

Un percorso sperimentale sulle sostanze naturali: estrazione, identificazione e sintesi dell'aldeide cinnamica.

Napoleone Fabbri, Pierluigi Robino, Gianpaolo Simonelli

I.I.S. "E. Santoni" di Pisa - Sez. Ass. I.T.A.S. "C. Gambacorti"

Tematica affrontata:

Il percorso presentato si propone di stimolare l'utilizzo da parte dello studente delle conoscenze acquisite in campo chimico, in un percorso sperimentale di problem solving guidato.

Il contesto scelto è quello delle sostanze naturali, ed in particolare il problema proposto è quello di isolare il principio attivo di un aroma naturale, analizzando il prodotto realmente ottenuto e tentando la sintesi chimica della sostanza in questione.

L'approccio è comunque modulabile in funzione del percorso di studi, dei tempi e delle attrezzature realmente disponibili.

Obiettivi:

- Acquisire consapevolezza della complessità dei materiali (composizione e comportamento) incontrati in situazioni reali.
- Utilizzare alcune tecniche di separazione studiate (distillazione, estrazione con solventi, gascromatografia).
- Sperimentare una procedura di sintesi organica.

Ordine di scuola: scuola secondaria di II grado – triennio

INTRODUZIONE

Nello sviluppo teorico dei corsi di chimica vengono presentati fenomeni e tecniche che l'allievo dovrebbe ricollegare a situazioni concrete.

Le prime esperienze di laboratorio, a livello di biennio, partono logicamente da contesti fortemente semplificati.

Nei corsi di studio in cui la chimica viene approfondita, assume invece importanza, a livello sia cognitivo che motivazionale, il confronto con situazioni reali.

In particolare è fondamentale far sperimentare all'allievo l'utilizzo congiunto di diverse conoscenze, acquisite in diverse fasi della sua formazione, per affrontare un problema concreto.

La scelta del campo delle sostanze aromatiche naturali è motivata da diverse considerazioni:

- dal punto di vista didattico, lo studio di sostanze con caratteristiche macroscopiche rilevabili (l'odore in questo caso) facilita il collegamento tra le proprietà concrete dei materiali e i risultati 'teorici' di analisi e reazioni chimiche;
- dal punto di vista motivazionale, l'obiettivo del percorso è tangibile: il risultato non sarà solo astratto (formule, calcoli, misure, ...) ma anche concreto e verificabile con i sensi (la sostanza aromaticamente attiva);
- dal punto di vista sperimentale, la bassa tossicità dei materiali incontrati semplifica fortemente il lavoro in condizioni di sicurezza.

L'attività proposta di estrazione dell'aldeide cinnamica dalla cannella e sua caratterizzazione gascromatografica e sintesi, è sia modulabile sia adattabile ad altre sostanze aromatiche.

Le procedure sperimentali sono descritte e illustrate nelle schede citate in seguito come allegati al percorso.

DESCRIZIONE DELL'ATTIVITA':

1) Presentazione del problema-contesto

Il docente propone l'obiettivo di isolare la sostanza principale che conferisce il tipico aroma alla cannella (aldeide cinnamica), procedendo alla raccolta di quelle informazioni preliminari che consentiranno la messa a punto del metodo:

- natura e origine della spezia;
- caratteristiche chimico-fisiche dell'aldeide cinnamica;
- metodi di ottenimento di oli essenziali;
- modalità di analisi di miscele complesse;
- possibili metodologie di sintesi dell'aldeide cinnamica.

Tali informazioni saranno reperite impiegando sia libri di testo scolastici sia materiale reperito in rete o su testi specialistici.

In tale fase si può evidenziare l'utilità di reperire informazioni anche in lingua inglese, vista la sicuramente maggiore disponibilità.

Sulla base dei tali informazioni gli studenti dovranno individuare:

- una possibile metodologia che consenta l'ottenimento dell'olio essenziale;
- una possibile metodologia per la sintesi chimica (a partire da reagenti in commercio) che consenta di ottenere l'aldeide cinnamica;
- una possibile via per studiare la composizione dei prodotti ottenuti.

2) Estrazione dell'aldeide cinnamica

Una via tipica per l'estrazione di oli essenziali risulterà essere basata su:

- distillazione in corrente di vapore;
- successiva estrazione con solvente della parte organica;
- evaporazione del solvente.

L'apparecchiatura è opportuno risulti essere la più semplice possibile, in modo da focalizzare l'attenzione sul principio del metodo e non su aspetti tecnici.

L'insegnante guiderà gli studenti nella scelta delle apparecchiature in base alle disponibilità di laboratorio e nella scelta del solvente, che dovrà tenere conto sia della minore tossicità sia di una buona volatilità.

Eventualmente, diversi gruppi di studenti potrebbero scegliere diversi adattamenti sperimentali, arrivando quindi ad una valutazione dei metodi in termini di vantaggi e svantaggi delle diverse soluzioni.

Un possibile percorso di lavoro (positivamente testato) è riportato nella scheda allegata sull' "estrazione dell'olio essenziale dalla cannella".

3) Sintesi dell'aldeide cinnamica

La via tipica per la sintesi dell'aldeide cinnamica prevede la reazione tra aldeide benzoica e aldeide acetica: si tratta di una condensazione aldolica incrociata, con successiva reazione di eliminazione di acqua.

Nella scheda allegata sulla "sintesi dell'aldeide cinnamica" sono descritte e illustrate le varie fasi operative.

Dal punto di vista didattico è interessante il problema con cui si scontrano gli studenti quando riscontrano che l'andamento reale del processo porta ad un prodotto ancora contenente aldeide benzoica non reagita (riconoscibile dal tipico odore di mandorle amare), fornendo una serie di stimoli:

- la verifica della effettiva formazione di aldeide cinnamica (la necessità quindi di individuare una tecnica analitica, ad es. la gascromatografia);
- il problema della purificazione del prodotto;
- la spiegazione della prevalenza dell'odore di aldeide benzoica rispetto alla cinnamica (prevalenza che sembra scomparire se una porzione di prodotto finisce sulla pelle ... o meglio su un foglio di carta oleata).

4) Analisi gascromatografica dell'estratto

Dall'analisi del problema proposto, sicuramente sono emerse le tecniche cromatografiche come metodo di analisi di miscele complesse.

Si studieranno quindi campioni di riferimento e prodotti ottenuti per via gascromatografica, identificando le sostanze per confronto dei tempi di ritenzione.

Nella scheda sulle "analisi gascromatografiche" sono riportate condizioni di lavoro e risultati realmente ottenibili a livello scolastico: la ricerca delle condizioni ottimali non è critica, come non è critica la scelta della colonna.

Se non disponibile a scuola un gascromatografo si può operare:

- sfruttando una collaborazione con l'università;
- mettendo a punto una separazione cromatografica su strato sottile.

5) Documentazione dell'attività

Si consiglia di organizzare con gli studenti una documentazione di ogni fase che preveda:

- una accurata descrizione di materiali ed operazioni (comprehensive di indicazioni sulla sicurezza);
- la raccolta sistematica di foto (o video) di ogni fase;
- l'acquisizione dei cromatogrammi in forma digitale per poterli confrontare efficacemente.

Tutto ciò si presterà alla costruzione finale di un ipertesto o prodotto multimediale.

Qualora diversi gruppi di studenti abbiano operato scelte sperimentali differenti, una accurata documentazione ne permetterà il confronto, giungendo così collaborativamente alla elaborazione finale di un 'metodo ottimale'.

6) Possibili ulteriori attività

Una volta sperimentato il percorso descritto, possibili attività integrative sono:

- una indagine spettrofotometrica su reagenti e prodotti utilizzati (ad esempio, nell'infrarosso);
- lo studio di un analogo percorso per altre sostanze naturali (ad esempio, per l'eugenolo, presente nei chiodi di garofano).

SCHEDA DI APPROFONDIMENTO

L'aldeide cinnamica (nome IUPAC: (E)-3-fenilprop-2-enale) è la sostanza principale che conferisce il particolare aroma alla cannella, spezia ricavata dalla corteccia del *Cinnamomum zeylanicum*, albero della famiglia delle Lauraceae.

L'aldeide cinnamica è una sostanza liquida di colore giallo, poco solubile in acqua e molto solubile in solventi organici, avente densità 1,05 g/mL e temperatura di ebollizione di 252°C.

Per queste caratteristiche, l'isolamento dell'aldeide cinnamica dalla cannella può essere condotto per distillazione in corrente di vapore e successiva estrazione con un solvente organico (quale, ad esempio, il dietilere): si ottiene così un 'olio essenziale' (con rese del 1-2% rispetto alla spezia) che contiene principalmente l'aldeide, insieme ad altre sostanze in minore quantità.

Per valutare la composizione dell'estratto si può condurre un'analisi gascromatografica, confrontando l'estratto con un campione di aldeide cinnamica pura; le condizioni di seguito riportate danno buoni risultati sperimentali:

- colonna capillare DB-5 con azoto come gas di trasporto;
- temperatura della colonna a 120°C per 8 min. e successivo incremento a 190 °C (6°C/min.);
- temperature dell'iniettore e del rivelatore (FID) a 250 °C.

L'aldeide cinnamica può inoltre essere sintetizzata abbastanza semplicemente in laboratorio, tramite condensazione aldolica incrociata tra acetaldeide e benzaldeide; la reazione viene condotta a bassa temperatura per evitare sia l'evaporazione dell'acetaldeide (molto volatile) sia per limitare la sua autocondensazione.

Sebbene i testi raccomandino sempre la purificazione accurata dei reagenti, questa può essere evitata (per motivi di tempo e di semplicità) ottenendo risultati decisamente accettabili.

Un problema riscontrato è quello della permanenza di benzaldeide non reagita, rilevabile dal caratteristico odore di mandorle amare (e ovviamente dall'analisi gascromatografica); la purificazione del prodotto può essere effettuata per distillazione in corrente di vapore o a pressione ridotta, in quanto la benzaldeide ha temperatura di ebollizione di 178°C. L'analisi gascromatografica del prodotto di sintesi mostra inoltre risultati assai diversi dall'estratto relativamente alle impurezze (il prodotto principale è ovviamente l'aldeide cinnamica): infatti se nell'estratto naturale sono presenti numerosi altri composti, nel sintetizzato si rileva essenzialmente l'impurezza della benzaldeide non reagita. Questa osservazione spiega le 'sfumature' e peculiarità dell'aroma naturale rispetto all'aldeide cinnamica pura.

BIBLIOGRAFIA

- G. Valitutti, G. Fornari, M. T. Gando – Chimica organica, biochimica e laboratorio – Masson Scuola
- R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro - Analisi chimica strumentale – Zanichelli
- N. Fabbri, P. Robino, G. Simonelli – Quaderni di analisi chimica strumentale - (edizione on-line: http://www.prweb.it/chimica_biologicalo/testi/index.html)
- R. L. Nongkhlaw, R. Nongrum, B. Myrbohn - Synthesis of substituted hexa-3,5- dienoic acid methyl esters from conjugated
- Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 1, (11), 2001, 1300–1303

SITOGRAFIA

Informazioni generali sulla cannella e sull'aldeide cinnamica:

- <http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamaldehyde>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamon>
- <http://it.wikipedia.org/wiki/Cannella>

Schede di sicurezza con le caratteristiche dei prodotti trattati:

- <http://www.carloerbareagenti.com>

Estrazione dell'aldeide cinnamica dalla cannella:

- http://www.molecularlab.it/relazioni/sostanze_organiche/cinnamaldehyde.asp

Sulle reazioni di condensazione aldolica:

- <http://www.scibio.unifi.it/chimorg/cap17.html#h-17.4>
- <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey5e/Ch18/ch18-3-4.html>

Informazioni tecniche su sintesi e caratterizzazione dell'aldeide cinnamica:

- <http://pubs.rsc.org/ej/P1/2001/B101242H.pdf>
- <http://www.pherobase.com/database/synthesis/synthesis-detail-Ecinnamaldehyde.php>
- http://www.discip.accaen.fr/phch/lycee/seconde/C_cinnamaldehyde/C_cinnamaldehyde.htm

Estrazione dell'olio essenziale dalla cannella



Per estrarre l'olio essenziale di cannella, il cui componente principale è l'aldeide cinnamica, si utilizza la **DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE**.

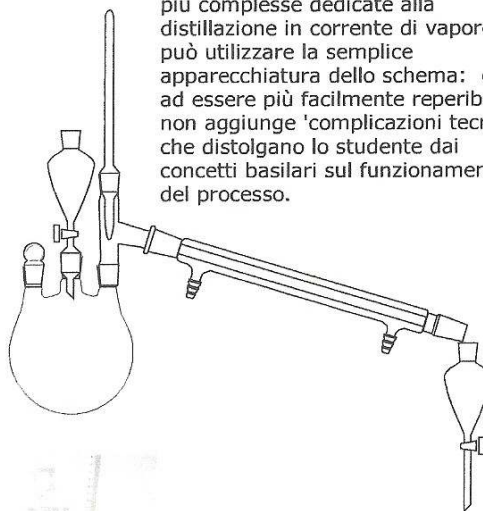
La **DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE** viene impiegata per sostanze immiscibili in acqua e che presentano temperature di ebollizione così elevate da rischiare la loro decomposizione operando con una distillazione semplice.

Il principio su cui si basa questo metodo è legato al fatto che la temperatura di ebollizione di una miscela eterogenea è inferiore alla temperatura di ebollizione del componente più volatile. Introducendo nel distillatore cannella e acqua, con il riscaldamento si formano vapori ricchi di acqua ma contenenti anche l'olio essenziale di cannella.

Il condensato risulta pertanto una emulsione biancastra di olio essenziale in acqua: la parte organica può quindi essere separata con una estrazione con un solvente basso-bollente.

Nota tecnica:

Sebbene esistano apparecchiature più complesse dedicate alla distillazione in corrente di vapore, si può utilizzare la semplice apparecchiatura dello schema: oltre ad essere più facilmente reperibile, non aggiunge 'complicazioni tecniche' che distolgano lo studente dai concetti basilari sul funzionamento del processo.



30 g di cannella, opportunamente sminuzzata sono stati introdotti all'interno del pallone a tre colli con circa 400 mL di acqua.



Il pallone a 3 colli è stato messo nel manto riscaldante....



... e collegato al condensatore raffreddato con acqua.

L'emulsione in uscita dal condensatore viene raccolta direttamente nell'imbuto separatore.



Alla fine della distillazione si ottiene un'emulsione nella quale è presente l'aldeide cinnamica.



Per separare l'olio essenziale si sfrutta l'azione di un solvente, dietilere, non miscibile con l'acqua e in cui l'olio essenziale è ben solubile: si formano così due strati, uno superiore acquoso e uno strato organico più pesante. I due strati vengono facilmente isolati tramite l'imbuto separatore.

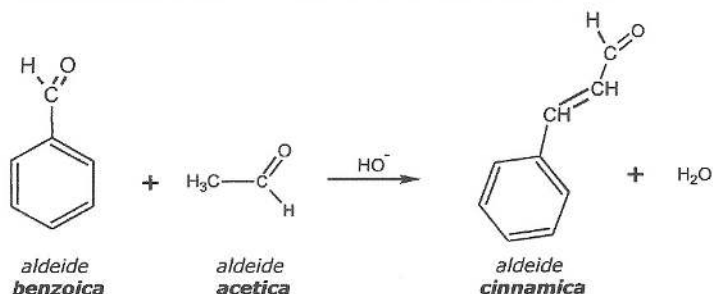
Facendo evaporare il solvente, si ottiene l'olio essenziale di cannella ...
... con una resa intorno all'1%.



Sintesi dell'aldeide cinnamica

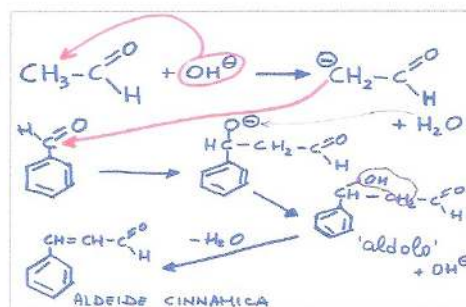
L'**aldeide cinnamica** è il componente principale dell'essenza di cannella: oltre ad essere estratta dal prodotto naturale, può anche essere preparata per **sintesi chimica** a partire da altri composti organici: l'**aldeide benzoica** e l'**aldeide acetica**.

Dal punto di vista chimico, si tratta di una **condensazione aldolica** incrociata, con successiva reazione di eliminazione di acqua...



Vediamo come si opera...

Per la sintesi dell'aldeide cinnamica servono
 - aldeide benzoica (5,3 g, 5,1 cm³)
 - aldeide acetica (2,2 g, 2,8 cm³)
 - soluzione di NaOH al 10% (2 mL)
 Utilizzeremo anche una soluzione di acido cloridrico e dell'etere etilico.



Si prepara una beuta in un bagno a ghiaccio, e nella beuta si introducono l'aldeide benzoica e l'aldeide acetica in quantità stechiometrica.

Alla soluzione così ottenuta si aggiunge goccia a goccia la soluzione di idrossido di sodio (NaOH): avrà così inizio il processo di condensazione aldolica.



La reazione procede per circa 4 ore a temperatura ambiente ... nel corso delle quali si osserva la formazione di un prodotto giallo.



A questo punto il miscuglio viene acidificato con HCl e, per separare la parte organica (che dovrebbe contenere l'aldeide cinnamica), si effettua una estrazione con dietilere, un solvente non miscibile con l'acqua.

Il dietilere scioglie la parte organica e forma così uno strato giallo sovrastante la parte acquosa (incolore): con l'aiuto di un imbuto separatore si isola facilmente la parte organica.

Non resta a questo punto che far evaporare il solvente: si ottiene così un olio giallo-bruno che contiene l'aldeide cinnamica, ma che continua a presentare un netto odore di mandorle (presenza di aldeide benzoica).



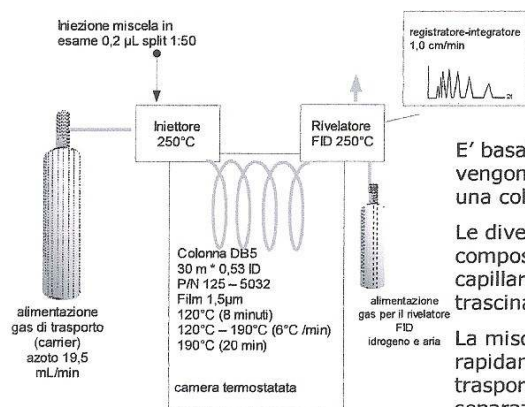
L'analisi gascromatografica sul prodotto grezzo

La miscela ottenuta è stata diluita in cloroformio e iniettata nel gascromatografo: nel cromatogramma osserviamo un picco corrispondente all'aldeide cinnamica ed un picco corrispondente all'aldeide benzoica (evidentemente non reagita).

Purificazione del prodotto

Effettuando una distillazione in corrente di vapore, in modo analogo a quanto effettuato con la cannella, si ottengono prima delle frazioni ricche di aldeide benzoica e, poi, frazioni in cui è nettamente prevalente il prodotto desiderato (l'aldeide cinnamica), come rilevato dall'odore e evidenziato dal cromatogramma.

Le analisi gascromatografiche



La **gas-cromatografia** è una tecnica di **separazione** che consente di effettuare analisi qualitative e quantitative sulla composizione di una miscela. Ovviamente, la gascromatografia può essere utilizzata solo con sostanze che possono essere vaporizzate.

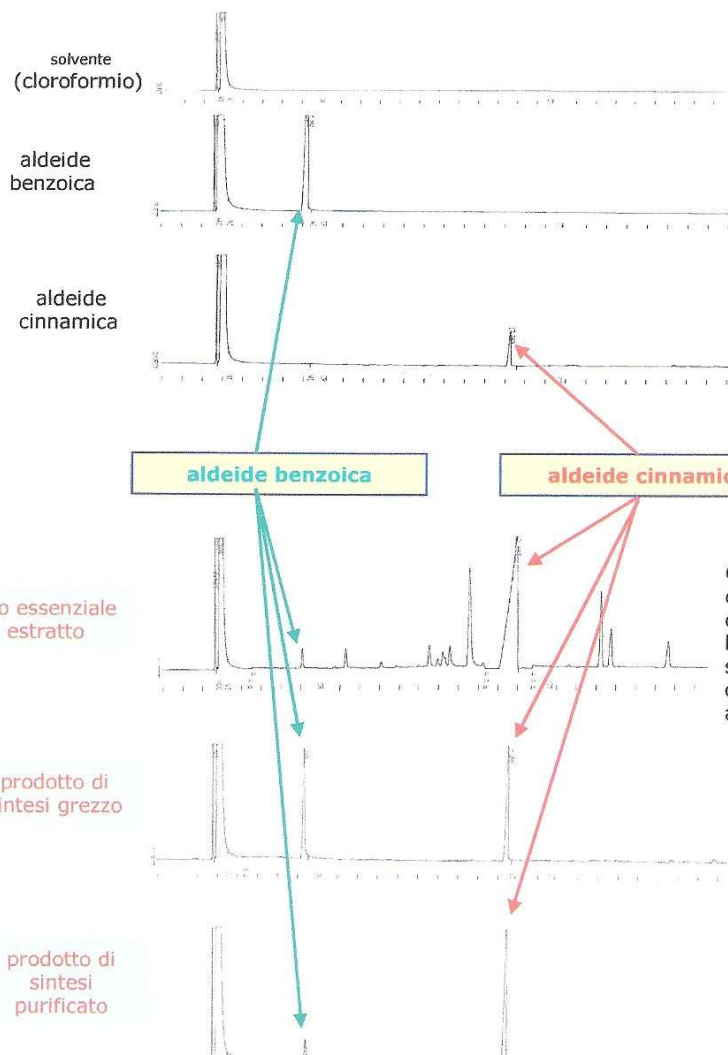
E' basata sulle diverse velocità con cui le sostanze vengono trascinate da un gas che scorre all'interno di una colonna capillare.

Le diverse velocità derivano dalle diverse affinità che i composti hanno rispetto al materiale interno del capillare; in particolare, le sostanze più volatili saranno trascinate più rapidamente.

La miscela viene introdotta nell'iniettore dove viene rapidamente vaporizzata, dopodiché, tramite un gas di trasporto, passa alla colonna dove avviene la separazione. All'uscita della colonna un detector rivela l'arrivo delle varie sostanze, fornendo un segnale che viene registrato sotto forma di picco in funzione del tempo e la cui area dipende dalla quantità di sostanza.



Lo studio del **cromatogramma** consente di effettuare analisi qualitative in quanto il tempo impiegato a percorrere la colonna (in identiche condizioni) è caratteristico di ogni sostanza: si può pertanto procedere ad un confronto delle miscele analizzate con campioni di composizione nota.



Con microsiringa viene introdotta nel gascromatografo una quantità di campione (dell'ordine di 0,2 µL).



Come si osserva dal cromatogramma, l'aldeide cinnamica è il componente presente in maggior quantità nell'olio essenziale di cannella (tra l'altro il suo picco è stato fortemente attenuato); si nota però la presenza di tanti altri composti che contribuiscono a conferire il classico aroma alla cannella.

Nel prodotto di sintesi grezzo si osserva la presenza di una notevole quantità di aldeide benzoica non reagita.

Tramite distillazione in corrente di vapore, è possibile ottenere una frazione contenente aldeide cinnamica in netta prevalenza.