

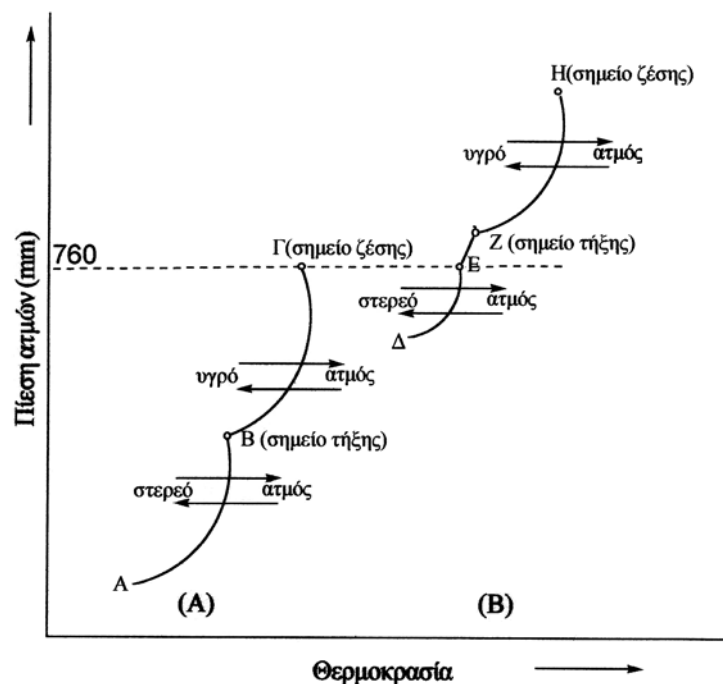
7.1 Εισαγωγή

Σας είναι ήδη γνωστό ότι η πίεση των ατμών ενός υγρού αυξάνει με τη θερμοκρασία. Επειδή το σημείο ζέσης ενός υγρού λαμβάνει χώρα όταν η πίεση των ατμών του είναι ίση με την εφαρμοζόμενη πίεση (κανονική ατμοσφαιρική πίεση), η πίεση των ατμών του υγρού ισούται με 760 mm Hg στο σημείο ζέσης. Η πίεση των ατμών ενός στερεού επίσης μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς, μερικά στερεά μπορούν απευθείας να περάσουν στη φάση των ατμών χωρίς να μεσολαβεί η υγρή φάση. Αυτή η διαδικασία αποτελεί την εξάχνωση. Επειδή ο ατμός μπορεί να στερεοποιηθεί, ο κύκλος ατμοποίησης-στερεοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος καθαρισμού. Η διαδικασία καθαρισμού αυτή είναι επιτυχημένη μόνο όταν οι προσμίξεις έχουν σημαντικά χαμηλότερη τάση ατμών από το στερεό που εξαχνώνεται.

7.2 Συμπεριφορά πίεσης ατμών στερεών και υγρών ενώσεων.

Στην Εικόνα 7.1 απεικονίζονται οι καμπύλες της τάσης ατμών για τη στερεή και υγρή φάση δύο διαφορετικών ενώσεων. Κατά μήκος των γραμμών AB και ΔZ, τις καμπύλες εξάχνωσης, το στερεό και ο ατμός είναι σε ισορροπία. Στα αριστερά αυτών των γραμμών υπάρχει η στερεή ένωση, ενώ στα δεξιά υπάρχει ο ατμός. Κατά μήκος των γραμμών BΓ και ZH, το υγρό και, ο ατμός βρίσκονται σε ισορροπία. Στα αριστερά υπάρχει η υγρή ένωση και στα δεξιά υπάρχει ο ατμός. Οι δύο ενώσεις διαφέρουν σημαντικά στις φυσικές τους ιδιότητες όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.1.

Στη πρώτη περίπτωση (Εικόνα 7.1α), η ένωση δείχνει την κανονική συμπεριφορά αλλαγής των καταστάσεων όταν θερμαί-



Εικόνα 7.1. Διαγράμματα τάσης ατμών για στερεά και υγρά (α) Η ένωση δείχνει την κανονική μετάβαση στερεού σε υγρό σε αέριο σε πίεση 760 mm Hg. (β) Η ένωση δείχνει μετάβαση στερεού σε αέριο σε πίεση 760 mm Hg.

νεται, πηγαίνοντας από το στερεό στο υγρό και καταλήγει στο αέριο. Η διακεκομμένη γραμμή, που απεικονίζει την ατμοσφαιρική πίεση των 760 mm Hg, βρίσκεται *πάνω* από το σημείο τήξης B. Έτσι, η εφαρμοζόμενη πίεση των 760 mm Hg είναι *μεγαλύτερη* από την τάση των ατμών της κατάστασης στερεό-υγρό στο σημείο τήξης. Ξεκινώντας από το A, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η τάση των ατμών αυξάνει κατά μήκος της γραμμής AB μέχρι όπου το στερεό παρατηρείται ότι λιώνει στο σημείο B. Στο σημείο B οι τάσεις ατμών του στερεού και του υγρού είναι ίδιες. Καθώς η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνει, η τάση των ατμών αυξάνεται κατά μήκος της ΒΓ, μέχρι όπου το υγρό παρατηρείται ότι βράζει στο σημείο Γ. Η περιγραφή που δίνεται εδώ αφορά την “κανονική” συμπεριφορά μιας στερεάς ένωσης. Και οι τρεις καταστάσεις (στερεό, υγρό, αέριο) παρατηρούνται διαδοχικά κατά τη διάρκεια της αλλαγής της θερμοκρασίας.

Στη δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 7.1β), η ένωση αναπτύσσει αρκετή τάση ατμών για να ατμοποιηθεί ολοκληρωτικά σε μια θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης της. Η ένωση δείχνει μόνο μεταβολή στερεού σε αέριο. Η διακεκομμένη γραμμή των 760 mm Hg βρίσκεται *τώρα χαμηλότερα* από το σημείο τήξης Z. Έτσι, η εφαρμοζόμενη πίεση των 760 mm Hg είναι μικρότερη από τη τάση ατμών της μεταβολής στερεό-υγρό στο σημείο τήξης. Ξεκινώντας από το Δ, η τάση των ατμών της στερεάς ένωσης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά μήκος ΔZ. Αλλά, η τάση των ατμών της ένωσης φθάνει την ατμοσφαιρική πίεση στο σημείο E που βρίσκεται πριν από το σημείο τήξης Z. Έτσι, η εξάχνωση λαμβάνει χώρα στο σημείο E. Για αυτήν την ένωση δεν θα παρατηρηθεί σημείο τήξης σε ατμοσφαιρική πίεση. Για να φθάσει η ένωση στο σημείο τήξης, και για να παρατηρηθεί η συμπεριφορά κατά μήκος ΖΗ, θα πρέπει να εφαρμοστεί μεγαλύτερη πίεση από την τάση των ατμών στο σημείο Z. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ενός κλειστού συστήματος πίεσης.

Η συμπεριφορά εξάχνωσης που περιγράφηκε, είναι σχετικά απίθανο να συμβεί σε ενώσεις σε ατμοσφαιρική πίεση. Αρκετές ενώσεις που δείχνουν αυτήν τη συμπεριφορά-όπως, π.χ. διοξείδιο του άνθρακα, δεκαφθοροκυκλοεξάνιο και εξαχλωροεξάνιο- απεικονίζονται στον Πίνακα 7.1. Σημειώνεται ότι όλες αυτές οι ενώσεις έχουν τάση ατμών μεγαλύτερη των 760 mm Hg στο σημείο τήξης τους. Με άλλα λόγια, η τάση ατμών τους φθάνει τα 760 mm Hg χαμηλότερα από το σημείο τήξης τους, και εξαχνώνονται αντί να λιώσουν.

Οποιοσδήποτε προσπαθήσει να μετρήσει το σημείο τήξης του εξαχλωροαιθανίου, θα παρατηρήσει ατμούς από το ανοικτό άκρο του σωλήνα του σημείου τήξης. Με ένα κλειστό σωλή-

Πίνακας 7.1. Τάση ατμών στερεών στο σημείο τήξης.

ένωση	τάση ατμών του στερεού (m.p.)	σημείο τήξης(°C)
διοξείδιο του άνθρακα	3876 (5.1 atm)	-57
δεκαφθοροκυκλοεξάνιο	950	59
εξαχλωροαιθάνιο	780	186
καμφορά	370	179
ιώδιο	90	114
ναφθαλίνιο	7	80
βενζοϊκό οξύ	6	122
π-νιτροβενζαλδεύδη	0.009	106

να, το σημείο τήξης των 186 °C παρατηρείται.

7.3 Εξάχνωση στερεών ενώσεων.

Η εξάχνωση είναι συνήθως μια ιδιότητα σχετικά μη πολικών ενώσεων οι οποίες έχουν υψηλά συμμετρική δομή. Οι συμμετρικές ενώσεις έχουν σχετικά μεγάλα σημεία τήξης και υψηλές τάσεις ατμών. Η ευκολία με την οποία μια ένωση μπορεί να αποδράσει απο τη στερεά κατάσταση καθορίζεται απο την ισχύ των ενδομοριακών δυνάμεων. Τα συμμετρικά μόρια έχουν μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και μικρή διπολική ροπή. Μικρή διπολική ροπή σημαίνει μεγαλύτερη τάση ατμών λόγω των μικρότερων ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων στον κρύσταλλο.

Οι στερεές ενώσεις εξαχνώνονται αν οι τάσεις ατμών τους είναι μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής πίεσης στο σημείο τήξης. Ο πίνακας 7.1 περιέχει ενώσεις με τη τάση ατμών στο σημείο τήξης. Οι τρεις πρώτες ενώσεις θα εξαχνωθούν αντί να λιώσουν. Οι επόμενες τέσσερις ενώσεις δείχνουν την τυπική συμπεριφορά (στερεό, υγρό, αέριο) σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι ενώσεις αυτές εξαχνώνονται μόνο σε μειωμένη πίεση.

Αν συγκριθούν με πολλές άλλες οργανικές ενώσεις, η καμφορά, το ιώδιο, και το ναφθαλίνο έχουν σχετικά μεγάλη τάση ατμών σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Για παράδειγμα, έχουν τάση ατμών 1 mm Hg σε 42, 39, και 53 °C αντίστοιχα. Αν και αυτή η τάση ατμών δεν φαίνεται να είναι μεγάλη, είναι αρκετή για να επιτρέψει μετά απο κάποιο χρόνο, την εξάχνωση του στερεού απο ένα ανοικτό δοχείο. Τα υλικά προστατευτικής αποθήκευσης (ναφθαλίνιο και 1,4-διχλωροβενζόλιο) δείχνουν αυτή τη συμπεριφορά. Όταν το ιώδιο παραμένει σε κλειστό δοχείο για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορείτε να παρατηρήσετε τη μετακίνηση των κρυστάλλων απο μια περιοχή σε άλλη.

Αν και οι χημικοί ονομάζουν κάθε μεταβολή στερεού-αερίου ως εξάχνωση, η διαδικασία που περιγράφεται για την καμφορά, το ιώδιο, και το ναφθαλίνο είναι στην πραγματικότητα μια εξάτμιση ενός στερεού. Αυστηρά ομιλούντες, το σημείο εξάχνωσης είναι μια σταθερά όπως είναι το σημείο τήξης ή το σημείο ζέσης. Ορίζεται ως η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η τάση ατμών του στερεού ισούται με την εφαρμοζόμενη πίεση. Πολλά υγρά εξατμίζονται ταχύτατα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο ζέσης τους. Είναι πάντως πολύ σπανιότερο για στερεά να εξατμίζονται. Τα στερεά τα οποία ταχύτατα εξαχνώνονται πρέπει να φυλάσσονται σε κλειστά δοχεία. Όταν το σημείο τήξης ενός τέτοιου στερεού προσδιορίζεται, κάποιο απο το στερεό μπορεί να εξαχνωθεί και να μαζεύεται απο το ανοικτό άκρο του σωλήνα του σημείου τήξης ενώ το υπόλοιπο του δείγματος τήκεται. Για να λυθεί το πρόβλημα της εξάχνωσης, κάποιος θα πρέπει να κλείσει το σωλήνα του σημείου τήξης ή να προσδιορίσει γρήγορα το σημείο τήξης. Για παράδειγμα, σε ατμοσφαιρική πίεση, η καμφορά μπορεί να εξαχνωθεί ταχύτατα, χαμηλότερα απο το σημείο τήξης της στους 175 °C. Στους 175 °C, η τάση των ατμών της

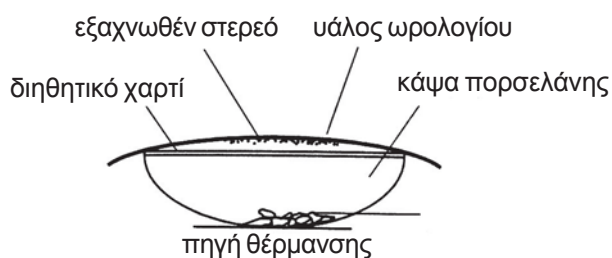
καμφοράς είναι 320 mm Hg. Ο ατμός στερεοποιείται σε μια ψυχρή επιφάνεια.

7.4 Εξάχνωση υπό κενό

Πολλές οργανικές ενώσεις εξαχνώνονται τάχιιστα σε ελαττωμένη πίεση. Όταν η τάση των ατμών του στερεού ισούται με την εφαρμοζόμενη πίεση, η εξάχνωση λαμβάνει χώρα, και η συμπεριφορά είναι όμοια με εκείνη της Εικόνας 7.1β. Η φάση του στερεού μεταβαίνει απευθείας στη φάση του αερίου. Με βάση τα δεδομένα του πίνακα 7.1, κάποιος θα περίμενε την καμφορά, το ναφθαλίνιο, και το βενζοϊκό οξύ να εξαχνώνονται σε ή χαμηλότερα των εφαρμοζόμενων πιέσεων των 370, 7, και 6 mm Hg αντίστοιχα. Θεωρητικά, κάποιος θα μπορούσε να εξαχνώσει και την *π*-νιτροβενζαλδεύδη (Πίνακας 7.1, τελευταίο αποτέλεσμα), αλλά αυτό δεν θα είχε καμία πρακτική σημασία λόγω της χαμηλότατης πίεσης που απαιτείται.

7.5 Μέθοδοι Εξάχνωσης.

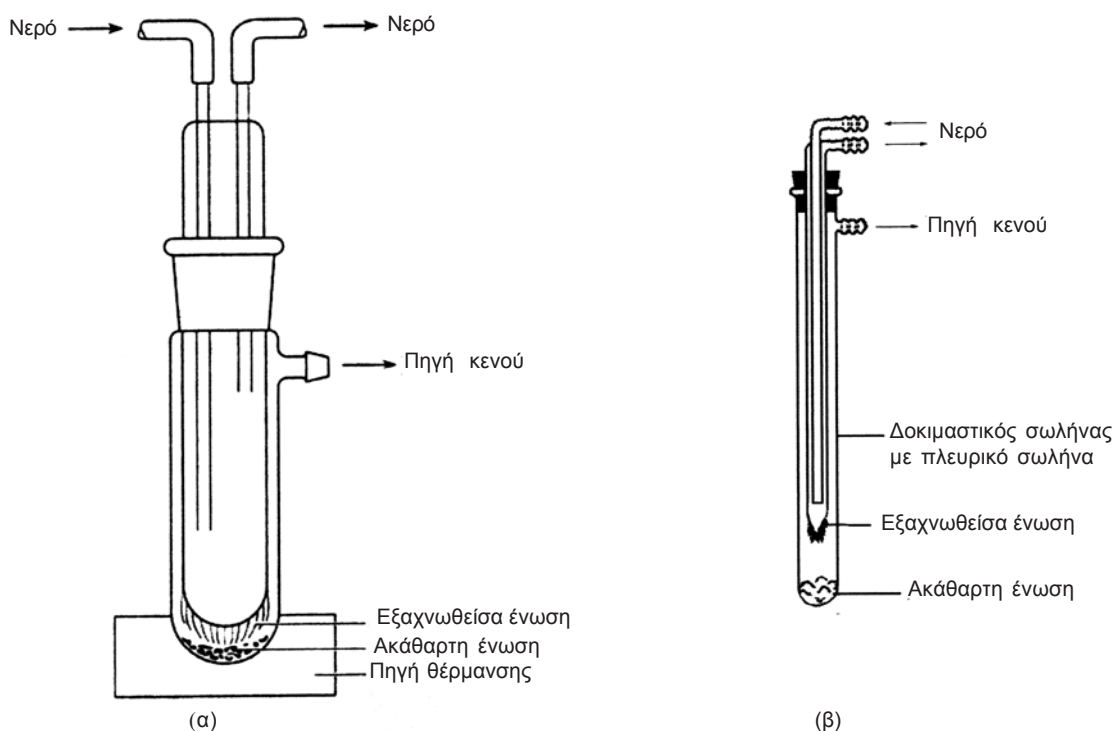
Η εξάχνωση χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό στερεών. Το στερεό θερμαίνεται μέχρις ότου η τάση των ατμών του γίνει αρκετά μεγάλη για να ατμοποιηθεί και να συμπυκνωθεί ως στερεό σε μια ψυχρή επιφάνεια που τοποθετείται σχετικά κοντά. Η εξάχνωση σε ατμοσφαιρική πίεση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μια κάψα πορσελάνης που καλύπτεται με υάλω ωρολογίου, η κυρτή πλευρά της οποίας είναι προς τα πάνω (Εικόνα 7.2); ένα κομμάτι διηθητικού χαρτί με ένα αριθμό τρυπών τοποθετείται μεταξύ της κάψας και της υάλου. Το διηθητικό χαρτί σκοπό έχει να αποτρέψει την πτώση του εξαχνωθέντος στερεού πίσω στην κάψα. Αυτή η συσκευή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό 1-20 g στερεής ένωσης.



Εικόνα 7.2 Απλή συσκευή εξάχνωσης σε ατμοσφαιρική πίεση

Διάφοροι τύποι συσκευών, που απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες, χρησιμοποιούνται για εξάχνωση υπό κενό. Αφού όλα τα τμήματα της συσκευής εφαρμόζουν με ασφάλεια, είναι όλες ικανές για τη διατήρηση του κενού. Οι χημικοί συνήθως χρησιμοποιούν εξάχνωση υπό κενό, αφού τα περισσότερα στερεά υπόκεινται στη μεταβολή στερεού σε αέριο μόνο σε χαμηλές πιέσεις. Η ελάττωση της πίεσης βοηθά επίσης στη προφύλαξη από τη θερμική αποσύνθεση των ενώσεων που θα λάμβανε χώρα αν χρησιμοποιούσαμε μεγάλες θερμοκρασίες για να πραγματοποιήσουμε εξάχνωση σε ατμοσφαιρική πίεση. Έτσι, το ένα άκρο του λάστιχου κενού συνδέεται στη συσκευή, ενώ το άλλο άκρο συνδέεται σε υδραντλία ή αντλία ελαίου διαμέσου μιας παγίδας.

Η εξάχνωση πραγματοποιείται καλύτερα χρησιμοποιώντας τη συσκευή που απεικονίζεται στην εικόνα 7.3. Κάθε συσκευή περιλαμβάνει ένα κεντρικό σωλήνα (κλειστό στο ένα άκρο)



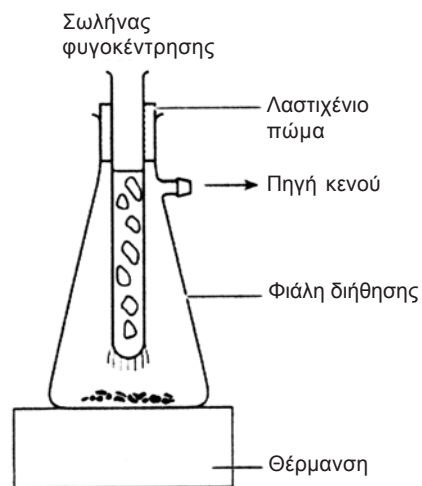
Εικόνα 7.3. Συσκευή εξάχνωσης (α) μεγάλης κλίμακας. (β) μικρής κλίμακας.

που είτε γεμίζει με πάγο-νερό είτε κυκλοφορεί νερό και χρησιμεύει ως η ψυχρή επιφάνεια. Το νερό πρέπει να κυκλοφορεί γιατί μια θερμή επιφάνεια δεν επιτρέπει τη δημιουργία κρυστάλλων τόσο γρήγορα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή ανάκτηση του στερεού. Η συσκευή που απεικονίζεται στην εικόνα 7.4 μπορεί να συναρμολογηθεί από μια μικρή φιάλη διήθησης, ένα λαστιχένιο επίθεμα και ένα μεγάλο σωλήνα φυγοκέντρησης. Στο σωλήνα φυγοκέντρησης τοποθετούνται κομμάτια πάγου. Ο σωλήνας αυτός θα παίξει το ρόλο της ψυχρής επιφάνειας.

Η φλόγα λύχνου είναι η επιθυμητή πηγή θερμότητας αφού η εξάχνωση μπορεί να γίνει με αυτόν τον τρόπο πολύ πιο γρήγορα. Ο λύχνος μπορεί να κρατηθεί από την βάση του και να μετακινηθεί στην εξωτερική περιοχή της συσκευής.

Να θυμάστε ότι όταν πραγματοποιείτε μια εξάχνωση, η θερμοκρασία πρέπει να παραμένει κάτω από το σημείο τήξης της ένωσης. Μετά την εξάχνωση, το στερεό που έχει μαζευτεί στη ψυχρή επιφάνεια, ανακτάται με την μετακίνηση του κεντρικού σωλήνα (ψυχρός-δάκτυλος) από τη συσκευή, αφού προηγουμένα έχει σταματήσει το κενό. Η απομάκρυνση του σωλήνα γίνεται με προσοχή και οι κρύσταλλοι ξύνονται με μια σπάτουλα.

Η εξάχνωση του νερού (πάγος) είναι μια κοινή διαδικασία για την απομάκρυνση του νερού από δείγματα, τα οποία δεν μπορούν να θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. σάκχαρα,



Εικόνα 7.4. Απλή συσκευή εξάχνωσης.

πρωτεΐνες, και αμινοξέα). Η διαδικασία αυτή, που καλείται παγωμένη ξήρανση (λυοφιλοποίηση), έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων όπως είναι η παραγωγή του στιγμιαίου καφέ και τσαγιού. Το υδατικό διάλυμα παγώνεται και το νερό απομακρύνεται σε πολύ χαμηλή πίεση (10^{-3} mm Hg), αφήνοντας πίσω τα μη-πτητικά στερεά υλικά.

7.6 Πλεονεκτήματα της εξάχνωσης.

Ένα πλεονέκτημα της εξάχνωσης είναι η μη χρησιμοποίηση διαλύτη που δεν χρειάζεται να απομακρυνθεί αργότερα.. Η εξάχνωση απομακρύνει επίσης μόρια διαλύτη που έχουν εγκλωβιστεί στους κρυστάλλους. Για παράδειγμα, η καφεΐνη (εξαχνώνεται στους 178°C , σημείο τήξης 236°C) σταδιακά απορροφά νερό από την ατμόσφαιρα και δίνει τον υδρίτη της. Κατά τη διάρκεια της εξάχνωσης αυτό το νερό χάνεται και άνυδρη καφεΐνη παράγεται. Αν πάντως μεγάλη ποσότητα ενός διαλύτη βρίσκεται στο δείγμα, αυτή υγροποιείται στη ψυχρή επιφάνεια, αντί να χαθεί, και έτσι ανακατεύεται με το προϊόν της εξάχνωσης.

Η εξάχνωση είναι μια ταχύτερη μέθοδος καθαρισμού σε σχέση με την ανακρυστάλλωση αλλά δεν είναι τόσο εκλεκτική. Οι παρόμοιες τάσεις ατμών είναι συχνά ένα πρόβλημα που αφορά στερεά τα οποία εξαχνώνονται; αυτό έχει σαν συνέπεια την επίτευξη μικρού διαχωρισμού. Γιαυτό το λόγο, τα στερεά συνήθως καθαρίζονται με ανακρυστάλλωση. Η εξάχνωση είναι επιτυχημένη όταν πρόκειται να απομακρύνουμε ένα πτητικό συστατικό από μια μη πτητική ένωση, ειδικότερα ένα άλας ή κάποιο άλλο ανόργανο συστατικό. Η εξάχνωση είναι επίσης αποτελεσματική στην απομάκρυνση των υψηλά πτητικών δικυκλικών ή άλλων συμμετρικών μορίων από λιγότερο πτητικά προϊόντα αντίδρασης. Παραδείγματα τέτοιων πτητικών δικυκλικών ενώσεων είναι η βορνεόλη, ισοβορνεόλη, και καμφορά.

7.7 Τσάι, καφές και καφεΐνη

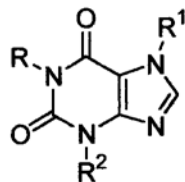
Η χρήση του καφέ και του τσαγιού ως αναψυκτικά είναι πολύ παλιά. Λέγεται ότι ο καφές ανακαλύφθηκε από ένα Αβησσύνιο βοσκό που παρατήρησε μια ασυνήθη ζωρότητα στις κασίκες του όταν κατανάλωναν ένα συγκεκριμένο μικρό φυτό με κόκκινους καρπούς. Αποφάσισε να δοκιμάσει τους καρπούς μόνος του και ανακάλυψε τον καφέ. Σύντομα οι Αραβες καλλιέργησαν το φυτό του καφέ. Αντίθετα, ο θρύλος λέει ότι η ανακάλυψη του τσαγιού οφείλεται στο Daruma, τον ιδρυτή του zen. Η χρήση του τσαγιού διαδόθηκε αργά. Περίπου το 700 μ.Χ. το τσάι καλλιεργείτο στην Κίνα. Αφού το τσάι βρίσκεται αυτόχθων στην άνω Ινδοκίνα και την άνω Ινδία, θα έπρεπε να καλλιεργείται σε αυτά τα μέρη πριν την εισαγωγή του στην Κίνα.

Το ενεργό συστατικό που κάνει το τσάι και τον καφέ χρήσιμα στον άνθρωπο είναι η καφεΐνη. Η καφεΐνη είναι ένα αλκαλοειδές, μια τάξη φυσικά απαντούμενων ενώσεων που περιέχουν άζωτο και έχουν τις ιδιότητες μια οργανικής βασικής αμίνης. Το τσάι και ο καφές δεν είναι οι μόνες φυτικές πηγές της καφεΐνης. Άλλες πηγές είναι οι καρποί cola, σπόροι guarana, και οι

καρποί του κακάο. Το καθαρό αλκαλοειδές απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1821 από το Γάλλο χημικό Pieve Jean Robiquet.

Η καφεΐνη ανήκει στην οικογένεια των φυσικά απαντούμενων ενώσεων που καλούνται ξανθίνες. Οι ξανθίνες, στη μορφή των φυτικών προϊόντων, είναι πιθανά τα παλιότερα γνωστά διεγερτικά. Όλες, σε διαφορετικό βαθμό,

διεγείρουν το κεντρικό νευρικό σύστημα και τους σκελετικούς μύες. Αυτή η διέγερση έχει ως αποτέλεσμα μια αυξημένη επαγρύπνηση, την ικανότητα να παραμένει



Ξανθίνες

Ξανθίνη : $R = R^1 = R^2 = H$

Καφεΐνη : $R = R^1 = R^2 = CH_3$

Θεοφυλλίνη : $R = R^2 = CH_3, R^1 = H$

Θεοβρωμίνη : $R = H, R^1 = R^2 = CH_3$

κάποιος ξάγρυπνος και ταυτόχρονα να σκέφτεται. Η καφεΐνη έχει το ισχυρότερο αποτέλεσμα. Αντίθετα, η θεοβρωμίνη, μια ξανθίνη που βρίσκεται στο κακάο, έχει λιγότερα αποτελέσματα στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Είναι όμως ένα ισχυρό διουρητικό. Η θεοφυλλίνη, μια άλλη ξανθίνη που βρίσκεται στο τσάι, είναι ένα ισχυρό διεγερτικό των καρδιακών μυών, διαστέλλει τη στεφανιαία αρτηρία που διοχετεύει αίμα στην καρδιά. Χρησιμοποιείται στη θεραπεία του βρογχικού άσθματος, και στην υπέρταση.

Κάποιος μπορεί να αναπτύξει ανεκτικότητα στις ξανθίνες και εξάρτηση από αυτές, ιδιαίτερα στην καφεΐνη. Η εξάρτηση είναι πραγματική, και ένας βαρύς πότης (>5 φλιτζάνια καφέ ημερησίως) θα υποφέρει από λήθαργο, πονοκέφαλο, και πιθανά ναυτία μετά από 18 ώρες χωρίς καφέ. Η καφεΐνη είναι επίσης τοξική, αλλά για τη θανατηφόρο δόση της καφεΐνης, κάποιος πρέπει να πει περίπου 100 φλιτζάνια καφέ σε μικρό χρονικό διάστημα.

Το ποσοστό της καφεΐνης στο τσάι κυμαίνεται από 2-5%. Σε μια ανάλυση του μαύρου τσαγιού βρέθηκαν οι εξής ενώσεις: καφεΐνη 2.5%, θεοβρωμίνη 0.17%, θεοφυλλίνη 0.013%, αδενίνη 0.014%. Οι καρποί του καφέ μπορούν να περιέχουν μέχρι 5% καφεΐνη, ενώ το κακάο περιέχει 5% θεοβρωμίνη.

Με τη σύγχρονη ποικιλία των διαφόρων ειδών καφέ, παρουσιάζει ενδιαφέρον η περιεκτικότητα της καφεΐνης στα διάφορα ειδικά ροφήματα. Ο καφές espresso είναι πολύ συμπυκνωμένος, μαύρος καφές. Αν και οι καρποί του καφέ που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του espresso περιέχουν λιγότερη καφεΐνη από ότι οι κανονικοί καρποί καφέ, η μέθοδος παρασκευής espresso (εκχύλιση με ατμό υπό πίεση) είναι πολύ αποτελεσματική και ένα μεγαλύτερο ποσοστό καφεΐνης εκχυλίζεται.

Πίνακας 7.2. Περιεκτικότητα καφεΐνης (mg/oz) σε ροφήματα.

Ψημένος καφές	12-30	Τσάι	4-20
Στιγμαίος καφές	8-20	Κακάο	0.5-2.0
Espresso	50-70	Coca-Cola	3.75
Καφές χωρίς καφεΐνη	0.4-1.0		

Λόγω της επίδρασης της καφεΐνης στο κεντρικό νευρικό σύστημα, πολλοί άνθρωποι προτιμούν να χρησιμοποιούν καφέ χωρίς καφεΐνη. Στην ευρύτατα χρησιμοποιούμενη διαδικασία, η καφεΐνη απομακρύνεται από τους πράσινους καρπούς του καφέ με εκχύλιση με ένα οργανικό διαλύτη ή νερό ή υγροποιημένο διοξείδιο του άνθρακα. Έπειτα, ο διαλύτης απομακρύνεται, και οι καρποί αποστάζονται με υδρατμούς για την απομάκρυνση των ιχνών διαλύτη. Η απομάκρυνση της καφεΐνης μειώνει τη περιεκτικότητα της καφεΐνης σε 0.03-1.2%. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το διχλωρομεθάνιο. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι απομακρύνεται μόνο η καφεΐνη αλλά παραμένουν τα συστατικά της γεύσης. Η εκχύλιση γίνεται στους πράσινους καρπούς του καφέ ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες των ενώσεων που προκαλούν τη γεύση του καφέ. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και στα φύλλα τσαγιού.

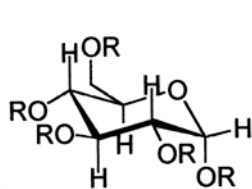
Στη διαδικασία απομάκρυνσης της καφεΐνης με νερό, οι καρποί του καφέ κατεργάζονται με ένα υδατικό διάλυμα που είναι κορεσμένο με όλες τις πιθανές υδατοδιαλυτές ενώσεις που βρίσκονται στους καρπούς του καφέ εκτός της καφεΐνης. Η απουσία της καφεΐνης από αυτό το υδατικό διάλυμα είναι η κινητήριος δύναμη της εκχύλισης της καφεΐνης από τους καρπούς. Στο τέλος της εκχύλισης η καφεΐνη απομακρύνεται από το υδατικό διάλυμα με εκλεκτική απορρόφηση σε ενεργό άνθρακα ή εκχύλιση υγρού-υγρού. Όταν η καφεΐνη απομακρυνθεί από το διάλυμα, αυτό χρησιμοποιείται εκ νέου.

7.8 Απομόνωση της Καφεΐνης

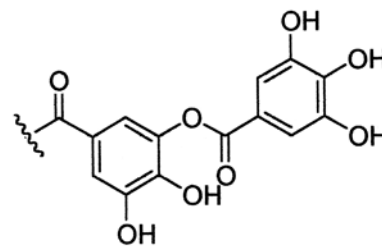
Σε αυτό το πείραμα, η καφεΐνη θα απομονωθεί από φύλλα τσαγιού. Το κύριο πρόβλημα της απομόνωσης είναι ότι η καφεΐνη δεν βρίσκεται μόνη της στα φύλλα τσαγιού, αλλά συνοδεύεται από άλλες φυσικές ενώσεις από τις οποίες πρέπει να διαχωριστεί. Το κύριο συστατικό των φύλλων τσαγιού είναι η κελουλόζη, η οποία αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων. Η κελουλόζη είναι πολυμερές της γλυκόζης. Αφού η κελουλόζη είναι πρακτικά δυσδιάλυτη στο νερό, δεν παρουσιάζει κανένα πρόβλημα στην απομόνωση της καφεΐνης. Από την άλλη μεριά, η καφεΐνη είναι υδατοδιαλυτή και αποτελεί μια από τις ενώσεις που εκχυλίζονται στο διάλυμα που καλείται *τσάι*. Η καφεΐνη αποτελεί περίπου το 5% κατά βάρος του υλικού των φύλλων των δένδρων τσαγιού.

Οι τανίνες επίσης διαλύονται στο ζεστό νερό που χρησιμοποιείται στην εκχύλιση των φύλλων τσαγιού. Ο όρος τανίνη δεν αναφέρεται σε μια μόνο οργανική ένωση ή σε ενώσεις με παραπλήσια χημική δομή. Αναφέρεται σε μια τάξη ενώσεων που παρουσιάζουν συγκεκριμένες κοινές ιδιότητες. Οι τανίνες είναι φαιολικές ενώσεις με μοριακά βάρη μεταξύ 500 και 3000. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατεργασία του δέρματος. Καταβυθίζουν αλκαλοειδή και πρωτεΐνες από υδατικά διαλύματα. Οι τανίνες συνήθως διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε αυτές που υδρολύονται (αντιδρούν με νερό) και σε αυτές που δεν υδρολύονται. Οι τανίνες

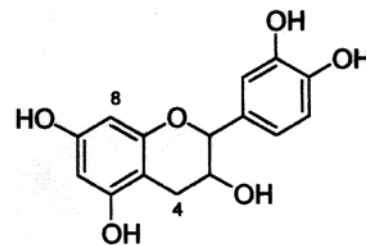
του πρώτου είδους που βρίσκονται στο τσάι γενικά δίνουν γλυκόζη και γαλλικό οξύ όταν υδρολύονται. Αυτές οι τανίνες είναι εστέρες του γαλλικού οξέος και της γλυκόζης. Αντιπροσωπεύουν δομές στις οποίες μερικές από τις υδροξυλικές ομάδες της γλυκόζης έχουν εστεροποιηθεί από διγαλλουλο ομάδες. Οι τανίνες που δεν υδρολύονται και



Γλυκόζη (R = H)
Ταννίνη (R = διγαλλουλο)



διγαλλουλο ομάδα



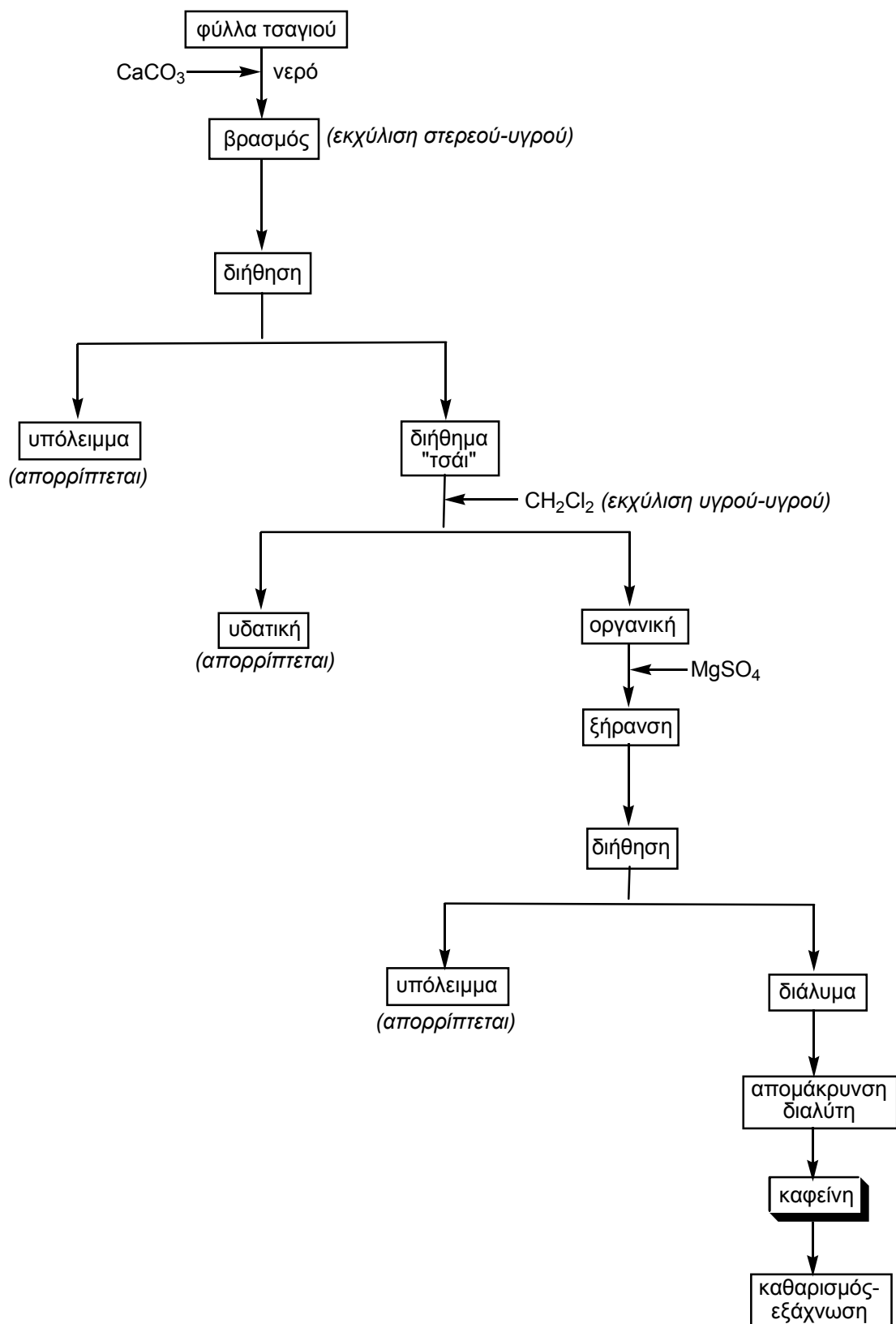
κατεχίνη

βρίσκονται στο τσάι, είναι πολυμερή συμπύκνωσης της κατεχίνης. Αυτά τα πολυμερή δεν παρουσιάζουν ενιαία δομή, τα μόρια της κατεχίνης συνήθως συνδέονται στις θέσεις 4 και 8.

Κάποιες από τις τανίνες όταν εκχυλίζονται με ζεστό νερό, υδρολύονται μερικά και δίνουν ελεύθερο γαλλικό οξύ. Οι τανίνες, λόγω των φαινολικών ομάδων, και το γαλλικό οξύ, λόγω των καρβοξυλικών ομάδων, είναι όξινες ενώσεις. Αν ανθρακικό νάτριο, μια βάση, προστεθεί στο νερό του τσαγιού, αυτά τα οξέα μετατρέπονται σε αντίστοιχα άλατα νατρίου που είναι πολύ διαλυτά στο νερό και δυσδιάλυτα στον οργανικό διαλύτη.

Αν και η καφεΐνη είναι διαλυτή στο νερό, διαλύεται πολύ καλύτερα στον οργανικό διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Ο συντελεστής κατανομής της καφεΐνης στο διχλωρομεθάνιο και το νερό είναι περίπου 10. Έτσι, η καφεΐνη εκχυλίζεται από το βασικό διάλυμα τσαγιού με διχλωρομεθάνιο, αλλά τα άλατα του γαλλικού οξέος και των τανινών παραμένουν στην υδατική φάση.

Η γλυκόζη, τα αμινοξέα, και οι πρωτεΐνες είναι πολικές ενώσεις διαλυτές στο νερό αλλά αδιάλυτες στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Έτσι παραμένουν στην υδατική φάση μετά την εκχύλιση με ένα οργανικό διαλύτη. Το καφέ χρώμα ενός διαλύματος τσαγιού οφείλεται σε χρωστικές φλαβονοειδών σε χλωροφύλλες και στα αντίστοιχα προϊόντα οξείδωσής τους. Αν και οι χλωροφύλλες είναι διαλυτές σε διχλωρομεθάνιο, πολλές από τις άλλες ενώσεις του τσαγιού δεν είναι. Έτσι, το διχλωρομεθανικό εκχύλισμα του βασικού διαλύματος τσαγιού παραλαμβάνει σχεδόν καθαρή καφεΐνη. Μετά τη ξήρανση του εκχυλίσματος και την απομάκρυνση του διαλύτη, το υπόλειμμα υποβάλλεται σε εξάχνωση υπό κενό. Κατά τη διάρκεια της προσεκτικής θέρμανσης αναπτύσσονται προοδευτικά καθαροί κρύσταλλοι καφεΐνης στον ψυχρό εσωτερικό σωλήνα της συσκευής εξάχνωσης. Μετά το πέρας της εξάχνωσης, λαμβάνετε το σημείο τήξης της καθαρής καφεΐνης και συγκρίνετε το χρώμα της με την ακάθαρτη καφεΐνη. Η διαδικασία απομόνωσης της καφεΐνης απεικονίζεται διαγραμματικά στην Εικόνα 7.6.



Εικόνα 7.6 Διάγραμμα εκχύλισης καφεΐνης από φύλλα τσαγιού

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

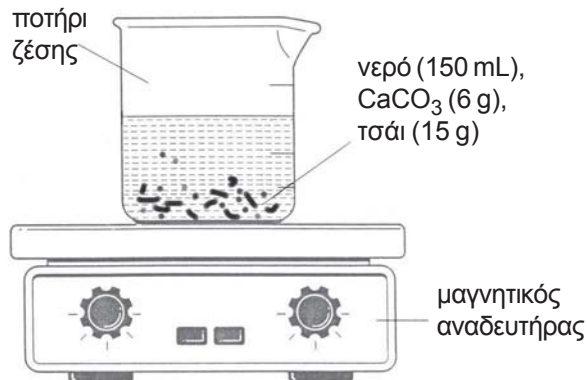
1. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* Vogel, A. I.; Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P.W.G.; Tatchell, A. R. 5th ed. Longman, Harlow, UK. 1989.
2. *Experimental Organic Chemistry*, Palleros, D. R. John Wiley & Sons, New York , 2000.
3. *Experimental Organic Chemistry Standard and Microscale*, Harwood, L. M.; Moody, C.J.; Percy, J.M. 2nd ed. Blackwell Science, Oxford, UK, 1999.

ΠΕΙΡΑΜΑ 6

Απομόνωση και εξάχνωση καφεΐνης

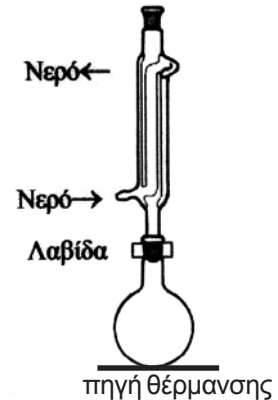
Μεθοδολογία

Παρασκευή του διαλύματος τσαγιού. Τοποθετούμε 15 g κονιοποιημένου τσαγιού, 6 g ανθρακικού ασβεστίου, και 150 mL νερό σε 250-mL σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα (Εικόνα 7.7) είτε χρησιμοποιούμε ένα μεγάλο ποτήρι ζέσης (Εικόνα 7.8) . Προσθέτουμε μερικές πέτρες βρασμού και θερμαίνουμε το μίγμα σε ήπιο βρασμό, προσέχοντας να αποφύγουμε ισχυρά τινάγματα των κονιοποιημένων φύλλων, για περίπου 20 min. Ενώσω το διάλυμα είναι ακόμη θερμό, διηθούμε με κενό.



Εικόνα 7.8 Βρασμός διαλύματος σε ποτήρι ζέσης

Εκχύλιση και ξήρανση. Ψύχουμε το διήθημα σε θερμοκρασία δωματίου και μεταφέρουμε το διήθημα σε διαχωριστική χοάνη των 250 mL. Εκχυλίζουμε με διχλωρομεθάνιο (2X10 mL). Αναδεύουμε ισχυρά το μίγμα για 1 min περίπου. Οι φάσεις θα διαχωριστούν μετά απο παραμονή για αρκετά λεπτά, αν και κάποιο γαλάκτωμα θα εμφανίζεται στην κατώτερη οργανική στοιβάδα. Το γαλάκτωμα μπορεί να καταστραφεί και η οργανική φάση να ξηραθεί την ίδια στιγμή, περνώντας *αργά* την οργανική φάση απο ένα στρώμα άνυδρου θειικού μαγνησίου, σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία: Τοποθετείστε ένα κομμάτι βαμβακιού στο λαιμό ενός κωνικού χωνιού και προσθέσετε ένα 1 cm στρώμα άνυδρου θειικού μαγνησίου στο άνω μέρος του βαμβακιού. Περάσετε απευθείας την οργανική φάση στο χωνί διήθησης, και συλλέξτε το διήθημα σε μια καθαρή κωνική φιάλη. Πλένετε το θειικό μαγνήσιο με 1 ή 2 mL νέου διχλωρομεθανίου. Επαναλάβετε την



Εικόνα 7.7 Συσκευή βρασμού με κάθετο ψυκτήρα.

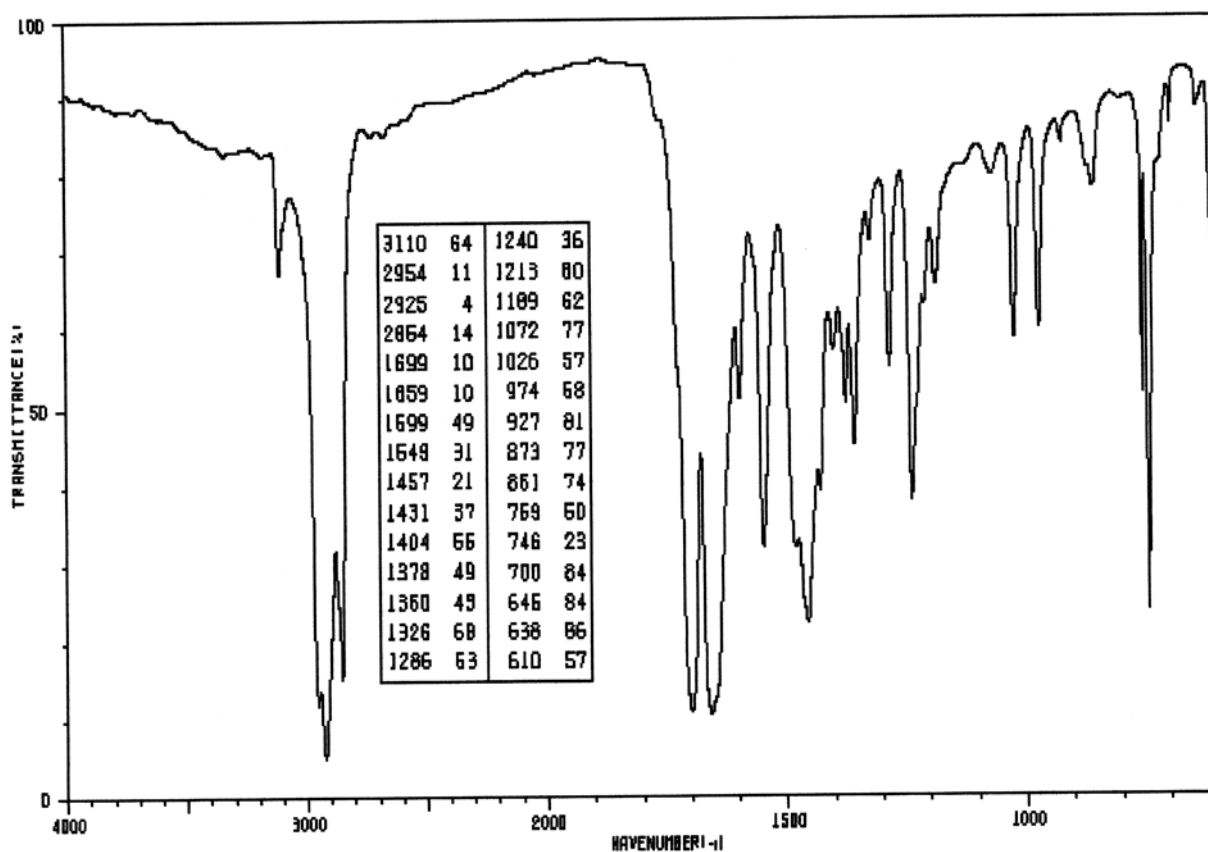
εκχύλιση της υδατικής φάσης που παραμένει στη διαχωριστική χοάνη, με μια νέα ποσότητα διχλωρομεθανίου, και επαναλάβετε την ξήρανση, όπως περιγράφεται ανωτέρω, με μια νέα ποσότητα άνυδρου θειικού μαγνησίου. Συλλέξτε την οργανική φάση στην κωνική φιάλη που περιέχει το πρώτο εκχύλισμα του διχλωρομεθανίου. Αυτά τα εκχυλίσματα θα πρέπει να είναι τώρα καθαρά, χωρίς εμφανή σημάδια ύπαρξης νερού. Αν κάποια ποσότητα νερού έχει περάσει διαμέσου του φίλτρου, επαναλάβετε την ξήρανση με μια νέα ποσότητα θειικού μαγνησίου.

Απόσταση και εξάχνωση. Ο διαλύτης απομακρύνεται σε περιστροφικό εξάμιστή. Το υπόλειμμα στη φιάλη είναι η ακάθαρτη καφεΐνη, η οποία όταν ξηραθεί μπορεί να αποκολληθεί με μια σπάτουλα. Ζυγίζουμε το προϊόν και υπολογίζουμε την απόδοση της καφεΐνης. Να σημειώσετε το χρώμα του προϊόντος για να το συγκρίνετε με αυτό που θα προέλθει από την εξάχνωση. Να λάβετε το σημείο τήξης της ακάθαρτης καφεΐνης. Τοποθετούμε την ακάθαρτη καφεΐνη στον πάτο του εξωτερικού σωλήνα μιας συσκευής εξάχνωσης. Συναρμολογούμε τη συσκευή εξάχνωσης, εφαρμόζουμε κενό. Όταν το καλύτερο δυνατόν κενό έχει εφαρμοστεί, θερμαίνουμε προσεκτικά ώστε να αναπτύσσονται προοδευτικά καθαροί κρύσταλλοι καφεΐνης στον ψυχρό εσωτερικό σωλήνα. Μετά το πέρας τη εξάχνωσης, λαμβάνεται το σημείο τήξης και το φάσμα IR της καθαρής καφεΐνης (Εικόνες 7.9-7.12), και συγκρίνεται το χρώμα της με την ακάθαρτη καφεΐνη.

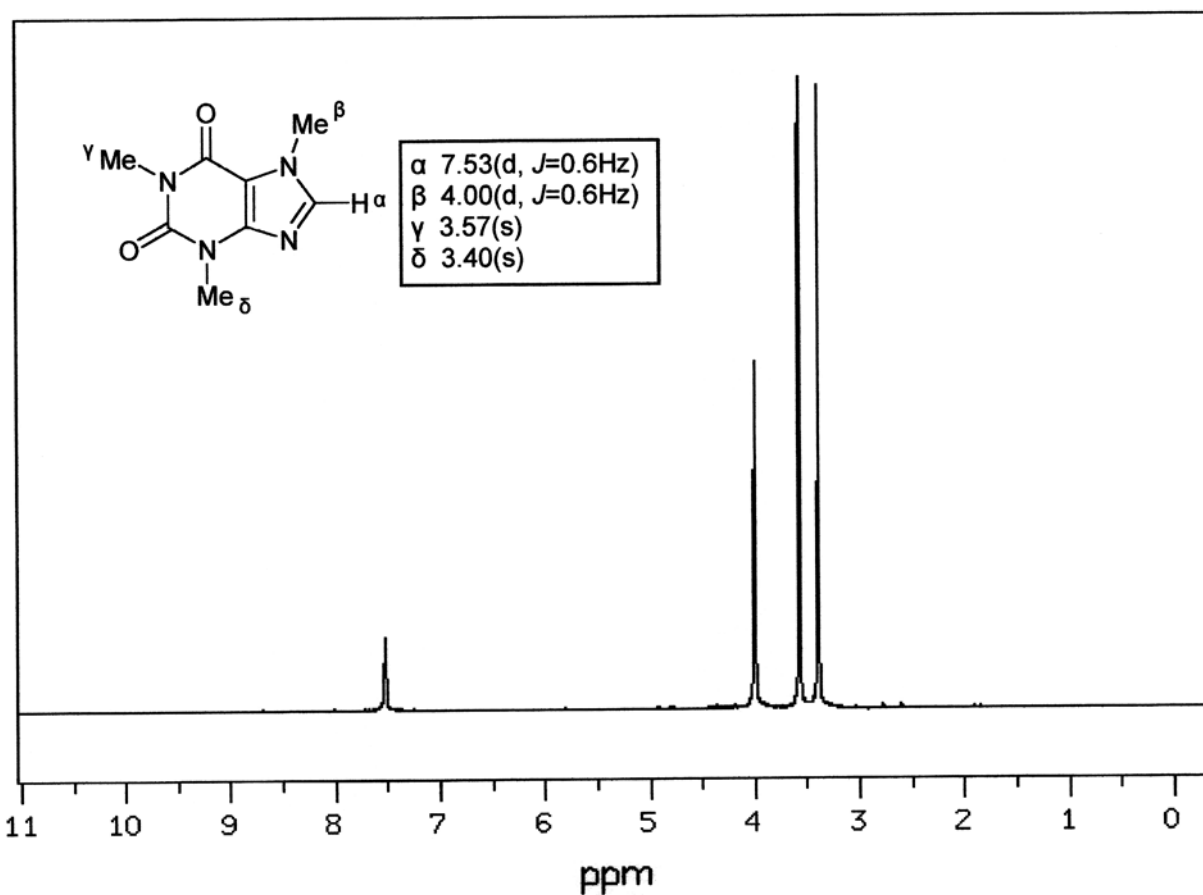
Καταγραφή του πειράματος

Στο εργαστηριακό τετράδιο να γραφούν

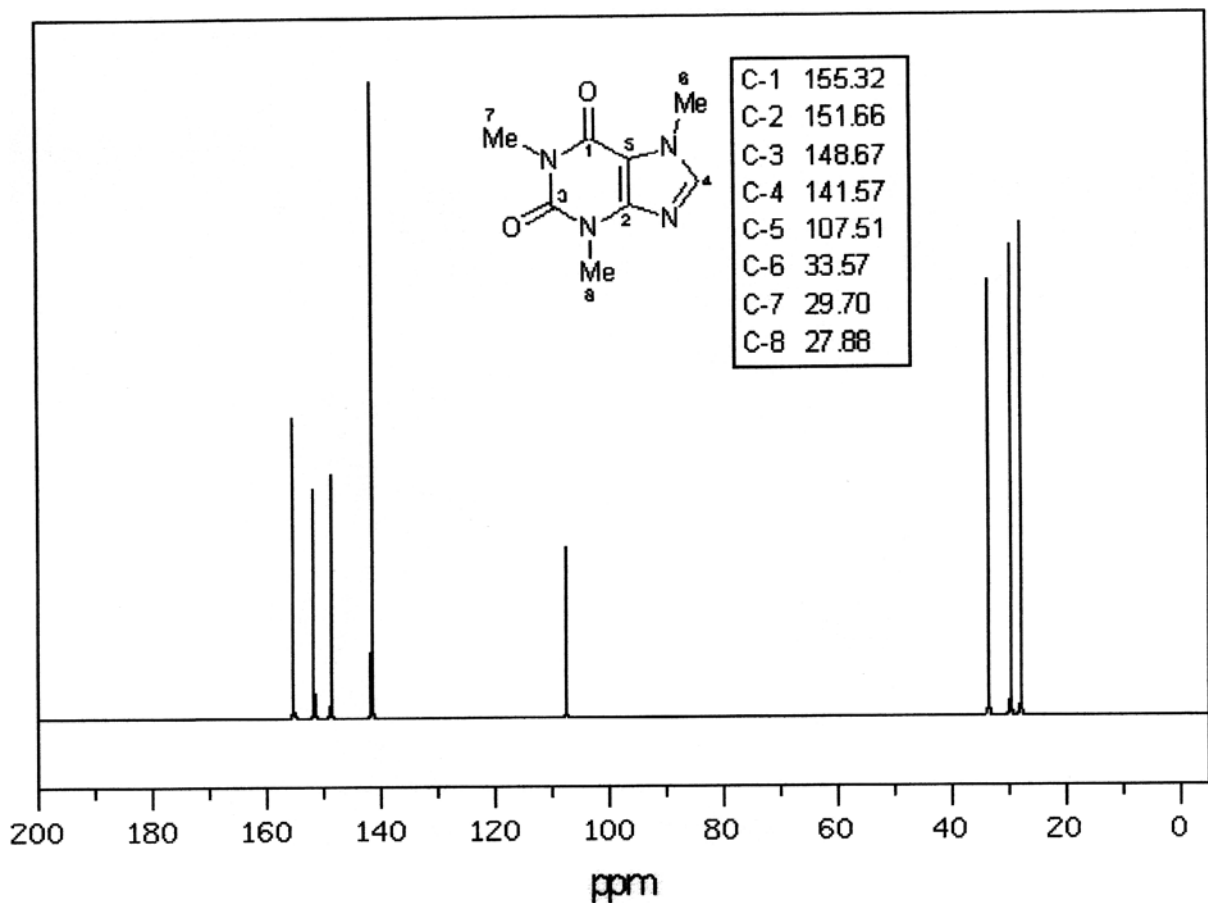
- το σημείο τήξης της καθαρής και ακάθαρτης καφεΐνης
- η απόδοση της απομόνωσης της καφεΐνης από τα φύλλα τσαγιού και η απόδοση της εξάχνωσης.
- Να αναλυθεί το φάσμα IR της καφεΐνης



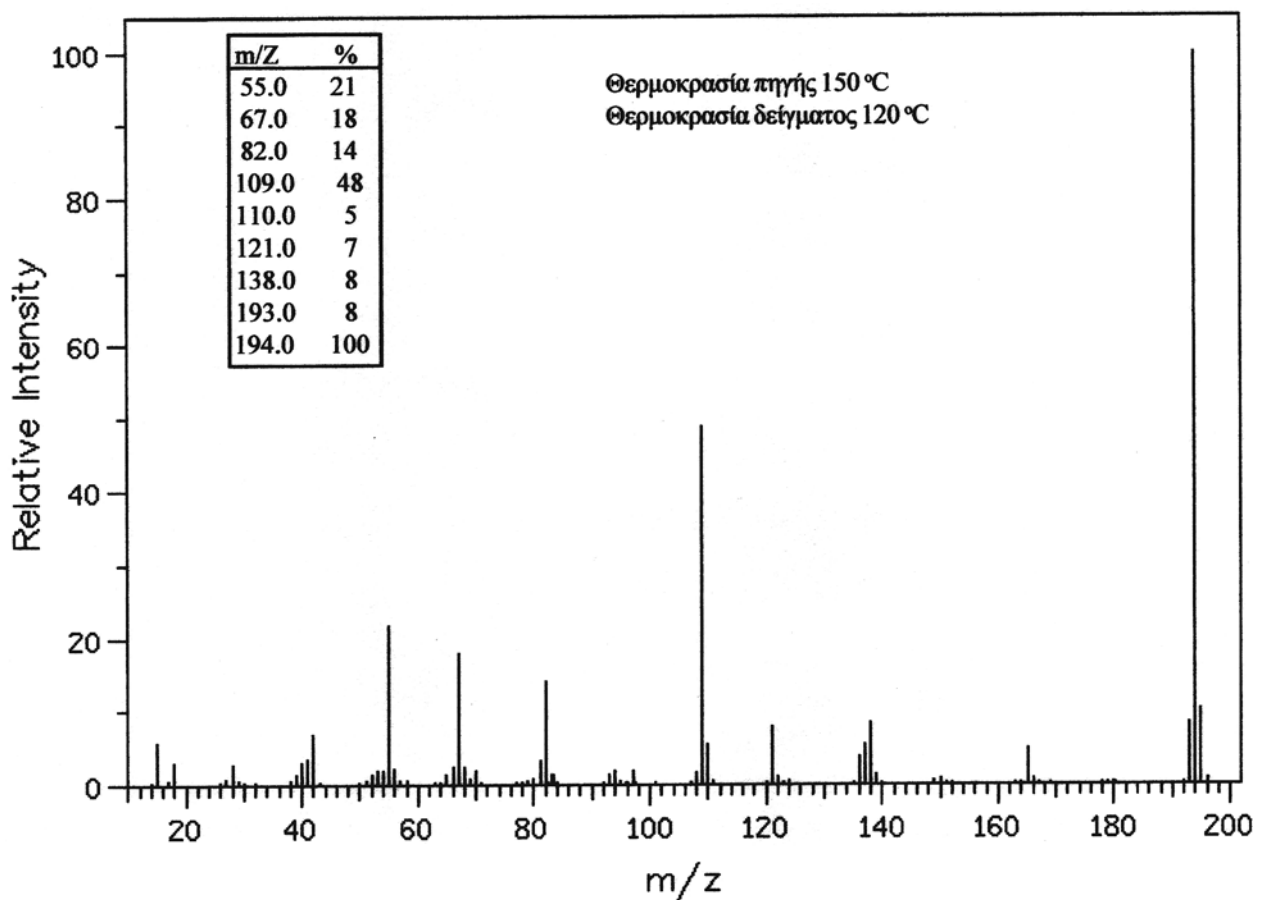
Εικόνα 7.9. Φάσμα υπέρθρου (αιώρημα Νυjol) της καφεΐνης.



Εικόνα 7.10. Φάσμα ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3) της καφεΐνης.



Εικόνα 7.11. Φάσμα ^{13}C NMR (25 MHz, CDCl_3) της καφεΐνης.



Εικόνα 7.12. Φάσμα μαζών (75 eV) της καφεΐνης.