

LUMOAVA LIMONEENI

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 kun se alkaisi tislautua. Tällaisten aineiden eristäminen tehdään siksi usein *höyrytislaamalla*, jossa vesihöyry saa halutin tuotteen tislautumaan huomattavasti matalammassa lämpötilassa. Höyrytislaus 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. Höyrynpitoisuus on suoraan verrannollinen liuoksen pitoisuuteen.

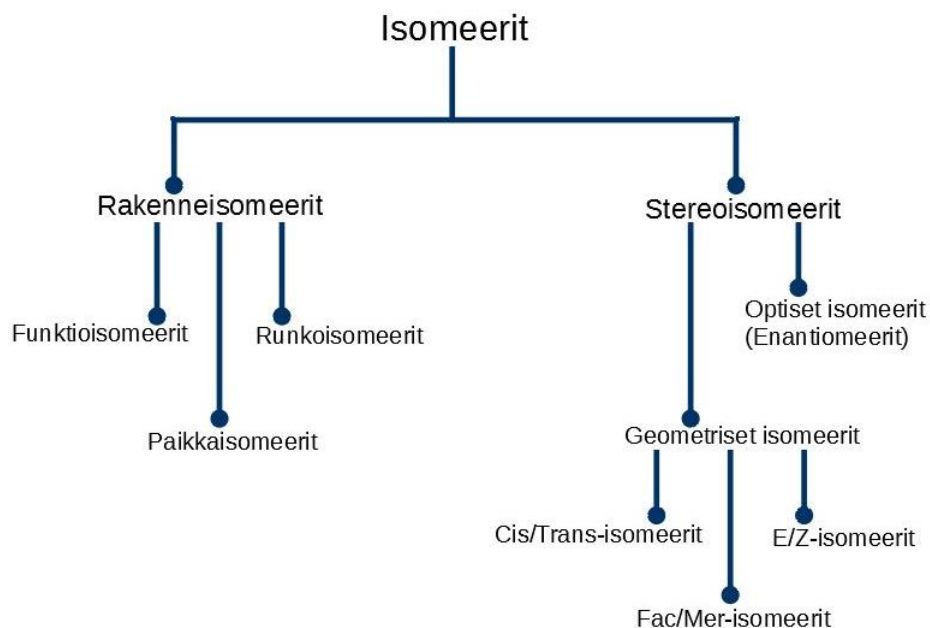
$$p = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (1)$$

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

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

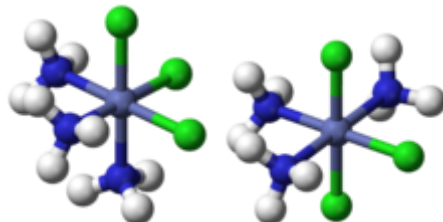
Jotta höyrytislaus olisi mahdollista, on halutun orgaanisen tuotteen oltava veteen liukenematon. Höyrytislauksessa eristettävään orgaaniseen aineeseen lisätään vettä ja annetaan kiehua. Veden takia seos alkaa kiehua lämpötilassa, joka on huomattavasti matalampi kuin puhtaan orgaanisen yhdisteen. Muodostuva 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 höyrytislaus 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 laboratorioissa 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 minkälaisesta rakenne-erosta on kyse. Ensimmäinen luokka on *rakennesisomeerit*, 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 sidoksen 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

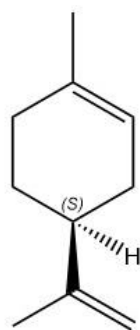
keskuksen ympärille. Alla on kuva $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ -kompleksin fac- (vasemmalla) ja mer-isomeeristä (oikealla).



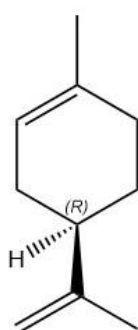
Stereoisomeerien viimeinen alaluokka on *optiset isomeerit*, eli *enantiomeerit*, jotka nimensä mukaisesti ovat molekyylien rakenteita, joiden optiset ominaisuudet poikkeavat toisistaan. Enantiomeerit ovat toistensa peilikuvia ja niissä on vähintään yksi kiraalinen eli asymmetrinen atomi, joka kiertää 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. Jos raseeminen seos sisältää yhtä paljon vasemmalle kuin oikealle polarisoivaa isomeeria, ei seos ole optisesti aktiivinen. Kiraalisen atomin rakennetta voidaan kuvata myös R/S- ja D/L-etuliitteillä, jotka kertovat tarkemmin miten kiraaliseen atomiin sitoutuneet ryhmät asettuvat toisiinsa nähden.

Rakennesoomeerien 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 tietynlaiset molekyylit sopivat. Siksi stereoisomeerien biologinen reaktiivisuus ja aktiivisuus on usein täysin eri. Tämän takia isomeereillä voi esimerkiksi olla eri tuoksut.

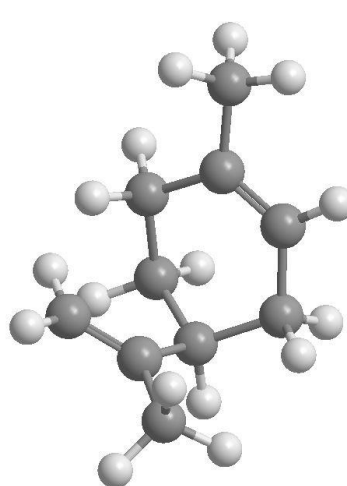
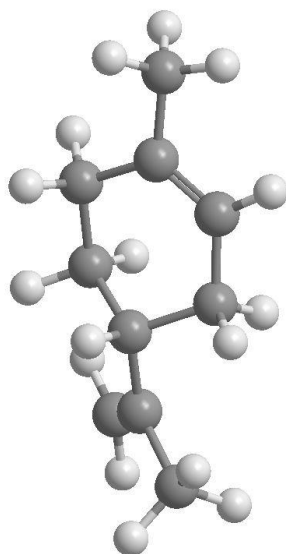
Yksi eniten tuotetuista eteerisistä öljyistä on *limoneeni*, jota esiintyy useissa puulajikkeissa ja sitrushedelmissä. Limoneeniä voidaan eristää sitrushedelmistä esimerkiksi höyrytislaamalla, mikä on tavallista sitrustuotannossa, sillä eristämässä voidaan hyödyntää muiden sitrustuotteiden valmistuksessa muodostunutta sitrushedelmäjätettä. Limoneeni esiintyy kahtena enantiomeerinä (katso enantiomeerien rakenteet alla olevista kuvista). 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 terpentiin- 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.



(L)-(-)-Limoneeni



(D)-(+)-Limoneeni



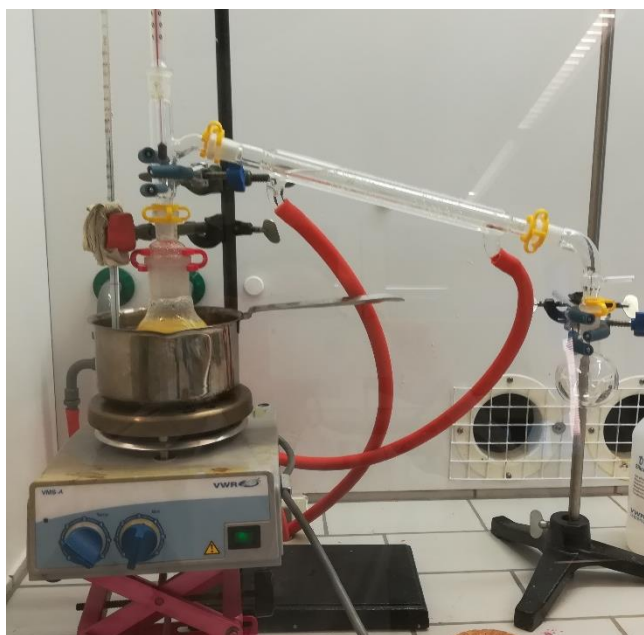
ENNAKKOKYSYMYKSET

1. Miten tavallinen tislus eroaa höyrytislauksesta?
2. Mitä tarkoitetaan isomeereillä?
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 tai sitruunaa
- 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, tislausosa 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 nesteenä että höyrynä. Huuhto roiskeet runsaalla vedellä. Hakeudu tarvittaessa lääkäriin.

Työssä erotettu limoneeni kerätään orgaaniseen jätteeseen.

Vesiliuokset voi kaataa viemäriin.

Appelsiinien kuoret laitetaan biojätteisiin.

OHJEET

Raasta kahdesta appelsiineista kuori leikkuulaudalla ja siirrä raaste 100 ml pyörökolviin. Mittaa mittalasilla 100 ml tislattua vettä ja kaada se raasteen sekaan (tai yhden hedelmän kuori ja 75 ml vettä). Laita kolviin myös sekoitusmagneetti. Kokoa tislauslaitteisto. Tislauskolviksi tulee 100 ml pyörökolvi, jossa appelsiininkuori ja vesi, ja keräyskolviksi 50 ml pyörökolvi. Tisleen voi myös kerätä suoraan suureen koeputkeen. Aloita tislaus ja jatka kunnes olet saanut noin 50 ml tislettä. Älä anna tislauskolvin haihtua kuiviin! 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.

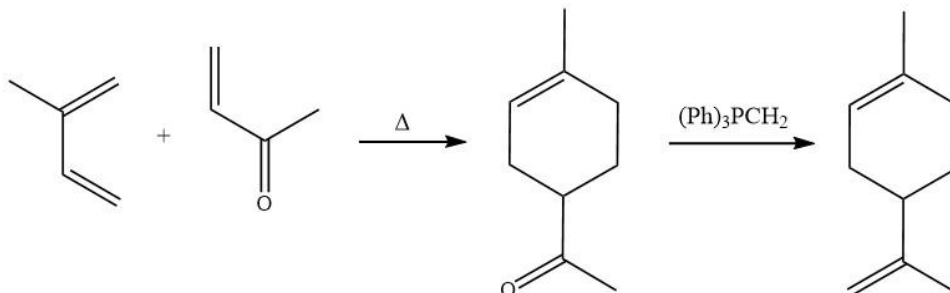
Vinkki: Jos neste ei lähde tislautumaan, voi tislausosan ja kolvin kaulan vuorata alumiinifoliolla.

Vinkki: Tislauskolvin sisällön kiehumista kannattaa valvoa, sillä seos kiehuu herkästi yli. Lähtöaineiden määriä voi myös pienentää (1 hedelmän kuori, 75 ml vettä), jolloin seos mahtuu paremmin kiehumaan.

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? Vertaa appelsiinista uutetun limoneenin tuoksua sitruunasta uutetun limoneenin tuoksuun. Onko tuoksuissa eroa?

- Kirjallisuuden mukaan limoneeni-vesihöyry tislautuu 98 Celsius asteessa. Missä lämpötilassa sinun tuotteesi tislautui? Miten sinun tuloksesi suhtautuu kirjallisuusarvoon?
- Mihin tuotetta voisi käyttää?
- Miksi tislauksessa käytetään öljyhaudetta vesihauteen sijaan?
- Limoneenia voidaan valmistaa myös synteettisesti muun muassa alla olevalla reaktiolla. Alla on myös höyrytislauksen tiedot. Vertaa työssä tehtyä tislausta synteettiseen menetelmään. Kumpi menetelmä on mielestäsi parempi? Perustelee vastauksesi.

Synteesi Diels-Alder ja Wittig-reaktioilla:



Reaktioon tarvitaan isopreenia, metyyli vinyylketonia, $(\text{Ph})_3\text{PCH}_2$ ja orgaanisia liuottimia, jotka kaikki ovat terveydelle haitallisia yhdisteitä.

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



Kemianluokka
Gadolin

Kemian opettajankoulutusyksikkö
Helsingin yliopisto
Tiedekasvatuksen keskus
LUMA-Keskus Suomi

Saanto: noin 2 %, lähes pelkästään D-Limoneenia