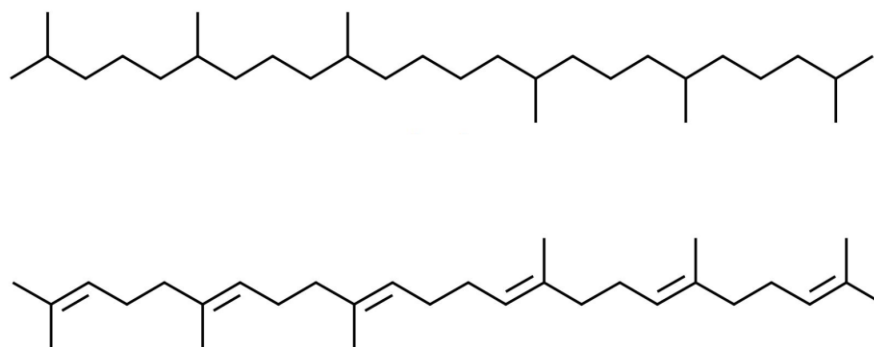
Slika 15. Taxol i giberelin

3.5. Sesterpeni

Poznato je više od 150 sesterpena (25 C; 5 C₅ jedinice). Aciklički sesterpeni izvedeni su iz 3,7,11,15,19-pentametilkosan (C₂₅H₅₂). Sesterpeni su pronađeni u krumpiru (*Solanum tuberosum*), morskoj spužvi i ostalim višim biljkama. Monociklički sesterpeni su izvedeni iz 3,7,11,15,19-pentimetilkosan povezivanjem na C14 i C19 ugljikovom atomu.

3.6. Triterpeni

Triterpeni su izgrađeni od 6 C₅ jedinica, u prirodi je pronađeno oko 5000 triterpena, a formiraju se povezivanjem dvije seskviterpenske jedinice formirajući skvalen koji je prekursor svih triterpena, **Slika 16**. Skvalen možemo pronaći u ribljem ulju, ali i nekom biljnom ulju npr. u repici i sjemenu pamuka. Njegov sadržaj varira ovisno o ulju i koristan je u kozmetici jer je prirodni sastojak kože i na površini kože ga ima oko 13%.



Slika 16. Skvalan i skvalen

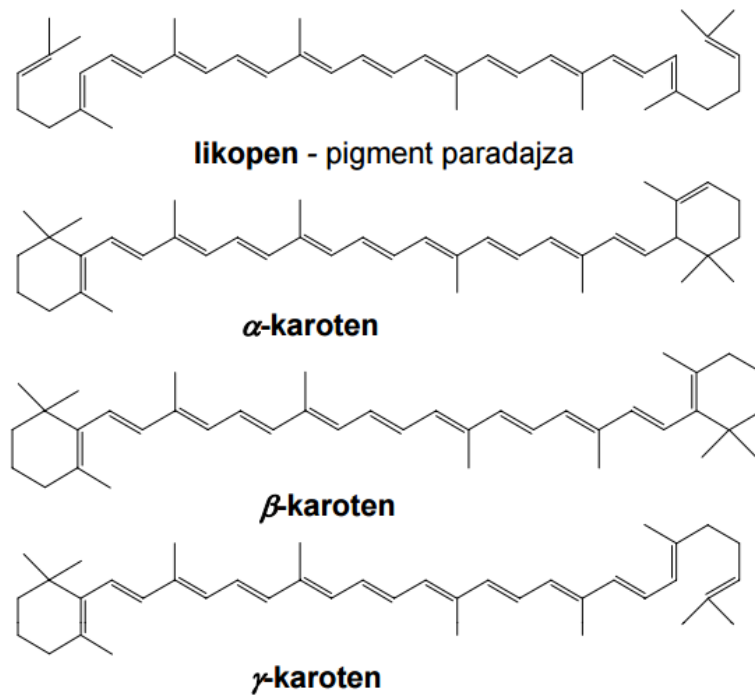
3.7. Tetraterpeni

Tetraterpeni 40 C (8 C₅ jedinice) su terpeni sa 8 izoprenskih jedinica, poznatiji kao karotenoidi. Nastaju spajanjem dviju geranilgeranil-pirofosfat molekula koje se međusobno vežu rep na rep pri čemu nastaje perfitoen-pirofosfat. Perfitoen-pirofosfat je prekursor karotenoida. Karotenoidi su najraširenija vrsta pigmenta koja se nalazi u biljkama, bakterijama, gljivama, pticama, ribama, insektima i drugim životinjama. Većina karotenoida su visoko nezasićeni i zbog toga ih je teško izolirati. Boja većine karotenoida varira od žute do crvene. Njihova uloga u biljkama je da apsorbiraju svjetlost i štite biljku od fotoosjetljivosti. Karotenoide možemo podijeliti u dvije velike skupine:

- karotene koji ne sadrže kisik u svojoj strukturi i koji su po svojoj strukturi ugljikovodici
- ksantofile koji sadrže kisik u svojoj strukturi i uglavnom su postrukturi alkoholi

β-karoten kojeg možemo pronaći u mrkvi se u organizmu razlaže na dvije molekule vitamina A koji je poznati i kao retinol (vitamin topiv u mastima), **Slika 17**. Likopen je crveni pigment kojeg možemo pronaći u rajčici, lubenici i breskvama i podliježe ciklizaciji stvarajući β- i α-karoten. Od svih karotenoida, likopen posjeduje najveće antioksidativne sposobnosti (ima 11 konjugiranih dvostrukih veza, bez ciklizacije na krajevima). Ksantofili su oksigenezirani derivati karotenoida u kojima funkcionalna grupa može biti hidroksilna, metoksi, karbonilna, okso, formil ili epoksi. Osim navedenih karotenoida, za čovjeka su važni zeaksantin (žuti pigment), astaksantin (ružičasti

pigment) i apokarotenoidi (biksin i krocetin) koji imaju ekonomsku važnost kao dodaci hrani kao pigmenti i arome.



Slika 17. Karotenoidi

3.8. Politerpeni

Politerpeni imaju više od 40 C-atoma (>8 C₅ jedinice), a najpoznatiji je kaučuk. Prirodna guma se sastoji iz poliizoprena u kojemu su dvostruke veze *cis*-konfiguracije. Neke biljke proizvode poliizopren sa *trans* dvostrukim vezama, poznat kao guta-perka. Guta-perka (*Gutta-percha*) je rod tropskog drveća (*Palaquium*) koji sadrži polimer izoprena (*trans*-1,4-poliizopren). Prirodna guma je elastomer koji je dobiven iz mliječne koloidne suspenzije ili lateksa, nađenog u soku nekih biljaka. Glavni izvor lateksa je drvo kaučukovac (*Hevea brasillensis*).

4. BIOSINTEZA

Biosinteza je proces kojim se u prirodi stvaraju kemijski spojevi. Osnovna razlika između prirodne i sintetske kemije leži u katalitičkom sistemu. Biosinteza terpena je kontrolirana enzimima koje imaju biljke i životinje. Biosinteza terpena u biljkama, životinjama i mikroorganizmima uključuje slične enzime, ali postoje i važne razlike između tih procesa. Tako biljke proizvode mnogo širu lepezu terpena u odnosu na životinje i mikroorganizme što se odražava na kompleksnu organizaciju biosinteze biljnih terpena u tkivnom i genetskom nivou. Činjenica da se terpenska struktura može podijeliti u izoprenske jedinice upućuje na sudjelovanje zajedničkog prekursora pri nastajanju tih prirodnih produkata. Biosintetički prekursor nije samo izopren nego i strukturno srodni 3-izopentenil-pirofosfat. Biosinteza terpena proučavana je upotrebom spojeva obilježenih ugljikom ^{14}C . Da bi se utvrdio položaj izotopa ^{14}C upotrebljavale su se različite analitičke metode. Tako je za eksperiment upotrebljena octena kiselina u kojoj metilna skupina sadrži izotop ^{14}C (Pine, 1994). Izolirani 3-izopentenil-pirofosfat imao je tri izotopna ugljikova atoma, što je upućivalo na činjenicu da se međusobno povezuju tri acetatne skupine koje potječu od octene kiseline, a pritom se gubi jedan ugljikov atom koji je u početku pripadao karboksilnoj skupini. Drugi eksperimenti su pokazali da šesti ugljikov atom izlazi kao CO_2 . Prekusorska jedinica u biosintezi terpena, a također i masnih kiselina je acetat. Svi stupnjevi koji vode do terpenkog prekursora 3-izopentil-pirofosfata, katalizirani su enzimima specifičnim za taj biokemijski proces. Biosinteza svih terpena iz jednostavnih primarnih metabolita se može podijeliti u četiri glavna koraka:

- Sinteza osnovnog prekursora izopentil difosfata, IPP
- Ponovljene adicije IPP pri čemu nastaje serija prenil difosfatnih homologa koji služe kao neposredni prekursori različitih klasa terpena
- Detaljnije razrađivanje ovih alilnih prenil difosfata specifičnim terpenskim sintazama što rezultira različitim terpenskim skeletima
- Sekundarne enzimske modifikacije na skeletima (najčešće su to redoks reakcije)

Ključ mehanizma bio je otkriće spoja sa 6 C-atoma (mevalonske kiseline, MVA), a kasnije i određivanje metaboličkog mehanizma acetil-koenzima A (CoA) preko MVA do biološki „aktivnog izoprena“ izopentenil difosfata (IPP) koji izomerizacijom prelazi u

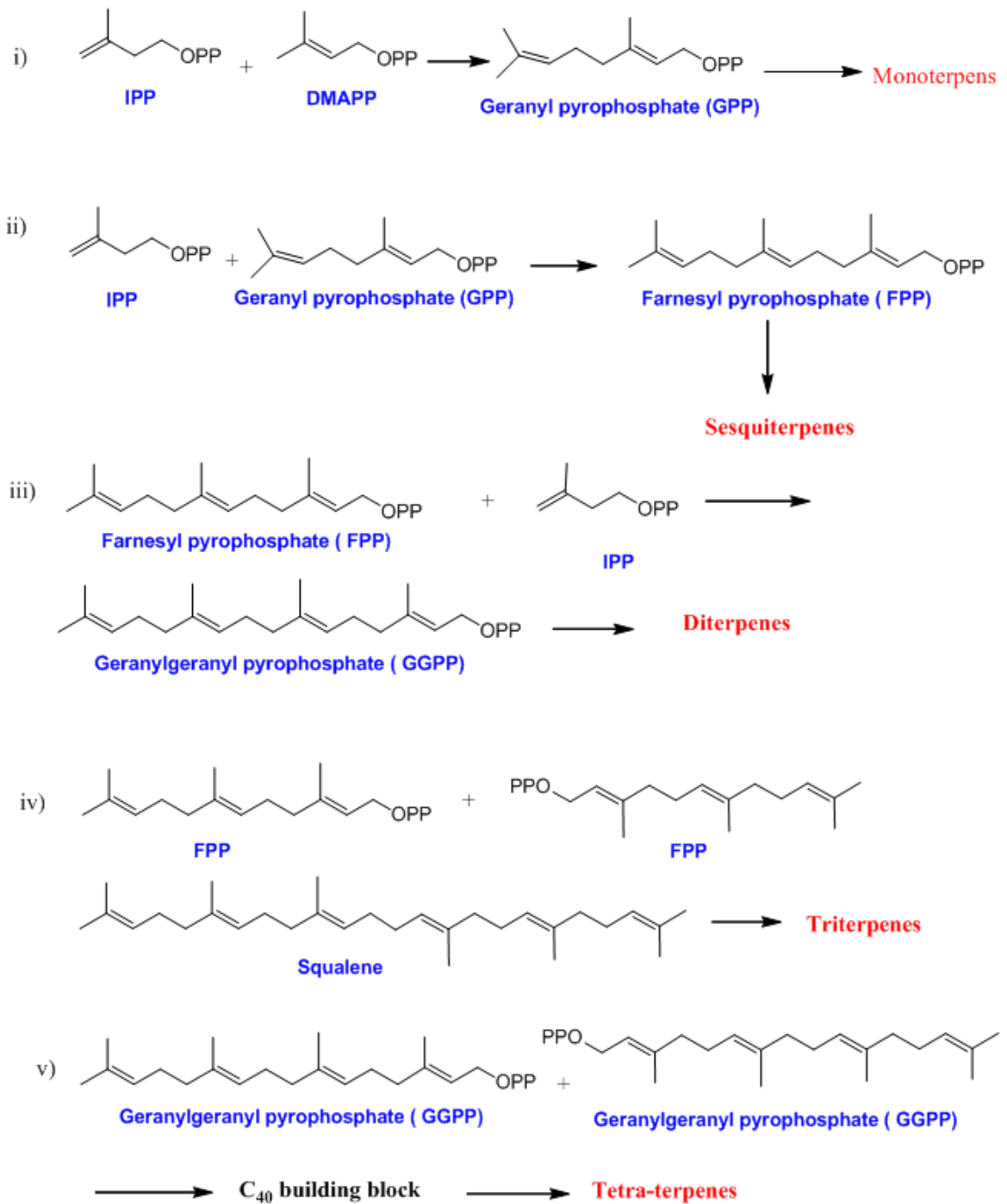
dimetilalipirofosfat (DMAPP). Prelazak MVA u IPP se odvija u tri koraka, a za svaki korak je potreban jedan mol ATP-a. DMAPP se ponaša kao prenil donor za molekule IPP-a stvarajući geranil pirofosfat (GPP), a u sljedećem koraku se ponaša kao prenil donor za sljedeću IPP molekulu stvarajući farnesilpirofosfat (FPP). Takva kondenzacija alil pirofosfata i IPP-a daje više prenil pirofosfata (**Slika 18.**) (Breitmaier, 2006).

Biosinteza započinje kondenzacijom acetil koenzima A sa acetoacetyl koenzimom A stvarajući mevalonil koenzim A (HMG-CoA). Mevalonil koenzim A nakon reakcije redukcije sa NADPH daje C6 spoj, odnosno mevalonsku kiselinu čiji je profosfat ključan u biosintezi terpena. Mevalonska kiselina se dalje fosforilira u dva koraka uz ATP do difosfata i na kraju fosforilacijom uz eliminaciju dekarboksilacije nastaje IPP.

Glavne podgrupe terpena se biosintetiziraju iz osnovne C₅ jedinice i iz početnog prenil (alil) difosfata, dimetilalilfosfata koji se stvara izomerizacijom IPP-a. U reakcijama kataliziranim preniltransferazom, monoterpeni, seskviterpeni i diterpeni izvode se nizom glava rep. Triterpeni nastaju iz dvije farnesil jedinice vezane glava-glava vezom, a tetraterpeni nastaju iz dvije jedinice vezane glava-glava vezom.

Broj izoprenskih jedinica	Naziv	Prekursor
2	Monoterpeni	GPP
3	Seskviterpeni	FPP
4	Diterpeni	GGPP
5	Sesterpeni	GFPP
6	Triterpeni	Skvalen
8	Tetraterpeni	Fitoen
n	Poliprenoli, gume	GGPP+(C ₅)n

Tablica 1. Prekursori terpena (Baran, Maimone, 2007.)



Slika 18. Biosinteza prekursora terpena

5. ETERIČNA ULJA

Eterična ulja su heterogene smjese i nalazimo ih u višim biljkama, a akumuliraju se u svim organima biljke (cvijetu, kori, listu). To su tekuće smjese velikog broja spojeva različite kemijske strukture od kojih su najzastupljeniji:

- terpeni (90%)
- fenilpropani
- spojevi s dušikom i sumporom
- lančani ugljikovodici i njihovi derivati s kisikom.

Uloga eteričnih ulja je ta da: privlače insekte, štite biljku od hladnoće i vrućine i djeluju antibakterijski. Današnja upotreba eteričnih ulja ima široku primjenu u farmaciji, industriji parfema, aromaterapiji i prehrambenoj industriji. Eterična ulja imaju karakterističan miris, topivi su u lipofilnim otapalima, slabo su topiva u vodi i uglavnom su lakša od vode (specifična težina je od 0,84 do 0,88). Točka vrelišta eteričnih ulja je od 150°C do 300°C i optički su aktivna. Sadrže lako hlapljive aromatične spojeve karakteristične za svaku začinsku biljku.

6. TERPENI I ZAČINSKO BILJE

Začinsko i ljekovito bilje odigralo je važnu ulogu u civilizaciji i povijesti naroda. Začini su današnje doba postali nužni za pripremu ukusnih jela, a osim toga imaju i ljekovita svojstva, pa se upotrebljavaju u pripremi lijekova. Važni su jer daju aromu, boju i okus hrani, ali mogu i maskirati npr. nepoželjne mirise. Riječ „začin“ potječe od latinske riječi „species“ što u prijevodu znači poseban, posebne vrste. Biljni dijelovi koji se koriste kao začini su: kora (cimet), stabljika (vlasac), koštica – jestiva (muškatni oraščić), lukovica (luk), gomolj (đumbir, kurkuma), plod (anis), korijen (hren), cvjetni pupoljak (klinčić), sjemenke (anis), boba (klinčić), list (lovor), vlat (limonova trava), cvijet (šafiran). Začini su dostupni u različitim oblicima kao što su: svježi, suhi ili zamrznuti, cjeloviti, usitnjenji, samljeveni, u obliku kaše, paste, ekstrakta, a svaki od tih oblika ima svoje prednosti i nedostatke. Začini sadrže velik i raznolik asortiman organskih spojeva, ali velika većina ne sudjeluje izravno u rastu i razvoju (Kopjar, 2015). Sekundarni metaboliti u začinima su plodno područje za kemijsko istraživanje već dosta godina kao i za razvoj analitičke kemije i novih sintetskih reakcija i metodologije. Posljednjih godina dosta se isticala korisnost sekundarnih metabolita za ljudsko zdravlje i njihovo korištenje u prehrani. Većina začina i biljaka grade važne bioaktivne sekundarne metabolite koji posjeduju mnoga medicinski važna svojstva (Parthasarathy, 2008).

6.1. Kurkuma

Kurkuma pripada porodici *Zingiberaceae* (đumbir), rodu *Curcuma* i vrsti *C. Longa*. Začin se uzgaja u toplim kišnim regijama kao što su: Indija, Kina, Indonezija, Jamajka i Peru. Ime kurkume potječe od latinskog naziva „terra merita“ što znači „vrijedna zemlja“, a u mnogim zemljama se još naziva i žuti korjen (Parthasarathy, 2008). Kurkuma se od davnina koristi u tradicionalnim indijskim obredima vjenčanja, kao bojilo hrane i jedan je od glavnih sastojaka u curry prahu, a također ima protuupalno svojstvo pa se upotrebljava pri liječenju probavnih poremećaja, problemima s jetrom, kožom i zarastanju rana. Uporaba kurkume može smanjiti određene oblike raka i ima zaštitnu ulogu u organizmu, a sve to zahvaljujući najvažnijem sastojku kurkuminu kojeg u korjenu kurkume ima oko 2,5% do 6% i odgovoran je i za žutu boju. Destilacijom podanka i korijena vodenom parom dobiva se eterično ulje

kurkume, ali je moguća i ekstrakcija pomoću superkritičnog CO₂. Osušeni korijen sadrži 5-6% ulja, a lišće oko 1,0-1,5% ulja (Parthasarathy, 2008).

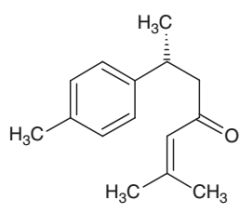
Korijen kurkume sadrži kurkuminoide (2,5-6%) i odgovorni su za žutu boju kurkume od kojih su najvažniji: kurkumin II (demethoxycurcumin) i kurkumin III (bisdemethoxycurcumin). Svježi korijen sadrži fenole koji posjeduju antioksidativno i protuupalno svojstvo. Eterično ulje kurkume (5,8%) dobiveno destilacijom pomoću vodene pare sadrži: α-phelandren (1%), sabinen (0,6%), cineol (1%), borneol (0,5%), zingibren (25%) i seskviterpene (53%). Najvažniji seskviterpeni koja su odgovorna za aromu kurkume su: ar-turmeron i turmeron (**Tablica 2.**).

	<i>C₁₅H₂₂O</i>	<i>C₁₅H₂₀O</i>
Relativna molekularna masa	218	216
Vrelište	125-126°C/10 mm	159-160°C/10mm
Indeks loma	n ²⁵ _D 1.5960	n ²⁰ _D 1.5219
Optička aktivnost	A ²⁵ _D -69.70	A ²⁰ _D +84°
Absorpcija	λ _{max} 234-235 nm	λ ^{EtOH} _{max} 234-235 nm Λε 11,750
Derivati	Semicarbazid, 104-106°C	2,4-DNP-hidrazon, 134°C
Talište	Semikarbazon, 110-120°C	Semikarbazon, 109°C

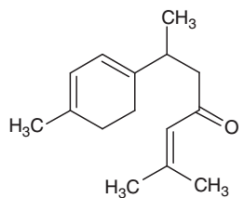
Tablica 2. Svojstva ar-turmerona i turmerona (Parthasarathy, 2008.)

Kurkumin, demetoksikurkumin i disdemetoksikurkumin nalaze se u korjenu kurkume i odgovorni su za žutu boju kurkume. Kurkumin je netopiv u vodi, ali je topiv u etanolu i acetonu. Temperatura tališta iznosi 184-185°C. Kurkuminoidi se razlikuju po spektralnoj absorpciji: kurkumin (429 nm), demetoksikurkumin (424 nm) i bisdemetoksikurkumin (419 nm) i ova metoda se najčešće koristi za analizu, ali osim spektrofotometrijske metode može se koristiti i HPLC metoda za analizu. HPLC metoda se sastoji od trojne mobilne faze, a najčešće su to: metanol (2%), octena kiselina i acetonitril. Tankoslojnom kromatografskom separacijom kurkumin, demetoksikurkumin i bisdemetoksikurkumin su prisutni u prazličitim

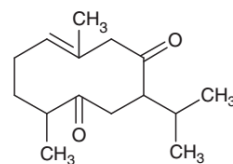
omjerima: Perotti, 1975. (60:30:10) , Jantsch, 1959. (47: 42:29) i Roughley i Whiting, 1973. (49:39:22).



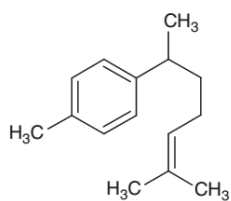
ar-Turmerone



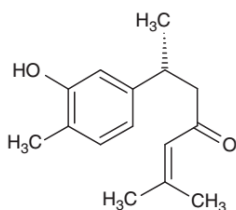
Turmerone



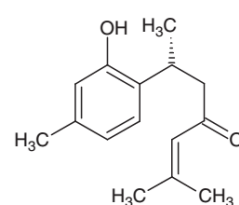
Curdione



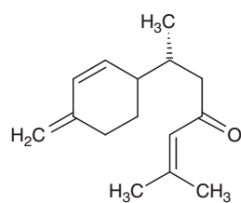
ar-Curcumene



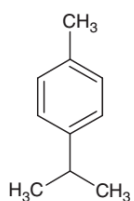
Turmeronol A



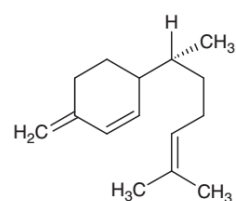
Turmeronol B



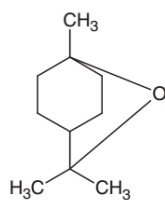
Curlone



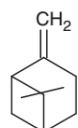
para-Cymene



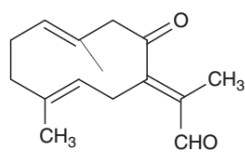
β -Sesquiphellandrene



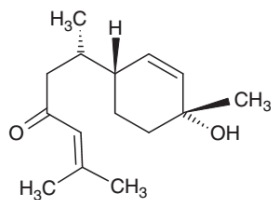
1,8-Cineole



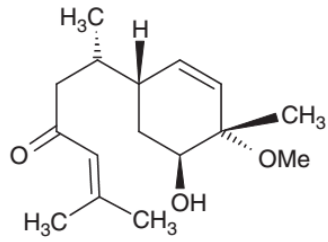
β -Pinene



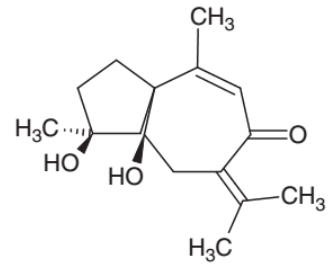
Germacrone-13-al



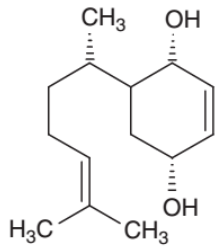
4-Hydroxybisabol-2, 10-diene-9-one



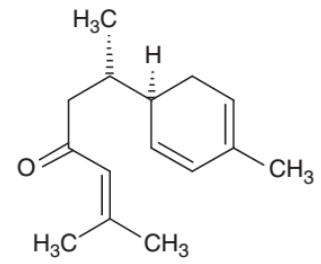
4-Methoxy-5-hydroxybisabol-2, 10-diene-9-one



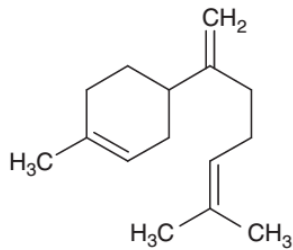
Procucumadiol



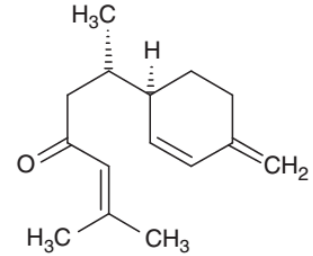
2,5-Dihydroxybisabol-3, 10-diene



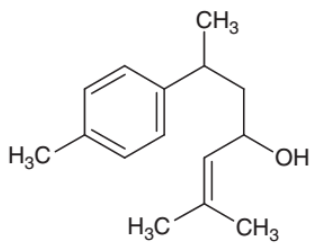
α -Turmerone



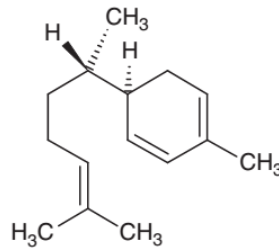
β -Bisabolene



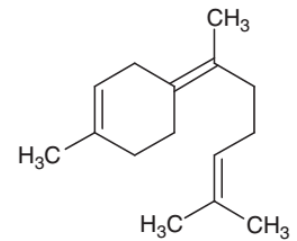
β -Turmerone



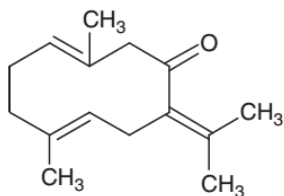
α -Turmerol



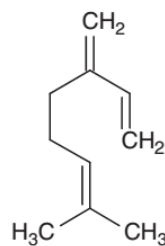
α -Zingiberene



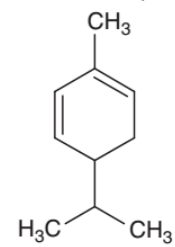
cis- γ -Bisabolene



Germacrone



Myrcene



α -Phellandrene

Slika 19. Terpeni u kurkumi

Izolacija kurkumionoidina se može provesti na više načina:

1. Korijen kurkume se ekstrahira heksanom za uklanjanje masnih komponenata, ekstrahira se benzenom, a zatim se kristalizacijom etanolom dobiju narančasto-žute iglice.
2. Ekstrakcija sa superkričnim CO₂ uz 10% etanola je učinkovita metoda, ali je nedostatak u visokom tlaku.
3. Ekstrakcijom sa mikrovalovima se mogu brzo i jednostavno izolirati kurkumionidini.
4. Ekstrakcija pomoću Soxhleeta daje najveći prinos (Parthasarathy, 2008).

6.2. Đumbir

Đumbir je biljka iz porodice *Zingiberaceae*, a u industiji je poznat pod imenom rhizoma zingiberis. Biljka raste u tropskom i subtropskom pojasu. Najveći proizvođač đumbira je Kina, te se od davnina koristi u kineskom ljekarstvu i kao dodatak hrani za poboljšanje okusa. Đumbir je višegodišnja gomoljasta biljka koja doseže od 60 cm do 100 cm u visinu. Listovi đumbira su kopljasti i dugi zbog čega podsjeća na trsku. Biljka naraste do 1 metar visine, a korijenje je aromatično i mesnato i naraste do 20 cm dužine. Cvjetovi su bijele, žute ili roza boje. Aroma korjenja je ugodna sa mirisom limuna, a okus je slatkasto ljut i svjež.

Đumbir se obično upotrebljava u svježem obliku kao začim u pripremi jela. Osim svježeg đumbira važan je sirup od đumbira i osušeni đumbir. Svježi đumbir ima manju važnost u međunarodnoj trgovini, ali je on glavni oblik u kojem se konzumira u proizvodnim područjima. Osušeni đumbir se koristi u proizvodnji đumbirovog ulja. Ulje đumbira se koristi u određenim količinama u proizvodnji pića i u farmaceutskoj industiji. Đumbirovo ulje dobiveno destilacijom pomoću vodene pare se koristi u prehrambenoj industiji kao aroma za piće i bombone i u industiji parfema. Đumbir osim okusa i mirisa ima i važna antioksidativna i antikancerogena svojstva, pa se zbog svojih zdravstvenih prednosti također koristi kao lijek (Parthasarathy, 2008).

Korijen đumbira sadrži hlapiva ulja, zasićene masti, smolu, proteine, celulozu, škrob i minerale, a od toga škrob je u najvećoj količini (od 40% do 80 %). Količina tih sastojaka razlikuje se o vrsti đumbira, da li je on svjež ili osušen. Sastav svježeg đumbira ovisi o

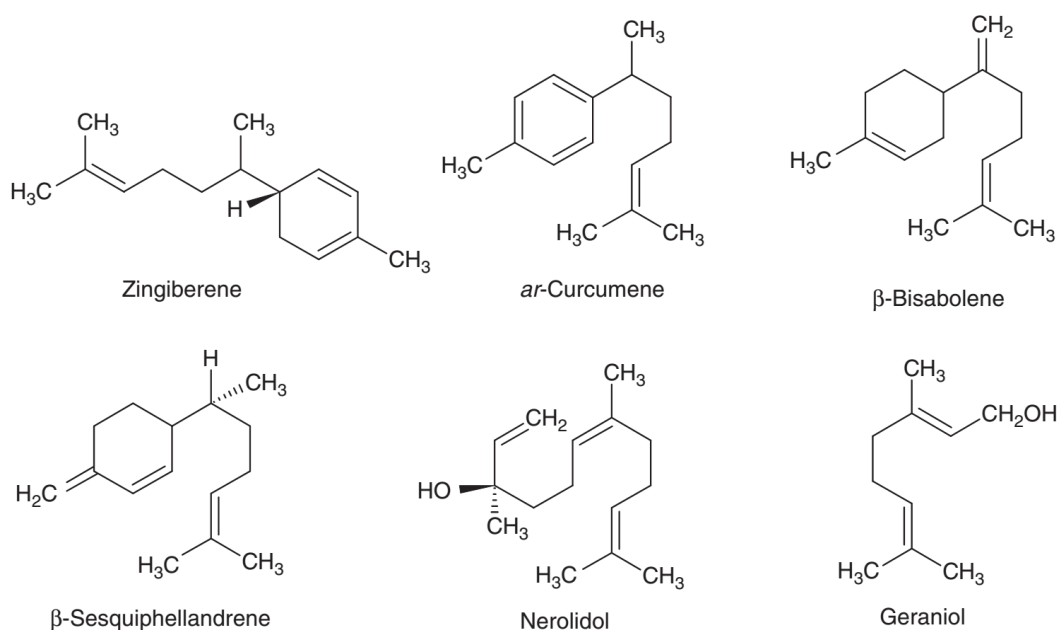
uvjetima proizvodnje i stupanj zrelosti kod berbe, ali ovisi i o uvjetima nakon berbe kao što su skladištenje. Osim škroba, korjen đumbira sadrži pentoze (7,6%) i male količine glukoze, fruktoze i saharoze. Količina dušika u đumbiru iznosi od 1,6-2,4%, a od toga odprilike 1/3 dušika pripada neproteinskom dušiku. Ekstrahirani proteini sadrže: albumin (35,6%), globulin (16,9%), prolamin (11%), glutelin (17,9%). Sušenje đumbira dovodi do gubitka isparavanjem nekih eteričnih ulja, a taj gubitak može biti i do 20%. Također, čišćenje korjena prije sušenja ima znatan utjecaj na količinu ulja i vlakna. Uklanjanjem vanjskog sloja ne samo da se smanjuje sadržaj vlakana, već se i pospešuje gubitak hlapljivih ulja. Ulje đumbira sadrži zasićene i nezasićene masne kiseline u omjeru 46:53, a među glavnim komponentama su: palmitinska, oleinska i linoleinska kiselina od kojih svaka ima udio oko 23% (Parthasarathy, 2008). Miris i okus đumbira određen je sastavom njegovih hlapljivih ulja koja se sastoje od: seskviterpena, monoterpena i oksidiranih monoterpena (**Tablica 3.**).

Seskviterpeni	Monoterpeni
α -zingiberen (do 70%)	β -feladren
α -kurkumen	Cineol
β -seskvifelandren	Citral
bisabolen	
farnesen	

Tablica 3. Seskviterpeni i monoterpeni u đumbiru

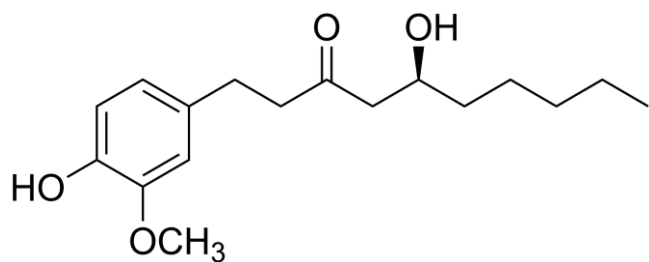
Zbog visoke koncentracije izomera neral i geranial, đumbir ima limunasti miris i omjer je konstantan (0,61 + ili - 0,01). Identificirane su 72 komponente hlapljivih ulja iz sušenog đumbira, a glavne su: α -zingiberen (21,8%), geranial (9,9%), geraniol (9,4%), β -bisabolen (7,9%), nerol (7,1%), 1,8-cineol (6,2%), α -terpeniol (5,6%), borneol (5,4%), β -feladren (3,1%), linalol (1,7%), metil nonil keton (1,6%) i kamfen (1,4%). Sastav đumbirovog ulja određuje se plinskom kromatografijom. Glavna razlika između sastava ulja od osušenog i svježeg đumbira je u razici količine komponenata nižeg vrelišta. Promjene sastava đumbirova ulja mogu se pojaviti tijekom skladištenja ili uporabe. Izlaganjem ulja na svjetlu ili zraku rezultira

povećanjem viskoziteta, formiranjem nehlapljivih sastojaka i smanjenju optičke aktivnosti. Količina *ar*-kurkumena raste skladištenjem, što ukazuje na starost ulja.



Slika 20. Terpeni u đumbiru

Đumbirovo ulje ekstrahirano iz korjena đumbira sa etanolom, izopropanolom ili tekućim dušikom je zlatno smeđe boje i viskozno. Osim monoterpena i seskviterpena u ulju đumbira su pronađene i karboksilne kiseline. Komponente: gingerol, zingerona, shoagola i paradolsa odgovorne za oštru karakteristiku đumbirovog ulja dobivene su ekstrakcijom ogranskim otapalom u trajanju od 6 sati i obradom uzorka sa tekućim CO₂ i ekstrakcijom od 2 sata. Gingerol (**Slika 21.**) tijekom kuhanja đumbira prelazi u zingeron koji je manje oštar i slatkast, dok sušenjem korjena prelazi u oštrije shoagole. Dobro ulje sadrži oko 20% do 25% hlapivih ulja, 25% do 30% tvari za oštinu okusa, a ostalo su masti, voskovi i ugljikohidrati (Parthasarathy, 2008.).



Slika 21. Gingerol

6.3. Lovorov list

Lovor ili lovorika (lat. *Laurus nobilis*) je biljka iz porodice lovora (lat. *laureaceae*). Potječe iz zapadne Azije, odakle se raširio po cijelom Sredozemlju. U starom vijeku lovor je smatran svetim drvom - drvo boga Apolona, dok je danas lovor simbol slave, a najčešće se koristi u kulinarstvu kao začin.

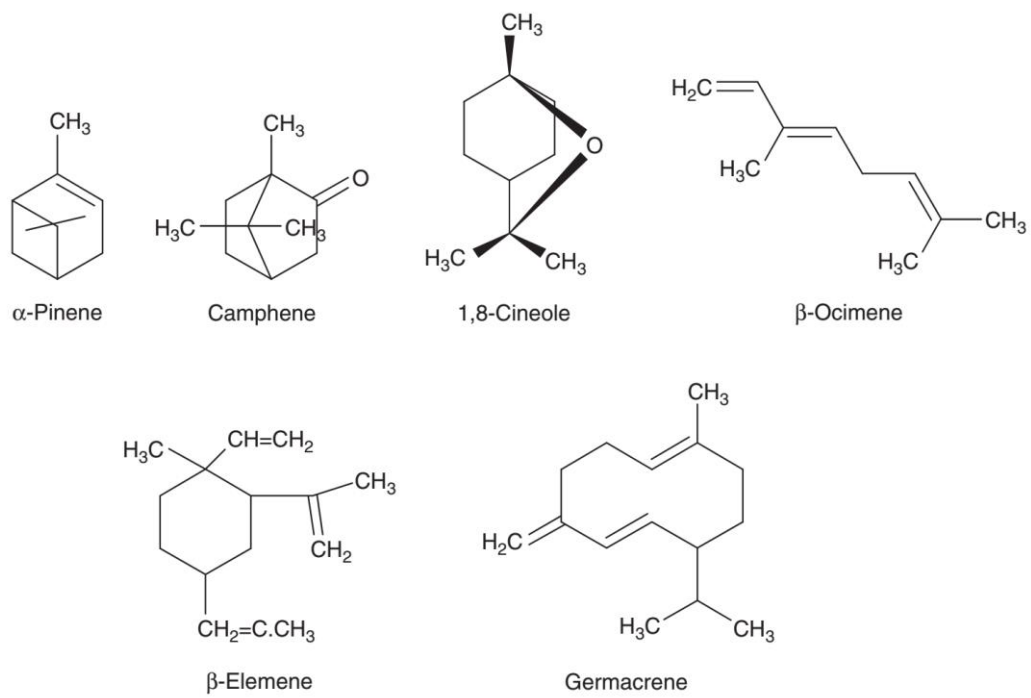
Lovor je zimzelena biljka (drvo) koje raste do 8 metara. Listovi su jajasto-lancetasti, zašiljeni i gorkog okusa, a beru se kada su potpuno razvijeni i kožasti jer mladi listovi pocrne pri sušenju. Plodovi lovora su male crne bobice, beru se kada su potpuno zrele i iz njih se dobiva ulje. Listovi se suše u hladu i ponekad se prešaju da se ne bi uvijali. Na taj način se čuva boja i jak miris lovora. Cvjetovi lovora su mali, žute boje i pojavljuju se u nakupinama. Sjeme se sastoji od dva kotiledona imalog korijenčića smeđe – žute boje koji je bogat uljma i škrobom sa aromatičnim mirisom i izrazito gorkim okusom.

Lovorov list sadrži eterično ulja, gorke tvari i tanin, a plod također sadrži eterično ulje te masno biljno ulje, škrob i šećer. Lovorov list je zrazito bogat fitokemikalijama, a od minerala prvenstveno kalcijem, zatim željezom, magnezijem, fosforom, cinkom, bakrom i selenom. Od vitamina sadrži: vitamin C, vitamin B2 (riboflavin), vitamin B3 (niacin), vitamin B6, vitamin B9 (folnu kiselinu) i vitamin A. Osim toga, lovor sadrži i značajan udio prehrambenih vlakana. Eterično ulje iz lovorovog lista se općenito dobiva hidrodestilacijom ili ekstrakcijom sa superkritičnim plinom. Usporedbom obje metode za dobivanje eteričnog ulja ne postoje velika odstupanja u rezultatima sastojaka. Glavne komponente eteričnog ulja lovorova lista u: 1,8-cineol (22,8%) , linalol (12,5%), α -terpinil acetat (11,4%) i metil eugenol (8,1%). Lakše komponente kao što su ugljikovodici i oksidirani monoterpeni se u kraćem vremenu izdvoje, dok za teže ugljikovodike i oksidirane seskviterpene treba duže vremena za izdvajanje.

Količina komponenata u ulju lovorova lista ovisi o sušenju i branju. Prinos ulja od lišća u ožujku je najniže (0,13%) , dok je u rujnu najviše (0,36%), a također raste i količina hlapivih komponenata (**Tablica 4.**) (Parthasarathy, 2008).

Svježi lovorov list	Lovorov cvijet	Plod lovora	Pupoljak lovora
1,8-cineol	1,8-cineol	(E)- β -ocimen	(E)- β -ocimen
α -terpinil acetat	pinen	biciklogermancen	germancen
sabinin	α -eudesmol		
α -pinen	β -elemen		
β -pinen	β -cariofilen		
β -elemen			
α -terpineol			
linalol			
eugenol			

Tablica 4. Prikaz komponenata u svježem lovorovom listu, lovorovom cvijetu, plodu lovora i pupoljku lovora



Slika 22. Terpeni u lovorovom listu

8. LITERATURA

Bano Sameena: Chemistry of natural products, Department of Chemistry. Faculty of Science Jamia Hamdarad, New Delhi, 2007.

Baran Phil S., Maimone Thomas J: Modern synthetic efforts toward biologically active terpenes. Department of Chemistry, The Scripps Research Institute, 2007.

Breitmaier Eberhard: Terpenes- Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones. Wiley- VCH Verlag GnbH & Co. KgaA, 2006.

Croateu Rodney: The Discovery of Terpenes, 1998.

Kopjar Mirela. Začini i aromatsko bilje, Diplomski studij, Znanost o hrani i nutricionizam, 2015.

Parthasarathy Villupanoor A, Chepakam Bhageerathy, Zachariah T. John: Chemistry of Spices, Cabi International 2008.

Pine Stanley H.: Organska kemija, Školska knjiga Zagreb 1994.

Ružička Lavoslav: Biogenetičko izoprensko pravilo, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, 1989.

Trinajstić Nenad: 100 Hrvatskih kemičara, Školska knjiga Zagreb 2002.