Εργαστήριο Οργανικής Χημείας Ι

Εργαστηριακή άσκηση 9

Απομόνωση ευγενόλης από γαρύφαλλο

Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης
Χειμερινό εξάμηνο 2026-2027

Στόχοι της άσκησης

• Να εφαρμοστεί η απόσταξη με υδρατμούς ως τεχνική διαχωρισμού θερμοευαίσθητων, υδατο-αδιάλυτων πτητικών ενώσεων.

• Να εξηγηθεί ποσοτικά γιατί ένα μείγμα μη αναμείξιμων υγρών βράζει κάτω από το σημείο ζέσεως και των δύο συστατικών.

• Να απομονωθεί η ευγενόλη από το απόσταγμα με εκχύλιση οξέος–βάσεως, αξιοποιώντας τον φαινολικό χαρακτήρα της.

• Να υπολογιστεί η απόδοση (% w/w επί του φυτικού υλικού και % του θεωρητικού).

• Να ταυτοποιηθεί το προϊόν με , ^{1}H NMR, TLC

Πειραματικό μέρος

1. Αρχικά ζυγίζονται 10 gr γαρύφαλλα κονιορτοποιούνται σε γουδί και τοποθετούνται στο ειδικό υάλινο σκεύος αφού πρώτα στην βάση του τοποθετηθεί 2πλός ηθμός με διηθητικό χαρτί.



Whole cloves



Ground cloves



Πειραματικό μέρος

2. Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστίθενται ~ 200 mL νερό και ένα μαγνήτης για ομαλό βρασμό. Η σφαιρική σκουπίζεται με προσοχή και βυθίζεται σε ελαιόλουτρο. Συγκρατείται με κλάμπ από τον λαιμό.

3. Προσαρμόζεται στην σφαιρική το υάλινο σκεύος με το γαρύφαλλο και σε αυτό το επίθεμα απόσταξης και στην συνέχεια συνδέεται ο ψυκτήρας. Το πάνω μέρος της σφαιρικής και το υπόλοιπο σύστημα μέχρι το επίθεμα καλύπτονται με βαμβάκι για μόνωση.

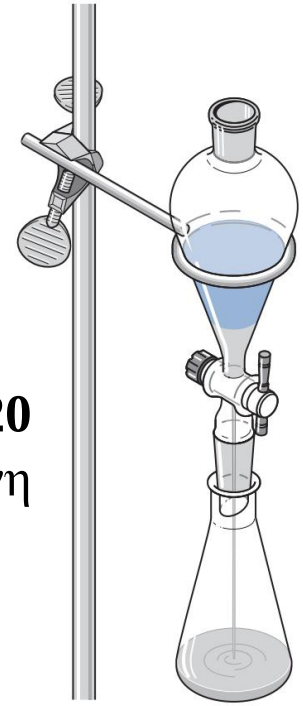




Στο τελικό άκρο του ψυκτήρα συνδέεται ράμφος απόσταξης το μέσω του οποίου οι υγροποιημένοι ατμοί συλλέγονται σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml

4. Η θέρμανση υψηλά και μέτρια ανάδευση.
Συλλέγονται ~ 50 ml αποστάγματος.

Πειραματικό μέρος



5. Το απόσταγμα γίνεται κορεσμένο σε NaCl και εκχυλίζεται με διαίθυλαιθέρα **3 φορές από 30 mL**.
Οι οργανικές φάσεις συνενώνονται σε ένα ποτήρι ζέσης.
Η υδατική μεταφέρεται στην λεκάνη με τα υδατικά απόβλητα.

6. Στην συνέχεια στο ποτήρι με την οργανική φάση προστίθενται **20 mL διαλύματος 10% NaOH** και το μίγμα αναδεύεται με την υάλινη ράβδο για 5 μιν.

7. Στην συνέχεια το μίγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη.
Ανακινείται ελαφρά και αφήνεται προς διαχωρισμό.
Χωρίζονται οι 2 φάσεις: Στην υδατική φάση περνάει η ευγενόλη σαν φαινολικό άλας του Να, ενώ στην οργανική παραμένει η ακέτυλο-ευγενόλη

8. Η υδατική φάση (κάτω στρώμα) μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και στην χοάνη προστίθενται νέα ποσότητα από 20 mL 10% NaOH και η διαδικασία εκχύλισης επαναλαμβάνεται για μια ακόμα φορά.

Πειραματικό μέρος

9. Οι υδατικές φάσεις που περιέχεται η ευγενόλη συνενώνονται και οξινίζονται με 20 mL HCl 20%.
Ελέγχεται η οξύτητα ώστε το pH να είναι κάτω από 1-2.
Κατόπιν αφού κορεστεί με NaCl μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη όπου προστίθενται 30 mL διαιθυλαιθέρα.
Το μίγμα ανακινείται και αφήνεται προς διαχωρισμό.
Οι δύο φάσεις συλλέγονται σε ποτήρια ζέσης.
Η υδατική επιστρέφει στην χοάνη και εκχυλίζεται για ακόμη 2 φορές με 30 mL διαιθυλαιθέρα κάθε φορά.

10. Συλλέγονται οι οργανικές φάσεις, ξηραίνονται με 5 gr θειικό νάτριο για 5 λεπτά και στην συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται λαμβάνεται μικρή ποσότητα για έλεγχο TLC και αποστάζεται ο διαλύτης σε περιστροφικό εξατμιστήρα me θερμοκρασία λουτρού ≤ 40 °C καθότι η ευγενόλη παρασύρεται εύκολα με τον διαλύτη.

11. Λαμβάνεται TLC σε διαλύτη ανάπτυξης πετρελαικό αιθέρα - Οξικό αιθυλεστέρα 8:2

Θεωρητικό

1. Ένα μείγμα μη αναμίξιμων υγρών βράζει σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τα σημεία ζέσεως οποιουδήποτε από τα επιμέρους συστατικά ως καθαρές ενώσεις.

2. Όταν χρησιμοποιείται υδρατμός για την παροχή της μιας από τις μη αναμίξιμες φάσεις, η διαδικασία ονομάζεται απόσταξη με υδρατμούς.

3. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι το επιθυμητό υλικό αποστάζεται σε θερμοκρασία κάτω των 100°C.

4. Έτσι, αποφεύγεται η διάσπαση ουσιών που είναι ασταθείς ή έχουν πολύ υψηλό σημείο ζέσεως και πρέπει να απομακρυνθούν από ένα μείγμα.

5. Επειδή όλα τα αέρια αναμειγνύονται, οι δύο ουσίες μπορούν να αναμειχθούν στην αέρια φάση και να συναποσταχθούν.

6. Μόλις το απόσταγμα ψυχθεί, η επιθυμητή ουσία, η οποία δεν αναμειγνύεται με το νερό, διαχωρίζεται από αυτό.

Θεωρητικό

Όταν δύο αμοιβαία αδιάλυτα (μη αναμίξιμα) υγρά «αναμειγνύονται» για να δώσουν ένα ετερογενές μείγμα, το καθένα ασκεί τη δική του τάση ατμών, ανεξάρτητα από το άλλο $P°_A$ και $P°_B$

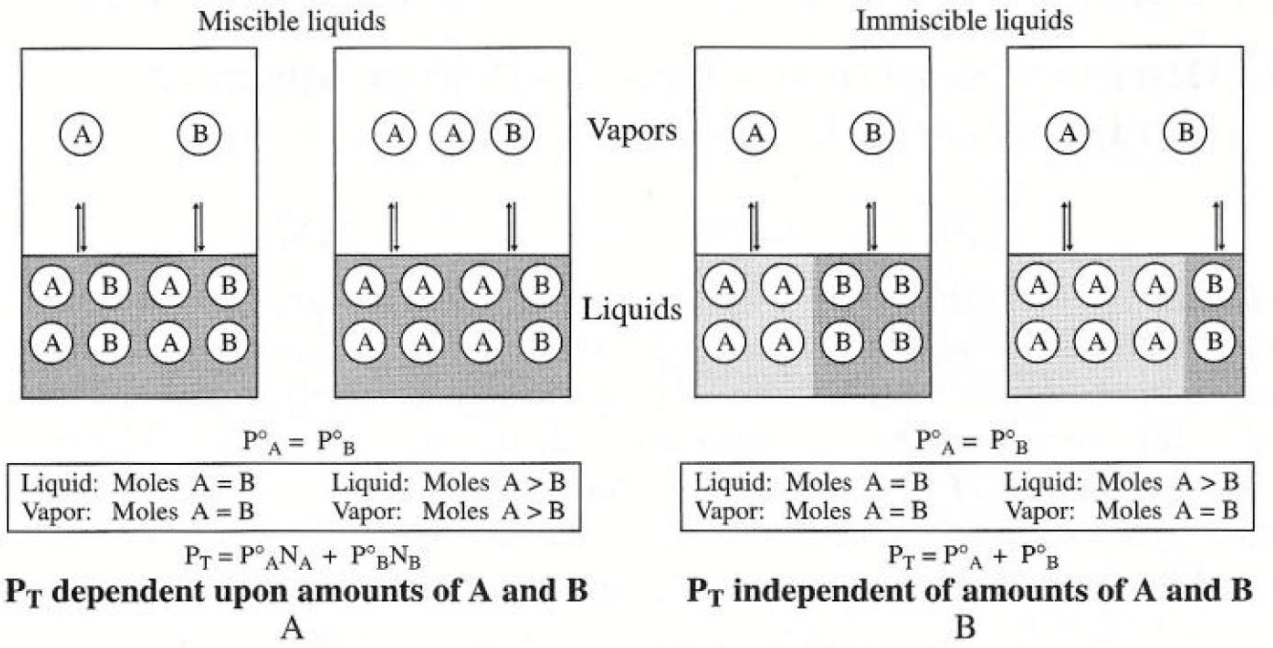
Όταν η συνολική πίεση $P_{ολ} = P°_A + P°_B$ γίνει ίση με 760 mm Hg, το μείγμα βράζει.

Η σύσταση του ατμού ενός μη αναμίξιμου μείγματος, σε αντίθεση με το αναμίξιμο μείγμα, καθορίζεται μόνο από τις τάσεις ατμών των δύο ουσιών που συναποστάζονται

$$\frac{\text{Moles A}}{\text{Moles B}} = \frac{P_A^0}{P_B^0}$$

Έτσι, η σύσταση του ατμού παραμένει σταθερή κατά την απόσταξη.

Δλδ τα μη αναμίξιμα υγρά συμπεριφέρονται σαν να αποστάζονται ταυτόχρονα από χωριστά διαμερίσματα, όπως φαίνεται στο δίπλα σχήμα



Για μη αναμίξιμα υγρά, οι γραμμομοριακές αναλογίες δύο συστατικών σε ένα απόσταγμα είναι ίσες με το λόγο των τάσεων ατμών τους στο μείγμα που βράζει, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 3.
Όταν η Εξίσωση 3 ξαναγραφεί για ένα μη αναμίξιμο μείγμα που περιλαμβάνει νερό, προκύπτει η Εξίσωση 4.
Η Εξίσωση 4 μπορεί να τροποποιηθεί αντικαθιστώντας στη σχέση τα moles ώστε να προκύψει η Εξίσωση 5.

$$\frac{\text{Moles A}}{\text{Moles B}} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad \mathbf{3}$$

$$\frac{\text{Moles substance}}{\text{Moles water}} = \frac{P^0_{\text{substance}}}{P^0_{\text{water}}} \quad \mathbf{4}$$

$$\frac{\text{Wt substance}}{\text{Wt water}} = \frac{(P^0_{\text{substance}})(\text{Molecular weight}_{\text{substance}})}{(P^0_{\text{water}})(\text{Molecular weight}_{\text{water}})} \quad \mathbf{5}$$

Τα σημεία ζέσεως των μειγμάτων που αποστάζονται με ατμό θα είναι πάντα χαμηλότερα τόσο από το σημείο ζέσεως του νερού (σ.ζ. 100°C) όσο και από το σημείο ζέσεως οποιασδήποτε από τις άλλες ουσίες που αποστάζονται

Παρατηρείται ότι όσο υψηλότερο είναι το σημείο ζέσεως μιας καθαρής ουσίας, τόσο περισσότερο η θερμοκρασία του αποστάγματος με ατμό πλησιάζει, αλλά δεν υπερβαίνει, τους 100°C.
Αυτή είναι μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και αποφεύγει τη διάσπαση που μπορεί να προκύψει σε υψηλές θερμοκρασίες με μια απλή απόσταξη.

Table 18.1 Boiling Points and Compositions of Steam Distillates

Mixture	Boiling Point of Pure Substance (°C)	Boiling Point of Mixture (°C)	Composition (% Water)
Benzene–water	80.1	69.4	8.9%
Toluene–water	110.6	85.0	20.2%
Hexane–water	69.0	61.6	5.6%
Heptane–water	98.4	79.2	12.9%
Octane–water	125.7	89.6	25.5%
Nonane–water	150.8	95.0	39.8%
1-Octanol–water	195.0	99.4	90.0%

Πρόβλημα: Πόσα γραμμάρια νερού πρέπει να αποσταχθούν για να αποσταχθούν με ατμό 1,55 g 1-οκτανόλης από ένα υδατικό διάλυμα; Ποια θα είναι η σύσταση (% κ.β.) του αποστάγματος; Το μείγμα αποστάζει στους 99,4°C.

Απάντηση: Η τάση ατμών του νερού στους 99,4°C είναι 744 mm Hg).

(α) Υπολογισμός της μερικής πίεσης της 1-οκτανόλης:

P°-1-οκτανόλης = Pολ − P°_νερού

P°-1-οκτανόλης = (760 − 744) = 16 mm Hg

(β) Υπολογισμός της σύστασης του αποστάγματος:

βάρος 1-οκτανόλης / βάρος νερού = (16)(130) / (744)(18) = 0,155 g/g νερού

(γ) Είναι σαφές ότι πρέπει να αποσταχθούν 10 g νερού:

(0,155 g/g νερού)(10 g νερού) = 1,55 g 1-οκτανόλης

(δ) Υπολογισμός των εκατοστιαίων ποσοστών κατά βάρος:

1-οκτανόλη = 1,55 g/(10 g + 1,55 g) = 13,4%

νερό = 10 g/(10 g + 1,55 g) = 86,6%

Η πρώτη ύλη: τα άνθη του γαρύφαλου

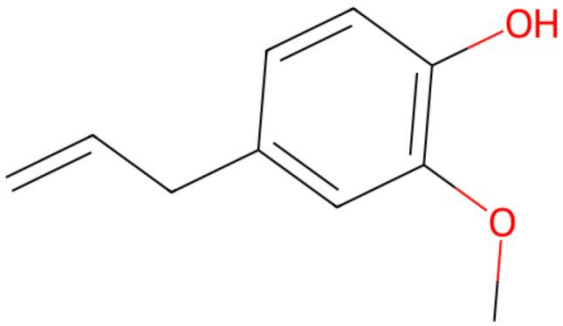
Θεωρητικό

Syzygium aromaticum — αποξηραμένοι ανθοφόροι οφθαλμοί

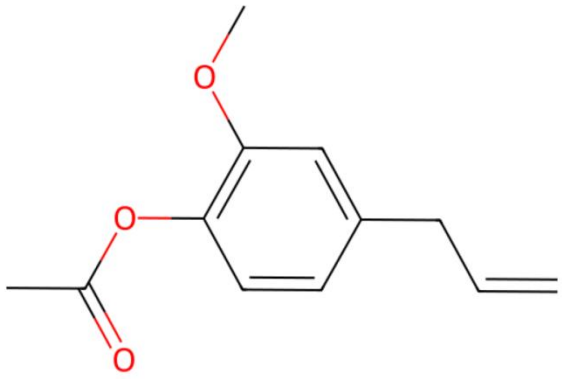
Τα γαρύφαλλα είναι οι αποξηραμένοι ανθοφόροι οφθαλμοί, όχι το λουλούδι σε άνθιση. Συλλέγονται πριν ανοίξουν, γιατί τότε η περιεκτικότητα σε έλαιο είναι μέγιστη (15–20 % w/w — από τις υψηλότερες σε φυτικό υλικό).

Αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από ευγενόλη και το οξικό της εστέρα, χρησιμοποιείται ως αρωματικός παράγοντας για τρόφιμα και ως οδοντιατρικό αναισθητικό.
Ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA) έχει χαρακτηρίσει το έλαιο γαρυφάλλου ως το πιο αποτελεσματικό μη συνταγογραφούμενο προϊόν για τον πονόδοντο.

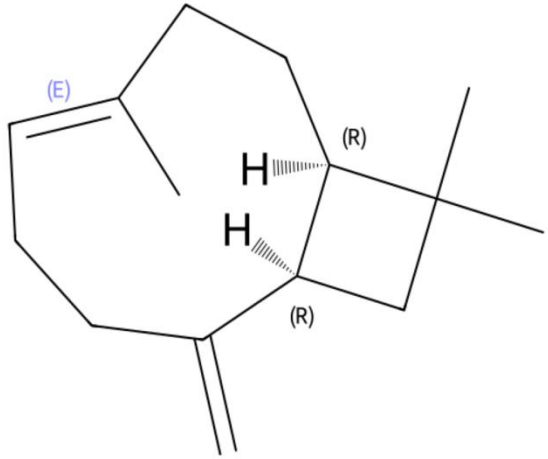
Ευγενόλη
70-85% του ελαίου



Ακέτυλο-ευγενόλη
8-15% του ελαίου



Β-Καρυοφυλλένιο
5-12% του ελαίου



Θεωρητικό

Η ευγενόλη: δομή και φυσικές σταθερές

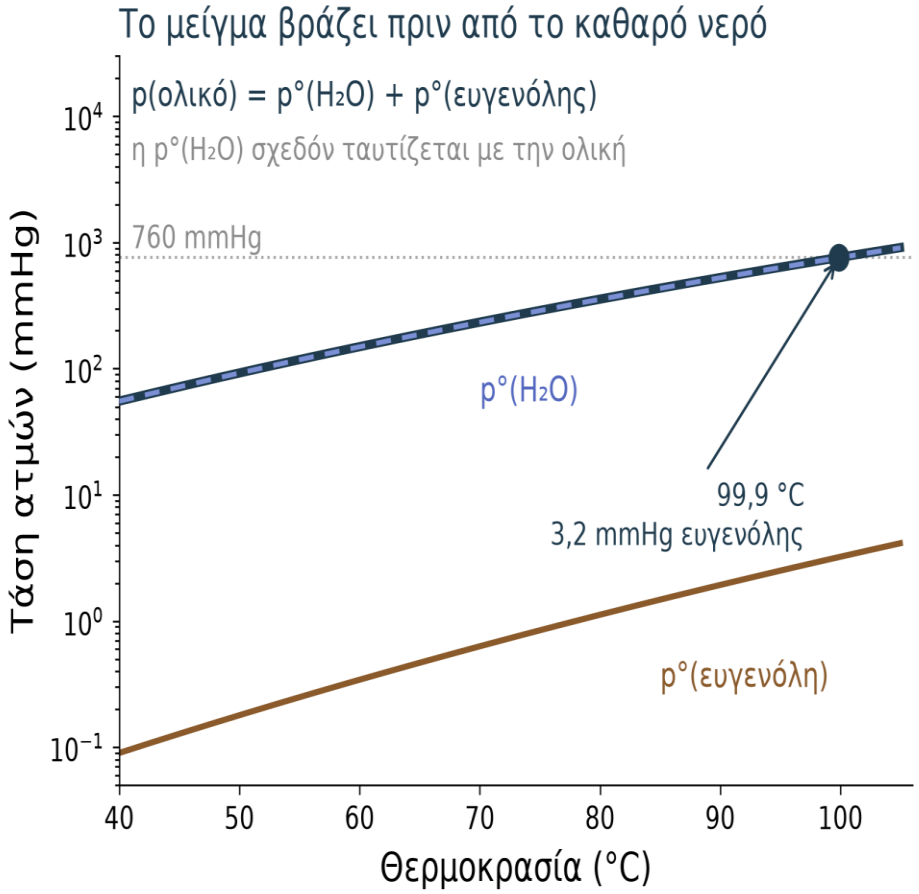
4-αλλυλο-2-μεθοξυφαινόλη

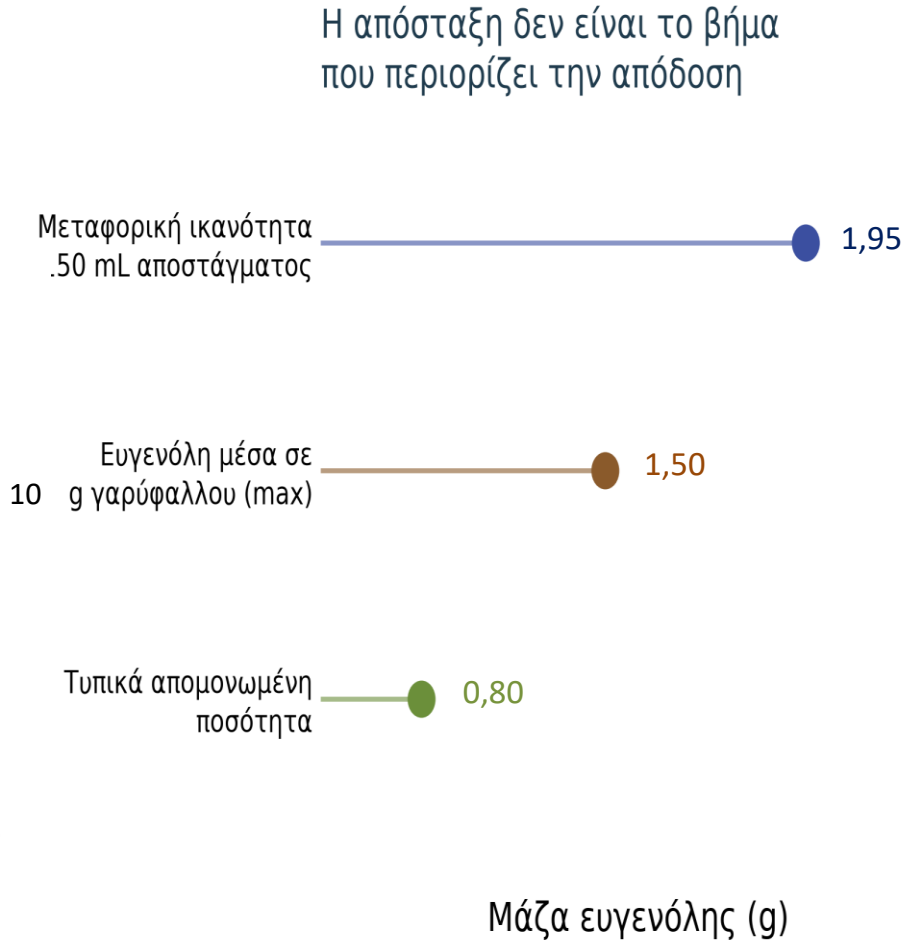
Ιδιότητα	Τιμή	Σημασία για το πείραμα
Μ.Τ. / Μ.Β.	$C_{10}H_{12}O_2$ · 164,20 g/mol	Στοιχειομετρία και υπολογισμός mol
Σημείο ζέσεως	254 °C (760 mmHg) · 123–125 °C (10 mmHg)	Απλή απόσταξη θα προκαλούσε θερμική αποικοδόμηση
Τάση ατμών (~100 °C)	≈ 3,2 mmHg	Αρκεί για συναπόσταξη με τους υδρατμούς
Πυκνότητα d^{20}	1,067 g/mL	Ελαφρά βαρύτερη του νερού — καθιζάνει στο απόσταγμα
Διαλ/τα στο H_2O	≈ 2,5 g/L (25 °C)	Πρακτικά μη αναμείξιμη → ισχύει ο νόμος Dalton
pKa	10,19	Κλειδί του διαχωρισμού οξέος–βάσεως

Η αλλυλική ομάδα και ο φαινολικός δακτύλιος οξειδώνονται στον αέρα και στο φως: φύλαξη σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο, υπό ψύξη.

Θεωρητικό

Το σύστημα νερό – ευγενόλη σε αριθμούς





Θεωρητικό

Ποια ποσότητα ευγενόλης μπορεί να συλλεχθεί;

1. Θερμοκρασία συναπόσταξης $T = 99{,}9\ °C$

2. Μερικές πιέσεις στους 99,9 °C $p°(H_2O) = 756{,}8\ mmHg$
$p°(\text{ευγ.}) = 3{,}2\ mmHg$

3. Μοριακό κλάσμα στους ατμούς $y = 3{,}2 / 760$ δηλαδή 0,42 mol %

4. Αναλογία μαζών $0{,}039 \rightarrow 3{,}9$ g ανά 100 g νερού

5. Για 50 mL αποστάγματος $50\ g \times 0{,}039 = 1{,}95\ g$ (θεωρητικό όριο μεταφοράς)

Τα 10 g γαρύφαλλου περιέχουν το πολύ ~1,5 g ευγενόλης — λιγότερα από τα 1,95 g που μπορούν να μεταφερθούν. Άρα η απόδοση περιορίζεται από τη διάχυση έξω από το φυτικό υλικό (άλεσμα, χρόνος απόσταξης), όχι από την πτητικότητα.

• Πρακτικός κανόνας: αποστάζουμε έως ότου το απόσταγμα βγαίνει διαυγές (παύει το γαλακτερό θόλωμα) — τυπικά ~1 h.

Ασκήσεις για αναφορά

1. Υπολογίστε το βάρος του βενζολίου που συναποστάζεται με κάθε γραμμάριο νερού και τη εκατοστιαία σύσταση του ατμού που παράγεται κατά τη διάρκεια μιας απόσταξης με ατμό. Το σημείο ζέσεως του μείγματος είναι 69,4°C. Η τάση ατμών του νερού στους 69,4°C είναι 227,7 mm Hg.

2. Ένα μείγμα p-νιτροφαινόλης και ο-νιτροφαινόλης μπορεί να διαχωριστεί με απόσταξη με ατμό. Η ο-νιτροφαινόλη είναι πτητική με ατμό και το para ισομερές δεν είναι πτητικό. Εξηγήστε.