

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Krośnie

# Związki cyjanogenne roślin

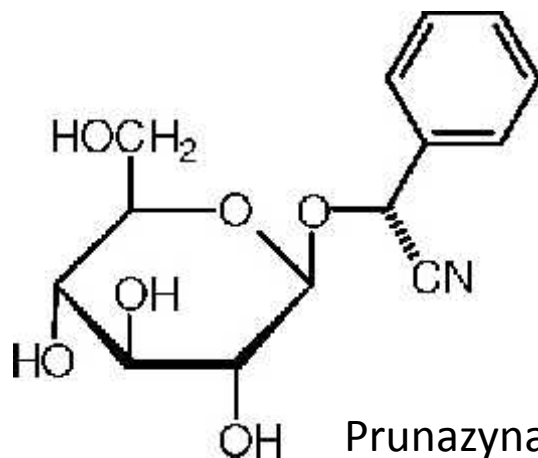
materiały do ćwiczeń

*Dr n.biol. Henryk Różański*

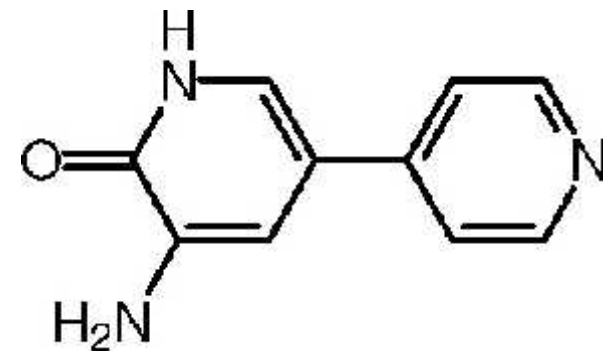
Laboratorium Biologii Przemysłowej i Eksperymentalnej

# Glikozydy cyjanogenne, cyjanohydrynowe

- Podczas hydrolitycznego rozpadu uwalniają cyjanowodór HCN.
- Występują u ok. 2000 gatunków należących do 110 rodzin (np. Rosaceae, Poaceae, Papilionaceae, Euphorbiaceae, Scrophulariaceae).



Prunazyna (-)-(R)-mandelonitrile  $\beta$ -D-glucoside



amygdalin

# Glikozydy cyjanogenne, cyjanohydrynowe

- Prunazyna to glikozyd nitrylu kwasu D-migdałowego.
- Prulaurazyna to glukozyd DL-nitrylu kwasu migdałowego.
- Amigdalina to beta-gencjiozyd nitrylu kwasu (-) D-migdałowego
- Sambunigryna to beta-glikozyd nitrylu kwasu (+) L-migdałowego

Produkty rozpadu związków cyjanogennych (aldehyd, keton, cyjanowodór) można uzyskać podczas destylacji z parą wodną.

# Glikozydy cyjanogenne, cyjanohydrynowe

- Nie wszystkie związki cyjanogenne roślin są glikozydami!
- Rozpadają się pod wpływem emulsyny.
- Emulsyna to mieszanina enzymów: glikozydaza, galaktozydaza, glukuronidaza.
- $C_6H_5CHO + HCN$  (cyjanohydryna aldehydu benzoowego) - -emulsyna->  $C_6H_5CHO$  (aldehyd benzoowy) +  $HCN$  (cyjanowodór).

# Znaczenie w farmakologii surowców zielarskich cyjanogennych:

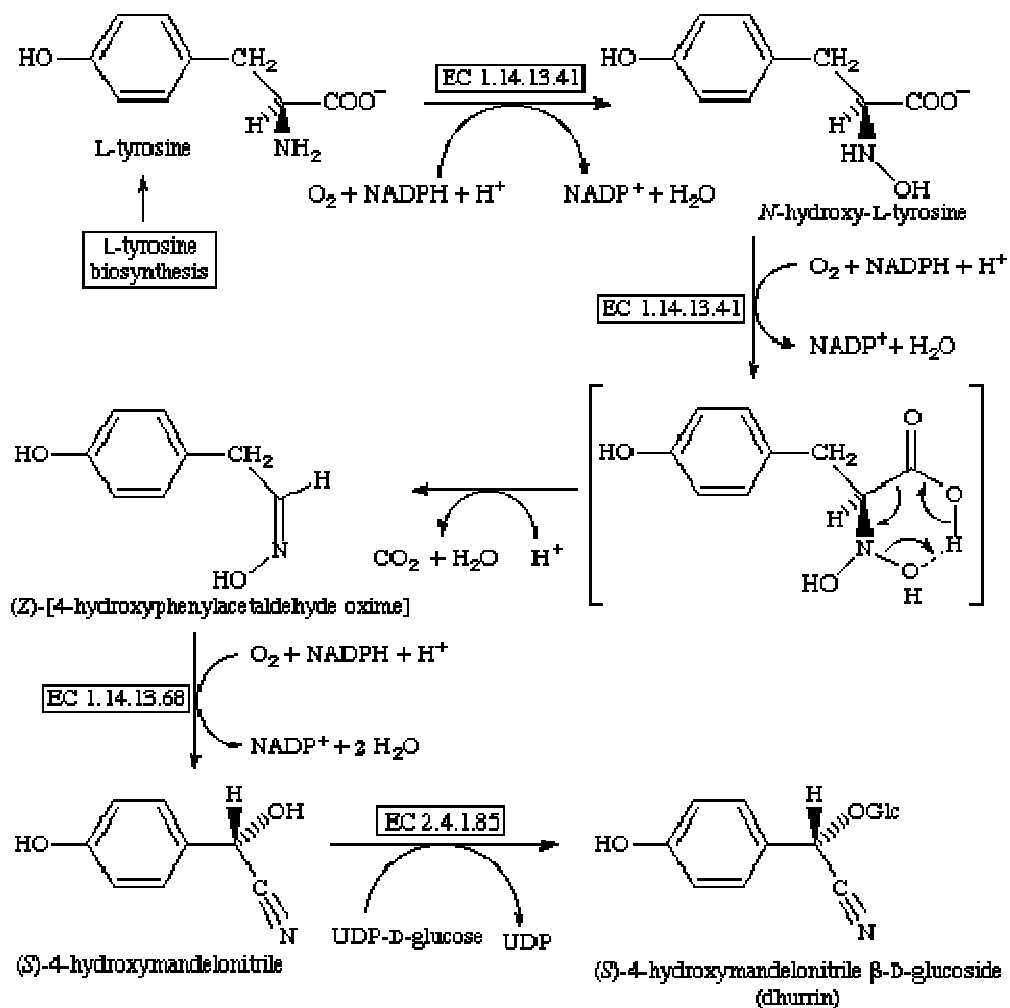
- Pobudzają ośrodek oddechowy
- Zmniejsza pobudliwość ośrodków kaszlu
- Wykrztuśne
- Znieczulające i przeciwbólowe miejscowo
- Odkazające na układ oddechowy, przewód pokarmowy i drogi moczowe
- Uwalniany aldehyd benzoesowy działa rozkurczowo i przeciwbólowo.
- Uwalniany kwas migdałowy działa odkazająco na drogi moczowe
- Estry alifatyczne i cykloalifatyczne kw. migdałowego działają rozkurczowo na mięśnie gładkie.

# Glikozydy cyjanogenne

- Glikon – część cukrowa glikozydu
- Aglikon – część niecukrowa glikozydu.
- Aglikonem jest nitryl kwasu migdałowego:  
nitryl kwasu (-)-D-migdałowego  
nitryl kwasu (+)-L-migdałowego

# Biosynteza zw. cyjanogennych

- Glikozydy cyjanogenne są syntetyzowane u roślin z aminokwasów: tyrozyny i fenyloalaniny.
- Glikozyd dhurrin (durryna) powstaje z L-tyrozyny poprzez N-hydroksyturozynę, N,N-dwuhydroksytyrozynę, p-hydroksyphenyloacetonitryl i p-hydroksymandelonitryl (p-hydroksymigdałonitryl).



<http://www.chem.qmul.ac.uk>

Laboratorium Biologii Przemysłowej  
i Eksperymentalnej PWSZ w Krośnie;  
dr H. Rozanski



# Trujące właściwości cyjanogennych związków

- Szybko są wchłaniane przez skórę, płuca i z przewodu pokarmowego.
- Wolne jony cyjanowe są metabolizowane do rodanków z udziałem enzymu siarkotransferazy tiosiarczanowej.
- Rodanki są 200 razy mniej toksyczne od cyjanków.
- Cyjanki hamują układ enzymatyczny oksydazy cytochromowej.
- Uniemożliwiają wykorzystanie tlenu przez komórki (uduszenie organizmu na poziomie komórkowym).

# Trujące właściwości cyjanogennych związków

- Utrata przytomności
- Osoba zatruta wydaje charakterystyczny okrzyk i upada na skutek porażenia ośrodka oddechowego.
- Porażenie czynności serca.
- Stężenie cyjanowodoru 0,3 mg/dm sześć. Powoduje szybki zgon. Stężenie 0,2 mg/dm sześć. Powoduje zgon po 10 minutach.

# Śmiertelna dawka

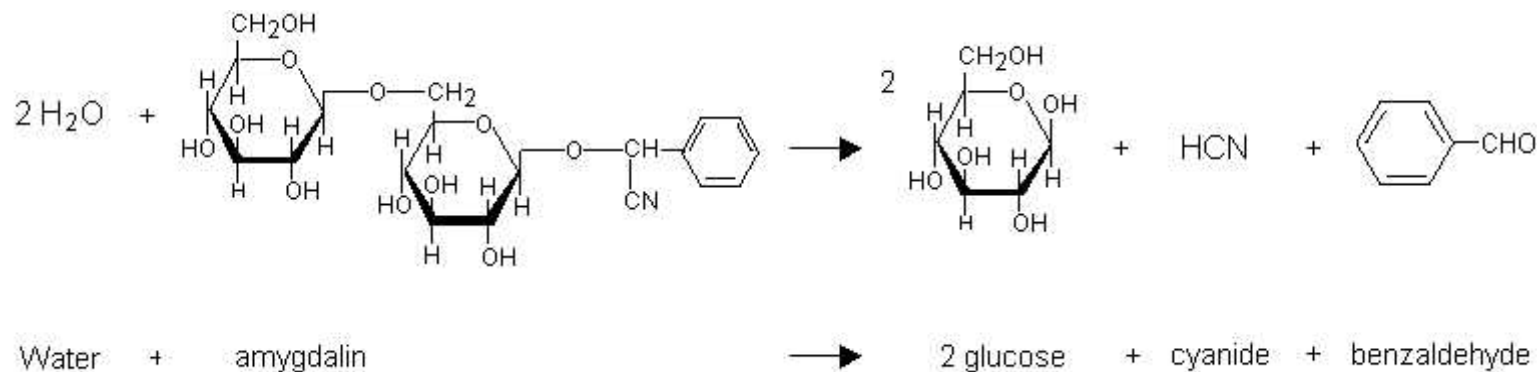
- 1 mg cyjanowodoru na 1 kg masy ciała.
- Cyjanek potasu: 150-250 mg/70 kg masy ciała.

# Amigdalina

- Rozpowszechniona w rodzinie *Rosaceae*.
- Z roztworu alkoholowego krystalizuje w postaci białych płytek.
- Z roztworu wodnego krystalizuje w postaci pryzmatów.
- Temperatura topnienia 214-216 stopni Celsjusza.
- $[\alpha]_D$  przy 25 stopniach C – 40,57 stopni (w wodzie)

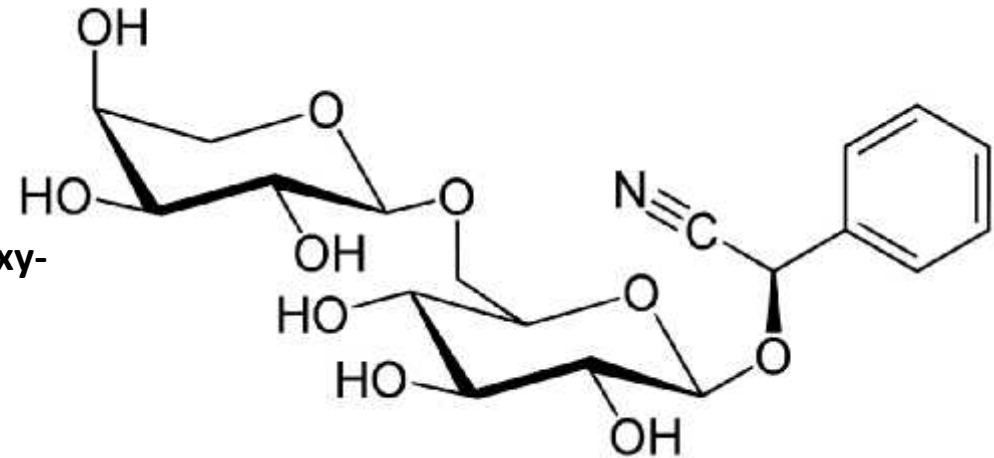
# Amigdalina

- Rozpuszcza się w 12 cząsteczkach wody zimnej.
- Łatwo rozpuszczalna w gorącym alkoholu i wrzącej wodzie.
- Nie rozpuszcza się w eterze i chloroformie.
- Podgrzana z rozcieńczonym HCl uwalnia aldehyd benzoesowy, cyjanowodór i 2 cząsteczki glukozy.



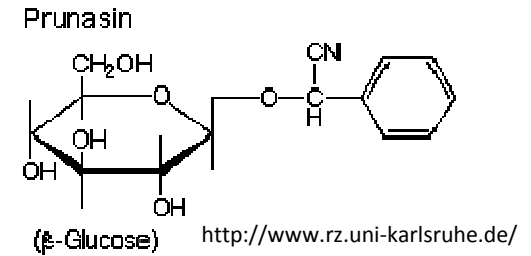
# Wicjanina

(2*R*)-2-phenyl-2-[(2*R*,3*R*,4*S*,5*S*,6*R*)-3,4,5-trihydroxy-6-[[[(2*S*,3*R*,4*S*,5*S*)-3,4,5-trihydroxyoxan-2-yl]oxymethyl]oxan-2-yl]oxyacetonitrile



- Występuje w rodzaju *Vicia* (Papilionaceae).
- Krystalizuje w postaci igieł.
- Temperatura topnienia 147-148 stopni Celsjusza.
- Rozpuszcza się łatwo we wrzącej wodzie, trudno rozpuszczalna w zimnej wodzie.
- Trudno rozpuszczalna w spirytusie.
- Nie rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie, czy chloroformie.
- Rozpad enzymatyczny: aldehyd benzoesowy, cyjanowodór i cukier wicjanoza.

# Prunazyna



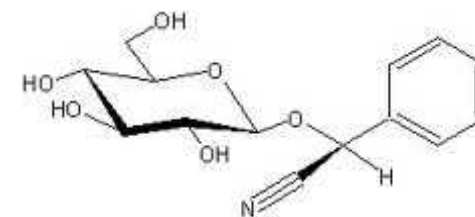
- Rozpowszechniona w rodzaju Prunus.
- Krystalizuje z octanu etylu w postaci igieł.
- Temperatura topnienia 147-150 stopni Celsjusza.
- $[\alpha]_D$  przy 20 stopniach Celsjusza – 27 stopni.
- Rozpuszczalna w acetonie, metanolu i wodzie.
- Rozkład pod wpływem prunazyny: aldehyd benzoesowy, cyjanowodór, glukoza.



Sambunigrin

<http://www.kraeuterabc.de>

# Sambunigrina



Sambunigrin

<http://www.giftpflanzen.com>

- Występuje w rodzaju Sambucus.
- Krystalizuje z mieszaniny benzen + alkohol amyłowy w postaci bezbarwnych igieł.
- Temperatura topnienia 151-152 stopni Celsjusza.
- $[\alpha]_D$  przy 20 stopniach Celsjusza – 76,1 stopni.
- Smak gorzki.
- Rozpuszcza się w 3,5 częściach wody o temp. 20 stopni Celsjusza.
- Dobrze rozpuszczalna w zimnym spirytusie.

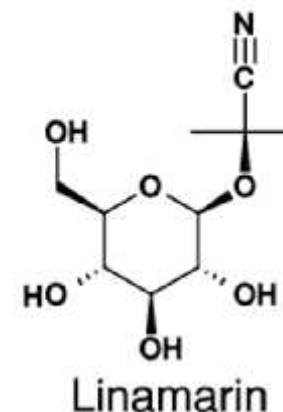
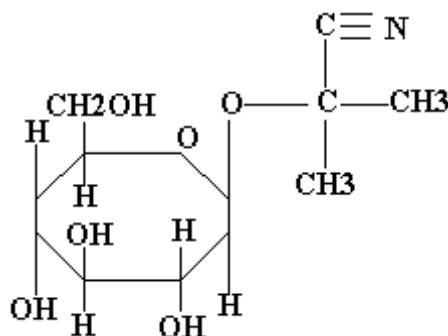


# Linamaryna

- Rozpowszechniona w rodzaju *Linum*, *Linaria* i *Phaseolus*.
- Krystalizuje w postaci igieł.
- Temperatura topnienia 142-143 stopni Celsjusza.
- $[\alpha]_D$  przy 18 stopniach Celsjusza – 29,1 stopni (w wodzie).
- Rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonym etanolu.

# Linamaryna

- Nie rozpuszcza się w eterach i w absolutnym etanolu.
- Rozpad pod wpływem enzymu (linamaraza):  
aceton, cyjanowodór, glukoza.



# Prulaurazyna

- Występuje w rodzaju Prunus (np. Prunus laurocerasus).
- Krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł lub pryzmatów.
- Temperatura topnienia 122-122,5 stopni Celsjusza.
- $[\alpha]_D$  przy 20 stopniach Celsjusza: - 54 stopni (roztwór 0,4% w wodzie).
- Łatwo rozpuszczalna w wodzie, octanie etylu i spirytusie.
- Nie rozpuszcza się w eterach.
- Gorzki smak.

(2R)-(β-D-Glucopyranosyloxy)(phenyl)acetonitrile

Laboratorium Biologii Przemysłowej  
i Eksperymentalnej PWSZ w Krośnie;  
dr H. Rozanski



<http://www.chemspider.com/>

# Zagadnienia do zaliczenia

- Budowa chemiczna związków cyjanogennych.
- Znaczenie związków cyjanogennych w medycynie.
- Przykłady glikozydów cyjanogennych.
- Metody oznaczania ilościowego związków cyjanogennych.
- Surowce roślinne bogate w związki cyjanogenne.