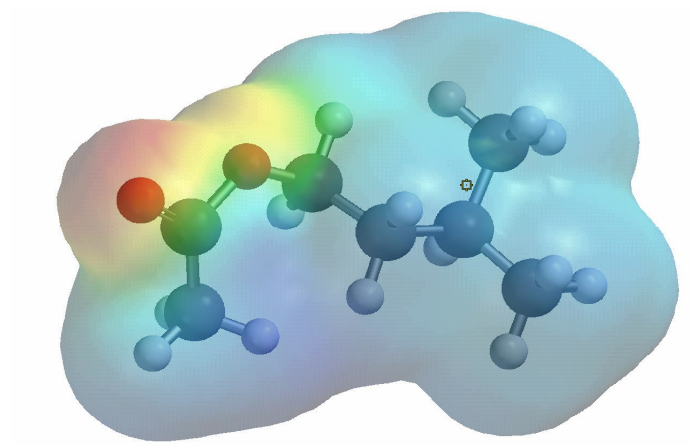


Isopentyyliasettaatti,  $C_7H_{14}O_2$



## JOHDANTO

Isopentyyliasetaatti (IPA) on kirkas hyväntuoksuinen esteri. IPA:lle on ominaista voimakas banaaninomainen tuoksu, minkä vuoksi sitä kutsutaan myös banaaniöljyksi. Yhdisteen fysikaaliset ominaisuudet on kerätty taulukkoon 1. Yhdisteen muita nimityksiä ovat isoamyliiasetaatti ja 3-metylibutyliiasetaatti.

IPA:n toimiminen hunajamehiläisen hälytysferomonina havaittiin ensimmäisen kerran vuonna 1962. Hunajamehiläisen hälytysferomonina vaikuttamisen lisäksi IPA toimii luonnossa esim. myös joillakin kärpäsillä feromonina ja kairomonina sekä joillakin kovakuoriaisilla feromonina, kairomonina ja allomonina. Semiokemikaalien toimintaan vaikuttavat tarkat moolisuhteet sekä monimutkaiset semiokemiaalien seokset, joten samaan aikaan voi yhdellä semiokemikaalilla olla useampiakin toimintoja.

IPA:a käytetään myös mm. ravintoaineiden ja oluen keinotekoisena makeutusaineena, keinotekoisena hajusteena peittämään pahoja hajuja, kenkälankin hajusteena ja lisäaineena amerikkalaisessa tupakassa.

## MALLINNUS (Spartan 04 student versio)

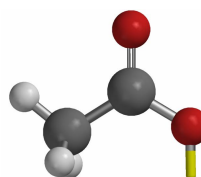
Mallinnus koostuu kahdesta harjoituksesta. Ensimmäisessä harjoituksessa harjoitellaan Spartanin peruskäyttöä ja molekyylin rakentamista, toisessa harjoituksessa tarkastellaan kemiallisen reaktion luonnetta valmiin laskudatan avulla.

## HARJOITUS 1

### 1) Ensin rakennetaan isopentyyliasettiin molekyylimalli

#### I. Rakennetaan etikkahappo (kuva 1)

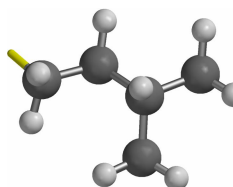
- $sp^3$ -hiili
- $sp^2$ -hiili
- =O-ryhmä
- -O-ryhmä



Kuva 1. Etikkahappo.

#### II. Lisätään 2-metylibutaani (kuva 2)

- 4  $sp^3$ -hiiltä ketjuksi
- 1 metyyliryhmä

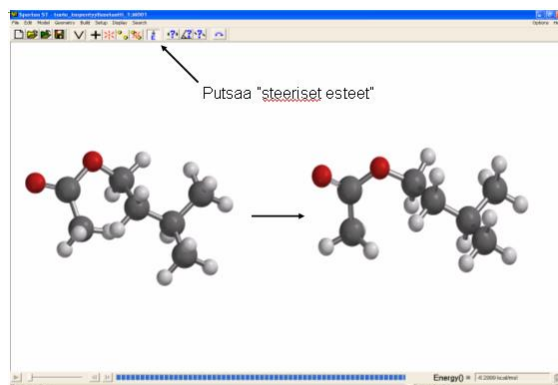


Kuva 2. 2-metylibutaani.

## 2) Molekyylin liikuttelu Spartanissa:

- Käännä molekyyliä – hiiren vasen näppäin pohjassa
- Liikuta molekyyliä työtasolla – hiiren oikea näppäin pohjassa
- Suurena, pienennä molekyyliä – shift + hiiren oikea näppäin pohjassa
- Käännä molekyyliä työtasossa – shift + hiiren vasen näppäin pohjassa

## 3) Steeristen esteiden minimointi (kuva 3)

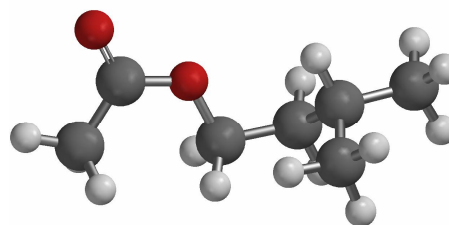


Kuva 3. steeristen esteiden minimointi

## 4) Tutkitaan eri esitystapoja valikosta "Model"

## 5) Laskeminen (optimointi) (kuva 4)

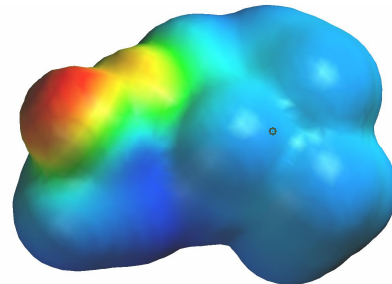
- Etsitään molekyylille energettinen minimi = minimoidaan elektroninen energia
- Valitse "Setup" → "Calculations"  
Calculate: Equilibrium Geometry with Semi-Empirical  
Compute: IR  
Total Charge: Neutral  
Multiplicity: Singlet  
Valitse lopuksi "Submit"
- "Display" → "Properties" näyttää minimoidun rakenteen energettisiä ominaisuuksia
- Mittaa sidospituuksia ja kulmia (siniset ?-näppäimet ja valitse haluamasi atomit, jolloin kysytty arvo näkyy oikealla alakulmassa)



Kuva 4. Optimoitu rakenne

## 6) Elektronitiheys (kuva 5)

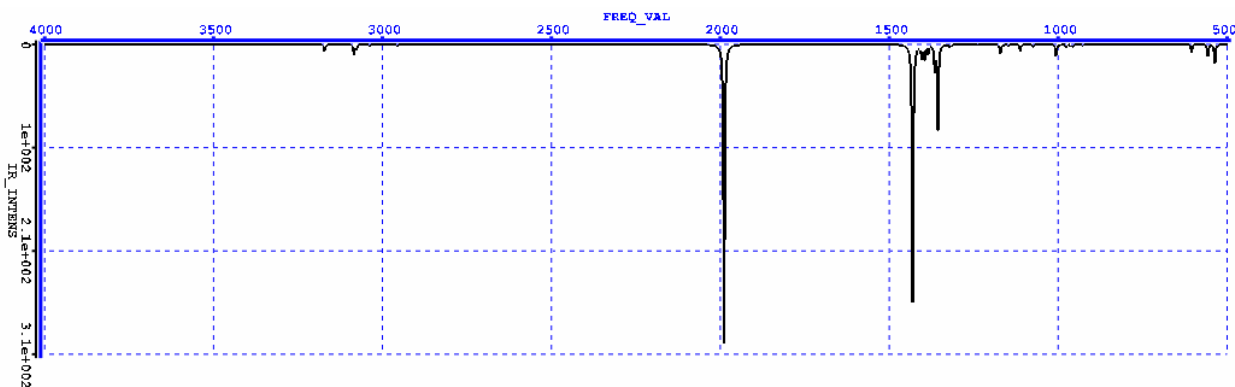
- Tarkastellaan elektronien jakautumista molekyylissä
- Valitse "Setup" → "Surfaces"  
Surface: Density  
Property: Potential  
Valitse lopuksi "OK"
- Valitse "Setup" → "Submit", jolla haluttu pinta lasketaan (Keltainen laatikko "Surfaces"-ikkunassa kertoo lasketusta pinnasta)
- Klikkaa keltaista laatikkoa, jolloin pinta näkyy
- Klikkaa pintaa hiiren vasemmalla näppäimellä, jolloin oikealta alhaalta voit muuttaa pinnan esitystapaa



Kuva 5. Elektronitiheydet

## 7) Spektrin tarkastelu

- Tarkastellaan molekyylin sormenjälkeä infrapuna-alueella
- Valitse "Display" → "Spectra"  
Avautuva ikkuna kertoo lasketut värähdystaajuudet ja intensiteetit
- Klikkaamalla keltaista laatikkoa ko. värähdys animoidaan
- Klikkaa ikkunassa "Draw IR Spectrum", jolloin saat samaan aikaan näkyville "kokeellisen spektrin" (kuva 6), vertaa sitä laboratoriossa syntetisoidun isopentyliasetaanin IR-spektriin (kuva 7).
- Mitä eroja huomaat mallinnetun ja laboratoriossa syntetisoidun spektrin välillä? Kiinnitä huomiota esterille tyypillisiin ominaisuuksiin.



Kuva 6. Isopentyliasetaanin mallinnettu IR-spektri

Isopentyliasettaatin IR-spektrissä (kuva 8) karbonyylin C=O venytys näkyy alueella 1750-1735  $\text{cm}^{-1}$ , C-H venytykset näkyvät hieman alle 3000  $\text{cm}^{-1}$  ja C-O venytykset näkyvät useampina piikkeinä alueella 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

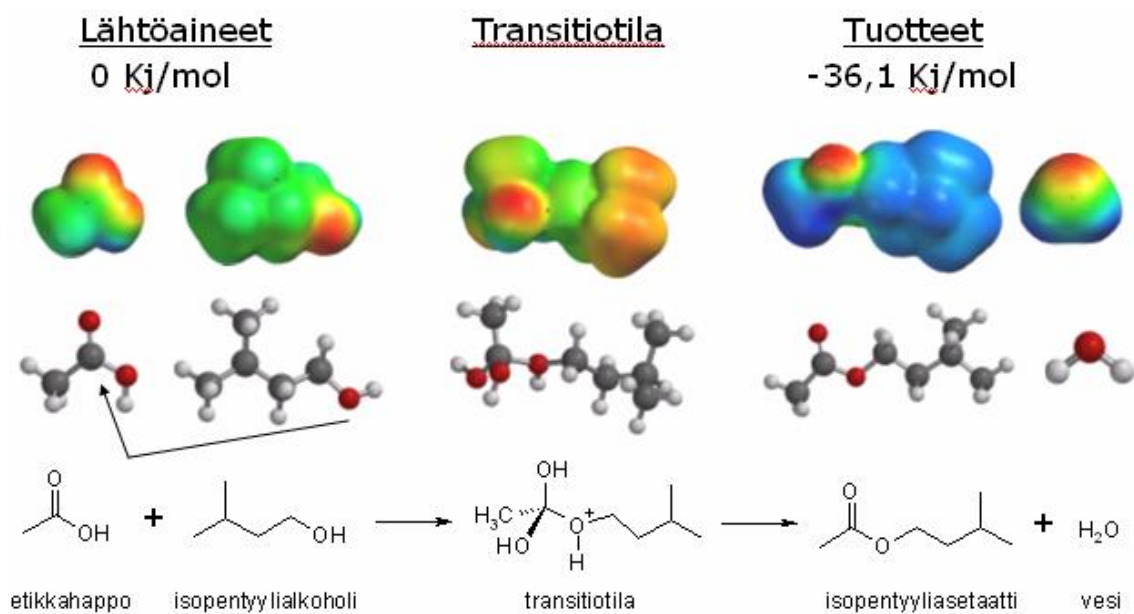


Kuva 7. Isopentyliasettaatin IR-spektri

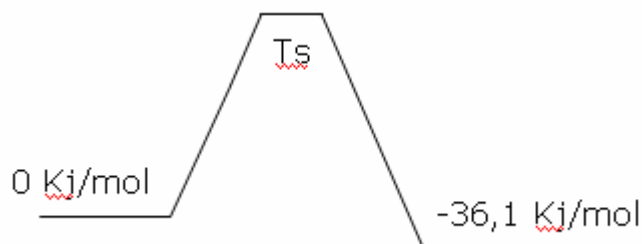
## HARJOITUS 2

Mallinnettaessa IPA:n esteröintireaktiota (liite 1) voimme todeta, että reaktio on eksoterminen (kuva 8). Spartan laskuissa aineet ovat kaasufaasissa ja lämpötila on 0 K, eikä katalyytin vaikutusta oteta huomioon. Silloin aktivaatioenergia on korkea ja reaktio ei tapahtuisi (kuva 9).

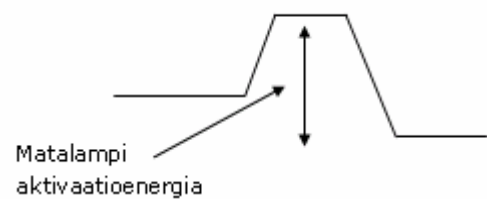
Laboratoriossa reaktio suoritetaan nestefaasissa happokatalyytin ja korkeamman lämpötilan avulla. Katalyytti alentaa aktivaatioenergiaa ja vie molekyylin varautuneeseen tilaan  $\delta$  jolloin reaktio tapahtuu (kuva 10).



Kuva 8. Mallinnettava reaktio



Kuva 9. Reaktio mallinnus olosuhteissa.



Kuva 10. Reaktio laboratoriossa.

## LÄHTEET

<http://www.umsl.edu/~orglab/experiments/Bananaoil.html>, luettu 12.6.2007.

FAO, 1997. Isoamyl acetate. FAO: Corporate document repository.  
<http://www.fao.org/docrep/W6355E/w6355e0i.htm>, luettu 18.8.2007.

Hase, T. 1992. *Tables for organic chemistry* 893. Otatiето Oy, Hakapaino Oy, Helsinki, 2001, 30.

IPCS, 2005. Isoamyliasettaatin kansainvälinen kemikaalikortti. International Programme on Chemical Safety. <http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0356.htm>, luettu 9.8.2007.

Lundell, J. Laskennallinen kemia kouluopetuksessa 2005 kurssin harjoitustyömateriaali.

Osha, 2007. <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/isoamylacetate/recognition.html>, luettu 23.9.2007.

Short, B. 2001. Isoamyl acetate resource.  
<http://web1.caryacademy.org/chemistry/rushin/StudentProjects/CompoundWebSites/2001/IsoamylAcetate/contents.htm>, luettu 9.8.2007

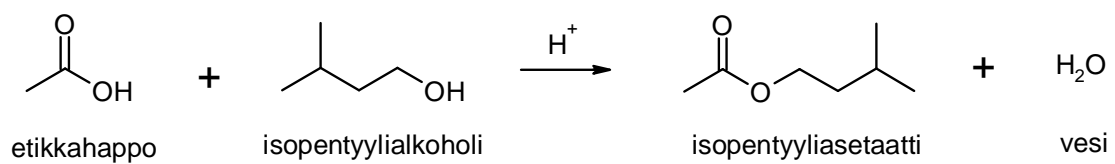
Streitwieser, A., Heathcock, C.H & Kosower, E. 1998b. *Introduction to Organic Chemistry – fourth edition*. Prentice Hall, New Jersey 499-501.

Trost, B.M. ja Fleming, I. Toim. 1991. *Comprehensive organic synthesis – Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry, Volume 6 Heteroatom manipulation*, Pergamon press, Oxford, 325-326.

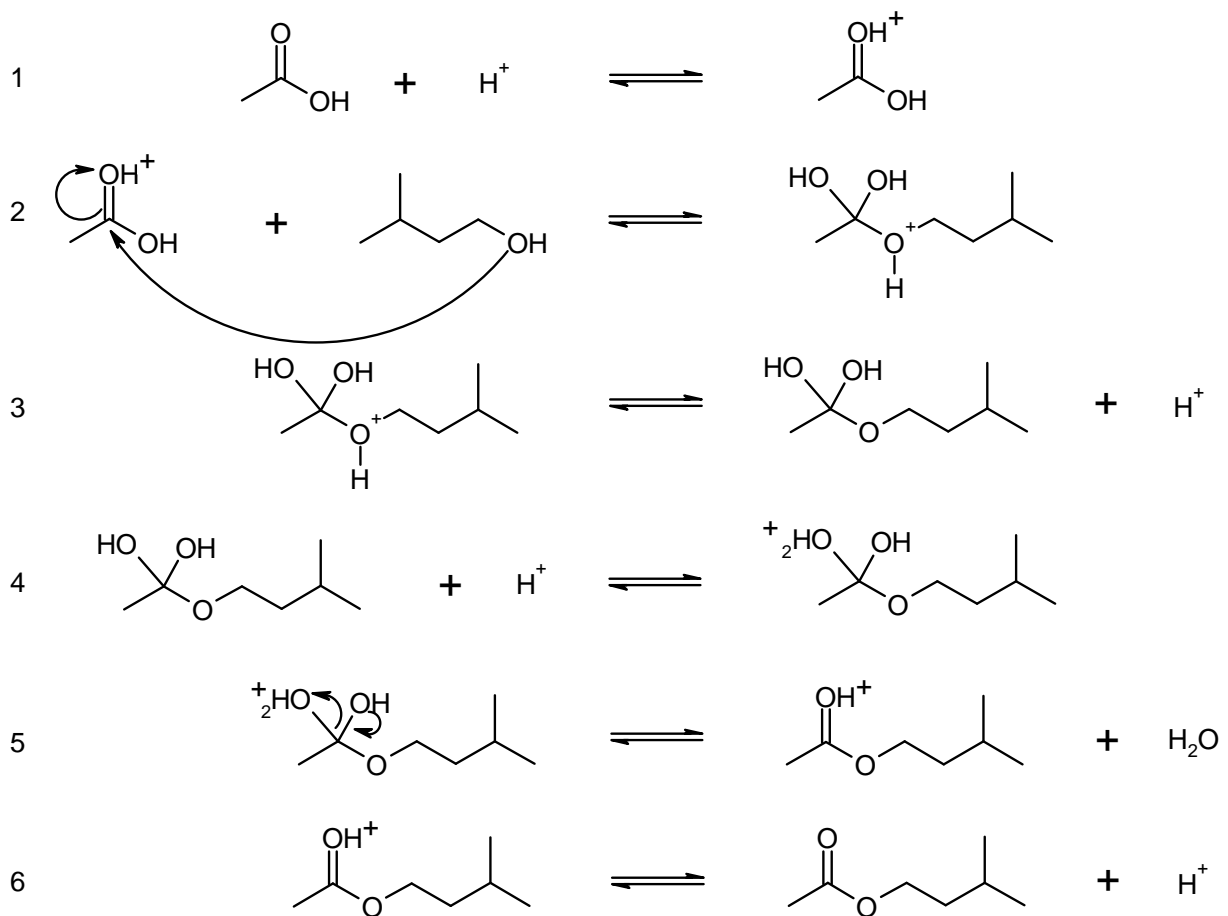
LIITE 1

REAKTIOYHTÄLÖ JA -MEKANISMI

Synteesissä tapahtuva reaktio on tärkeä orgaaninen reaktio, happokatalysoitu esteröintireaktio.



Kuva 1. Reaktioyhtälö.



Kuva 2. Reaktiomekanismi.



Reaktio tapahtuu kuuden eri vaiheen kautta (kuva 2). Reaktion vaiheet 1, 3, 4 ja 6 ovat happo-emäs reaktioita, joissa tapahtuu nopea protonin siirtyminen. Vaiheissa 2 ja 5 tapahtuu hiilen ja hapen välisten sidosten muodostumisia ja katkeamisia. Vaiheiden 2 ja 5 aktivaatioenergiat ovat paljon korkeampia, kuin protoninsiirtovaiheiden. Happokatalysoidun esteröintireaktion etu on yksinkertaisuus, mutta korkea lämpötila ja vahva happokatalyytti joita tarvitaan reaktion toteutumisessa saattavat tehdä reaktion herkille substraateille mahdottomaksi. Synteesin teoreettinen saanto on 80 %. Tuotteen erottamiseen loppuseoksesta riittää suoratislaus öljyhautessa kiehumispisteen ollessa 142 °C.

## LISÄTIETOA

Mallinnustehtävästä on myös versio, jossa mallinnus yhdistetään kokeelliseen laboratorio -työhön. Työ löytyy pro graduuni liittyvästä verkko-opetuspaketista osoitteesta <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/hyonteistenkemiaa/index.htm>