

ΠΕΙΡΑΜΑ Απομόνωση ευγενόλης από γαρύφαλλα



1. Απόσταξη με υδρατμούς

Ένα μίγμα μη αναμιξιμων υγρών ζέει σε θερμοκρασία μικρότερη των σημείων βρασμών των συστατικών του. Όταν ένα από τα συστατικά είναι το νερό η απόσταξη ονομάζεται απόσταξη με υδρατμούς. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη γιατί η απόσταξη μιας ουσίας πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μικρότερη των 100°C, με αποτέλεσμα να έχει εφαρμογή κατά την απόσταξη ενώσεων που διασπώνται σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού τους. Τα συστατικά του μίγματος μεταφερόμενα στην αέρια φάση κατά την απόσταξη αναμιγνύονται και αποστάζουν μαζί, ενώ κατά την επακόλουθη ψύξη διαχωρίζονται ως μη αναμίξιμα. Μειονέκτημα της απόσταξης με υδρατμούς είναι ότι η σύσταση του αποστάγματος είναι ανάλογη της τάσης ατμών των συστατικών με συνέπεια ενώσεις με χαμηλή τάση ατμών να έχουν μικρή συγκέντρωση στο απόσταγμα. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την ανάκτηση αιθέριων ελαίων από φυσικά προϊόντα, διαχωρίζοντας την αδιάλυτη στο νερό ουσία από ανόργανα και οργανικά άλατα που διαλύονται στο νερό ή από προσμίξεις μη πτητικές και πηκώδεις και άλλες ουσίες που δεν αποστάζουν με υδρατμούς. Χρησιμοποιείται ακόμα για την απόσταξη παραπροϊόντων τα οποία αποστάζουν με υδρατμούς, ενώ το κύριο προϊόν της σύνθεσης δεν αποστάζει με υδρατμούς .

Στην απόσταξη με υδρατμούς δεν ισχύει ο νόμος του Raoult, για τους ατμούς όμως αν θεωρήσουμε ότι συμπεριφέρονται σαν ιδανικά αέρια, ισχύει ο νόμος του Dalton και η καταστατική εξίσωση.

Η ολική πίεση ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων (στη συγκεκριμένη θερμοκρασία).

$$P_{ολ} = P_A + P_B + P_C + \dots + P_n \quad (1)$$

$$P_A V = n_A RT \quad (2), \quad P_B V = n_B RT \quad (3), \quad P_{ολ} V = (n_A + n_B) RT \quad (4)$$

Αν διαιρέσουμε την 2 και 3 κατά μέλη προκύπτει :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B} \quad (5)$$

Αν διαιρέσουμε την 2 και 4 κατά μέλη προκύπτει :

$$\frac{P_A}{P_{ολ}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x'_A \quad (6)$$

Όπου x'_A το γραμμομοριακό κλάσμα του Α στην αέρια φάση. Το ίδιο ισχύει από την 3 και 4 προκύπτει :

$$\frac{P_A}{P_{ολ}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x'_B \quad (7)$$

Αν διαιρέσουμε την 6 και 7 κατά μέλη προκύπτει :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{x'_A}{x'_B} \quad (8)$$

Εάν B_A και B_B είναι τα αντίστοιχα βάρη των ουσιών Α και Β που αντιστοιχούν σε όγκο V και MB_A και MB_B τα αντίστοιχα μοριακά βάρη τότε η (5) γίνεται :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{\frac{B_A}{MB_A}}{\frac{B_B}{MB_B}} \quad (9) \quad \text{ή} \quad \frac{B_A}{B_B} = \frac{P_A MB_A}{P_B MB_B} \quad (10)$$

Από την σχέση (10) φαίνεται ότι όσο πιο μικρό είναι το γινόμενο $P_A MB_A$ τόσο μεγαλύτερο είναι το B_B .

Κατά την απόσταξη με υδρατμούς το γινόμενο $P_A MB_A$ είναι μικρό, γιατί το νερό έχει μικρό μοριακό βάρος και μικρή τάση ατμών, έτσι είναι δυνατός ο διαχωρισμός ουσιών που έχουν μεγάλο μοριακό βάρος και μικρές τάσεις ατμών.

Παράδειγμα

Μίγμα νερού ($MB_A=18$) και βρωμοβενζολίου ($MB_B=187$) αποστάζει στους $95,5\text{ }^\circ\text{C}$. Σ' αυτή τη θερμοκρασία η τάση ατμών P_A του νερού είναι 641 mmHg και του βρωμοβενζολίου $P_B = 109\text{ mmHg}$. Να βρεθεί η αναλογία βάρους $\frac{B_A}{B_B}$ κατά την απόσταξη με υδρατμούς.

Λύση

$$\frac{B_A}{B_B} = \frac{P_A MB_A}{P_B MB_B} = \frac{641 \times 18}{109 \times 187} = \frac{11538}{18683} = \frac{11,538}{18,683}$$

Άρα για κάθε $11,538\text{ gr}$ νερού που θα αποσταχτεί θα παίρνουμε $18,683\text{ gr}$ βρωμοβενζολίου.

Το σημείο βρασμού ενός συστήματος δύο μη αναμίξιμων υγρών με απόσταξη με υδρατμούς είναι η θερμοκρασία στην οποία το άθροισμα των τάσεων ατμών θα γίνει ίσο με 1 atm . Επειδή ένα από τα δύο υγρά είναι το νερό συνεπάγεται ότι αυτή η θερμοκρασία δεν θα ξεπερνά τους 100°C .

Αυτό εξηγείται διότι: $P_{\text{ολ}} = P_A + P_B$, δηλαδή

$$P_{\text{ολ}} = P_A + P_B = 641\text{mmHg} + 109\text{mmHg} = 750\text{mmHg} = 0,99\text{ atm} \approx 1\text{ atm}.$$

Άρα με δεύτερο συστατικό το νερό το σημείο βρασμού του συστήματος των υγρών δεν μπορεί να ξεπεράσει τους 100°C .

2. Ευγενόλη

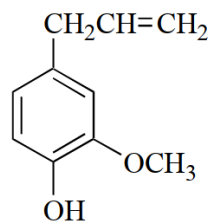
Τα αιθέρια έλαια αποτελούν φυσικά προϊόντα που μπορούν να ανακτηθούν από φυτά. Μερικά από τα αιθέρια έλαια που απομονώθηκαν πριν από αιώνες χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα για ιατρικούς σκοπούς είναι το γαρυφαλέλαιο, η καμφορά, το κέδρο, η κανέλα (κίναμαλδεύδη), και το μύρο. Οι ενώσεις που περιέχονται στα αιθέρια έλαια είναι υδρόφοβες και με χαρακτηριστικό άρωμα.

Τα γαρίφαλα είναι τα αποξηραμένα μπουμπούκια ανθέων από ένα τροπικό δέντρο "συζύγιον τον αρωματικόν" που μπορεί να φτάσει τα $10-15\text{ μέτρα}$ σε ύψος και προέρχεται από τα νησιά Μολούιες της Ινδονησίας. Κύριες παραγωγικοί χώρες είναι η Ινδονησία, η Μαδαγασκάρη και η Βραζιλία., στις

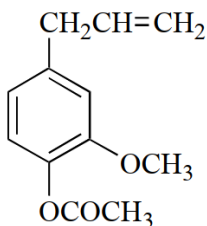
Ανατολικές Ινδίες και στα νησιά του Ινδικού Ωκεανού, όπου ένα μόνο δέντρο μπορεί να αποδώσει έως και 75 λίβρες από τους αποξηραμένους στον ήλιο μπουμπούνια που γνωρίζουμε ως γαρίφαλο.



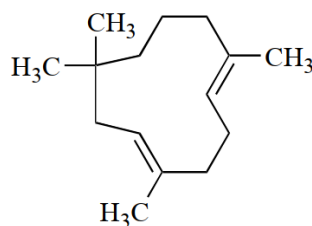
Τα γαρύφαλλα περιέχουν γύρω στο 16% κατά βάρος σε αιθέριο έλαιο. Κύριο συστατικό είναι η ευγενόλη (περίπου στο 85%), η ακέτυλο-ευγενόλη (περίπου στο 10%). Συναντούνται επίσης σεσιτερπένια (α- και β- καρυοφυλλένιο) και μικρές ποσότητες εστέρων, κετονών και αλκοολών.



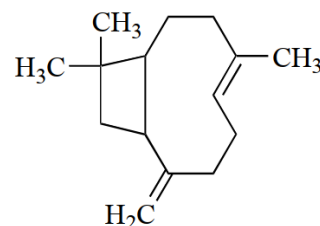
Ευγενόλη



Ακέτυλο-ευγενόλη



α-Καρυοφυλλένιο



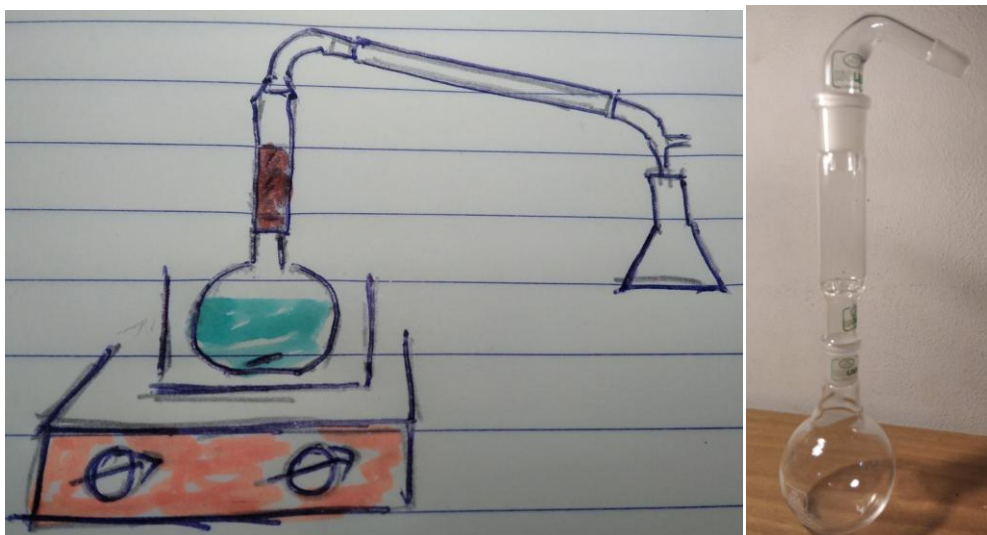
β-Καρυοφυλλένιο

Η ευγενόλη είναι ένα ελαφρά κίτρινο υγρό που βράζει στους 255°C. Είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο και ο αιθέρας και

αδιάλυτη στο νερό. Έτσι κατά την απόσταξη με υδρατμούς αποστάζει σε θερμοκρασία λίγο μικρότερη από το σημείο βρασμού του νερού.

3. Πειραματικό μέρος

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει μια σφαιρική φιάλη των 250 ml πάνω στην οποία προσαρμόζεται το υάλινο σκεύος όπου τοποθετούνται τα γαρύφαλλα. Στην συνέχεια αυτό συνδέεται με επίθεμα απόσταξης, ψυκτήρα και τέλος μία κωνική φιάλη για την συλλογή του αποστάγματος



1. Ζυγίζονται 15 gr γαρύφαλλα και τοποθετούνται στο ειδικό υάλινο σκεύος αφού πρώτα στην βάση τοποθετηθεί 2πλός ηθμός με διηθητικό χαρτί.
2. Στην 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 ισχυρά με κλάμπ από τον λαιμό.
3. Προσαρμόζεται το επίθεμα με το γαρύφαλλο και σε αυτό το επίθεμα απόσταξης. Συνδέεται ο ψυκτήρας και τοποθετείται ράμφος και η κωνική συλλογή. Το πάνω μέρος της σφαιρικής και το υπόλοιπο σύστημα μέχρι το επίθεμα καλύπτονται με βαμβάκι για μόνωση
4. Η θέρμανση υψηλά και μέτρια ανάδευση. Συλλέγονται ~ 100-120 ml αποστάγματος.
5. Το απόσταγμα εκχυλίζεται με διαίθυλαιθέρα 3 φορές από 30 ml. Οι οργανικές φάσεις συνενώνονται.
6. Λαμβάνεται TLC σε δύο συστήματα ανάπτυξης α) Πετρ.αιθέρα β) Πετρ.αιθέρα - Οξικό αιθυλεστέρα 2:1
7. Στην συνέχεια η οργανική φάση εκχυλίζεται 3 φορές με 15 ml διαλύματος 5% NaOH. Στην υδατική φάση περνάει η ευγενόλη σαν φαινολικό άλας του Na, ενώ στην οργανική παραμένει η ακέτυλο-ευγενόλη. Η οργανική φάση ξηραίνεται με θειικό νάτριο για 5 μιν. Στην συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται και αποστάζεται ο διαλύτης.
8. Η υδατική φάση που περιέχει την ευγενόλη οξινίζεται με 10 ml HCl 20%, ελέγχεται η οξύτητα και στην εκχυλίζεται 3 φορές από 25 ml διαίθυλαιθέρα.
9. Συλλέγονται οι οργανικές φάσεις, ξηραίνονται με θειικό νάτριο για 5 μιν και στην συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται και αποστάζεται ο διαλύτης