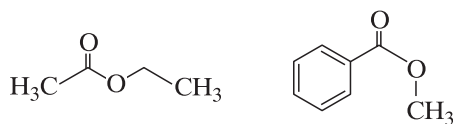


# Estry – nie tylko ładny zapach

■ BEATA DASIEWICZ, KATARZYNA DOBROSZ-TEPEREK

Zadając uczniowi lub studentowi pytanie o estry najprawdopodobniej usłyszmy stereotypową odpowiedź, że ładnie pachną, najczęściej owocami. Natomiast podanie wzoru i poprawnej nazwy często sprawia mu kłopot. Czym są estry? Są one pochodnymi kwasów karboksylowych. Można je otrzymać na wiele sposobów. Jedną ze starszych metod jest reakcja estryfikacji Fischera polegająca na ogrzewaniu kwasu karboksylowego i znacznego nadmiaru alkoholu w obecności niewielkiej ilości mocnego kwasu nieorganicznego jako katalizatora. Konieczność użycia nadmiaru alkoholu ogranicza jej zastosowanie jedynie do otrzymywania estrów metylowych, etylowych i propylowych. Nazwy estrów tworzy się od nazwy kwasu karboksylowego, z jakiego powstał określony związek oraz nazwy grupy alkilowej, która została wprowadzona do cząsteczki w miejsce atomu wodoru w grupie karboksylowej kwasu. Nazwa estru ma końcówkę *-an* dodaną w miejsce końcówki *-owy* w przyimnikowej części kwasu (Rys. 1) [1, 3].

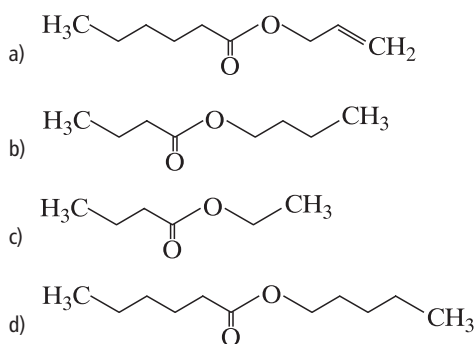


Rys. 1. Octan etylu i benzoesan metylu

Estry stanowią jedną z najbardziej rozpowszechnionych i popularnych grup związków występujących w przyrodzie. Wiele z nich to ciecze o bardzo przyjemnym zapachu, ale tłuszcze to również estry. Syntetyczne związki z połączeniem estrowym wykorzystujemy w wielu dziedzinach życia.

## Aromaty w żywności

Charakterystyczny aromat owoców jest wynikiem współdziałania wielu związków organicznych. W jego tworzeniu biorą udział w dużym stopniu terpeny zwane olejkami eterycznymi, ale również alifatyczne estry i etery. Często zapach wielu estrów kojarzy się z konkretnym owocem, np. heksanian allilu, maślan butylu, maślan etylu, heksanian pentylu (Rys. 2) – z aromatem ananasa; pentanian geranylu, izowalerian etylu, mrówczan linalolu, pentanian pentylu – z aromatem jabłka; cynamonian metylu, octan izobutylu, mrówczan etylu, butanian etylu, octan benzylu – z aromatem truskawki. Ponieważ pozyskiwanie naturalnych aromatów jest procesem kosztownym, używa się do nadawania żywności odpowiednich cech smakowo-zapachowych syntetycznych esencji, które otrzymuje się metodą syntezy organicznej lub biosyntezy. Przykłady estrów, które są syntetycznymi aromatami stosowanymi do żywności zawiera tabela 1. [2].



Rys. 2. Estry o aromacie ananasa: a) heksanian allilu, b) maślan butylu, c) maślan etylu, d) heksanian pentylu

Tabela 1.  
Przykłady syntetycznych aromatów stosowanych w żywności

Związek chemiczny	Typ aromatu
Benzoesan etylu	anyżowy
Cykloheksylopropionian allilu	poziomkowy
Maślan amyłu	bananowy
Mrówczan izoamyłu	śliwkowy
Octan izobutyłu	ananasowy
Octan geranyłu	agrestowy
Izowalerian izoamyłu	jabłkowy

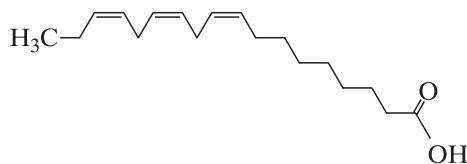
## Lipidy

Lipidy to związki pochodzenia naturalnego (głównie tłuszcze), które wraz z białkami i sacharydami są podstawowymi składnikami żywych komórek. Stanowią one grupę substancji, która została określona jako klasa związków organicznych na podstawie właściwości fizycznych, a nie budowy i reaktywności. Lipidy nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak eter dietylowy, chloroform, benzen czy tetrachlorek węgla. Ze względu na pewne podobieństwa strukturalne, lipidy podzielono na trzy zasadnicze grupy: lipidy proste, złożone i wtórne (pochodne) [2]. Do lipidów prostych (właściwych) zostały zaliczone: estry kwasów tłuszczowych i gliceryny – triacyloglicerole, zwane także triglicerydami, oraz estry kwasów tłuszczowych i wyższych alkoholi – woski. Lipidy złożone zawierają oprócz kwasów tłuszczowych i alkoholi także inne składniki, takie jak kwas fosforowy(V) czy cząsteczkę cukru i aminoalkohole.

Nazwa lipidy pochodzi od greckiego słowa lipos – tłuszcz, ponieważ tłuszcze naturalne są wieloskładnikową mieszaniną różnych lipidów, w których triacyloglicerole są podstawowym składnikiem (98%). Ze względu na pochodzenie wyróżniamy dwa

rodzaje tłuszczów: roślinne i zwierzęce. Cechą odróżniającą je jest stan skupienia, roślinne tłuszcze mają w większości konsystencję ciekłą (oleju), natomiast zwierzęce – stałą. Różnica ta wynika z przewagi nienasyconych kwasów tłuszczowych, tworzących określone tłuszcze roślinne.

Większość kwasów tłuszczowych, nasyconych i nienasyconych, należy do związków o łańcuchu prostym i parzystej liczbie atomów węgla. Mimo że mogą one zwierać od 2 do 80 atomów węgla w łańcuchu, to najczęściej występują kwasy o 16, 18, 20 i 22 atomach. W naturalnych kwasach nienasyconych przeważa konfiguracja *cis*. Nazewnictwo systematyczne pozwala na utworzenie nazwy tych związków poprzez dodanie do nazwy rdzenia macierzystego węglowodoru końcówki *-owy* i słowa kwas przed nazwą. W przypadku wystąpienia wiązań podwójnych określa się ich ilość przedrostkami liczebnymi di-, tri-, tetra-, itd. oraz wskazuje się miejsce ich położenia, stosując system numeryczny, np. kwas oktadeka-9,12,15-trienowy. Najczęściej jednak stosuje się nazwy zwyczajowe, które przeważnie odnoszą się do źródła ich odkrycia. Przykładem jest kwas linolenowy (Rys. 3). Używana jest również powszechnie nomenklatura skrótowa, np. 16:0 oznaczająca szesnastowęglowy, prostolańcuchowy, nie zawierający wiązań podwójnych (kwas palmitynowy), natomiast 18:1 (9c) oznacza kwas osiemnastowęglowy, prostolańcuchowy zawierający jedno wiązanie podwójne przy C-9, o konfiguracji *cis* (kwas oleinowy).



Rys. 3. Kwas oktadeka-9,12,15-trienowy (kwas linolenowy)

Konfiguracja *cis*- wiązań podwójnych powoduje wygięcie łańcuchów kwasów i wpływa na obniżenie ich temperatury wrzenia, zapewniając tłuszczom roślinnym stan ciekły. Ze względu na strukturę łańcucha, mię-

dzy terminalną grupą metylową a najbliższym względem niej podwójnym wiązaniem, polienowe kwasy tłuszczowe dzieli się na rodziny kwasów: n-9, n-6 i n-3. Niektóre z kwasów n-6 i n-3 należą do niezbędnych, nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) (tabela 2). NNKT są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Spełniają ważną rolę w zapobieganiu i leczeniu miażdżycy oraz innych stanów chorobowych, prowadzących do zaburzeń gospodarki lipidowej. Powodują, między innymi, obniżenie poziomu cholesterolu i triacyloglicerolu w surowicy krwi, zapobiegają powstawaniu zakrzepów, poprawiają pracę serca i przepływ krwi przez naczynia wieńcowe, zapobiegają nadciśnieniu tętniczemu krwi, prawdopodobnie w wyniku zwiększonego wydzielania jonu sodowego z moczem oraz rozszerzania naczyń tętniczych [2].

Acyloglicerole, w których skład wchodzi kwasy tłuszczowe, są podstawowym składnikiem tłuszczów i najbardziej znaczącą klasą lipidów zapasowych roślin i większości zwierząt. Zwyczajowo określa się acyloglicerole mianem tłuszczów.

Organizm człowieka o masie 75 kg zawiera około 10% acylogliceroli (tj. ok. 7 kg). Tłuszcze zawarte w pożywieniu powinny dostarczać człowiekowi około 30% ogółu energii. Zapotrzebowanie na tłuszcze u osób do-

rosłych wynosi około 1 g (38,93 kJ energii czyli 9,3 kcal, to jest ponad dwukrotnie więcej energii, aniżeli dostarcza 1 g białka czy węglowodanów) na kg masy ciała.

Spożyte tłuszcze są hydrolizowane już w żołądku przez lipazę żołądkową, która rozszczepia część wiązań estrowych. Dalsze etapy trawienia spożytych tłuszczów mają miejsce w jelicie cienkim. Do dwunastnicy trzustka dostarcza lipazę trzustkową, która rozkłada tłuszcze do monoacylogliceroli i diacylogliceroli, hydrolizując wiązania estrowe tylko w zewnętrznych pozycjach triacylogliceroli. W trawieniu tłuszczów niezmiernie istotna jest żółć, która wpływa do dwunastnicy z pęcherzyka żółciowego. Pęcherzyk żółciowy jest jedynie magazynem żółci, bowiem sama żółć jest produkowana w hepatocytach wątroby. Żółć jest zasadowym płynem, barwy żółtobrunatnej. Zawiera kwasy żółciowe, cholesterol, śluz, kwasy tłuszczowe, bilirubinę, jony sodu, potasu, chloru, wodorowęglany i fosfolipidy. Żółć jest emulgatorem, substancją zmniejszającą napięcie powierzchniowe tłuszczów. Tłuszcze pod wpływem żółci ulegają rozbiciu na drobne kropelki, przez co zwiększa się powierzchnia oddziaływania lipaz na tłuszczoce. Enzym dzięki żółci ma więc większą dostępność do lipidów. Dzięki składnikom żółci kwasy tłuszczowe

Tabela 2.

**Kwasy tłuszczowe mające właściwości NNKT [2]**

Kwasy tłuszczowe n-6		Kwasy tłuszczowe n-3	
Nazwa zwyczajowa	struktura	Nazwa zwyczajowa	struktura
linolowy	18:2(9,12)	$\alpha$ -linolenowy	18:3(9,12,15)
$\gamma$ -linolenowy	18:3(6,9,12)	–	18:4(6,9,12,15)
–	20:3(8,11,14)	–	20:4(5,8,11,14,17)
arachidowy	20:4(5,8,11,14)	–	20:5(5,8,11,14,17)
–	22:4(7,10,13,16)	–	22:5(7,10,13,16,19)
–	22:5(4,7,10,13,16)	klupanodony	22:6(4,7,10,13,16,19)

zawarte w tłuszczowcach stają się kwasami choleinowymi rozpuszczalnymi w wodzie, co ułatwia ich wchłanianie z jelit do krwi. Tłuszczowce nie są w całości hydrolizowane do glicerolu (lub innego alkoholu wielowodorotlenowego) oraz kwasów tłuszczowych. Część z nich, pod wpływem żółci, jest emulgowana na chylomikrony, które przenikają z jelit do krwi [2,4].

Tłuszcze stanowią jeden z podstawowych składników odżywczych i spełniają w organizmie człowieka wiele różnorodnych funkcji:

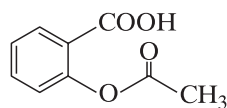
- są skoncentrowanym źródłem energii dla tkanek i narządów;
- ułatwiają odczuwanie smaku i przelękanie pokarmu;
- hamują skurcze żołądka i wydzielanie kwaśnego soku żołądkowego;
- stanowią budulec błon komórkowych i białej masy mózgu;
- jako tłuszcz podskórny chronią przed nadmierną utratą ciepła;
- jako tłuszcz okołonarządowy stabilizują nerki i inne narządy wewnątrz ciała;
- dostarczają niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Ponadto tłuszcze są nośnikami witamin A, D, E i K oraz ułatwiają ich przyswajanie z innych produktów, zaś w technologii potraw stanowią medium grzejne, dzięki któremu możliwe są takie techniki kulinarne, jak smażenie i duszenie [2].

### Leki

Wiele leków zawiera estrowe grupy funkcyjne. Mogą one oddziaływać z docelowymi miejscami wiązającymi jako akceptory wiązań wodorowych. Jednakże estry w warunkach fizjologicznych są dość podatne na metabolizm. Organizm ludzki zawiera, zarówno we krwi, jak też w innych tkankach, enzymy zwane esterazami, które powodują hydrolizę estrów. Pomimo to grupa estrowa jest wykorzystywana do maskowania polarnych grup funkcyjnych, np. karboksylowej, fenolowej czy alkoholowej, ponieważ jest ona mniej polarna od nich, co ułatwia lekowi przekraczanie barier hydrofobowych, takich

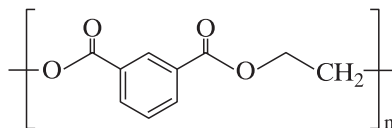
jak ściana jelita. Kiedy lek trafia do krwioobiegu, ester ulega hydrolizie, uwalniając aktywną strukturę. Związki działające w ten sposób nazywa się prolekami. Często tego typu połączenia wykorzystywane są w lekach kardiologicznych i antybiotykach [5]. Najpopularniejszym lekiem z wiązaniem estrowym jest aspiryna czyli kwas *O*-acetylosalicylowy (Rys. 4).



Rys. 4. Aspiryna, kwas *O*-acetylosalicylowy

### Polimery

Połączenia estrowe znalazły swoje miejsce również w produkcji polimerów zwanych poliestrami. Posiadają one sztywniejsze i bardziej polarne łańcuchy główne w porównaniu z polimerami winylowymi, przez co częściej tworzą fazę krystaliczną oraz są bardziej kruche, twarde i trudniej topliwe. Podstawową metodą syntezy poliestrów jest reakcja estryfikacji hydroksykwasów samych z sobą lub reakcja dioli z kwasami dikarboksyłowymi. W ten sposób otrzymuje się, np. poli(tereftalan etyleny) (PET), będący podstawą większości włókien poliestrowych oraz materiałem, z którego produkuje się plastikowe butelki (Rys. 5).

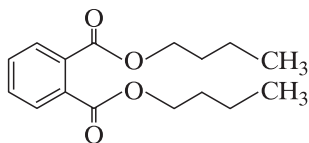


Rys. 5. Struktura poli(tereftalanu etyleny)

Innymi metodami otrzymywania poliestrów są: reakcja chlorków kwasów karboksylowych z diolami oraz reakcja bezwodników kwasowych z diolami i triolami. Pierwszy sposób pozwala na uzyskanie poliestrów aromatycznych, takich jak dakron, a także poliwęglanów, natomiast drugi – żywicy poliestrowej zwanej gliptalem, będącej podstawą wielu klejów, w tym syntetycznej gumy arabskiej [3].

Pisząc o tworzywach sztucznych nie można nie wspomnieć o jednym z pierwszych polimerów pochodzenia naturalnego, jakim jest azotan celulozy zwany celulozidem. Jest to tworzywo termoplastyczne (mięknie pod wpływem ogrzewania), które produkuje się poprzez rozpuszczenie azotanu celulozy w kamforze, a następnie kontrolowane odparowywanie kamfory, aż do uzyskania stałego produktu. Celulozid jest łatwopalny i rozpuszczalny w prawie wszystkich polarnych rozpuszczalnikach organicznych (etanol, aceton itp.). Był stosowany do produkcji zabawek, galanterii i błon filmowych. Obecnie stosowany jest już właściwie prawie wyłącznie do produkcji piłeczek do tenisa stołowego. Technologia produkcji celulozidu została opatentowana przez braci J. Hyatta i I. Hyatta w 1873 r. W produkcji taśm i folii dla przemysłu fotograficznego celulozid został zastąpiony przez trudnopalny octan celulozy, który otrzymuje się działając kwasem octowym lub jego bezwodnikiem na celulozę w obecności kwasu siarkowego lub chlorku cynkowego jako katalizatora. Jest on bezbarwnym termoplastycznym polimerem odpornym na zarysowanie, mało odpornym na ścieranie, wykazuje właściwości izolacyjne oraz antystatyczne, jest odporny na działanie wody, olejów i tłuszczów, rozpuszcza się w acetonie.

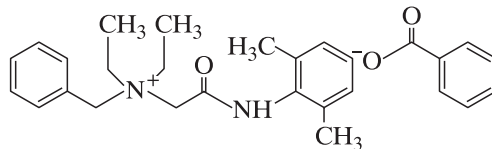
Oprócz wykorzystania połączeń estrowych do tworzenia polimeru zastosowanie w tej gałęzi przemysłu znalazły również inne estry. Często są one używane jako plastyfikatory, czyli związki, które powodują zmiękczenie polimeru, większą jego rozciągliwość, łatwiejsze przetwórstwo, przy czym nie zmieniają właściwości chemicznych tworzywa. Przykładem takiego zmięczacza może być ftalan dibutylu (Rys. 6).



Rys. 6. Ftalan dibutyly

### Jeszcze jedno ciekawe wykorzystanie estru

Jedną z najbardziej gorzkich substancji znanych na świecie jest bitrex – benzoesan denatonium (Rys 7.). Jest on dodawany do denaturatu, alkoholu metylowego, preparatu przeciw obgryzaniu paznokci i mrozoodpornego płynu do spryskiwaczy. Dozuje się go w ilości poniżej 10 ppm.



Rys. 7. Bitrex – benzoesan denatonium

Pisząc o estrach kwasów karboksylowych nie należy zapominać, że istnieją również estry kwasów nieorganicznych, które są wykorzystywane w wielu dziedzinach życia, np. estry kwasu siarkowego znajdują ogromne zastosowanie jako środki powierzchniowo czynne (w tym środki myjące), czy też estry kwasu krzemowego, które wykorzystywane są w inżynierii materiałowej.

#### dr BEATA DASIEWICZ

Nauczyciel akademicki, adiunkt w Katedrze Chemii Wydziału Technologii Żywności SGGW w Warszawie. Specjalizuje się w analizie związków organicznych w żywności.

#### dr inż. KATARZYNA DOBROSZ-TEPEREK

Nauczyciel akademicki, starszy wykładowca w Katedrze Chemii Wydziału Technologii Żywności SGGW w Warszawie. Prowadzi badania nad doskonaleniem metod dydaktycznych w szkole wyższej.

#### LITERATURA

- [1]. J. McMurry, *Chemia organiczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000.
- [2]. Z. Sikorski i inni, *Chemia żywności*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
- [3]. E. Bialecka-Florjańczyk, J. Włostowska, *Chemia organiczna*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
- [4]. L. Stryer, *Biochemia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
- [5]. G. Patrick, *Chemia leków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2004.