

LUMOAVA LIMONEENI

KOHDERYHMÄ: Yläkoulu, KE1, KE2

KESTO: 120 min

MOTIVAATIO: Luonnossa esiintyy monenlaisia eteerisiä öljyjä, joita käytetään muun muassa hajusteina kosmetiikassa ja pesuaineissa. Öljyjä voidaan valmistaa synteettisesti mutta miten niitä voidaan erottaa luonnon tuotteista? Näillä öljyillä voi myös olla useita stereoisomeerejä. Onko molekyylien kolmiulotteisella rakenteella merkitystä niiden ominaisuuksiin?

TAVOITE: Työssä erotetaan limoneenia appelsiinin kuoresta höyrytisaamalla. Työn tavoitteena on että, oppilaat oppivat höyrytislauksen toimintaperiaatteen ja miten menetelmää sovelletaan eteeristen öljyjen eristämässä luonnon tuotteista. Työ havainnollistaa myös stereoisomerian merkitystä molekyylien ominaisuuksiin.

AVAINSANAT: Höyrytislauus - eteeriset öljyt - limoneeni – isomeria

TAUSTAA

Orgaanisessa kemiassa yhdisteiden eristäminen tehdään usein *tislaamalla*. Tislauksessa usean aineen seosta lämmitetään, jolloin sen sisältämät aineet alkavat höyrystyä. Muodostunut höyry johdetaan jäähdyttimeen, jossa se tiivistyy takaisin nesteeksi. Jos seoksen komponenttien kiehumispisteet eroavat tarpeeksi toisistaan, tislautuvat komponentit yksi kerrallaan ja tisleeksi saadaan lähes puhdas tuote. Monilla orgaanisilla yhdisteillä on kuitenkin niin korkea kiehumispiste, että niiden eristäminen tislaamalla on mahdotonta. Tislaus olisi tehtävä niin korkeassa lämpötilassa, että eristettävä tuote hajoaisi ennen, kuin se alkaisi tislautua. Tällaisten aineiden eristäminen tehdään siksi usein *höyrytisaamalla*, jossa vesihöyry saa halutin tuotteen tislautumaan huomattavasti matalammassa lämpötilassa. Höyrytislauus perustuu Daltonin ja Raultin lakeihin. Daltonin lain mukaan liuoksen höyrynpaine koostuu liuoksen komponenttien osapaineiden (p_i) summasta (yhtälö 1). Raultin laki sanoo, että komponenttien osapaine on puhtaan aineen höyrynpaine p_i^* kerrottuna sen ainemääräosuudella x_i (yhtälö 2), josta voidaan päätellä että seoksessa komponenttien höyrynpaine on pienempi kuin puhtaina aineina. Jos systeemi on saavuttanut tasapainon, voidaan yhtälöt 1 ja 2 yhdistää. Tällöin saadaan yhtälö 3, josta voidaan tulkita, että liuoksen höyry sisältää kaikkia komponentteja, joita liuoksessa on. Höyryn pitoisuus on suoraan verrannollinen liuoksen pitoisuuteen.

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (1)$$

$$p_i = p_i^* x_i \quad (2)$$

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B + p_C^* x_C + \dots \quad (3)$$

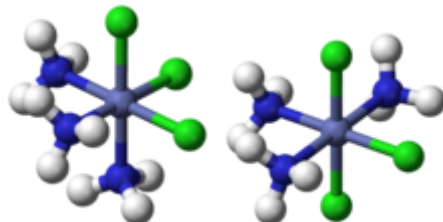
Jotta höyrytisläus olisi mahdollista, on halutun orgaanisen tuotteen oltava veteen liukenematon. Höyrytisläuksessa eristettävään orgaaniseen aineeseen lisätään vettä ja annetaan kiehua. Veden takia seos alkaa kiehua lämpötilassa, joka on huomattavasti matalampi kuin puhtaan orgaanisen yhdisteen. Muodostuva höyry koostuu sekä vesihöyrystä, että orgaanisesta yhdisteestä. Tisleeksi saadaan siis kahden aineen seos ja, koska orgaaninen yhdiste ei ole vesiliukoinen, erottuvat aineet kahdeksi erilliseksi faasiksi. Orgaaninen faasi voidaan lopuksi erottaa vesifaasista esimerkiksi erotussuppilossa tai pipetoimalla.

Eteerisiä öljyjä saadaan kasveista. Ne ovat orgaanisia, veteen liukenemattomia yhdisteitä, joista haihtuu huoneenlämmössä tuoksuvia höyryjä. Eteeriset öljyt voidaan irrottaa kasvin lehdistä, kukista, hedelmistä ynnä muista osista erilaisilla menetelmillä mutta erilaiset uuttoprosessit ja höyrytisläus ovat tavallisimpia. Kasveissa on usein hyvin pieniä määriä eteerisiä öljyjä ja joskus niiden erottaminen kasveista on haastavaa. Siksi on olemassa myös keinotekoisia hajusteita. Keinotekoiset hajusteet ovat laboratoriossa valmistettuja yhdisteitä, joilla on samankaltainen tuoksu kuin luonnollisilla eteerisillä öljyillä. Eteerisiä öljyjä ja niiden keinotekoisia vastaavuuksia käytetään muun muassa lisäaineena hajusteina kosmetiikassa ja pesuaineina

Molekyyleillä voi olla sama molekyylikaava mutta eri rakennekaava. Tällöin molekyylit ovat *isomeerejä*. Isomeerit jaotellaan kahteen luokkaan riippuen minkäläisestä rakenne-erosta on kyse. Ensimmäinen luokka on *rakenneisomeerit*, jotka puolestaan jaotellaan kolmeen alaluokkaan: runko-, paikka- ja funktioisomeerit. *Runkoisomeerien* hiiliketjut ovat erilaiset. Yhden molekyylin hiiliketju voi esimerkiksi suora, kun taas sen isomeerin hiiliketju on haarautunut. *Paikkaisomeriassa* molekyyleillä on sama funktionaalinen ryhmä mutta eri kohdassa hiiliketjua. *Funktioisomeereillä* on puolestaan eri funktionaaliset ryhmät. Toinen isomeerien pääluokista on *stereoisomeerit*, jossa atomien sitoutumisjärjestys molekyyliässä on sama mutta avaruudellinen rakenne eri.

Stereoisomeerit jaetaan kolmeen alaluokkaan. Nämä alaluokat ovat konformaatioisomeerit, geometriset isomeerit, ja optiset isomeerit. Konformaatioisomeerejä ja geometrisistä isomeerejä kutsutaan myös yhteisellä nimellä diastereomeereiksi. *Konformaatioisomeriassa* yksinkertaiset sidokset ovat vääntyneet eri asentoihin, jolloin isomeerit saavat eri kolmiulotteiset rakenteet. *Geometriseen isomeriaan* kuuluu cis-trans-isomeria, E-Z-isomeria ja fac-mer-isomeria. Cis-trans-isomeriaa ja E-Z-isomeriaa esiintyy syklisissä orgaanisissa molekyyleissä ja molekyyleissä, jotka sisältävät hiili-hiili-kaksoissidoksia. Syklisyys ja kaksoissidokset estävät sidoksien vääntymisen, jolloin sidokseen sitoutuneet ryhmät saavat tietyn asennon. Cis-trans-isomeriassa kaksoissidoksen kummallekin puolelle on sitoutunut vety ja jokin toinen atomi tai atomien ryhmä. Jos atomiryhmät jäävät kaksoissidoksen samalle puolelle, on kyseessä molekyylin cis-isomeeri, ja jos atomiryhmät jäävät kaksoissidoksen vastakkaisille puolille, on molekyyli trans-isomeeri. E-Z-isomeriaa käytetään silloin kun kaksoissidokseen osallistuviin hiiliatomeihin on sitoutunut yksi vety ja kolme muuta atomia tai atomiryhmää. Kaksoissidoksen hiiliatomeihin sitoutuneet ryhmät numeroidaan Cahn–Ingold–Prelog-prioriteettisääntöjen mukaan, minkä jälkeen numeron 1 ja numeron 2 saaneiden ryhmien sijaintia tarkastellaan. Jos 1. ryhmä ja 2. ryhmä ovat kaksoissidoksen samalla puolella on molekyyli Z-isomeeri, kun taas molekyylit, joissa 1. ja 2. ryhmä jäävät kaksoissidoksen vastakkaisille puolille, ovat E-isomeerejä. Kolmatta geometrisen isomerian alaluokkaa, fac-mer-isomeriaa, havaitaan oktaedrisissa kompleksiyhdisteissä, jotka ovat muotoa MA_3B_3 . Fac-isomeereissä samanlaiset ligandit ovat molekyylin samalla puolella, kun taas mer-isomeereissä ligandit muodostavat kaaren

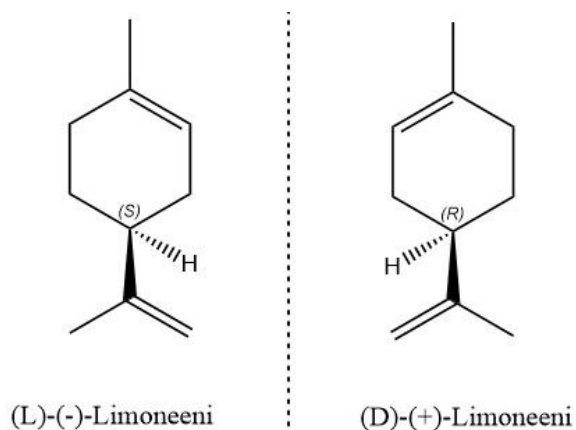
molekyylin keskuksen ympärille. Alla on kuva $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ -kompleksin fac- (vasemmalla) ja meri-isomeeristä (oikealla).



Stereoisomeerien viimeinen alaluokka on *optiset isomeerit*, eli *enantiomeerit*, jotka nimensä mukaisesti ovat molekyylien rakenteita, joiden optiset ominaisuudet poikkeavat toisistaan. Enantiomeerit ovat toistensa peilikuvia ja niissä on vähintään yksi kiraalinen eli asymmetrinen atomi, joka kiertää valoa joko oikealle tai vasemmalle. Jos molekyyli kääntää valoa vasemmalle lisätään sen nimen eteen (-) ja jos molekyyli kääntää valoa oikealle lisätään nimen eteen (+). Usein optisesti aktiiviset molekyylit esiintyvät raseemisina seoksina eli seoksina, jotka sisältävät kumpaakin enantiomeeriä. Kiraalisen atomin rakennetta voidaan kuvata myös R/S- ja D/L-etuliitteillä, jotka kertovat tarkemmin, miten kiraaliseen atomiin sitoutuneet ryhmät asettuvat toisiinsa nähden.

Rakenneisomeerien kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet ovat yleensä hyvin erilaisia. Stereoisomeerien fysikaaliset ominaisuudet ovat samat tai ainakin lähes samat. Poikkeuksia ovat enantiomeerit, joilla on erilaiset optiset ominaisuudet. Stereoisomeerien kemialliset ominaisuudet voivat erota paljonkin, etenkin silloin kun stereoisomeerit reagoivat muiden stereoisomeerien kanssa. Biologiset molekyylit sisältävät usein kiraalisia atomeja ja niiden reaktiivisilla rakenteilla on tietty geometria, joihin vain tietyntyyppiset molekyylit sopivat. Siksi stereoisomeerien biologinen reaktiivisuus ja aktiivisuus on usein täysin eri. Tämän takia isomeereillä voi esimerkiksi olla eri tuoksut.

Yksi eniten tuotetuista eteerisistä öljyistä on *limoneeni*, jota esiintyy useissa puulajikkeissa ja sitrushedelmissä. Limoneeniä voidaan eristää sitrushedelmistä esimerkiksi höyrytislaamalla, mikä on tavallista sitrustuotannossa, sillä eristämiseksi voidaan hyödyntää muiden sitrustuotteiden valmistuksessa muodostunutta sitrushedelmäjätettä. Limoneeni esiintyy kahtena enantiomeerinä. Luonnossa yhdiste esiintyy raseemisena seoksena, joskin D-limoneeni on selvästi yleisempi. Sen lisäksi että limoneenin enantiomeereillä on erilaiset optiset ominaisuudet, niillä on myös erilaiset tuoksut. D-limoneeni tuoksuu appelsiinilta, kun taas L-limoneenilla on pistävämpi terpentiinin- tai männynkaltainen haju. L-limoneeni yhdistetään pistävämmän hajun takia usein sitruunan tuoksuun, joskin sitruunoissa on, kuten appelsiineissa, enemmän D-enantiomeeriä kuin L-enantiomeeriä. Ero hedelmien hajuissa johtuu epäpuhtauksista niiden eteerisissä öljyissä. Limoneenia käytetään muiden eteeristen öljyjen tavoin lisäaineena elintarvikkeissa ja lääkkeissä, sekä hajusteena kosmetiikassa ja pesuaineissa. Sitä käytetään myös liuottimena ja lähtöaineena erilaisissa kemiallisissa reaktioissa.

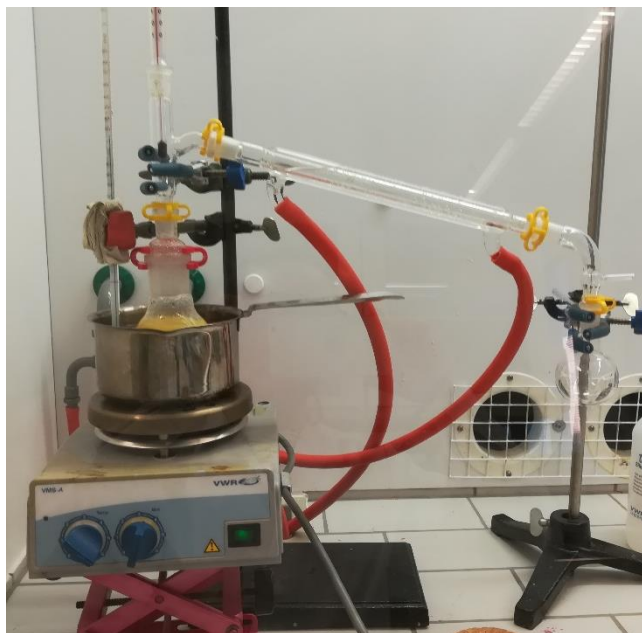


ENNAKKOKYSYMYKSET

1. Miten tavallinen tislus eroaa höyrytislauksesta?
2. Mitä tarkoitetaan isomerialla?
3. Mitä enantiomeerit ovat?
4. Mitä tarkoitetaan raseemisella seoksella?
5. Lääkkeiden vaikuttavat aineet ovat usein kiraalisia. Miksi halutaan, että lääkeaineet sisältävät vain yhtä stereoisomeeriä?

REAGENSIT JA TARVIKKEET

- 2 appelsiinia
- Tislattua vettä
- Raastin
- Leikkuulauta
- Mittalasi
- Pipetti
- 2 lasista koeputkea; yksi pieni ja yksi suuri
- Tislauslaitteisto
 - Öljyhaude, hissi, lämpölevy ja magneettisekoittaja
 - Kaksi statiivia ja kolme kouraa
 - 2 lämpömittaria: yksi tavallinen ja toinen hioksellinen
 - 100 ml pyörökolvi, 50 ml pyörökolvi, jäähdytin ja letkut, tislusosa ja sitomisputki



TYÖTURVALLISUUS JA JÄTTEIDEN KÄSITTELY

Käytä laboratoriotakkia ja suojalaseja!

Älä jätä kuumaa öljyhaudetta valvomatta!

Limoneeni on allergeeni, mutta oikein käytettynä ja pienissä määrissä ihmiselle ja ympäristölle täysin vaaratonta. Suurissa määrissä limoneeni voi aiheuttaa ihoärsytystä ja on haitallista nieltynä ja hengitettynä. Lisäksi se on ympäristölle haitallista ja syttyvää sekä nesteinä että höyrynä. Huuhto roiskeet runsaalla vedellä. Hakeudu tarvittaessa lääkäriin.

Työssä erotettu limoneeni kerätään orgaaniseen jätteeseen.

Vesiliuokset voi kaataa viemäriin.

Appelsiinin kuoret laitetaan biojätteisiin.

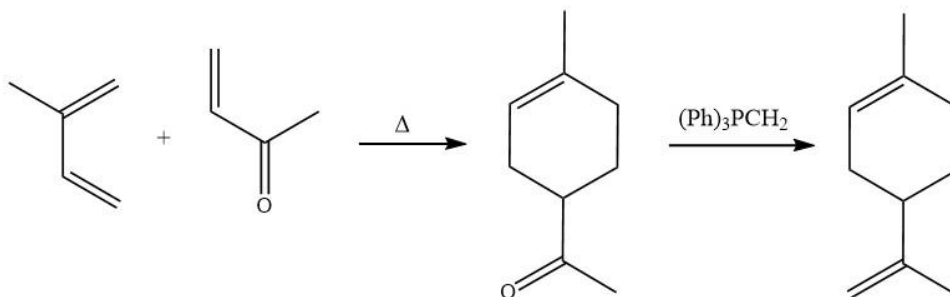
OHJEET

Raasta appelsiineista kuori leikkuulaudalla ja siirrä raaste 100 ml pyörökolviin. Mittaa mittalasilla 100 ml tislattua vettä ja kaada se raasteen sekaan. Laita kolviin myös sekoitusmagneetti. Kokoa tisluslaitteisto. Tislauskolviksi tulee 100 ml pyörökolvi, jossa appelsiinin kuori ja vesi, ja keräyskolviksi 50 ml pyörökolvi. Tisleen voi myös kerätä suoraan suureen koeputkeen. Aloita tislus ja jatka kunnes olet saanut noin 50 ml tislettä. Muista lukea missä lämpötilassa tuotteesi tislautuu. Kaada tisle suureen koeputkeen ja anna faasien erottua. Alempi faasi on vettä ja ylempi on appelsiineista uutettu limoneeni. Pipetoi ylempi faasi pienempään koeputkeen. Tutki tuotteen ominaisuuksia ja vastaa alla oleviin kysymyksiin.

Vinkki: Jos neste ei lähde tislautumaan, voi tislusosan ja kolvin kaulan vuorata alumiinifoliolla.

1. Miltä tuote näyttää?
2. Miksi limoneeni jää omaksi faasiksi vesifaasin yläpuolelle?
3. Ohjaa kädellä tuotteen höyryä kasvojasi kohti. Älä hengitä tuotetta suoraan koeputkesta! Miltä tuote tuoksuu?
4. Kirjallisuuden mukaan limoneeni-vesihöyry tislautuu 98 Celsius asteessa. Missä lämpötilassa sinun tuotteesi tislautui? Miten sinun tuloksesi suhtautuu kirjallisuusarvoon?
5. Mihin tuotetta voisi käyttää?
6. Miksi tislauksessa käytetään öljyhaudetta vesihauteen sijaan?
7. Limoneenia voidaan valmistaa myös synteettisesti alla olevalla reaktiolla. Alla on myös höyrytislauksen tiedot. Vertaa työssä tehtyä tislausta synteettiseen menetelmään. Kumpi menetelmä on mielestäsi parempi? Perustele vastauksesi.

Synteesi Diels-Alder ja Wittig-reaktioilla:



Reaktioon tarvitaan isopreenia, metyyli vinyylketonia, $(\text{Ph})_3\text{PCH}_2$ ja orgaanisia liuottimia.

Reaktioaika: 2 h

Saanto: >90 %, raseeminen seos

Höyrytislamalla:

Appelsiineja \rightarrow Limoneeni-vesiliuos \rightarrow Limoneeni

Limoneenin eristämiseen tarvitaan appelsiineja, vettä ja orgaaninen liuotin.

Aika: 2-3 h

Saanto: noin 2 %, lähes pelkästään D-Limoneenia