



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ»
ΚΛΑΔΟΣ ΙΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

:

**Εργαστηριακή Άσκηση στο πλαίσιο του μαθήματος
«Νανοτεχνολογία-Υπερμοριακή Χημεία»:**

Κρυστάλλωση κυκλοδεξτρινών και συμπλόκων τους
με γεωργικής σημασίας χημικές ουσίες

Φραντζέσκα Τσορτέκη & Ηλίας Χριστοφορίδης

**ΑΘΗΝΑ
2011-2012**

Μέθοδος Αργής ψύξης

Στην παρούσα άσκηση η κρυστάλλωση θα πραγματοποιηθεί με την μέθοδο της αργής ψύξης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την δημιουργία και την ανάπτυξη κρυστάλλων των προϊόντων εγκλεισμού χημικών ενώσεων γεωργικής σημασίας σε β -CD είναι η ακόλουθη:

Σε υδατικό διάλυμα προστίθενται ποσότητες β -CD και της ουσίας που πρόκειται να εγκλειστεί σε αυτή στη συνήθη αναλογία (β -CD: ξενιζόμενο μόριο) 1:1, χωρίς η συγκεκριμένη αναλογία να είναι πάντα η ενδεδειγμένη για την δημιουργία του συμπλόκου. Για την δημιουργία κεκορεσμένου διαλύματος απαιτούνται 30 mg β -CD σε 1 mL απεσταγμένο νερό.

Το διάλυμα που περιέχει την CD και την προς εγκλεισμό ουσία, αναδεύεται και τοποθετείται σε υδατόλουτρο, όπου πραγματοποιείται βαθμιαία ψύξη του δείγματος. Η αρχική θερμοκρασία των 70⁰C σταδιακά μειώνεται μέχρι την θερμοκρασία των 23⁰C (θερμοκρασία περιβάλλοντος) περίπου. Η μείωση της θερμοκρασίας πρέπει να είναι σταδιακή και αργή, ειδικά τις τελευταίες μέρες του πειράματος. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης διαρκεί 7 ημέρες περίπου και η ελάτωση της θερμοκρασίας γίνεται 2 ή 3 φορές την ημέρα. Η ελάτωση είναι της τάξης των 5⁰C τις πρώτες ημέρες του πειράματος, ενώ αργότερα πρέπει να είναι της τάξης των 2.5⁰C αλλά ποτέ πάνω από 10⁰C την ίδια ημέρα. Όταν πραγματοποιηθεί η βαθμιαία ψύξη των διαλυμάτων, τα δείγματα τοποθετούνται για μια ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν σε δωμάτιο θερμοκρασίας 18⁰C, με σκοπό να ολοκληρωθεί η ανάπτυξη των κρυστάλλων και οι τελευταίοι να διατηρηθούν χωρίς αλλοιώσεις.

Πειραματικό μέρος

Θα πραγματοποιηθούν συνολικά 4 κρυσταλλώσεις από:

- A. Προϊόν εγκλεισμού της φυτορμόνης 4-CPA σε β -CD,
- B. Προϊόν εγκλεισμού της ισοβορνεόλης σε β -CD,
- Γ. Προϊόν εγκλεισμού της ισοβορνεόλης σε α -CD και
- Δ. Διάλυμα β -CD

A. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ 4-CPA/ β -CD

Στην παρούσα κρυστάλλωση θα χρησιμοποιηθεί ως ξενιστής η β -CD (MB=1141) και ως ξενιζόμενο μόριο το 4-CPA (MB=186,6). Όπως προαναφέρθηκε στους 70°C τα 30mg β -CD διαλύονται πλήρως σε 1mL dH₂O. Η ενδεδειγμένη αναλογία ξενιστή προς ξενιζόμενο μόριο είναι 1:1. Δηλαδή:

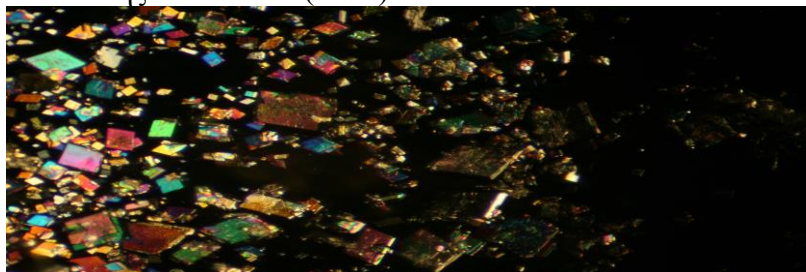
$$\frac{m_{\beta\text{CD}}}{MW_{\beta\text{CD}}} = \frac{m_{4\text{-CPA}}}{MW_{4\text{-CPA}}} \Leftrightarrow \frac{30}{1141} = \frac{x}{186.6} \Leftrightarrow x = 4.9 \text{ mg}$$

Οπότε, με την βοήθεια της πιπέτας ρίχνουμε 1mL dH₂O στην κωνική φιάλη με τα 30mg β -CD. Μεταγγίζουμε το διάλυμα της β -CD στο beaker με τα 4.9mg 4-CPA. Αναδεύουμε μηχανικά σε θερμοκρασία δωματίου προσθέτοντας επιπλέον dH₂O, το οποίο σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνά τα 2mL. Το γαλακτόχρουν διάλυμα του συμπλόκου τοποθετείται σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες. Ανακινούμε τον δοκιμαστικό σωλήνα (μέσα στο υδατόλουτρο στους 70°C) έως ότου το διάλυμα γίνει διαυγές. Οι ακριβείς αναλογίες, που χρησιμοποιούνται καταγράφονται στον πίνακα 1. Στην συνέχεια οι σωλήνες τοποθετούνται στο υδατόλουτρο στους 70°C και πραγματοποιείται σταδιακή ψύξη μέχρι την θερμοκρασία των 23°C για χρονικό διάστημα επτά ημερών. Η ελάττωση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται 2 φορές την ημέρα και είναι της τάξης των 5⁰C τις πρώτες 3 ημέρες του πειράματος, ενώ τις υπόλοιπες της τάξης των 4⁰ έως 2.5⁰C. Μετά το πέρας του σταδίου ψύξης, τα δείγματα τοποθετούνται για μια ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατόπιν σε δωμάτιο θερμοκρασίας 18⁰C.

Πίνακας 1. Οι αναλογίες των χημικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την κρυστάλλωση του συμπλόκου 4CPA- β CD.

Πίνακας 1.						
α/α	Ποσότητα β -CD (g)	Ποσότητα 4-CPA(g)	Ποσότητα dH ₂ O(mL)	Αλκοόλη	Κρύσταλλοι	Παρατηρήσεις

Οι κρύσταλλοι που θα προκύψουν πρέπει να είναι στο σύνολό τους πρισματικοί (η μεγάλη τους επιφάνεια μοιάζει με ρόμβος) και άχρωμοι. Η καταλληλότερη αναλογία κρυστάλλωσης είναι η 1:0,8, όπως είχε βρεθεί και σε προηγούμενες εργασίες του Εργαστηρίου Φυσικής του Γ.Π.Α. (2004) Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Κρύσταλλοι συμπλόκου 4-CPA/ β -CD

B. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ Isoborneol/ β -CD

Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει κρυστάλλωση με ξενιστή β -CD (MB=1141) και ξενιζόμενο μόριο την ισοβορνεόλη (MB=154,25). Ομοίως:

$$\frac{m_{\beta\text{CD}}}{MW_{\beta\text{CD}}} = \frac{m_{\text{isob}}}{MW_{\text{isob}}} \Leftrightarrow \frac{30}{1141} = \frac{x}{154.25} \Leftrightarrow x = \dots \text{ mg}$$

Πίνακας 2.						
α/α	Ποσότητα β -CD (g)	Ποσότητα isob(g)	Ποσότητα dH ₂ O(mL)	Αλκοόλη	Κρύσταλλοι	Παρατηρήσεις

Γ. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ Isoborneol/ α -CD

Το επόμενο βήμα περιλάμβανε κρυστάλλωση με ξενιστή α -CD (MB=972.86) και ξενιζόμενο μόριο την ισοβορνεόλη (MB=154,25). Ομοίως:

$$\frac{m_{\alpha\text{CD}}}{MW_{\alpha\text{CD}}} = \frac{m_{\text{isob}}}{MW_{\text{isob}}} \Leftrightarrow \frac{30}{972.86} = \frac{x}{154.25} \Leftrightarrow x = \dots \text{ mg}$$

Πίνακας 3.						
α/α	Ποσότητα α -CD (g)	Ποσότητα isob(g)	Ποσότητα dH ₂ O(mL)	Αλκοόλη	Κρύσταλλοι	Παρατηρήσεις

Δ. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ β -CD

Το επόμενο βήμα περιλάμβανε κρυστάλλωση της β -CD (MB=1141). Όπως προαναφέρθηκε στους 70°C τα 30mg β -CD διαλύονται πλήρως σε 1mL dH₂O.

Πίνακας 4.						
α/α	Ποσότητα β -CD (g)	-	Ποσότητα dH ₂ O(mL)	Αλκοόλη	Κρύσταλλοι	Παρατηρήσεις