

Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin

Klausur zur Vorlesung OC I *Test acc. to lecture OC I*

Datum: 14.12.2007

Date:

Verfasser *Author:* Prof. Dr. Christoph Schalley

Punkte/*Points:*

Höchstpunktzahl / *Max. of points* 100

Mindestpunktzahl / *Min of points* 50

Assistenten

Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:

Please fill out the following form:

Nachname:

Last name: +-----+

Vorname:

First name: +-----+

Matrikelnr. / *Enrolment no.:* +-----+

Fachrichtung *Subject:*

Biochemie

Chemie

Biologie

Lehramt

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:

Please watch the following things:

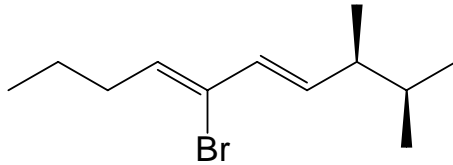
- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie die Rückseiten bei Bedarf als Entwurfspapier! Lösungen auf den Rückseiten werden nur dann bei der Korrektur berücksichtigt, wenn eindeutig und ausdrücklich darauf hingewiesen wird! Ansonsten werden Rückseiten als "Schmierpapier" nicht in die Wertung einbezogen!
Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Beschreiben Sie nicht dieses Blatt mit dem Fragentext!
(Es sei denn, dies wird im Einzelfall für bestimmte Aufgaben konkret zugelassen.)
Do not write on this sheet containing the tasks unless this is expressly permitted for special tasks.
- Verwenden Sie KEINEN Bleistift und KEINE Korrekturflüssigkeiten!
Do NOT use a pencil and do NOT use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Aufgabe 1:**insgesamt: 10 Punkte**

Benennen Sie folgende Verbindungen nach IUPAC! Identifizieren Sie die absolute Konfiguration aller stereogenen Zentren und benennen Sie sie nach den CIP-Regeln! Geben Sie die Konfigurationen der Doppelbindungen korrekt an!

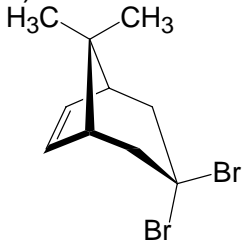
a)

2 Punkte



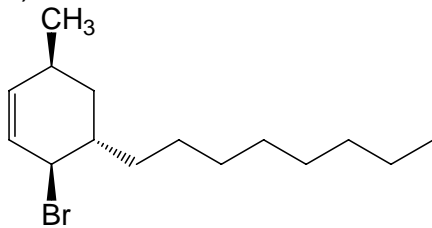
b)

2 Punkte



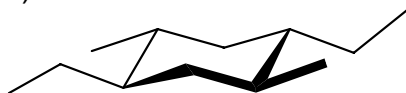
c)

2.5 Punkte



d)

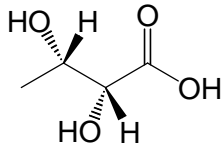
3.5 Punkte



Aufgabe 2:**insgesamt: 12 Punkte**

- a) Übertragen Sie die in Keilstrich-Schreibweise gezeigte Verbindung in die Fischer-Projektion! Geben Sie an allen Stereozentren die absolute Konfiguration an, indem Sie R oder S an das jeweilige Stereozentrum schreiben! Eine vollständige Benennung des Moleküls ist nicht erforderlich (*Tip: Zur Kontrolle bestimmen Sie am besten in beiden Formeln die Konfiguration der Stereozentren. Stimmen sie nicht überein, haben Sie die Fischer-Projektion falsch gezeichnet oder einen Denkfehler in der Benennung der Stereozentren*).

5 Punkte



- b) Zeichnen Sie die stabilste Konformation von *meso*-3,4-Dimethylhexan in der Newman-Projektion (entlang der C(3)-C(4)-Bindung)!

3 Punkte

- c) Zeichnen Sie die stabilste Konformation von *cis*-1-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexan in der Sesselform und übertragen Sie sie so in die Newman-Projektion, dass die stabilste Konformation EINDEUTIG erkennbar ist!

4 Punkte

Sesselform

Newman-Projektion

Aufgabe 3:**insgesamt: 25 Punkte**

- a) Formulieren Sie das Hammond-Postulat in einer KORREKTEN und VOLLSTÄNDIGEN Weise!

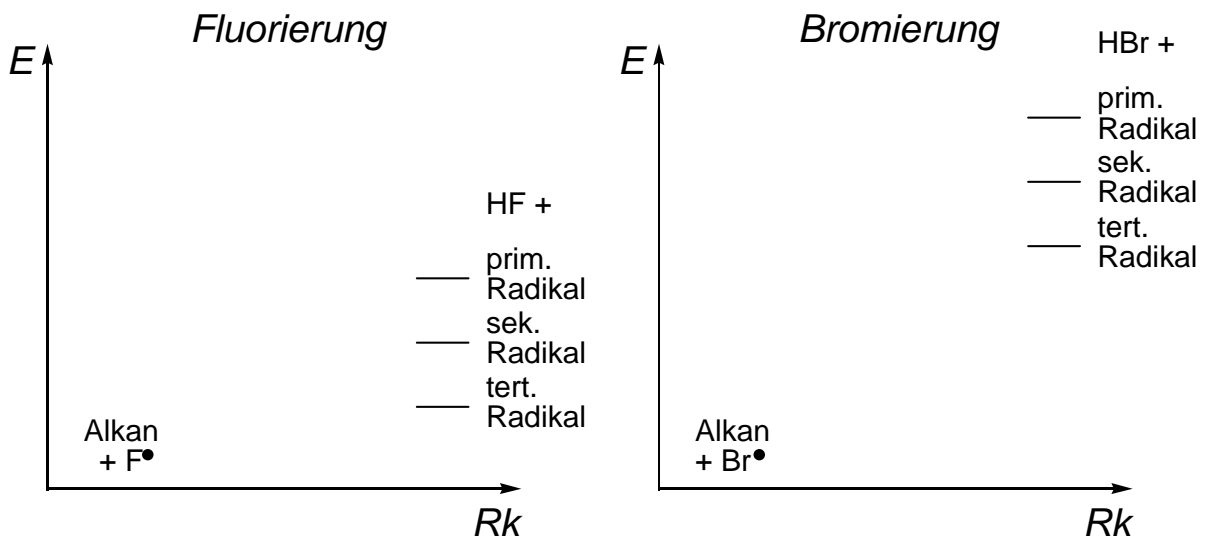
2 Punkte

- b) Formulieren Sie den vollständigen Radikalkettenmechanismus der Chlorierung von Methan!

6 Punkte

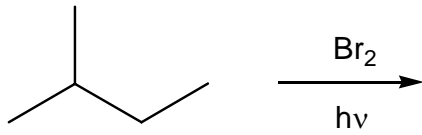
- c) Zeichnen Sie die Potentialenergiekurven für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der radikalischen Fluorierung (links) und Bromierung (rechts)! Sie sollten qualitativ die Exo- oder Endothermie der Reaktionen richtig einschätzen. Zeichnen Sie dazu die Edukte relativ zu den Produkten in ihrer energetischen Lage korrekt hin! Wo liegen die Übergangszustände energetisch und hinsichtlich ihrer Lage entlang der Reaktionskoordinate?

6 Punkte



- d) Die Monobromierung verläuft bei 98°C mit recht hoher Selektivität (primär : sekundär : tertiär = 1 : 250 : 6300). Zeichnen Sie alle möglichen Monobromierungsprodukte (OHNE Beachtung der möglichen Stereoisomere!) und berechnen Sie die Produktverteilung!

6 Punkte



- e) Erläutern Sie durch das Zeichnen sinnvoller Grenzstrukturen für das *tert*-Butylradikal, warum die Radikalstabilität mit wachsendem Substitutionsgrad zunimmt! Wie nennt man diese Art von Stabilisierung?

2 Punkte

- f) Leiten Sie aus den Grenzstrukturen, die Sie unter 3e) gezeichnet haben, Aussagen ab (durch Ankreuzen der richtigen Antwort) über

3 Punkte

C-C-Bindungslänge ist im Vergleich zur normalen C-C-Einfachbindung in Alkanen

 länger kürzer

C-H-Bindungslänge ist im Vergleich zur normalen C-H-Einfachbindung in Alkanen

 länger kürzer

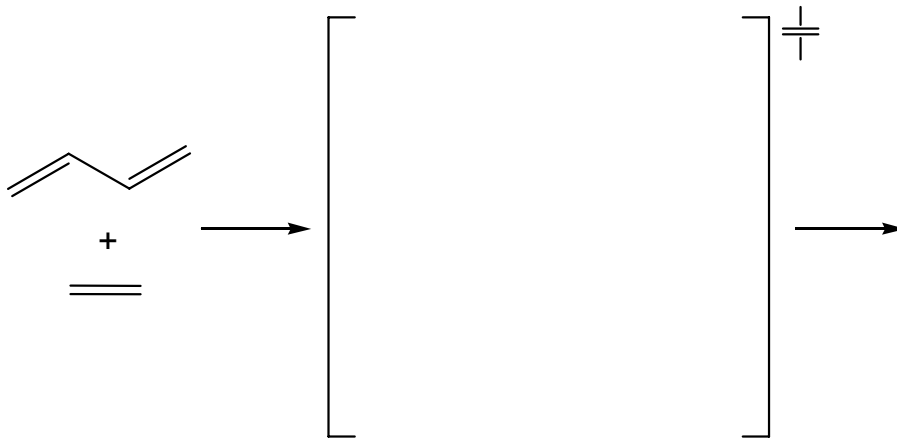
C-H-Bindungsenergie im Vergleich zur normalen C-H-Einfachbindung in Alkanen

 stärker schwächer

Aufgabe 4:**insgesamt: 19 Punkte**

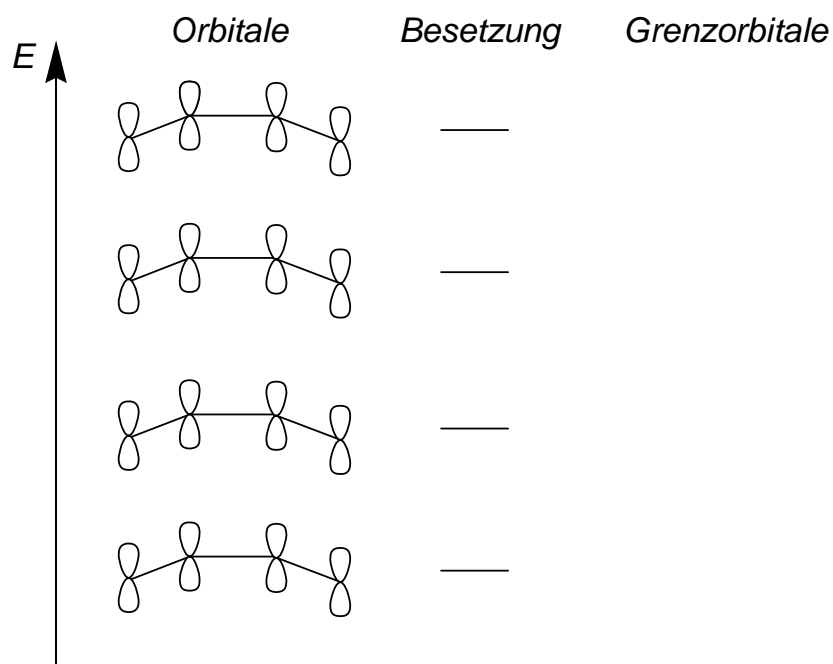
- a) Konjugierte Diene und Alkene reagieren miteinander unter Ringschluss. Wie heißt die Reaktion? Zeichnen Sie einen plausiblen Mechanismus für die prototypische Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen! Zeichnen Sie die Geometrie des Übergangszustands so, dass die gegenseitige räumliche Annäherung der beiden Edukte eindeutig sichtbar wird!

3 Punkte

**Name:**

- b) Konstruieren Sie die Molekülorbitale für das π -System von 1,3-Butadien mit Hilfe der Knotenregel! Tragen Sie im folgenden Schema die MO's ein und geben Sie rechts die Besetzung mit Elektronen an! Bezeichnen Sie die Grenzorbitale mit HOMO und LUMO! *Tipp: Das σ -Gerüst dürfen Sie außer Acht lassen, da es in der Knotenebene der p-Atomorbitale liegt. Überlegen Sie, welche energetische Abfolge die Orbitale haben!*

6 Punkte



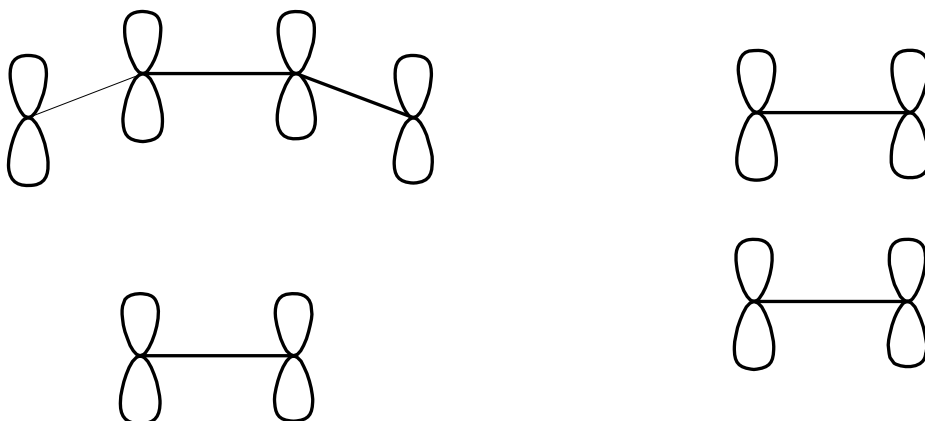
- c) Zeichnen Sie sinnvolle Grenzstrukturen für 1,3-Butadien! Welche Schlussfolgerungen ergeben sich daraus? Kreuzen Sie die richtigen Aussagen an!

6 Punkte

- ja nein Die C(2)-C(3)-Einfachbindung ist länger als eine Alkan-C-C-Einfachbindung.
- ja nein Die randständigen Doppelbindungen sind länger als die C=C-Doppelbindungen im Ethen.
- ja nein Die C(2)-C(3)-Einfachbindung ist stärker als eine Alkan-C-C-Einfachbindung.
- ja nein Die Drehung um die zentrale Bindung ist leichter möglich als die bei Alkanen. Die Rotationsbarriere um die C(2)-C(3)-Bindung ist niedriger.

- d) Während die Reaktion von Dienen und Dienophilen beim Erwärmen der Edukte leicht abläuft, funktioniert die Cyclisierung zweier Ethenmoleküle zu Cyclobutan nicht! Erläutern Sie im folgenden Diagramm warum, indem Sie die passenden Orbitale im folgenden Schema ergänzen und die Wechselwirkungen *zwischen den Molekülen* mit "bindend" und "antibindend" kennzeichnen (den Korrekturassistenten zuliebe bitte keine langen Erklärungstexte!)

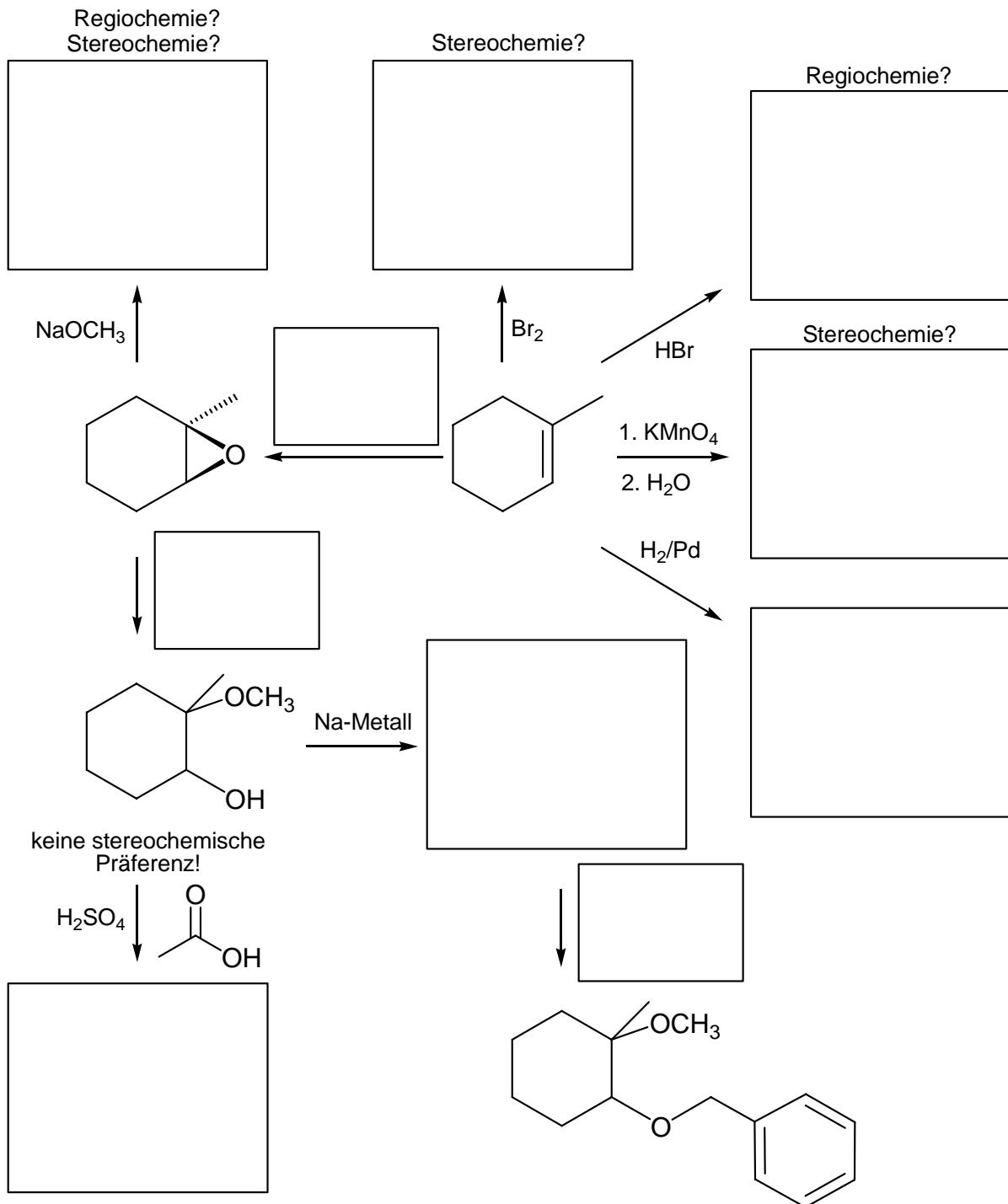
4 Punkte



Aufgabe 5:

insgesamt 14 Punkte

Füllen Sie im folgenden Schema die Kästchen mit Reagenzien bzw. Zwischen- oder Endprodukten aus! An vier der Kästchen wird nach der Regio- bzw. Stereochemie gefragt. Achten Sie hier darauf, dass Sie die Regio- und Stereochemie KORREKT und EINDEUTIG erkennbar zeichnen! *Tip: Überlegen Sie bei den jeweiligen Reaktionen, nach welchem Mechanismus sie verlaufen. Daraus ergibt sich dann jeweils die Regio- und Stereochemie.*



Aufgabe 6:**insgesamt: 13 Punkte**

Sie haben aus ihrem letzten Tauchurlaub am Roten Meer einen Schwamm mitgebracht, aus dem Sie einen Naturstoff isolieren wollen, der als Kandidat für ein Medikament mit großem Marktpotential in Frage kommt.

- a) Nennen Sie drei Methoden, mit denen Sie eine Reinisolierung ihres Stoffes bewerkstelligen können! Wie trennen Sie die Stoffgemische, die Sie aus Ihrem Schwamm erhalten in ihre Komponenten auf?

3 Punkte

1.

2.

3.

- b) Nach der Isolierung müssen Sie eine Strukturbestimmung vornehmen. Nennen Sie drei Methoden zur detaillierten Strukturuntersuchung!

3 Punkte

1.

2.

3.

- c) Der von Ihnen isolierte Stoff enthält zwei Stereozentren. Wie viele Stereoisomere erhalten Sie, wenn die beiden Stereozentren konstitutiv nicht gleich sind?

1 Punkt

- d) Der Schwamm produziert selektiv nur ein Stereoisomer. Der spezifische Drehwert des aus dem Schwamm isolierten Stoffes ist 110° . In einer 3 1/2 jährigen Doktorarbeit hat Ihr Doktorand eine aufwändige, vielstufige chemische Synthese des Naturstoffes ausgearbeitet. Alle gängigen Spektroskopiemethoden ergeben für die synthetisch hergestellte und die natürliche Probe identische Spektren. Der spezifische Drehwert der synthetischen Probe beträgt jedoch nur 55° . Was ist passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden? Berechnen Sie den Enantiomerenüberschuss aus dem ermittelten Verhältnis der beiden Enantiomere!

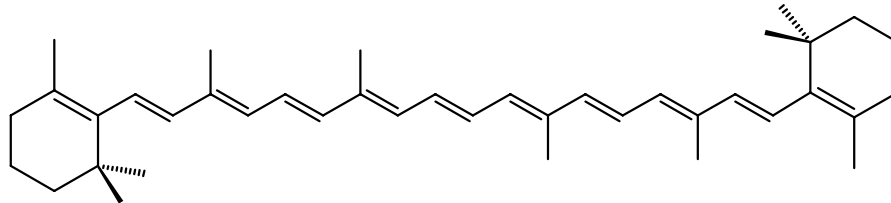
4 Punkte

- e) Mit ähnlich großem Aufwand hat Ihr zweiter Doktorand eine zweite chemische Synthese des Naturstoffes ausgearbeitet. Wieder ergeben alle gängigen Spektroskopiemethoden ergeben für beide Proben identische Spektren. Der spezifische Drehwert der synthetischen Probe beträgt jedoch nun -110° . Was ist diesmal passiert? Wie viele Stereoisomere haben Sie in Ihrer synthetischen Probe? In welchem Verhältnis sind sie entstanden?

2 Punkte

Aufgabe 7:**insgesamt: 3 Punkte**

β -Carotin besitzt ein über 22 C-Atome ausgedehntes, vollständig durchkonjugiertes π -System.



- a) Im UV/VIS-Spektrum beobachtet man eine starke Absorptionsbande bei 480 nm, also im Bereich blau/grünen Lichts. Welche Farbe hat daher das Carotin?

1 Punkt

- b) Welcher Prozess findet im Molekül statt, wenn Licht im UV/VIS-Bereich absorbiert wird?

1 Punkt

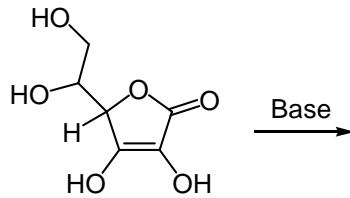
- c) Nennen Sie einen in der Natur vorkommenden Prozess, für den β -Carotin eine wichtige Grundlage darstellt?

1 Punkt

Aufgabe 8:**insgesamt: 4 Punkte**

Ascorbinsäure (Vitamin C) reagiert in wässriger Lösung ähnlich sauer wie eine Carbonsäure. Markieren Sie das am stärksten saure Proton mit einem **Pfeil** und zeichnen Sie **mesomere Grenzformeln**, die die Stabilisierung des resultierenden Anions zeigen!

4 Punkte



Vitamin C
(Ascorbinsäure)