

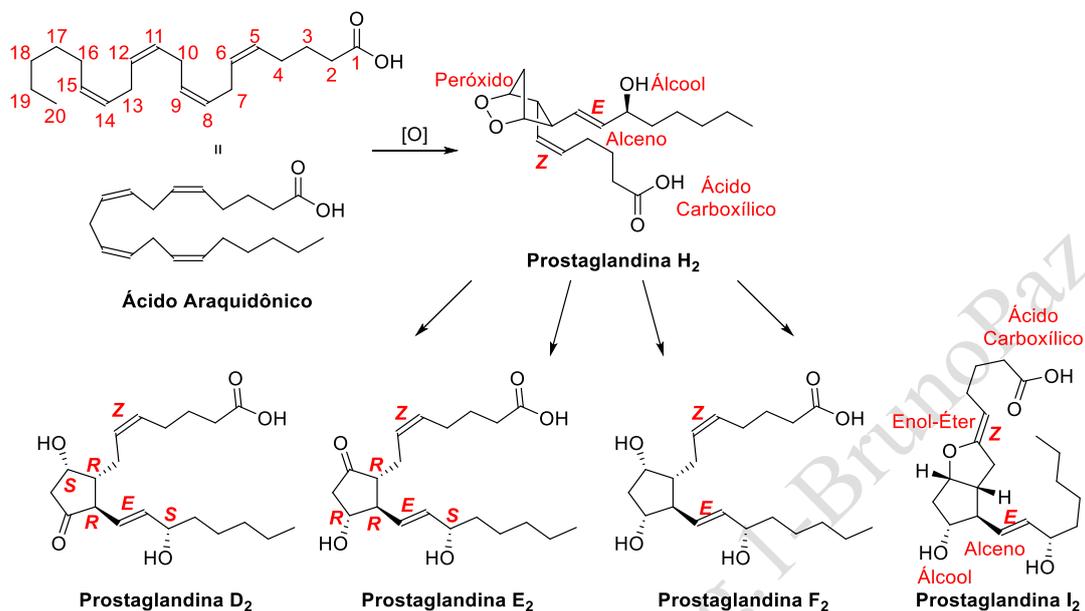
**USP-QFL0344 Simulado Prova 1**

**Nome Completo:** \_\_\_\_\_

**Número USP:** \_\_\_\_\_

<b>Questão</b>	<b>Nota</b>
<b>1</b>	
<b>2</b>	
<b>3</b>	
<b>4</b>	
<b>5</b>	
<b>6</b>	
<b>Total</b>	<b>/102.8</b>

1- Processos inflamatórios induzem à conversão do ácido araquidônico em diferentes prostaglandinas através de uma cascata de reações bioquímicas. Este processo é mediado pelas enzimas ciclooxygenases. **(13.2 pontos)**



a) Dê a nomenclatura IUPAC do ácido araquidônico. **4 pts (0.5 pto/dupla + 2 pelo nome)**

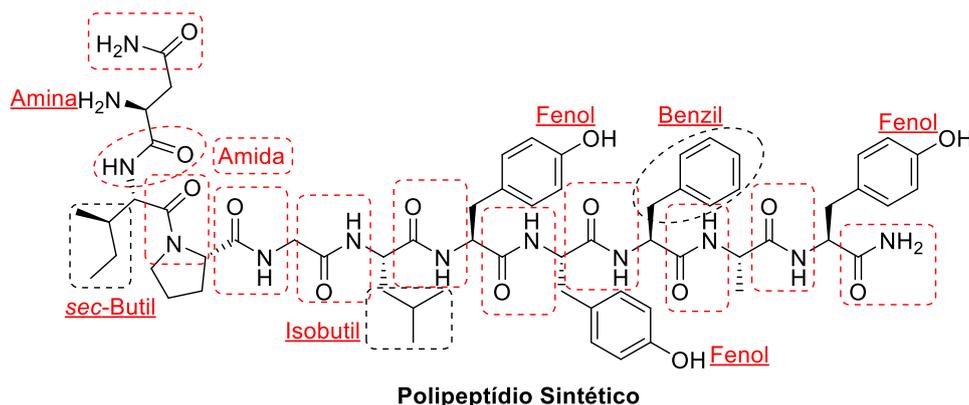
**Ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-icosa-5,8,11,14-tetraenóico**

b) Identifique todos os grupos funcionais presentes nas prostaglandinas H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub>. Assinale suas duplas ligações como E ou Z. **5.6 pts**

**3.2 pts (0.4 pto por grupo funcional) + 2 pts (0.5 pto por dupla), ver resposta no esquema**

c) Assinale todos os estereocentros da prostaglandina E<sub>2</sub> como R ou S. **4 pts ver esquema**

2- Adiponectina é um hormônio proteico produzido pelos adipócitos que modula diversos processos metabólicos como os níveis de glicose e oxidação de ácidos graxos. É extensivamente estudada por suas propriedades antidiabética, anti-inflamatória, antiobesidade e cardioprotetora. O polipeptídeo sintético dado a seguir é um agonista de receptores de adiponectina (*PLoS ONE* **2018**, *13*, e0199256). **(4.2 pontos)**



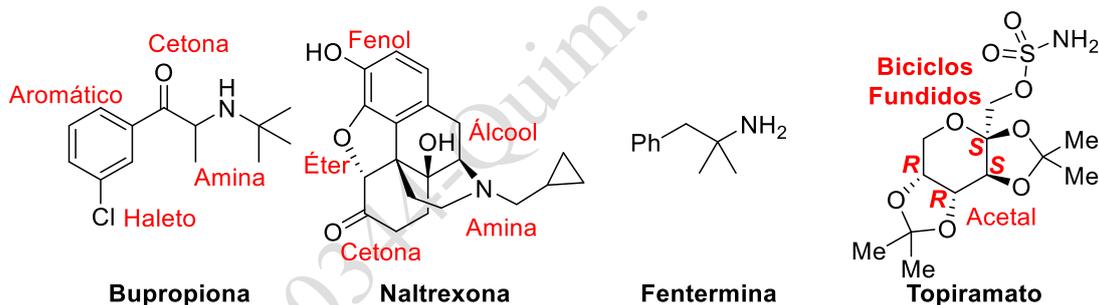
a) Mostre todos os grupos funcionais presentes neste polipeptídio sintético. **1.2 pto**

Ver desenho acima. Note que o grupo amida foi destacado varias vezes. Nos testes e nas provas, só há necessidade de identificar cada grupo funcional uma única vez.

b) De o nome das 3 ramificações destacadas. **3 pts, 1 por ramificação ver esquema**

3- Várias terapias combinadas foram aprovadas nos últimos anos para auxiliar no tratamento de obesidade, como bupropiona e naltrexona (*eClinicalMedicine* **2022**, 49, 101436.) ou fentermina e topiramato (*New Eng. J. Med. Evid.* **2022**, 1, EVIDo2200014.).

**(11 pontos)**



a) Assinale como *R* ou *S* todos os estereocentros do topiramato. **4 pto**

b) Qual grupo funcional está presente nos três sistemas cíclicos do topiramato? **0.4 pto**

c) Qual tipo de sistema bicíclico está presente no topiramato? **1pto**

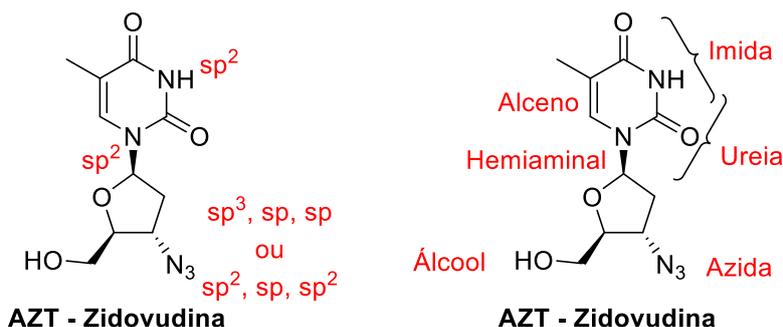
d) Indique todos os grupos funcionais presentes na naltrexona e na bupropiona. Teoricamente, estes dois compostos podem existir na forma de quantos estereoisômeros?

**5.6 pto = 3.6 (9x0.4 pto para grupos funcionais) + 2 pto p/ número de estereoisômeros**

Teoricamente, a Naltrexona pode existir na forma de até  $2^4 = 16$  estereoisômeros

4- A Zidovudina (AZT) foi o primeiro antirretroviral aprovado para o tratamento da

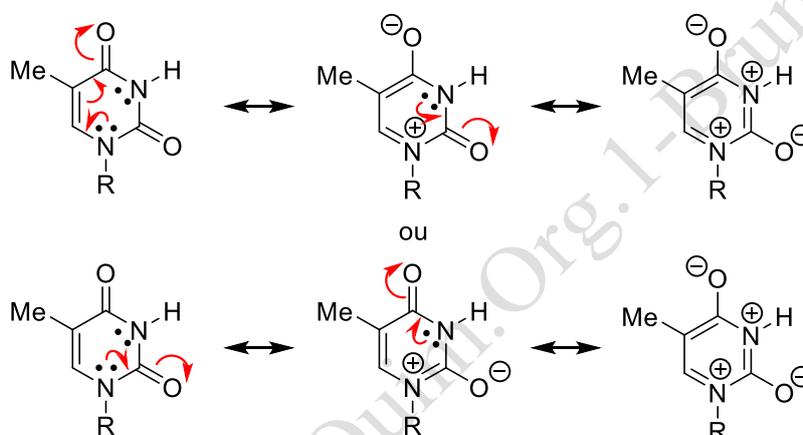
AIDS (FDA 1987). Sua estrutura é semelhante à dos nucleosídeos, porém a hidroxila da posição 3' foi substituída por outro grupo funcional. Quando o AZT é incorporado à cadeia de cDNA que está sendo transcrita, age como um terminador de cadeia, encerrando a síntese viral de cDNA. **(21.4 pontos)**



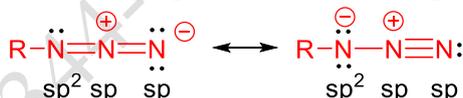
a) Indique todos os grupos funcionais presentes no AZT. **0.4x6 = 2.4 pts**

b) O sistema heterocíclico do AZT é aromático? Mostre as estruturas de Lewis que justificam sua resposta. **6 pts**

Sim, uma vez que atende à regra de Huckel. Elétrons  $\pi$ :  $4n + 2 = 6$ , logo  $n = 1$



c) Mostre as estruturas de Lewis do grupo funcional R-N<sub>3</sub>, presente no AZT. **4 pts**



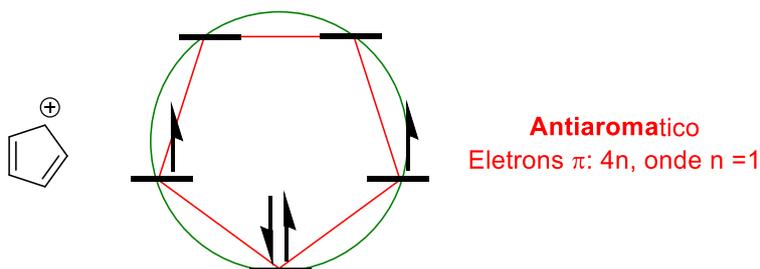
d) Diga a hibridização de todos os nitrogênios presentes no AZT. **5 pts ver esquema**

e) Em que tipo de orbital estão os pares de elétrons dos nitrogênios presentes no sistema heterocíclico do AZT? **4 pts**

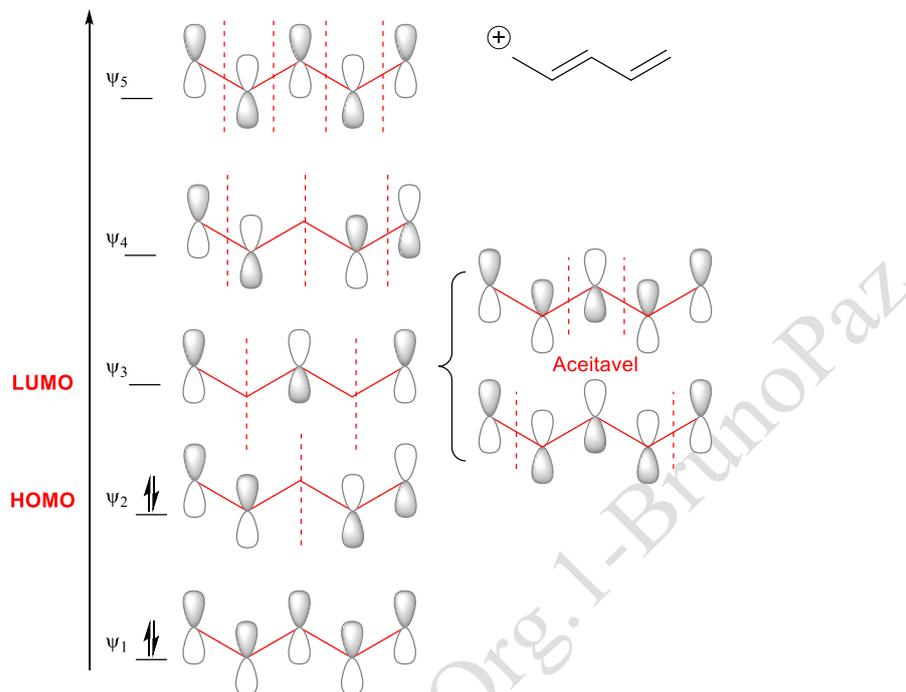
orbital "p" não hibridizado, paralelo ao sistema aromático (participa do sistema)

**5-** A compreensão de aspectos estruturais dos compostos orgânicos é fundamental para explicar sua reatividade. **(37 pontos)**

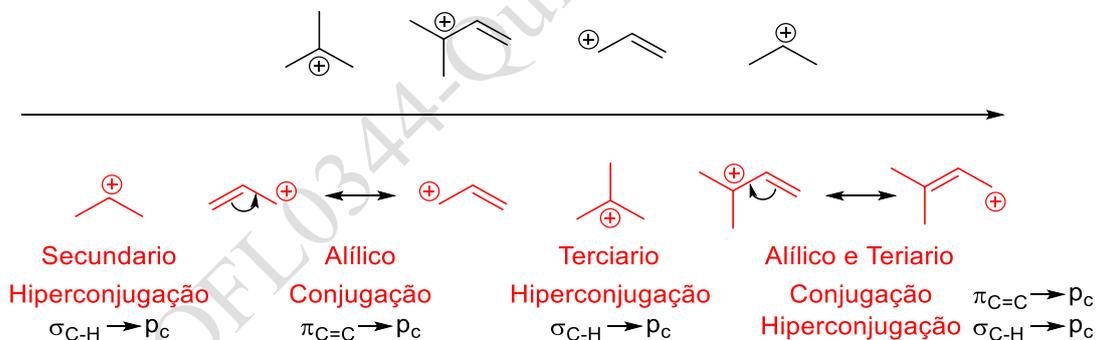
a) Mostre o diagrama de orbitais moleculares simplificado do sistema  $\pi$  do cátion ciclopentadienila. Ele é aromático ou antiarômico? **10 pts**



b) Mostre as estruturas de ressonância e o diagrama de orbitais moleculares do sistema  $\pi$  do cátion a seguir. Identifique os orbitais de fronteira. Esta espécie deve reagir como eletrófilo ou nucleófilo? **15 ptos**

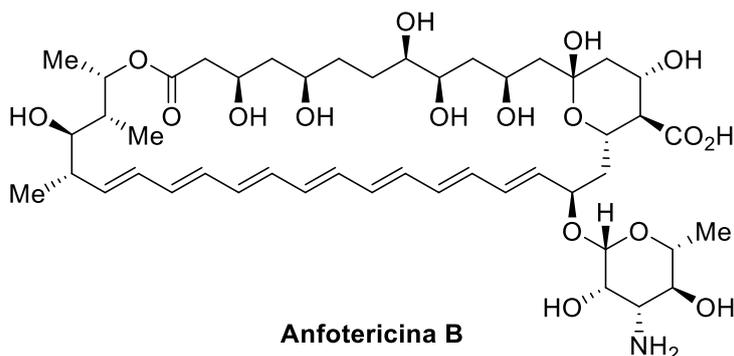


c) Ordene os cátions a seguir segundo sua estabilidade. Indique quais efeitos são responsáveis pela estabilização de cada um. **12 pts**



**6-** A anfotericina B é um antifúngico de amplo espectro, mas relativamente tóxico, cujo modo ação advém da sua interferência na síntese da parede celular do fungo.

**(16 pontos)**



a) Quantos elétrons estão presentes no sistema  $\pi$  do polieno presente na anfotericina B?

4 pts 14 elétrons  $\pi$

b) Quantos orbitais moleculares ligantes e antiligantes estão presentes no sistema  $\pi$  deste polieno? 6 pts

7 orbitais ligantes e 7 orbitais antiligantes

c) As ligações simples entre os carbonos presentes neste sistema poliênico são mais curtas ou mais longas que a ligação  $\sigma\text{C}-\text{C}$  do etano? Explique. 6 pts

São mais curtas. No etano temos que a ligação sigma entre os carbonos é do tipo  $\sigma\text{Csp}^3-\text{Csp}^3$ , enquanto nas ligações carbono-carbono deste sistema temos  $\sigma\text{Csp}^2-\text{Csp}^2$ . Orbitais  $\text{sp}^2$  tem 33% de caráter "s", enquanto que os orbitais  $\text{sp}^3$  tem apenas 25%. Deste modo, as ligações carbono-carbono deste sistema se dão entre carbonos mais eletronegativos (hibridizados em  $\text{sp}^2$ ) e mais **fortes e mais curtas**. Além disso, a deslocalização no sistema  $\pi$  (ressonância) também diminui o comprimento das ligações simples C-C (mas aumenta o comprimento das ligações duplas).

USP-QFL0344-Quim.Org.I-Bruno Paz