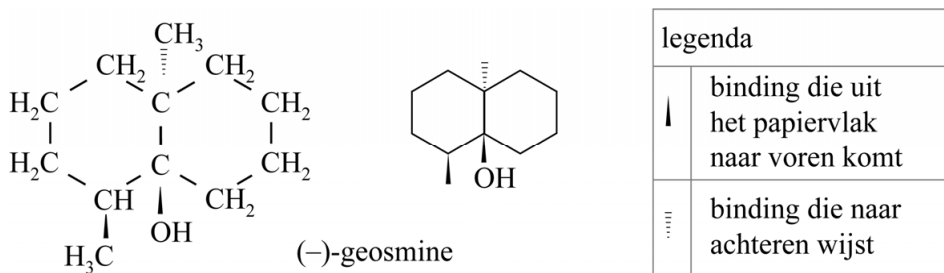


# Geosmine

Als na een langere periode van droogte in de zomer een regenbui valt, ruik je buiten een karakteristieke geur. Deze geur wordt mede veroorzaakt door de stof geosmine. Geosmine wordt geproduceerd door bepaalde bacteriën in de bodem.

In figuur 1 zijn de volledige en de schematische structuurformule van (-)-geosmine weergegeven. Deze isomeer van geosmine is de enige stereo-isomeer die wordt gevormd door de bacteriën.

**figuur 1**

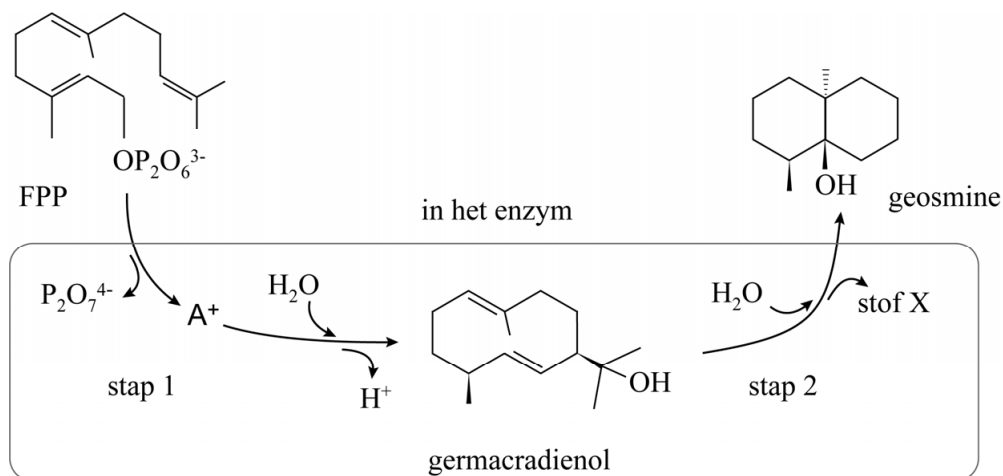


In het laboratorium is het spiegelbeeld van (-)-geosmine gesynthetiseerd.

- 2p 13 Teken de schematische structuurformule van het spiegelbeeld van (-)-geosmine.

In het vervolg van deze opgave worden uitsluitend schematische structuurformules gebruikt. In figuur 2 is de biosynthese van geosmine weergegeven. Een deeltje FPP wordt door één enzym in twee stappen omgezet tot een molecuul geosmine.

**figuur 2**

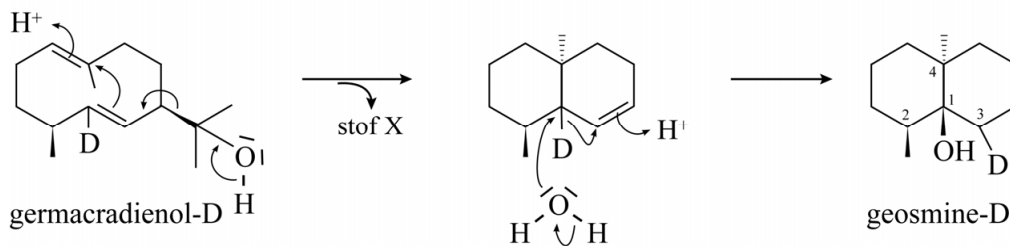


In stap 1 worden twee elektronenparen verplaatst waardoor het ion  $P_2O_7^{4-}$  wordt afgesplitst en zich ion  $A^+$  ( $C_{15}H_{25}^+$ ) vormt. Vervolgens reageert  $A^+$  door tot germacradienol. In de structuurformule van ion  $A^+$  bevindt zich een ring van 10 C-atomen met daarin twee dubbele bindingen.

- 2p 14 Teken de schematische structuurformule van ion  $A^+$ . Je hoeft hierbij geen rekening te houden met stereo-isomerie.

Het mechanisme van stap 2 is lang onduidelijk geweest. Om hierover duidelijkheid te krijgen, is in germacradienol een H-atoom vervangen door een D-atoom ( $^2H$ ). Het enzym produceert dan geosmine-D. Onderzoeker Cane presenteerde een mechanisme waarbij het D-atoom met elektronenpaar naar C3 wordt verplaatst (zie figuur 3).

**figuur 3**



In beide stappen in figuur 3 wordt zowel een  $H^+$ -ion gebonden als weer afgesplitst. Bij de omzetting van germacradienol-D tot geosmine-D wordt een molecuul van stof X gevormd.

- 2p 15 Geef de systematische naam van stof X.

Dit mechanisme was volgens een ander wetenschappelijk team onder leiding van Boland niet juist. Zij stelden een ander mechanisme voor, waarin het D-atoom naar de linker zesring wordt verplaatst in plaats van naar de rechter.

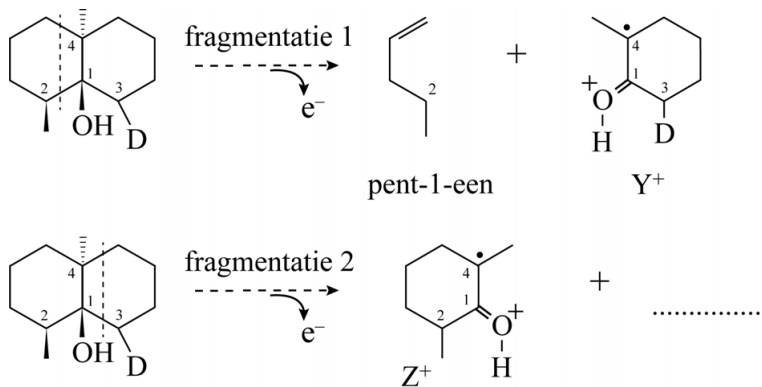
Massaspectrometrie gaf uiteindelijk uitsluitsel welk mechanisme het best past bij de vorming van geosmine-D.

In figuur 4 zijn de twee manieren weergegeven hoe het geosmine-D, dat volgens Cane wordt gevormd, na ionisatie fragmenteert in de massaspectrometer.

Bij fragmentatie 1 worden in de linker ring twee C–C-bindingen verbroken. Hierbij worden pent-1-een en fragment-ion  $Y^+$  gevormd.

Bij fragmentatie 2 worden op een vergelijkbare manier ook twee C–C-bindingen verbroken, maar dan in de rechter ring.

**figuur 4**

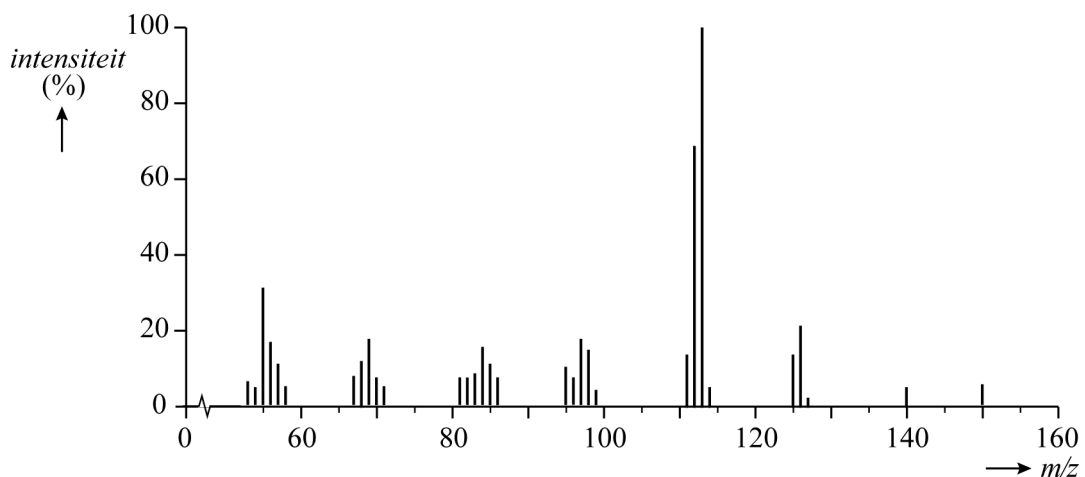


Beide manieren van fragmenteren treden op.

- 3p 16 Teken de schematische structuurformule van het neutrale deeltje dat wordt afgesplitst bij fragmentatie 2.

Het massaspectrum van geosmine-D is weergegeven in figuur 5.

**figuur 5**



Het fragment-ion  $Z^+$  is verantwoordelijk voor de piek bij  $m/z = 126$  in het massaspectrum.

- 2p 17 Leg uit dat het massaspectrum een aanwijzing geeft dat het mechanisme voorgesteld door Boland niet juist kan zijn.

**Bronvermelding**

Een opsomming van de in dit examen gebruikte bronnen, zoals teksten en afbeeldingen, is te vinden in het bij dit examen behorende correctievoorschrift.