

# Mooli

KE3

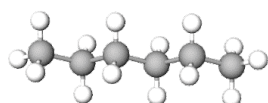
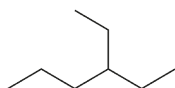
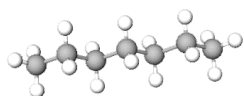
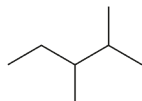
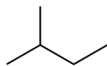
Jakso 6

Harjoittele-tehtävien  
malliratkaisut



## 6.1 Isomeerien tunnistaminen

Yhdistä keskenään runkoisomeerejä olevat yhdisteet ja nimeä ne.



**Vastaus:**

A ja E

A = 2-metyyllibutaani

E = 2,2-dimetyyllipropaani

B ja C

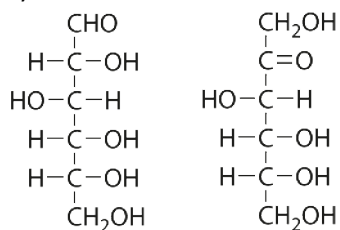
B = 2,3-dimetyyllipentaani

C = heptaani

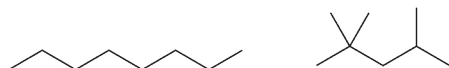
## 6.2 Tunnista rakenneisomerialaji

Millaisia rakenneisomeerejä yhdisteet ovat keskenään?

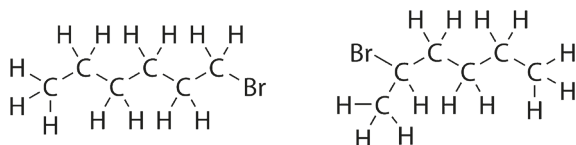
a)



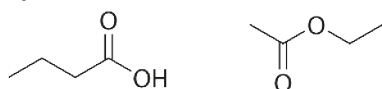
b)



c)



d)



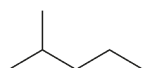
**Vastaus:**

- a) funktioisomeerejä
- b) runkoisomeerejä
- c) paikkaisomeerejä
- d) funktioisomeerejä

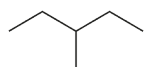
## 6.3 Runkoisomeerien lukumäärä

Molekyylikaavaa  $C_6H_{14}$  vastaavia runkoisomeerejä on viisi. Esitä näiden isomeerien viivakaava. Tarkista isomeerien oikea lukumäärä nimeämällä isomeerit.

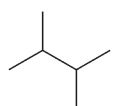
**Vastaus:**



2-metyylipentaani



3-metyylipentaani



2,3-dimetyylibutaani



2,2-dimetyylibutaani

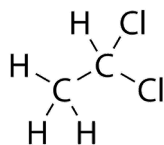
## 6.4 Paikkaisomeerien lukumäärä

Laadi kaikkien paikkaisomeerien täydelliset rakennekaavat ja nimeä isomeerit, kun molekyylikaava on

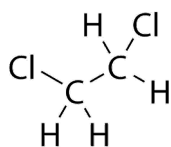
a)  $C_2H_4Cl_2$ .

b)  $C_7H_8O$  ja kyseessä on fenoli.

**Ratkaisu:**

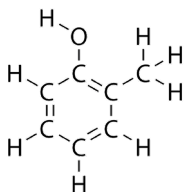


1,1-dikloorietaani

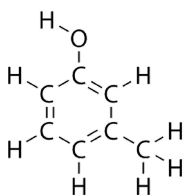


1,2-dikloorietaani

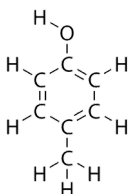
b)



2-metyylifenoli



3-metyylifenoli



4-metyylifenoli

## 6.5 Paikkaisomeerien rakennekaavat ja nimet

Esitä kaikkien sellaisten paikkaisomeerien rakennekaavat ja nimeä isomeerit, kun yhdisteen hiilivetyketju on suora ja isomeerit ovat

a) alkeeneja, joiden molekyylikaava on  $C_5H_{10}$ .

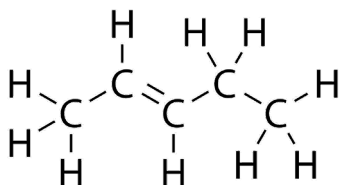
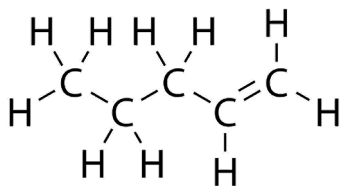
b) ketoneja, joiden molekyylikaava on  $C_6H_{12}O$ .

c) alkoholeja, joiden molekyylikaava on  $C_5H_{12}O$ .

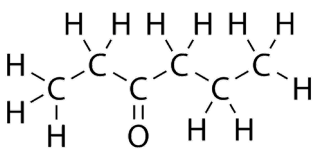
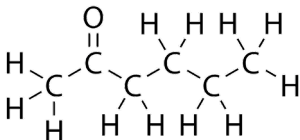
d) Luokittele kukin kohdan c) alkoholi primääriseksi, sekundääriseksi tai tertiääriseksi.

**Ratkaisu:**

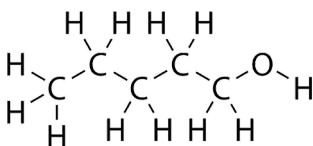
a)

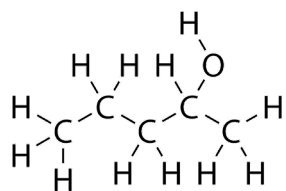


b)

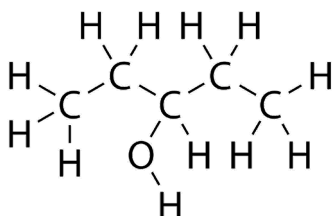


c)





pentan-2-oli



pentan-3-oli

**d)**

Pentan-1-oli on primäärinen alkoholi.

Pentan-2-oli on sekundäärinen alkoholi.

Pentan-3-oli on sekundäärinen alkoholi.

## 6.6 Väittämiä isomeereistä

Mitä virheellistä on seuraavissa väittämissä?

- a) Butan-1-olilla on kaksi paikkaisomeeriä (butan-2-oli ja butan-3-oli).
- b) Butan-1-oli on butan-2-olin paikkaisomeeri.
- c) Propanaali ja propan-1-oli ovat toistensa funktioisomeerejä.
- d) 2-metyyliheksaani ja 2,2-dimetyylibutaani ovat keskenään runkoisomeerejä.

**Vastaus:**

**a)** Butan-1-olilla on vain yksi paikkaisomeeri (butan-2-oli), sillä butan-3-oli on nimetty virheellisesti. Butan-3-olin systemaattinen nimi on butan-2-oli.

**b)** Yhdistettä butan-1-oli ei ole olemassakaan, sillä nimen pääte -oli viittaa ketoryhmään. Ketoryhmä sijaitsee aina hiilivetyketjun keskellä, joten se ei voi olla neljän hiiliatomin ketjussa hiilessä numero 1.

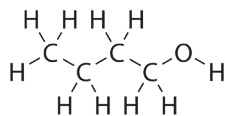
**c)** Propanaalin molekyylikaava on  $C_3H_5O$ , mutta propan-1-olin molekyylikaava on  $C_3H_8O$ . Koska molekyyleillä on eri molekyylikaava, ne eivät ole toistensa isomeerejä.

**d)** Yhdisteet eivät ole keskenään runkoisomeerejä, sillä 2-metyyliheksaanin molekyylikaava on  $C_7H_{16}$ , mutta 2,2-dimetyylibutaanin  $C_6H_{14}$ .

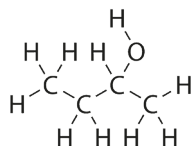
## 6.7 Rakennesisomeerien fysikaaliset ominaisuudet

Ohessa on esitetty keskenään rakennesisomeerejä olevia yhdisteitä. Yhdistä annetuista tiedoista kullekin isomeerille sopivin. Perustele valintasi.

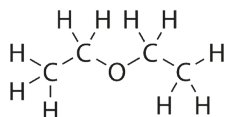
**a)**



butan-1-oli



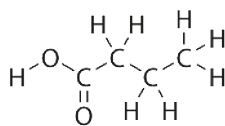
butan-2-oli



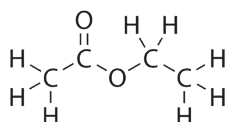
dietyylieetteri

Kiehumispisteet: 35 °C, 100 °C ja 117 °C.

**b)**



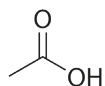
butaanihappo



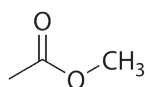
etyyliasettaatti

Sulamispisteet: -84 °C ja -7,9 °C.

**c)**



etaanihappo



metyyliasettaatti

Liukoisuus veteen: 30 g / 100 ml ja 1,05 kg/dm<sup>3</sup>.

**Vastaus:**

a) Dietyylieetterin kiehumispiste on 35 °C.

Butan-2-olin kiehumispiste on 100 °C.

Butan-1-olin kiehumispiste on 117 °C.

**Perustelut:**

Dietyylieetterin kiehumispiste on alhaisin, sillä dietyylieetterimolekyylien välille ei muodostu vetysidoksia. Dispersiovoimien lisäksi dietyylieetterimolekyylien välille muodostuu vetysidoksia heikompia dipoli-dipolisidoksia (eetteriryhmän hapella negatiivinen osittaisvaraus).

Butan-2-olin kiehumispiste (100 °C) on alhaisempi kuin butan-1-olin kiehumispiste (117 °C), koska butan-2-olin hydroksiryhmä (–OH) on poolittoman hiilivetyketjun ympäröimä, mutta butan-1-olissa hydroksiryhmä on hiilivetyketjun päässä. Butan-1-olimolekyylien välille muodostuu siten helpommin vetysidoksia.

b) Etyyliasetaatin sulamispiste on –84 °C.

Butaanihapon sulamispiste on –7,9 °C.

**Perustelut:**

Etyyliasetaatimolekyylien välille muodostuu dispersiovoimien lisäksi dipoli-dipolisidoksia esteriryhmän (RCOOR) vaikutuksesta. Butaanihappomolekyylien välille muodostuu dispersiovoimien lisäksi vetysidoksia karboksyyli-ryhmän (–COOH) vaikutuksesta.

Butaanihappomolekyylien väliset vetysidokset ovat kokonaisuutena voimakkaampia kuin etyyliasetaatimolekyylien väliset dipoli-dipolisidokset, ja siksi etyyliasetaatin kiehumispiste on alhaisempi.

c) Etaanihapon liukoisuus veteen on 30 g / 100 ml.

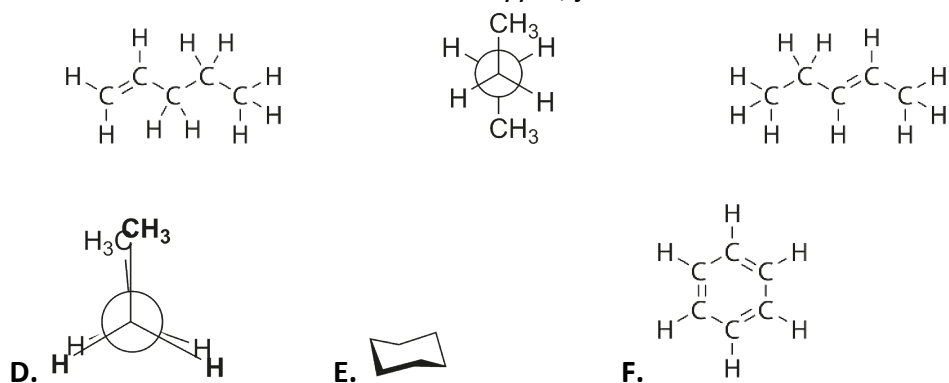
Metyyliasetaatin liukoisuus veteen on 1,05 kg/dm<sup>3</sup>.

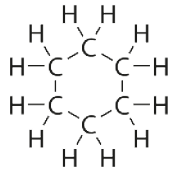
**Perustelut:**

Sekä etaanihappo- että metyyliasetaatimolekyyleissä on kaksi happiatomia, jotka voivat muodostaa vetysidoksia vesimolekyylien kanssa. Etaanihappomolekyylissä on lisäksi vetyatomi, joka voi muodostaa vetysidoksia vesimolekyylin kanssa. Siten etaanihappomolekyyli muodostaa vesimolekyylien kanssa useampia vetysidoksia kuin metyyliasetaatimolekyyli. Siksi etaanihapon vesiliukoisuus on korkeampi.

## 6.8 Saman molekyylin eri konformaatiot

Mitkä malleista kuvaavat kahta molekyyliä, jotka ovat toistensa konformaatioita?





**Vastaus:**

B ja D

E ja G

## 6.9 Millä yhdisteillä esiintyy konformaatioisomeriaa?

Piirrä seuraavien yhdisteiden rakennekaava ja pohdi, millä yhdisteillä voi esiintyä eri konformaatioita?

- a) butan-2-oli
- b) 1,2-diklooripropaani
- c) bentseeni
- d) oktaani
- e) syklopropeeni

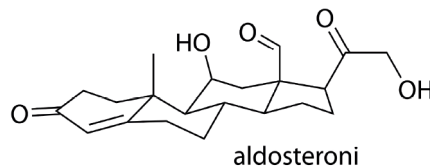
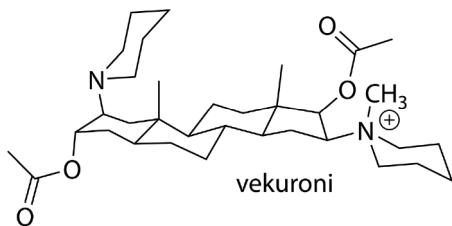
**Vastaus:**

Konformaatioisomeriaa esiintyy seuraavilla yhdisteillä:

- a) butan-2-oli
- b) 1,2-diklooripropaani
- d) oktaani

## 6.10 Steroidien konformaatioita

Steroidit ovat luonnonaineita, joiden rakenteessa on tietyistä kohdista toisiinsa liittyneinä neljä hiilirengasta: kolme kuusirengasta ja yksi viisirengas. Steroideilla on useita biologisia vaikutuksia. Alla on kaksi steroidia, vekuroni ja aldosteroni. Pohdi, miksi vekuronin kaikki renkaat ovat tuolikonformaatioissa, mutta aldosteronin rakenteessa yksi rengas on vääntynyt venemäiseen muotoon?

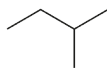


**Vastaus:**

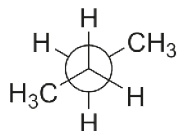
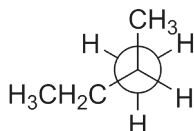
Vekuronin rengasrakenteissa on vain hiiliatomien välisiä yksinkertaisia sidoksia. Tällöin kuudesta hiiliatomista koostuvat rengasrakenteet pystyvät asettumaan pysyvään tuolikonformaatioon. Aldosteronin vasemmanpuoleisessa kuusirenkaassa on kaksi jäykkää kaksoissidoksirakennetta (C=C ja C=O). Kaksoissidoksissa niihin liittyvät sidokset pyrkivät asettumaan noin 120° sidoskulmiin toisiinsa nähden. Tämän seurauksena rengas vääntyy venemäiseen muotoon.

## 6.11 Alkaanin konformaation tunnistus

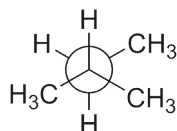
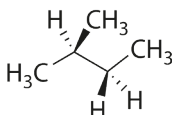
Mikä alla olevista konformaatioista ei kuvaa 2-metyylibutaania? Perustele vastauksesi.



2-metyylibutaani



b)



**Ratkaisu:**

b. Rakenne b esittää butaanin konformaatiota.

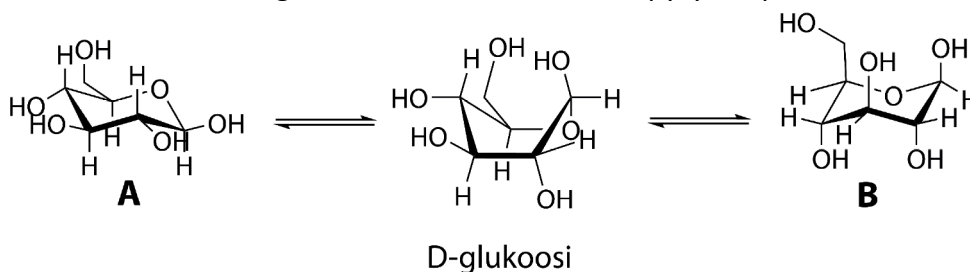
## 6.12 D-glukoosin kaksi eri tuolimuotoa

**Aineistot:**

**Aineisto I:** Sykloheksaanin ja D-glukoosin kaksi eri tuolikonformaatiota.

**Aineisto II:** D-glukoosin tuolikonformaatiot.

Jotta D-glukoosin tuolikonformaatio **A** muuntuisi konformaatioksi **B**, energiaa tarvitaan 46 kJ/mol. Siksi D-glukoosi esiintyy pääasiassa tuolikonformaatiossa **A**. Tutustu aineistoihin A ja B. Perustele, miksi D-glukoosin konformaatio **A** on pysyvämpi kuin konformaatio **B**.

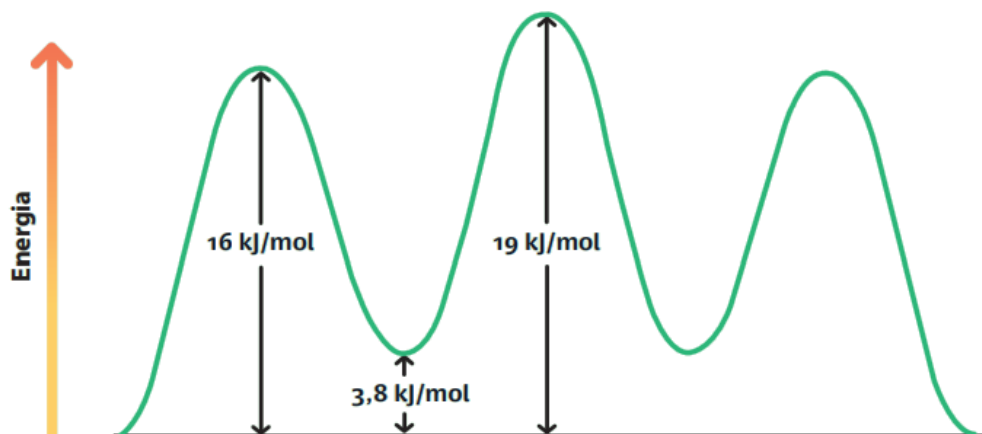
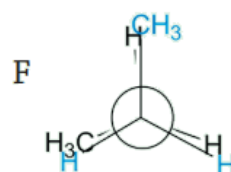
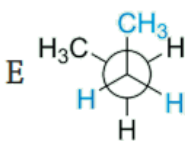
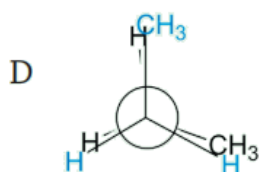
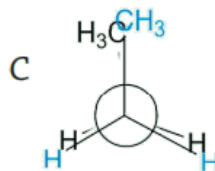
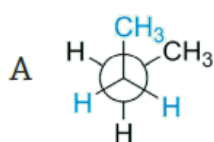


**Ratkaisu:**

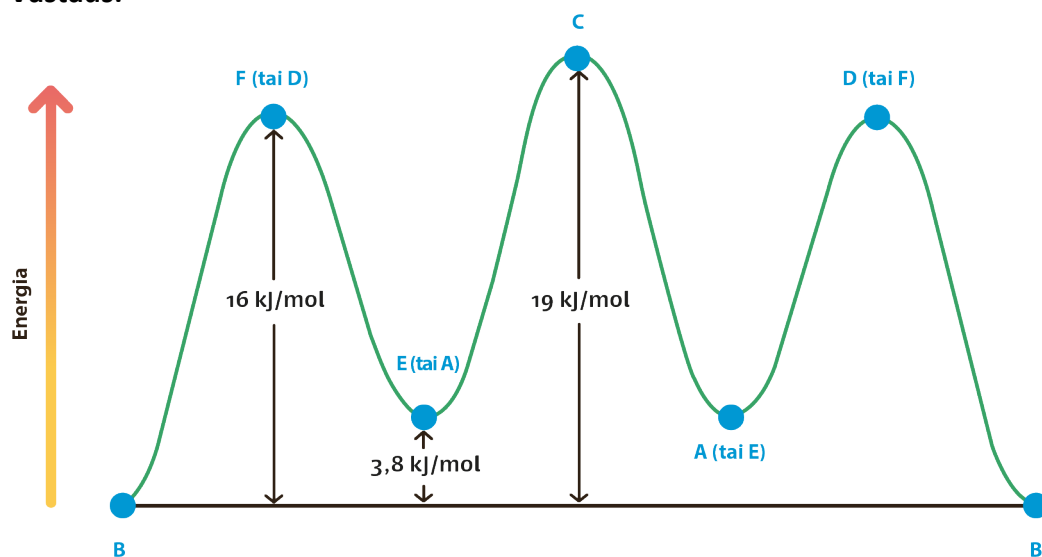
Hydroksiryhmä on suurempi kuin vetyatomi. Konformaatiossa **A** D-glukoosin hydroksiryhmät ovat ekvatoriaalisissa asemissa. Konformaatiossa **B** D-glukoosin hydroksiryhmät ovat aksiaalisissa asemissa. Videon pyörivästä rakenteesta havaitaan, että konformaatiossa **B** hydroksiryhmät joutuvat lähelle toisiaan. Siksi konformaatio **B** muuntuu helposti konformaatioksi **A**, jossa hydroksiryhmät ovat kauempana toisistaan.

## 6.13 Butaanin konformaatioiden pysyvyserot

Alla on esitetty butaanin konformaatiot A-F. Missä käyrän kohdassa kukin konformaatio esiintyy? Perustele vastauksesi.



Vastaus:

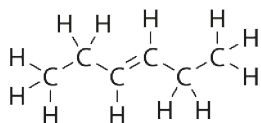


Koska konformaatiot A-F ovat lomittais- ja kohdakkaiskonformaatioita, ne esiintyvät käyrän huippu- ja pohjakohdissa. Pysymättömiä ovat kohdakkaiskonformaatiot (C, D ja F), joten ne esiintyvät käyrän huippupisteissä. Pysyvimpiä ovat lomittaiskonformaatiot (A, B, E), joten

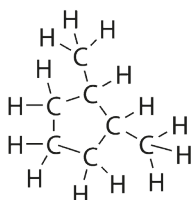
ne esiintyvät käyrän pohjakohdissa. Pysyvin konformaatio on **B**, koska siinä metyyliryhmät (CH<sub>3</sub>–) ovat kauimpana toisistaan. Sen esiintymistä vastaavat käyrän kohdat, joissa konformaation energia on alimmillaan. Tällainen kohta on heti käyrän alussa. Kun C—C-sidos kiertyy, ensin syntyy konformaatio **F** (tai toiseen suuntaan kiertyessä **D**). Sen jälkeen syntyy lomittaiskonformaatio **E** (tai toiseen suuntaan kiertyessä **A**). Se on pysymättömämpi kuin lomittaiskonformaatio **B**, koska metyyliryhmät ovat siinä lähempänä toisiaan kuin konformaatiossa **B**. Sen jälkeen syntyy pysymättömin konformaatio **C**, jossa metyyliryhmät ovat lähimpänä toisiaan. Tämän jälkeen muodostuvat konformaatiot **A**, **D** ja **B**.

## 6.14 *cis*- ja *trans*-isomeerien tunnistus

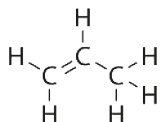
Valitse yhdisteet, joilla esiintyy *cis-trans*-isomeriaa. Esitä molempien isomeerien rakennekaava viivakaavalla ja nimeä kumpi on *cis*-isomeeri ja kumpi *trans*-isomeeri.



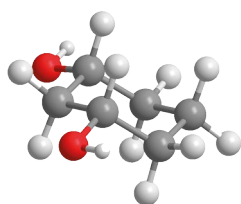
heks-3-eeni



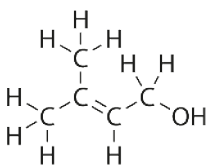
1,2-dimetyylisyklopentaani



propeeni

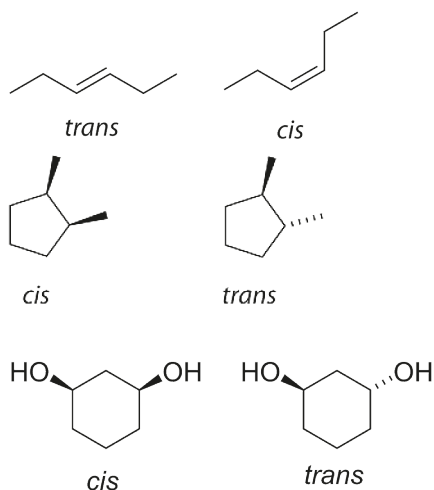


1,3-sykloheksaanidioli



3-metyylibut-2-en-1-oli

**Ratkaisu:**



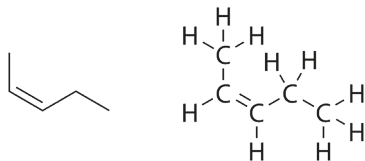
## 6.15 Isomeerien piirtäminen

Piirrä seuraavien yhdisteiden rakenteet.

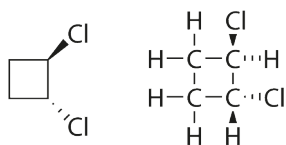
- cis*-pent-2-eeni
- trans*-1,2-dikloorisyklobutaani
- trans*-but-2-eenihappo
- cis*-1,2-diaminosykloheksaani

Ratkaisu:

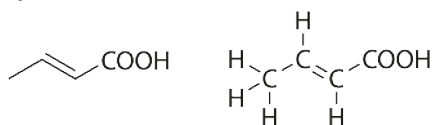
a)



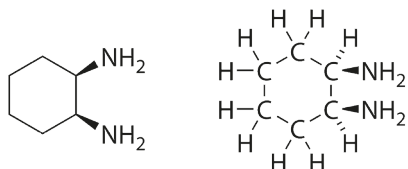
b)



c)



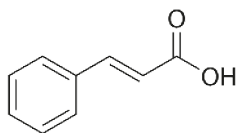
d)



## 6.16 *E*- vai *Z*-etuliite?

Tarkastele yhdisteiden C=C-sidoksia. Merkitse C=C-sidosten konfiguraatio *Z* tai *E*-kirjaimilla.

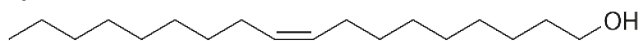
a)



kanelihappo

kanelin ja lukuisten kasvien ainesosa

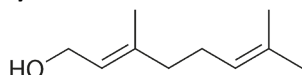
**b)**



oleyylialkoholi

kosmetiikkatuotteissa kosteuttaja ja emulgointiaine

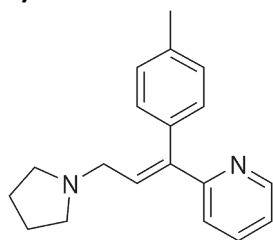
**c)**



geranioli

ruusun tuoksu

**d)**

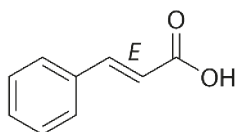


tripolidiini

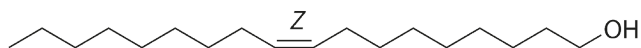
allergialääke

**Vastaus:**

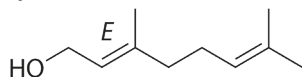
**a)**



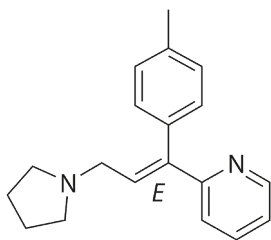
**b)**



**c)**



**d)**



## 6.17 Kiraaliset esineet

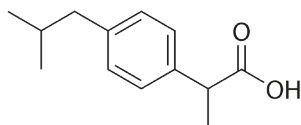
Mitkä seuraavista esineistä ovat kiraalisia: kenkä, ristipääruuvimeisseli, ruuvi, yksivärinen kuula, hansikas, pavunvarsi? Perustele vastauksesi.

### Vastaus:

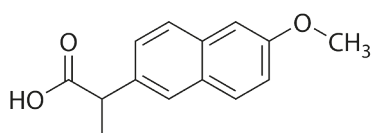
kenkä, ruuvi, hansikas, pavunvarsi. Näillä esineillä on peilikuva, joka ei ole samanlainen esineen kanssa. Ristipääruuvimeisselillä ja yksivärisellä kuulalla on peilikuvat, mutta peilikuvat ovat samanlaiset esineen kanssa.

## 6.18 Lääkeaineiden asymmetriakeskukset

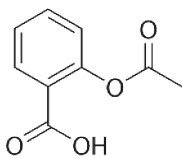
Ohessa on joukko lääkeaineina vaikuttavien yhdisteiden rakennekaavoja. Mitkä yhdisteistä ovat kiraalisia? Kuinka monta asymmetriakeskusta kiraalisissa molekyyliissä on? Merkitse asymmetriakeskukset \*-merkinnällä.



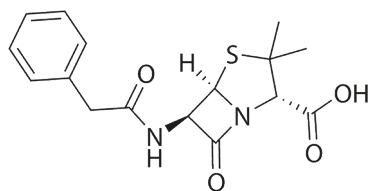
ibuprofeeni



naprokseeni



asetyylisalisyylihappo

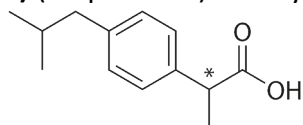


G-penisilliini

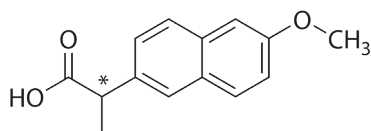
**Ratkaisu:**

Seuraavat yhdisteet ovat kiraalisia:

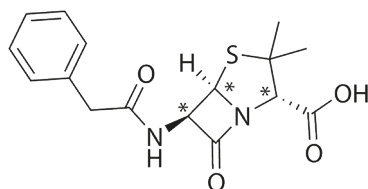
**a) (ibuprofeeni) – 1 asymmetriakeskus**



**b) (naprokseeni) – 1 asymmetriakeskus**



**d) (G-penisilliini) – 3 asymmetriakeskusta**



Yhdiste C (asetyylisalisyylihappo) ei ole kiraalinen, koska se ei voi esiintyä enantiomeeriparina.

## 6.19 Asymmetriakeskuksen tunnistaminen

Piirrä seuraavien yhdisteiden täydelliset rakennekaavat ja päättele, mitkä yhdisteet voivat esiintyä enantiomeeriparina. Merkitse näiden yhdisteiden rakennekaavaan asymmetriakeskus tähdellä.

**a)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$**

**b)  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$**

**c)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$**

**d)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$**

**e)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$**

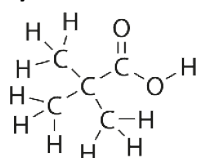
**f)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$**

**Ratkaisu:**

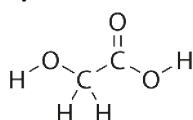
Yhdisteet kohdissa c ja f voivat esiintyä enantiomeeriparina. Asymmetriakeskus on merkitty tähdellä.

Yhdisteiden täydelliset rakennekaavat ovat:

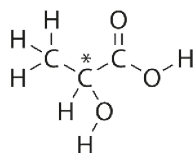
**a)**



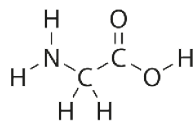
**b)**



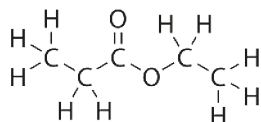
c)



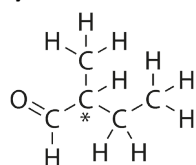
d)



e)

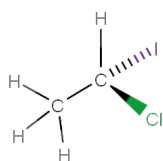
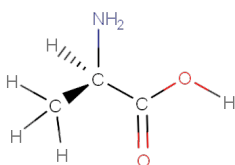
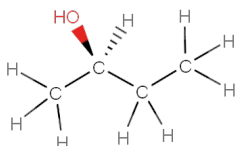


f)

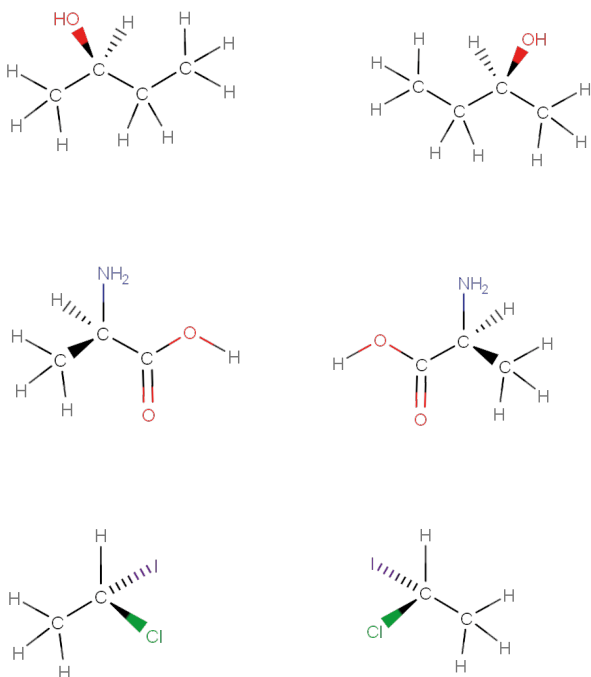


## 6.20 Enantiomeeriparin mallintaminen

Piirrä molekyylin toisen enantiomeerin rakennekaava viivan toiselle puolelle käsin tai kemian yo-kokeessa käytettävällä ohjelmalla.

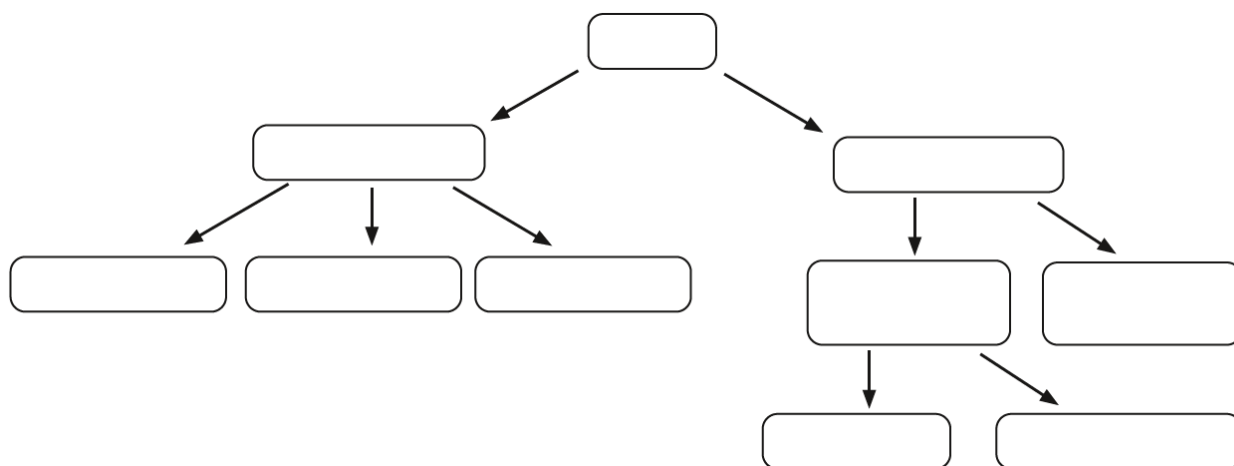


**Ratkaisu:**

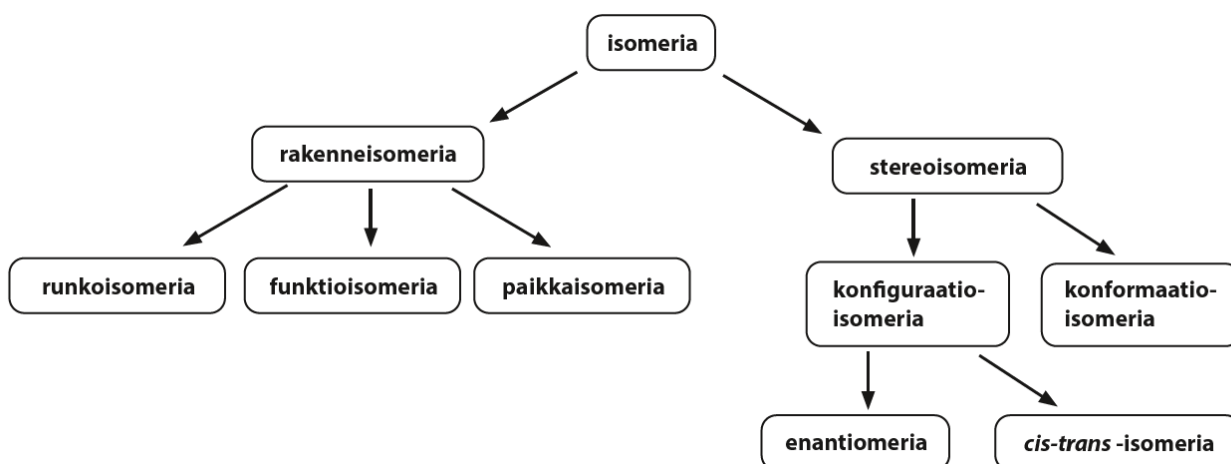


## 6.21 Isomerian luokittelu

Sijoita kaavioon sanat: *cis-trans*-isomeria, enantiomeria, funktioisomeria, isomeria, konfiguraatioisomeria, konformaatioisomeria, paikkaisomeria, rakenneisomeria, runkoisomeria, stereoisomeria



**Vastaus:**



## 6.22 Sykloalkeenien isomeerit

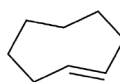
Kahdeksan hiiliatomia sisältävä syklo-okteeni on pienin *trans*-muotoinen sykloalkeeni. Esimerkiksi syklohekseenistä ei esiinny *trans*-muotoa, vaan niillä on vain *cis*-isomeeri. Perustele, miksi syklohekseenillä ei ole *trans*-isomeeriä.



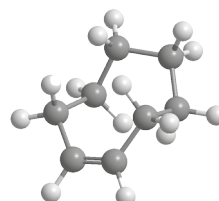
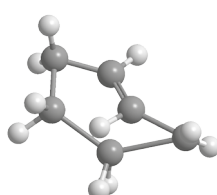
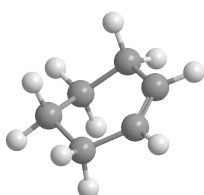
*cis*-syklohekseeni



*trans*-syklohekseeni



*trans*-syklo-okteeni

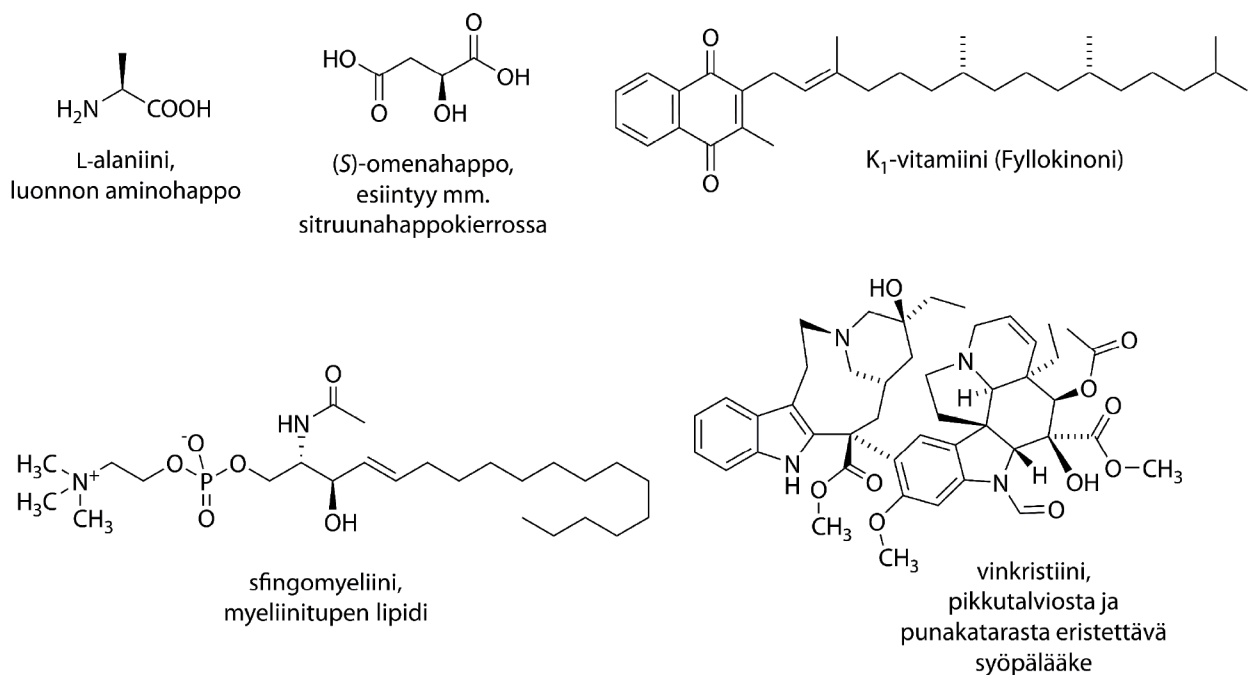


### Vastaus:

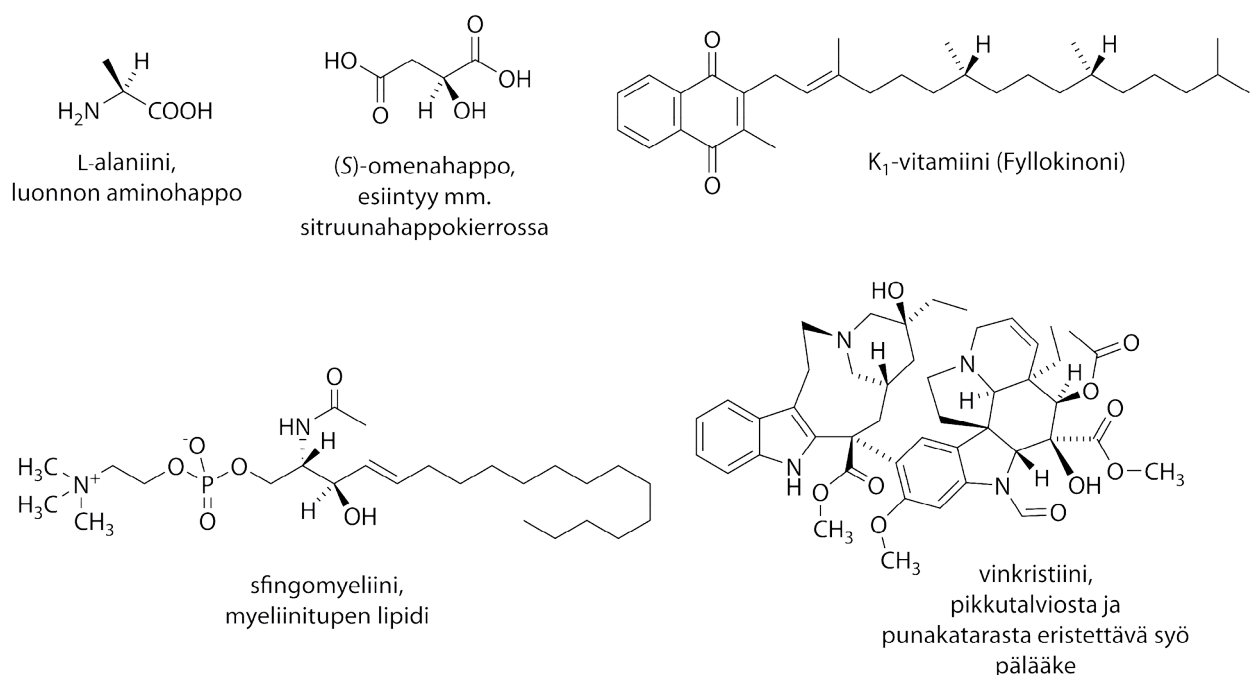
Hiiliatomien välisessä kaksoissidoksessa siduskulmat ovat noin  $120^\circ$ . *cis*-syklohekseenissä  $sp^3$ -hybridisoituneista hiiliatomeista lähtevien sidosten siduskulmat ovat lähellä ideaalia (n.  $109^\circ$ ). *trans*-syklohekseeniin sen sijaan syntyisi voimakas rengasjännitys, koska *trans*-muotoinen C=C-sidos pakottaa renkaan hiiliatomit tiettyihin suuntiin. Tällöin  $sp^3$ -hybridisoituneista hiiliatomeista lähtevien sidosten siduskulmat ovat epäedulliset ( $<109,5^\circ$ ). Lisäksi C=C-sidokseen liittynyt vety osuisi hyvin lähelle yhtä C—C-sidosta. *trans*-syklo-okteenirengas puolestaan on pysyvä rengas, koska  $sp^3$ -hybridisoituneista hiiliatomeista lähtevien sidosten siduskulmat ovat lähellä ideaalia ( $109^\circ$ ).

## 6.23 Asymmetriakeskusten sidokset

Alla on kuvattu joidenkin biomolekyylien rakenteita viivakaavoilla. Merkitse asymmetriakeskuksiin vetyatomi oikeanlaisella sidosviivalla. Voit käyttää apuna tiedostoa, jonka voit ladata Otavan Opiskelijan maailmasta,



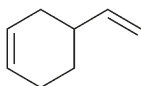
### Ratkaisu:



## 6.24 Kemianteollisuuden raaka-aine

Alla olevaa yhdistettä käytetään kemianteollisuudessa muun muassa polymeerien valmistukseen. Tutki sen rakennekaavaa ja

- selvitä, mihin yhdistetyyppiin aine voidaan luokitella.
- päättele, esiintyykö yhdisteellä konformaatioisomeriaa. Perustele vastauksesi.
- päättele, esiintyykö yhdisteellä *cis-trans*-isomeriaa. Perustele vastauksesi.
- päättele, voiko yhdiste esiintyä enantiomeeriparina. Perustele vastauksesi.



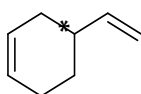
**Vastaus:**

**a)** Yhdiste voidaan luokitella esimerkiksi rengasrakenteiseksi tyydyttymättömäksi hiilivedyksi.

**b)** Yhdisteellä esiintyy konformaatioisomeriaa. Rengasrakenne ei ole tasomainen, koska renkaassa on viisi yksinkertaista hiili-hiilisisidosta, jotka voivat kiertyä. Täten renkaan erilaiset konformaatiot ovat mahdollisia. Lisäksi substituentissa on yksi C—C-sidos, joka voi pyörähtää sidosakselinsa ympäri. Näihin hiiliatomeihin liittyneet ryhmät voivat suuntautua avaruudessa usealla eri tavalla.

**c)** Yhdisteellä ei esiinny *cis-trans*-isomeriaa, koska sivuketjun kaksoissidoksen toiseen hiiliatomiin on liittynyt kaksi vetyatomia. Syklinen rakenne puolestaan estää *cis-trans*-isomerian renkaassa olevan kaksoissidoksen suhteen. Renkaan hiiliatomeihin ei myöskään ole kahta sellaista substituenttia, jotka voisivat sijaita renkaan tason samalla tai vastakkaisilla puolilla.

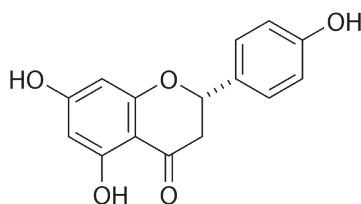
**d)** Yhdiste voi esiintyä enantiomeeriparina, sillä molekyylissä on asymmetriakeskus (merkitty rakennekaavaan tähdellä).



(Yhdistettä käytetään pääasiassa rasemaattina.)

## 6.25 Greipin antioksidantti

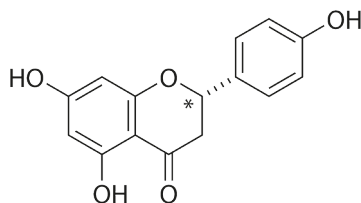
Greipit sisältävät naringeniinia, joka kuuluu kasveissa esiintyviin flavonoideihin. Flavonoidit ovat hyödyllisiä yhdisteitä, sillä ne toimivat soluissa antioksidanteina eli hapettumisenestoaineina. Naringeniinilla on kuitenkin todettu olevan haitallisia yhteisvaikutuksia joidenkin lääkeaineiden kanssa. Naringeniini nimittäin vaikuttaa maksan toimintaan ja voi sitä kautta joko heikentää tai vahvistaa lääkeaineen tehoa. Voiko naringeniinilla esiintyä *cis-trans*-isomeriaa? Onko molekyyli kiraalinen? Perustele vastauksesi.



**Vastaus:**

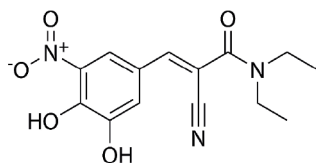
Naringeniinilla ei voi esiintyä *cis-trans*-isomeriaa, sillä molekyylissä ei ole hiiliketjua, jossa olisi C=C-sidos, tai syklistä rakennetta, johon liittyneet substituentit voisivat sijaita samalla tai eri puolilla renkaan tasoa.

Naringeniinimolekyylissä on yksi asymmetriakeskus (merkitty tähdellä), joten se on kiraalinen.

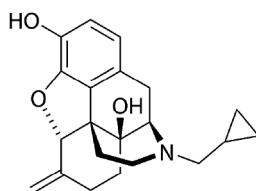


## 6.26 Suomalainen lääkekehitys

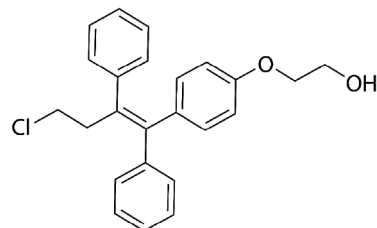
Suomessa on kehitetty noin 20 lääkeainetta. Kolmen Suomessa kehitetyn lääkeaineen rakenteet on kuvattu alla. Merkitse yhdisteisiin asymmetriakeskukset. Merkitse kaksoissidosten konfiguraatiot *Z/E*-merkinnällä.



entakaponi,  
Orion Pharma  
Parkinsonin taudin hoitoon

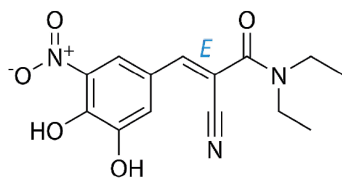


nalmefeeni,  
Biotie Therapies  
Alkoholiriippuvuuden hoitoon

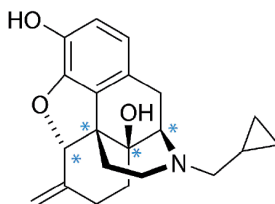


ospemifeeni,  
Hormos Medical  
Vaihdevuosisoireiden ehkäisyyn

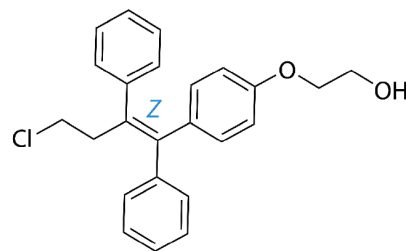
### Ratkaisu:



entakaponi,  
Orion Pharma  
Parkinsonin taudin hoitoon



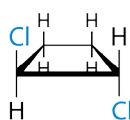
nalmefeeni,  
Biotie Therapies  
Alkoholiriippuvuuden hoitoon



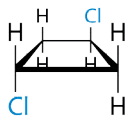
ospemifeeni,  
Hormos Medical  
Vaihdevuosisoireiden ehkäisyyn

## 6.27 Syklisen yhdisteen enantiomeerit

Miksi *trans*-1,2-dikloorisyklobutaani on kiraalinen, mutta *trans*-1,3-dikloorisyklobutaani ei ole?



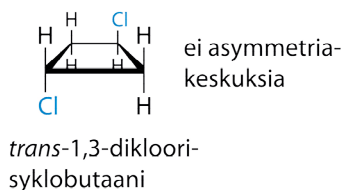
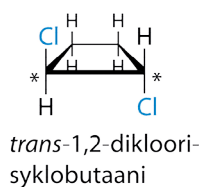
*trans*-1,2-dikloori-  
syklobutaani



*trans*-1,3-dikloori-  
syklobutaani

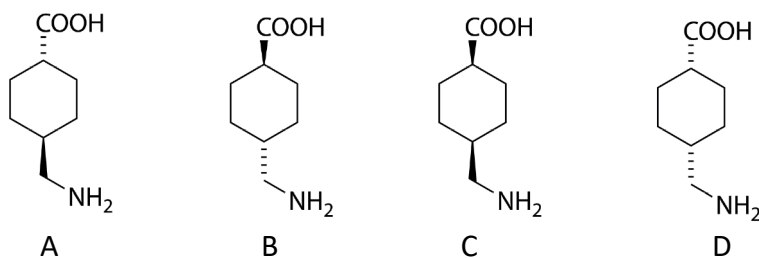
### Ratkaisu:

*trans*-1,2-dikloorisyklobutaanissa on kaksi asymmetriakeskusta, joten molekyyli on kiraalinen. *trans*-1,3-dikloorisyklobutaanissa ei ole asymmetriakeskuksia, koska syklobutaanirunko on kumpaankin suuntaan samanlainen siitä hiiliatomista, johon Cl on liittynyt. Siten molekyyli ei ole kiraalinen.



## 6.28 Traneksaamihapon stereoisomeerit

Traneksaamihappoa (A) voidaan käyttää verenvuodon hoitamiseen ja ehkäisyyn. Alla on piirretty traneksaamihapon stereoisomeerien rakenteita (B–D).



Mitkä rakenteista A–D ovat toisilleen

- enantiomeerit?
- cis-trans*-isomeerit?
- sama yhdiste

**Ratkaisu:**

- eivät mitkään (Rakenteissa ei ole asymmetriakeskuksia.)
- A ja C, A ja D, C ja C, B ja D
- A ja B, C ja D

## 6.29 Miten C=C-sidoksen *cis*-konfiguraatio vaikuttaa hiilivetyketjun muotoon?

- C=C-sidos ei vaikuta hiilivetyketjun muotoon.
- Kaksoissidokseen liittyneiden sidosten siduskulmat ovat 180°.
- Kaksoissidoskohta jäykistää hiilivetyketjua.
- Ketju taipuu mutkalle kaksoissidoskohdasta.

**Ratkaisu:**

c,d

## 6.30 Mitä polarimetri mittaa?

- liuoksen pH-arvon
- yhdisteen poolisuuden
- yhdisteen kiertokulman
- yhdisteen konsentraation

**Ratkaisu:**

c

## 6.31 Reseptorin rakenne ja toiminta.

- a) Reseptori on rakenteeltaan proteiini.
- b) Enantiomeerien sitoutumiskyky reseptoriin voi olla erilainen.
- c) Vain kiraaliset yhdisteet voivat sitoutua reseptoriin.
- d) Reseptori rakentuu ketjuuntuneista L-aminohapoista.

Ratkaisu: a,b,d

## 6.32 Reagenssipullojen merkinnät

Selitä, mitä tarkoittavat reagenssipullojen yhdisteiden nimien alussa olevat merkinnät (*R*, *S*, *DL*, *D*, *L*, *+*, *-*, *±*). (*aspartic acid* = asparagiinihappo, *sucrose* = sakkaroosi, *dimethyl methylsuccinate* = dimetyylimetyylisukkinaatti, *2-methylglycidol* = 2-metyyliglysidoli, *methyl lactate* = metyylilaktaatti)

**DL-Asparaginsaeure 98 %**

**DL-Aspartic acid, 98 %**

**D(+)-Sucrose,  
Biochemical grade**

**L(+)-Aspartic acid 98+%**

**(±)-Methylbernsteinsaeured  
methylester 98 %**

**Dimethyl methylsuccinate, 98**

**(S)-(-)-2-Methylglycidol, 99 %**

**(R)-(+)-Methyl lactate**

**Ratkaisu:**

Kirjaimet *R* ja *S* tarkoittavat yhdisteen koostuvan puhtaasta enantiomeerista. *R* ja *S* viittaavat asymmetriakeskuksen konfiguraatioon. Luonnon aminohappojen ja monosakkaridien enantiomeerejä merkitään historiallisista syistä *D*- ja *L*-kirjaimilla. "DL" tarkoittaa yhdisteen olevan rasemaatti, eli se sisältää 50 % kumpaakin enantiomeeria. "D" tai "L" yhdisteen nimessä viittaa siihen, että kyseessä on puhdas enantiomeeri. Merkinnät *+*, *-*, *±* ja viittaavat polarimetrillä mitatun kiertokulman suuntaan. Yhdisteen nimen alussa oleva "*+*" tai "*-*" tarkoittaa, että yhdiste on puhdas enantiomeeri. Merkintä "*±*" puolestaan viittaa rasemaattiin.

## 6.33 Maitohapon kemialla ja fysiologiaa

Täydennä lauseet käyttämällä listassa esitetyt merkinnät ja sanat.

Maitohappo eli \_\_\_\_\_ on optisesti aktiivinen aine. Optinen aktiivisuus johtuu siitä, että maitohappomolekyylissä on yksi

\_\_\_\_\_.

Maitohapon toista \_\_\_\_\_ muodostuu bakteerien aineenvaihdunnan tuloksena esimerkiksi hapanmaitotuotteita (viilit, jogurtit jne.) valmistettaessa. Tämä isomeeri kääntää tasopolarisoidun valon värähtelytasoa vastapäivään (vasemmalle). Siksi tämän isomeerin nimeen liitetään tunnus \_\_\_\_\_.

Toista isomeeriä syntyy reaktiossa, jossa glukoosia käytetään energialähteenä, mutta happea ei ole riittävästi saatavilla. Tällöin puhutaan anaerobisesta glukoosin hajoamisesta.

Maitohappoa voi kertyä lihasnesteeseen esimerkiksi pitkäkestoisen urheilusuorituksen aikana. Tällöin lihas väsyy, ja urheilija voi todeta, että lihakset menivät "hapoille".

Lihasnesteeseen kertyvä maitohapon optinen isomeeri kääntää tasopolarisoidun valon värähtelytasoa \_\_\_\_\_, joten tämän isomeerin nimeen liitetään tunnus \_\_\_\_\_. Maitohapon eri isomeerit voidaan tunnistaa \_\_\_\_\_.

Jos tutkittavassa maitohappoa sisältävässä näytteessä on yhtä paljon kumpaakin isomeeriä, kyseessä on \_\_\_\_\_.

#### Sanat:

(+)

myötäpäivään

asymmetriakeskus

(-)

2-hydroksipropaanihappo

polarimetri

rasemaatti

enantiomeeri

#### Ratkaisu:

Maitohappo eli *2-hydroksipropaanihappo* on optisesti aktiivinen aine.

Optinen aktiivisuus johtuu siitä, että maitohappomolekyylissä on yksi *asymmetriakeskus*.

Maitohapon toista *enantiomeeriä* muodostuu bakteerien aineenvaihdunnan tuloksena esimerkiksi hapanmaitotuotteita (viilit, jugurtit jne.) valmistettaessa.

Tämä isomeeri kääntää tasopolarisoidun valon värähtelytasoa vastapäivään (vasemmalle).

Siksi tämän isomeerin nimeen liitetään tunnus (-).

Toista isomeeriä syntyy reaktiossa, jossa glukoosia käytetään energialähteenä, mutta happea ei ole riittävästi saatavilla. Tällöin puhutaan anaerobisesta glukoosin hajoamisesta.

Maitohappoa voi kertyä lihasnesteeseen esimerkiksi pitkäkestoisen urheiluosuorituksen aikana. Tällöin lihas väsyä, ja urheilija voi todeta, että lihakset menivät "hapoille".

Lihasnesteeseen kertyvä maitohapon optinen isomeeri kääntää tasopolarisoidun valon värähtelytasoa *myötäpäivään*, joten tämän isomeerin nimeen liitetään tunnus (+).

Maitohapon eri isomeerit voidaan tunnistaa *polarimetrillä*.

Jos tutkittavassa maitohappoa sisältävässä näytteessä on yhtä paljon kumpaakin optista isomeeriä, kyseessä on *rasemaatti*.

## 6.34 Fruktoosiliuoksen pitoisuuden määrittäminen

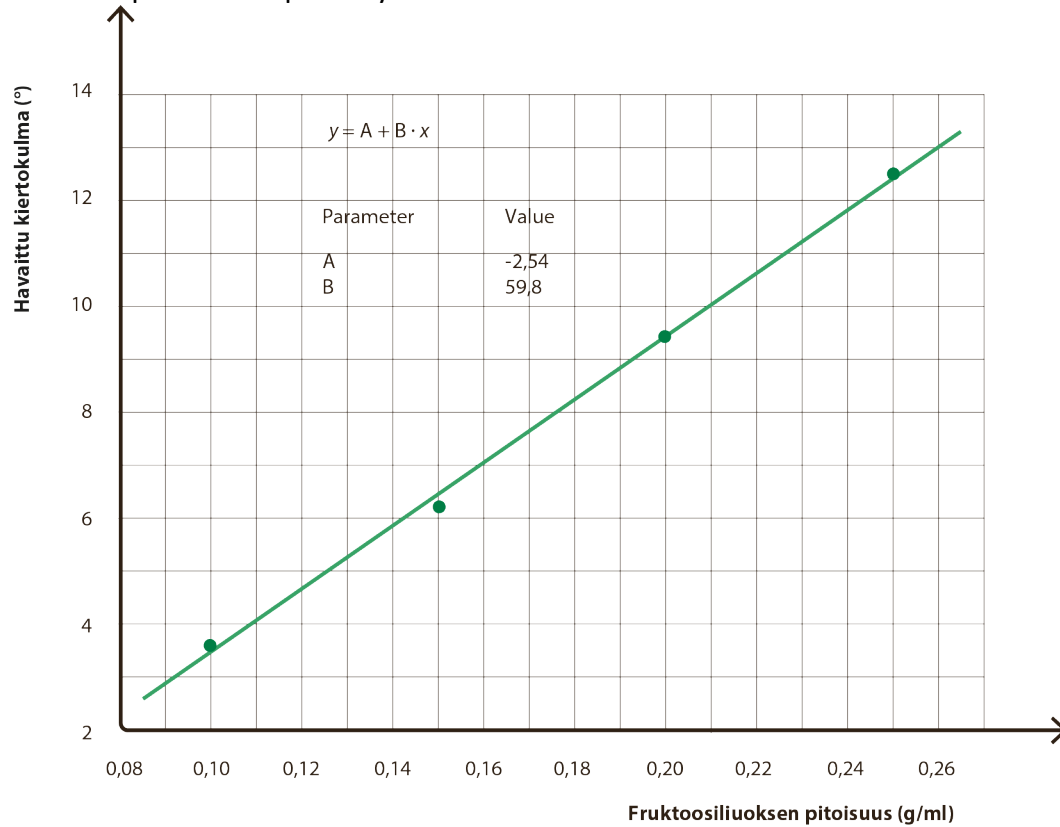
Fruktoosiliuoksen pitoisuus määritettiin polarimetrialla. Määrittystä varten tehtiin neljä standardiliuosta. Standardiliuosten ja näytteen kiertokulmat mitattiin polarimetrillä (taulukko). Määritä tulosten perusteella näytteen fruktoosipitoisuus.

**Taulukko.** Standardiliuosten ja näytteen kiertokulmat.

| Liuos  | Fruktoosipitoisuus (g/ml) | Havaittu kiertokulma (°) |
|--------|---------------------------|--------------------------|
| Std- 1 | 0,10                      | 3,6                      |
| Std. 2 | 0,15                      | 6,2                      |
| Std. 3 | 0,20                      | 9,4                      |
| Std. 4 | 0,25                      | 12,1                     |
| Näyte  | ?                         | 9,0                      |

**Vastaus:**

Tulosten perusteella piirretty standardisuora:

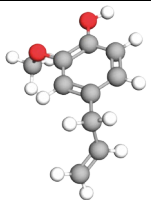
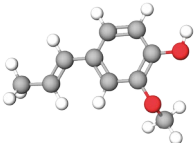
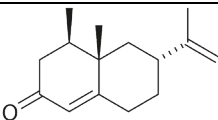


Standardisuoran yhtälö  $y = -2,54 + 59,8x$ . Näytteen kiertokulma on  $9,0^\circ$ .  
Yhtälöön sijoitettuna  $9,0 = -2,54 + 59,8x$ , josta  $x = 0,19 \text{ g/ml}$

Fruktoosiliuoksen pitoisuus oli  $0,19 \text{ g/ml}$ .

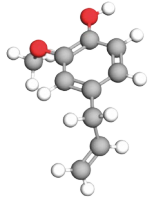
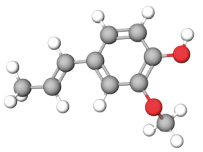
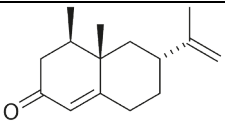
## 6.35 Aromiaineiden luokittelu ja ominaisuudet

Eugenoli, isoeugenoli ja nootkatoni ovat kaikki kasveista saatavia aromiaineita, joita käytetään elintarvikkeiden aromiaineina ja tuoksuina parfyymiteollisuudessa. Tutki yhdisteiden molekyylimalleja ja täydennä taulukko valitsemalla kullekin aineelle sopivat ominaisuudet merkitsemällä rasti oikeisiin kohtiin.

| Yhdisteen<br>molekyylimalli                                                                      | fenoli | aldehydi | eetteri | optisesti<br>aktiivinen | cis-trans-<br>isomeriaa | konfor-<br>maatio-<br>isomeriaa | hiili<br>atomien $sp^3$ -<br>hybridisaatiota | hiili<br>atomien $sp^2$ -<br>hybridisaatiota |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------|---------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <br>eugenoli    |        |          |         |                         |                         |                                 |                                              |                                              |
| <br>isoeugenoli |        |          |         |                         |                         |                                 |                                              |                                              |
| <br>nootkatoni |        |          |         |                         |                         |                                 |                                              |                                              |

Ratkaisu:



| Yhdisteen<br>molekyylimalli                                                                      | fenoli | aldehydi | eetteri | optisesti<br>aktiivinen | cis-trans-<br>isomeriaa | konfor-<br>maatio-<br>isomeriaa | hiili<br>atomien $sp^3$ -<br>hybridisaatiota | hiili<br>atomien $sp^2$ -<br>hybridisaatiota |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------|---------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <br>eugenoli    | X      |          | X       |                         |                         | X                               | X                                            | X                                            |
| <br>isoeugenoli | X      |          | X       |                         | X                       | X                               | X                                            | X                                            |
| <br>nootkatoni  |        |          |         | X                       | X                       | X                               | X                                            | X                                            |

## 6.37 Maitohapon enantiomeerien liuokset

Maitohapon (2-hydroksipropaanihapon) optisten isomeerien tunnistamiseksi polarimetrillä kummastakin isomeeristä valmistettiin erikseen liuokset seuraavasti: Kiinteää isomeeriä punnittiin tarkalleen 145 milligrammaa ja se liuotettiin 50 millilitran mittapulloissa noin 30 millilitraan tislattua vettä. Kun kaikki kiinteä aine oli liennut, pullo täytettiin merkkiin saakka tislattulla vedellä. Laske näin valmistettujen maitohappoliuosten konsentraatiot. Pohdi, mitä polarimetrisessä mittauksessa havaittaisiin, jos valmistetut liuokset yhdistettäisiin.

**Ratkaisu:**

$$m(\text{maitohappo}) = 145 \text{ mg} = 0,145 \text{ g}$$

$$M(\text{maitohappo}) = 90,078 \text{ g/mol}$$

$$V(\text{liuos}) = 50 \text{ ml} = 0,050 \text{ l}$$

$$c(\text{liuos}) = ?$$

Ratkaistaan maitohapon ainemäärä suureyhtälöstä  $n = \frac{m}{M}$ , josta

$$n(\text{maitohappo}) = \frac{0,145 \text{ g}}{90,078 \text{ g/mol}} = 1,6097 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ratkaistaan kysytty konsentraatio suureyhtälöstä  $c = \frac{n}{V}$ , josta

$$c(\text{maitohappo}) = \frac{1,6097 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,050 \text{ l}} = 0,03219 \text{ mol/l} \approx 0,032 \text{ mol/l}$$

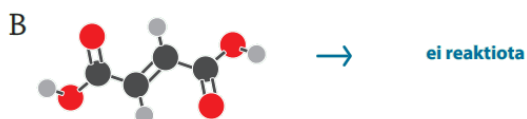
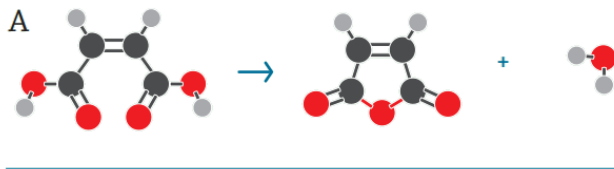
**Vastaus:**

$$c(\text{maitohappo}) = 0,032 \text{ mol/l.}$$

Jos liuokset yhdistettäisiin, syntyisi seos, jossa on kumpaakin optista isomeeriä yhtä paljon, eli kyseessä olisi rasemaatti. Polarimetrisessä mittauksessa ei havaittaisi mitään, sillä rasemaatilla tasopolarisoidun valon tason kiertokulma on  $0^\circ$ .

## 6.37 *cis*- ja *trans*-isomeerien erilaiset ominaisuudet

a) Pohdi, miksi *cis*-but-2-eenihapolla (A) tapahtuu alla kuvattu reaktio, mutta *trans*-but-2-eenihapolla (B) ei.



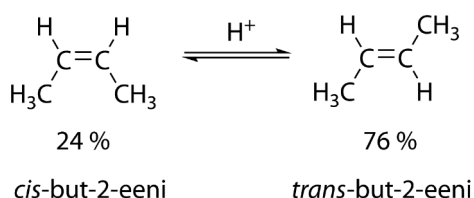
**Ratkaisu:**

a) *cis*-isomeerissä karboksyylioryhmät (–COOH) sijaitsevat samalla puolella hiili-hiilikaksoissidoksen tasoon nähden. Samalla puolella olevat –COOH-ryhmät voivat tällöin reagoida keskenään. Reaktion tuloksena karboksyylioryhmät liittyvät yhteen ja niiden väliltä lohkeaa vesimolekyyli. *trans*-isomeerissä tällainen reaktio ei ole mahdollinen, sillä karboksyylioryhmät sijaitsevat kaksoissidoksen tason eri puolilla.

b) Sekä *cis*-isomeerien välillä että *trans*-isomeerien välillä on vetysidoksia ja dispersiovoimia. Isomeerit ovat samankokoisia, joten dispersiovoimien suuruus on samaa suuruusluokkaa. *trans*-but-2-eenidihappomolekyyli (II) karboksyylioryhmät (–COOH) ovat kaksoissidoksen tason vastakkaisilla puolilla ja mahdollisimman kaukana toisistaan. Molemmat –COOH-ryhmät muodostavat siten molekyylien välisiä vetysidoksia toisiin happomolekyyliin. *cis*-isomeerissä (I) karboksyylioryhmät sijaitsevat lähekkäin (kaksoissidoksen tasoon nähden samalla puolella), joten ne muodostavat keskenään molekyylin sisäisen vetysidoksen. Tällöin molekyylien välisiä vetysidoksia voi muodostua vähemmän kuin *trans*-isomeerillä. *cis*-isomeerimolekyylien väliset heikot sidokset ovat siten kokonaisuutena heikompia kuin *trans*-isomeerillä, ja *cis*-isomeerin kiehumispiste on alhaisempi kuin *trans*-isomeerillä. Vetysidosten muodostumista on havainnollistettu myös oheisessa kuvassa.

### 6.38 *cis*- ja *trans*-isomeerit happamassa liuoksessa

Kun *cis*-but-2-eeniliuokseen lisätään happoa,  $\pi$ -sidos katkeaa, ja liuokseen muodostuu 76 % *trans*-muotoa. Isomeerit muuntuvat toisikseen jatkuvasti happamassa liuoksessa. Pohdi, miksi happamassa liuoksessa *trans*-muotoa on enemmän kuin *cis*-muotoa.

**Ratkaisu:**

Metyylioryhmät ovat *cis*-but-2-eenissa samalla puolella C=C-sidosta, jolloin ne ovat lähellä toisiaan. Kun isomeroituminen *trans*-isomeeriksi on tapahtunut, metyylioryhmät ovat eri puolilla C=C-sidosta. Tällöin metyylioryhmät ovat mahdollisimman kaukana toisistaan, mikä tekee *trans*-muodosta *cis*-muotoa pysyvämmän.

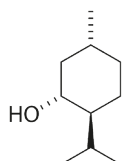
### 6.40 Mentoli

**Aineistot:**

I. Video: Mentolin kaksi konformaatiota.

II. Kuva: Mentolin enantiomeerien tuoksuprofiilit

Oheisessa kuvassa on esitetty piparminttuöljyn aromiaineen, (–)-mentolin viivakaava.

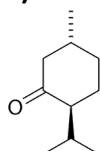


- a)** Kuinka monta asymmetriakeskusta mentolimolekyylissä on? Kuinka monta konfiguraatioisomeeriä mentolilla on?
- b)** Mentoli voidaan hapettaa happamassa dikromaattiliuoksessa mintun tuoksuseksi yhdisteeksi, jota käytetään aromiaineena kosmetiikassa ja hajuvesissä. Piirrä tämän yhdisteen rakenne. Voidaanko tämän yhdisteen kiertokulma päätellä (–)-mentolin kiertokulmasta? Perustele vastauksesi.
- c)** Aineistossa I on esitetty (–)-mentolin kaksi konformaatiota, joista toinen on (–)-mentolin pysyvin konformaatio. Analysoi konformaatioita, ja perustele, kumpi konformaatioista on pysyvämpi.
- d)** Aineistossa II on esitetty (–)- ja (+)-mentolin tuoksuprofiilit ja eri tuoksujen suhteellinen esiintyvyys. Vertaile enantiomeerien tuoksuprofiileja. Miksi (+)-mentolia ei käytetä aromiaineena?

**Ratkaisu:**

- a)** Mentolimolekyylissä on kolme asymmetristä hiiliatomia (kuva alla). Asymmetriakeskusten lukumäärän perusteella mentolilla on  $2^3=8$  konfiguraatioisomeeriä.

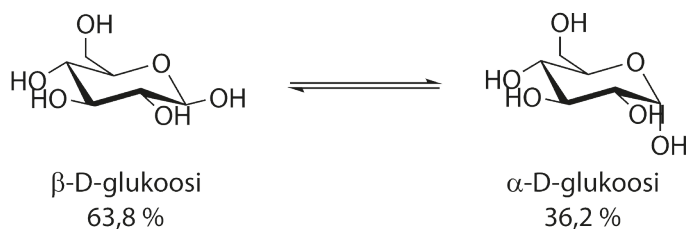
**b)**



- c)** Videoista nähdään, että molemmat konformaatiot ovat tuolikonformaatioita, joissa siduskulmat ovat lähellä optimia ( $109,5^\circ$ ), ja kaikki vierekkäisistä hiiliatomeista lähtevät sidokset ovat lomittain. Oikeanpuoleisessa konformaatiossa renkaan substituentit sijaitsevat pystysuunnassa, jolloin isopropyyliryhmä joutuu lähelle pystysuunnassa olevia renkaan vetyatomeja. Hydroksi- ja metyyliryhmät ovat pystysuunnassa renkaan toisella puolella, ja ne joutuvat hyvin lähelle toisiaan ja pystysuunnassa olevaa renkaan vetyatomia. Oikeanpuoleisessa konformaatiossa atomit ja atomiryhmät joutuvat lähemmäksi toisiaan kuin vasemmanpuoleisessa konformaatiossa, ja siksi vasemmanpuoleinen konformaatio on pysyvämpi.
- d)** (–)-Mentolilla positiiviset tuoksut (viilentävä, raikas, minttu, makea) ovat voimakkaammat kuin (+)-mentolissa, joskin (+)-mentolin yrttimäinen tuoksu on voimakkaampi kuin (–)-mentolissa. (+)-mentolissa epämiellyttävät aromit ovat voimakkaampia kuin (–)-mentolissa (kitkerä, tunkkainen, fenolinen). Siksi (+)-mentolia ei käytetä aromiaineena.

## 6.40 Glukoosin eri muotojen osuuksien määrittäminen polarimetrillä

Glukoosi on monosakkaridi, joka esiintyy vesiliuoksessa pääasiassa kahtena muotona,  $\alpha$ -D-glukoosina ja  $\beta$ -D-glukoosina. Nämä muodot muuntuvat toisikseen hyvin nopeasti. Kuvassa on esitetty näiden glukoosin muotojen suhteelliset osuudet tasapainotilassa.



Polarimetrillä mitattiin D-glukoosiliuoksen ominaiskierroksi tasapainotilassa  $+52,6^\circ$ . Puhtaan  $\beta$ -D-glukoosin ominaiskierto on  $+18,8^\circ$ . Laske puhtaan  $\alpha$ -D-glukoosin ominaiskierto.

**Ratkaisu:**

$$0,362x + 0,638 \cdot 18,8^\circ = 52,6^\circ$$

$$x = 112,2^\circ$$

Puhtaan  $\alpha$ -D-glukoosin ominaiskierto on  $112,2^\circ$ .