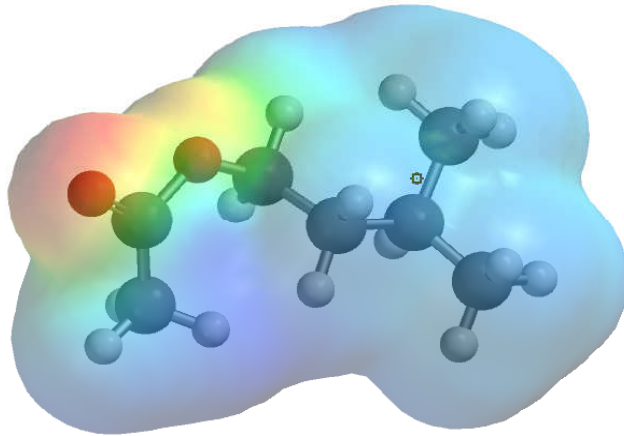


Isopentyyliasettaatti,  $C_7H_{14}O_2$



## Sisältö

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| JOHDANTO .....                   | 1  |
| REAKTIOYHTÄLÖ JA -MEKANISMI..... | 3  |
| TARVIKKEET.....                  | 4  |
| REAGENSIT .....                  | 4  |
| SYNTEESIN SUORITUS.....          | 5  |
| TYÖTURVALLISUUS.....             | 6  |
| MALLINNUS .....                  | 7  |
| OPS-YHTEYS .....                 | 10 |
| LÄHTEET .....                    | 10 |

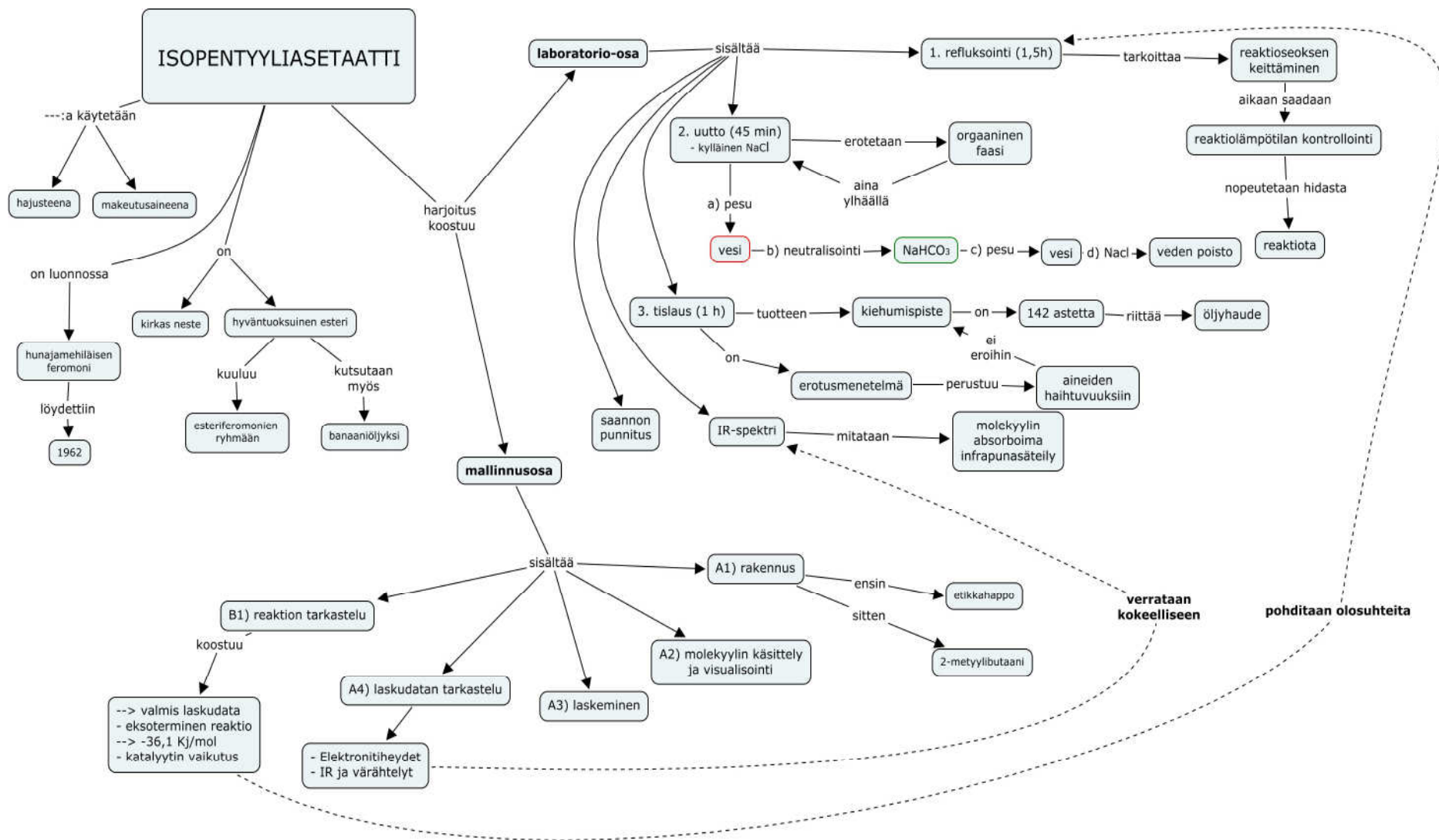
## JOHDANTO

Työssä on kaksi vaihetta. Ensin valmistetaan Fischerin esteröintisynteesillä isopentyyliasettaattia laboratoriossa, sen jälkeen mallinnetaan molekyyliä ja synteesireaktion luonnetta Spartan molekyylihallinnus ohjelmalla.

Isopentyyliasettaatti (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 nimiä ovat isoamyliasettaatti ja 3-metylibutyliasettaatti.

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.

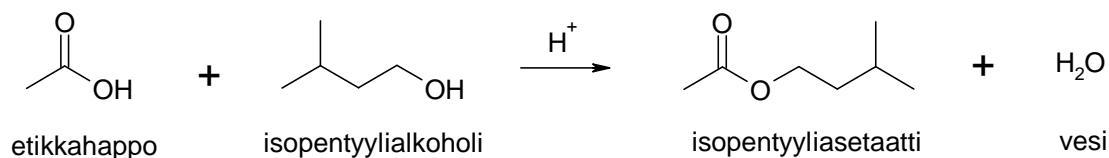
IPA:a käytetään myös mm. ravintoaineiden ja oluen keinotekoisena makeutusaineena, keinotekoisena hajusteena peittämään pahoja hajuja, kenkälankin hajusteena ja lisäaineena amerikkalaisessa tupakassa.



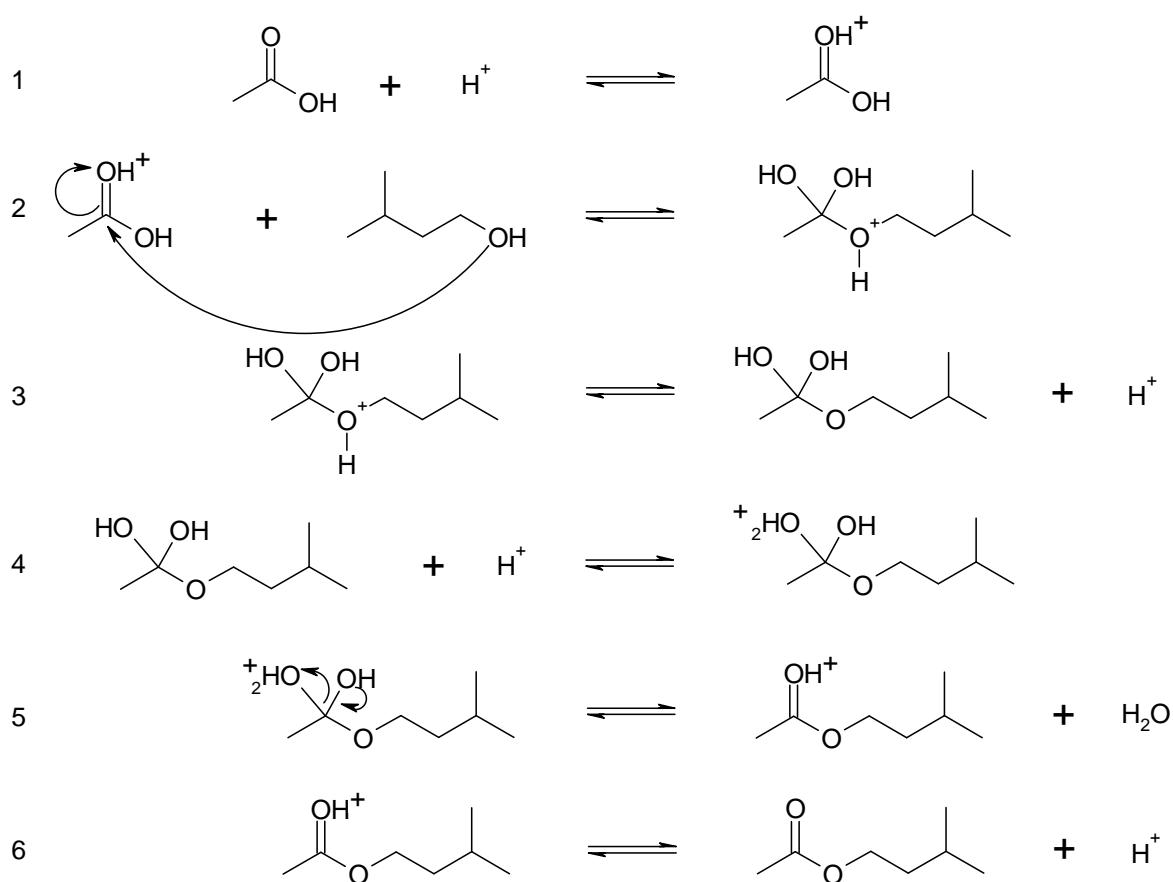
Kuva 1. Graafinen esitys yhdisteen taustasta ja työskentelystä.

## REAKTIOYHTÄLÖ JA -MEKANISMI

Synteesissä tapahtuva reaktio on tärkeä orgaaninen reaktio, happokatalysoitu esteröintireaktio.



Kuva 2. Reaktioyhtälö.



Kuva 3. Reaktiomekanismi.

Reaktio tapahtuu kuuden eri vaiheen kautta (kuva 3). 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 öljyhauteessa kiehumispisteen ollessa 142 °C.

## TARVIKKEET

- 250 ml erlenmayerpullo + korkki
- Refluksointilaitteisto
- Tislauslaitteisto
- Öljyhaude
- Sähkölämmitin
- pH-paperia
- Täyspipettejä x 2 (15 ml ja 10 ml) + mittapipetti 5 ml
- 50 ml kolvi x 2
- 250 ml dekantterilasi
- Lämpömittari
- Magneettisekoitin
- Suppilo + suodatinpaperia

## REAGENSsit

- 10 ml isoamyyylialkoholia, 8,0, g, 0.091 mol ( $\text{H}_{11}\text{C}_5\text{OH}$ )
- 15 ml jäätikkahappoa, 15,75 g, 0.260 mol ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
- 3 ml väkevää rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- 50 ml 5 % natriumbikarbonaattia ( $\text{NaHCO}_3$ )
- 5 ml kylläistä NaCl-liuosta
- 80 ml tislattua vettä
- 2 g vedetöntä magnesiumsulfaattia ( $\text{MgSO}_4$ )

Taulukko 1. Työn kannalta oleelliset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet sekä hinnat.

| Nimi                                | M /<br>g/mol | m / g | n /<br>mol | Kiehumispiste<br>/ °C | Sulamispiste<br>/ °C | Tiheys<br>/ g/cm <sup>3</sup> | Hinta / e |
|-------------------------------------|--------------|-------|------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|-----------|
| $\text{H}_{11}\text{C}_5\text{OH}$  | 88,2         | 8,0   | 0,091      | 132                   | 117                  | 0,8                           | 0,56      |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$            | 60,1         | 15,75 | 0,260      | 118                   | 16,7                 | 1,05                          | 0,28      |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$             | 98,08        | 5,4   | 0,055      | 340                   | 10                   | 1,8                           | 0,07      |
| $\text{NaHCO}_3$                    | 84,0         | 2,5   | 0,03       | -                     | -                    | -                             | 0,04      |
| $\text{NaCl}$                       | 58,45        | 2     | 29,3       | -                     | -                    | -                             | 0,03      |
| $\text{MgSO}_4$                     | 120,4        | 2     | 0,02       | -                     | -                    | -                             | 0,15      |
| $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ | 130,2        | 12,0* | 0,091      | 142                   | -79 °C               | 0,87                          | -         |
| <b>Yhteensä<br/>työn hinta</b>      | -            | -     | -          | -                     | -                    | -                             | 1,13      |

\* on synteessin teoreettinen saanto

# SYNTEESIN SUORITUS

## 1. Refluksointi (2 h)

Mittaa 10 ml isopentyylialkoholia ja 15 jäätikkähappoa 50 ml kolviin. Sekoita hyvin ja lisää hitaasti 3 ml väkevää rikkihappoa. Refluksoi seosta n. 1 h (140-160 °C). Anna seoksen jäähtyä refluksionin jälkeen huoneenlämpöiseksi.

## 2. Uutto (1 h)

Siirrä seos erotussuppiloon (kuva 4) ja pese 55 mL vettä ja 2x25 mL 5 % natriumbikarbonaattia. Varmista pH-paperilla, että liuos on neutraali. Pese seos vielä 25 ml vettä ja lisää lopuksi erotussuppiloon 5 ml kylläistä NaCl liuosta sekoittaen kevyesti. NaCl poistaa orgaanisesta faasista veden jäämät. Kaada ylempi orgaaninen faasi erlenmayerpulloon ja kuivaa liuos lisäämällä pulloon 2 g vedetöntä magnesiumsulfaattia ja antamalla seistä 15 min (kuva 5).



Kuva 4. Uutto erotussuppilossa



Kuva 5. Liuoksen kuivaus

## 3. Tislaus (1 h)

Suodata seos tislaukolviin ja lisää muutama kiehumakivi. Tislaa seos (kuva 6) ja ota 134-143 °C välinen tisle talteen erilliseen kolviin jonka paino tunnetaan. Pidä keräysastia jäähauteessa, jolloin vältetään tuotteen haihtuminen laboratorioon. Älä koskaan tislaa tislaukolvia täysin tyhjiin.

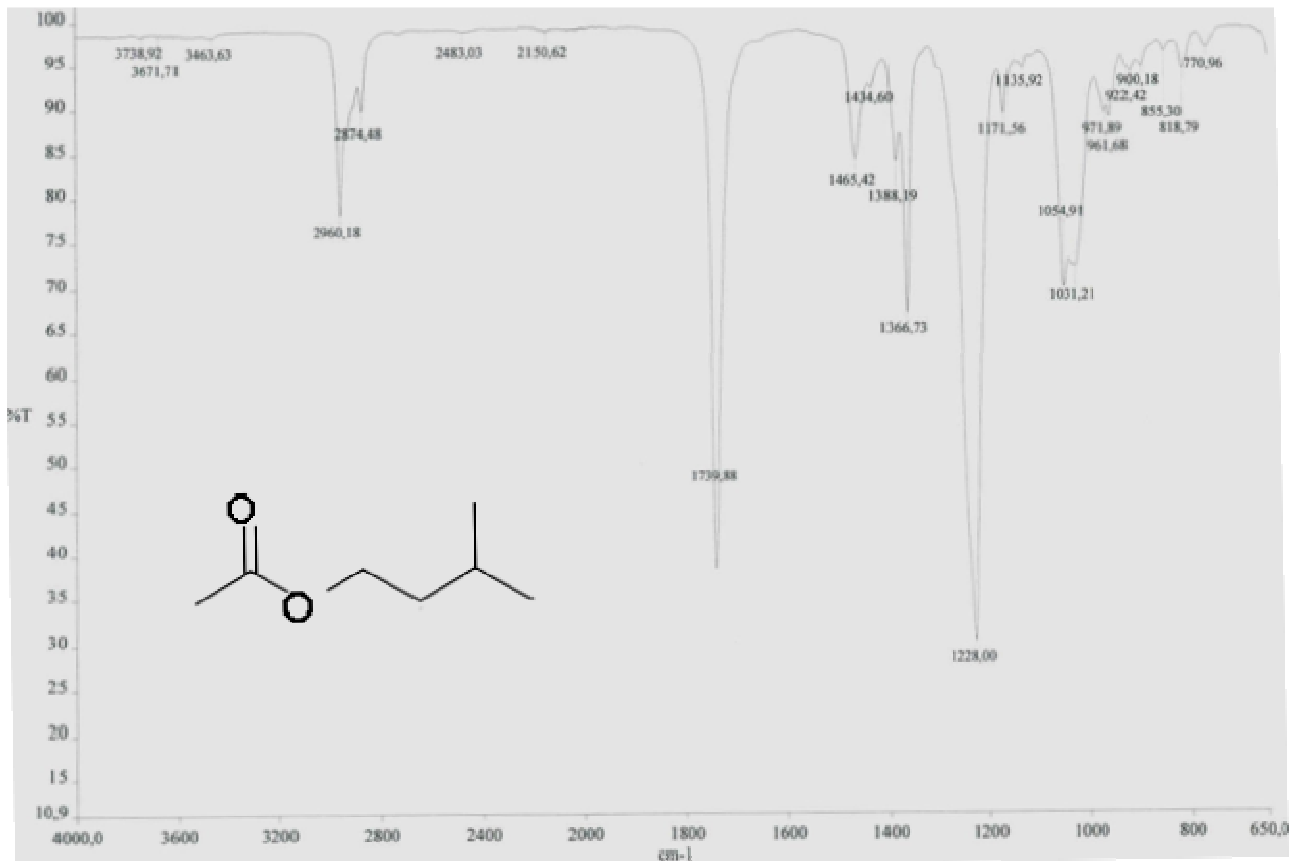


Kuva 6. Tislauslaitteisto

#### 4. Punnitus ja IR

Punnitse saanto ja aja tuotteesta IR-spektri.

Isopentyyliasetaatin IR-spektrissä (kuva 7) 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. Isopentyyliasetaatin IR-spektri

#### TYÖTURVALLISUUS

- Suorita työ vetokaapissa.
- Käytä suojalaseja ja työtakkia.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  on syövyttävää.
- Varo ettei öljyhauteeseen tipu vesipisaroita jäähdytysvedestä.
- Suuntaa erotussuppilon alaosa ravisteltaessa aina kohti vetokaappia.
- Tarkista että refluksointi- ja tisluslaitteistot ovat täysin ehjiä ja oikein koottu.
- Älä koskaan tislaa tisluskolvia täysin tyhjiin.



# MALLINNUS

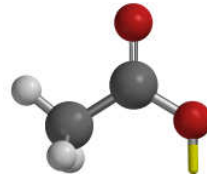
Mallinnusosiossa on kaksi eri harjoitusta. Ensimmäisessä harjoituksessa harjoitellaan Spartanin peruskäyttöä ja molekyylin rakentamista, toisessa tarkastellaan kemiallisen reaktion luonnetta valmiin laskudatan avulla. Mallinnusosa on tehty Spartan 04 -student versiolla.

## HARJOITUS 1

1) Ensin rakennetaan isopentyyliasetaatin molekyylimalli

1) Rakennetaan etikkahappo (kuva 8)

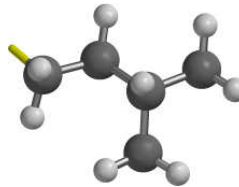
- $sp^3$ -hiili
- $sp^2$ -hiili
- =O-ryhmä
- -O-ryhmä



Kuva 8. Etikkahappo.

2) Lisätään 2-metyylibutaani (kuva 9)

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

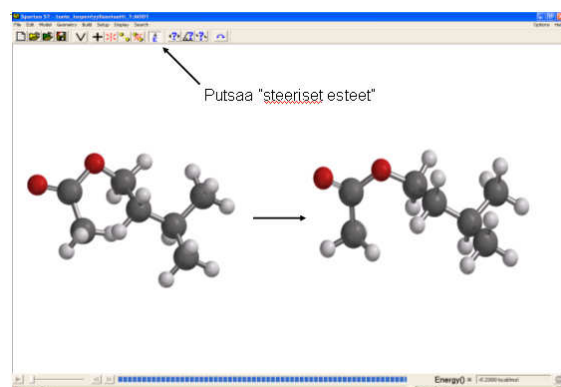


Kuva 9. 2-metyylibutaani.

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 10)

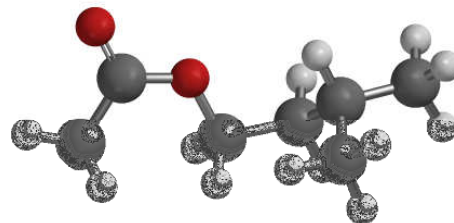


Kuva 10. steeristen esteiden minimointi

4) Tutkitaan eri esitystapoja valikosta "Model"

## 5) Laskeminen (optimointi) (kuva 11)

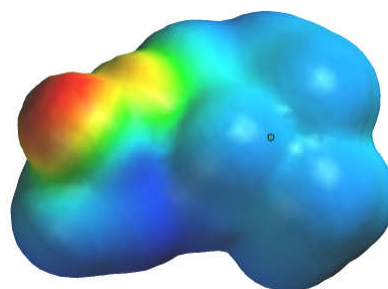
- Etsitään molekyylille energeettinen minimi = minimoidaan elektroninen energia
- Valitse "Setup" → "Calculations"  
Calculate: Equilibrium Geometry with Semi-Empirical  
Compute: IR  
Total Charge: Neutral  
Multiplicity: Singlet  
Valitse lopuksi "Submit"
- "Display" → "Properties" näyttää minimoidun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



Kuva 11. Optimoitu rakenne

## 6) Elektronitiheys (kuva 12)

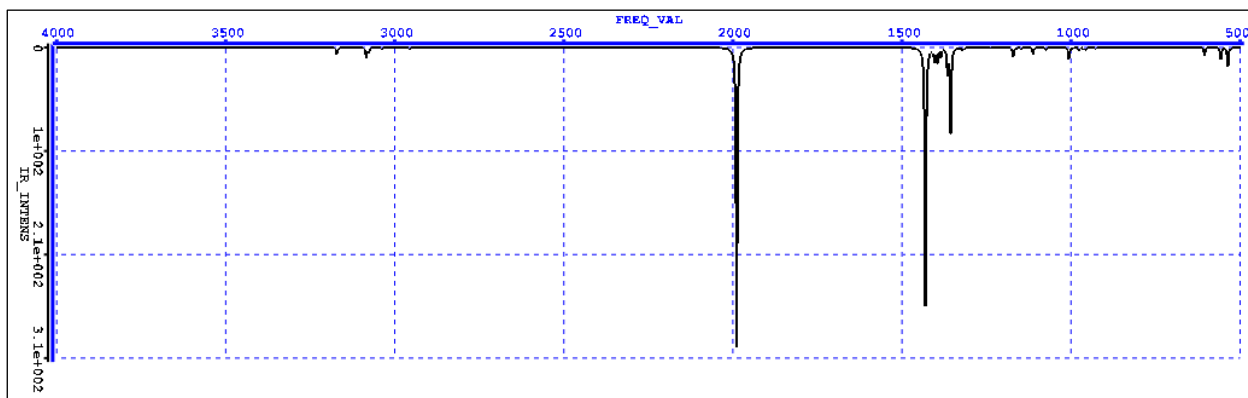
- Tarkastellaan elektronien jakautumista molekyylissä
- Valitse "Setup" → "Surfaces"  
Surface: Density  
Property: Potential  
Valitse lopuksi "OK"
- Valitse "Setup" → "Submit", jolla haluttu pinta lasketaan (Keltainen laatikko "Surfaces"-ikkunassa kertoo lasketusta pinnasta)
- Klikkaa keltaista laatikkoa,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



Kuva 12. 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 13), vertaa sitä laboratoriossa syntetisoidun isopentyyliasetaatin IR-spektriin (kuva 7).
- Mitä eroja huomaat mallinnetun ja laboratoriossa syntetisoidun spektrin välillä? Kiinnitä huomiota esterille tyypillisiin ominaisuuksiin.

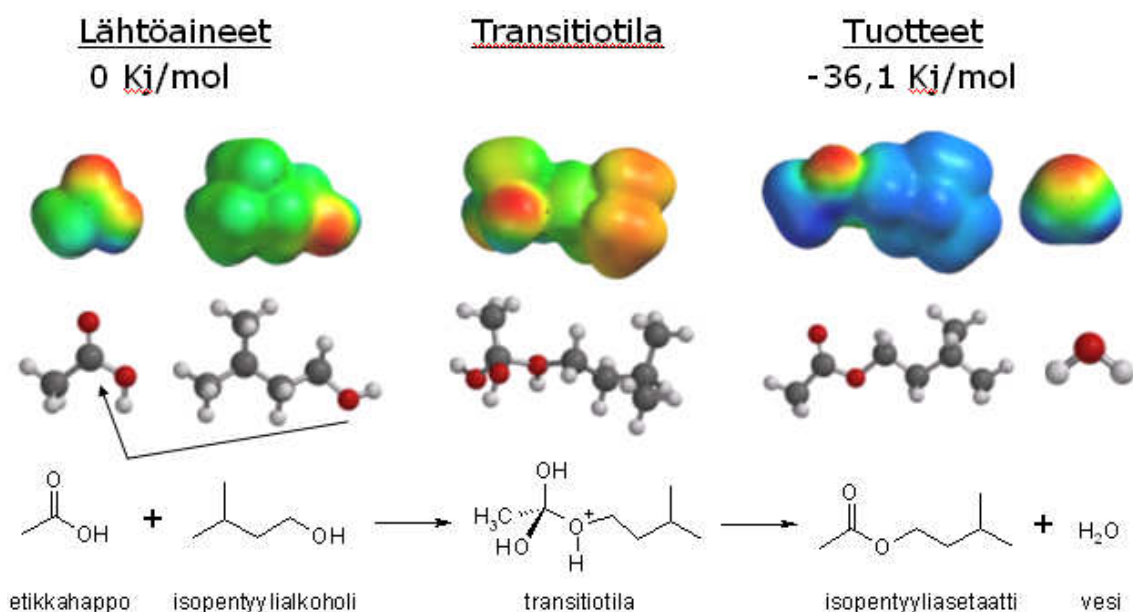


Kuva 13. Isopentyyliasetatin mallinnettu IR-spektri

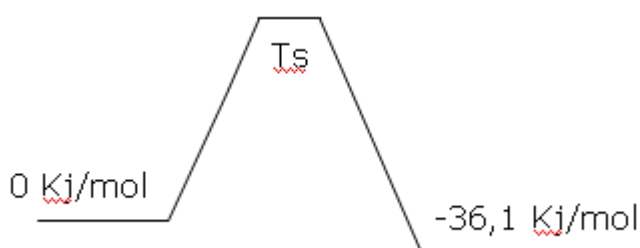
## HARJOITUS 2

Mallinnettaessa reaktiota voimme todeta, että reaktio on eksoterminen (kuva 14). Spartan laskuissa aineet ovat kaasufaasissa ja lämpötila on 0 K, eikä katalyytin vaikutusta oteta huomioon. Silloin aktivaatioenergia on korkea ja reaktio ei tapahtuisi (kuva 16).

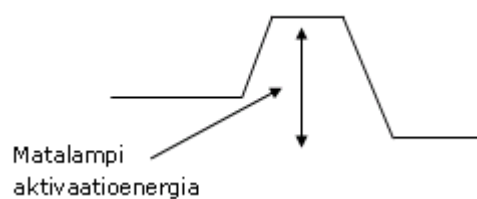
Laboratoriossa reaktio suoritetaan nestefaasissa happokatalyytin ja korkeamman lämpötilan avulla. Katalyytti alentaa aktivaatioenergiaa ja vie molekyylin varautuneeseen tilaan → jolloin reaktio tapahtuu (kuva 16).



Kuva 14. Mallinnettava reaktio



Kuva 15. Reaktion mallinnus olosuhteissa.



Kuva 16. Reaktio laboratoriossa.

## OPS-YHTEYS

Työ on vaatimustasoltaan lukion työ. Työn kokeellisen osuuden voi suorittaa orgaanisen kemian sisältönsä puolesta kurssissa 1 (Ihmisen ja elinympäristön kemia), mutta soveltuu myös kurssiin 3 (Reaktiot ja energia). Mallinnusosuus sopii kurssiin 2 (Kemian mikromaailma). Työ antaa oppilaalle monipuolisen kuvan kemian sovellusmahdollisuuksista sekä tutustuttaa oppilaan tieto- ja viestintäteknikan mahdollisuuksiin tiedonhankinnan ja mallintamisen välineinä.

Työn voi suorittaa esim. projektityönä kolmessa osassa. Ensimmäisessä vaiheessa oppilaat kartoittavat ryhmissä isopentyyliasettaatin taustaa, sovelluksia ja ominaisuuksia internetin sekä kirjallisuuden avulla. Kartoituksen jälkeen oppilaat suorittavat laboratorio-osuuden ja viimeisenä mallinnusosuuden.

Toinen vaihtoehto on tarkastella ensin molekyyliä, sen jälkeen suorittaa laboratorio-osuus ja lopuksi reaktion mallinnusosuus.

## 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*. Otatieto Oy, Hakapaino Oy, Helsinki, 2001, 30.

IPCS, 2005. Isoamyyliasettaatin 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.

Opetushallitus 2003. *Lukion opetussuunnitelman perusteet 2003*. Opetushallitus, Helsinki.

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.