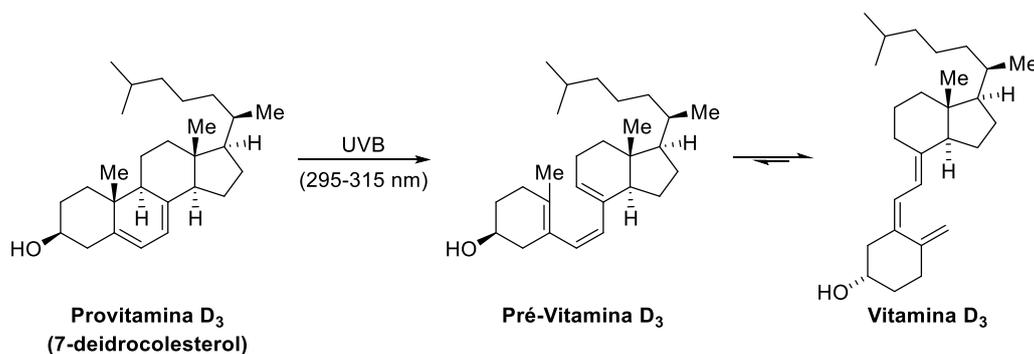


QFL0344 Lista de Exercícios 3

Nome Completo: _____

Número USP: _____

1- Exposição a radiação solar ultravioleta (~295-400 nm) pode causar queimaduras na pele (eritema), câncer de pele e fotoenvelhecimento. Entretanto, estudos recentes também sugerem que exposição a luz solar pode trazer benefícios como redução da pressão arterial e viabiliza a síntese cutânea da vitamina D₃. A dose ideal de exposição a luz solar deve levar ambos os riscos e benefícios em consideração (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2021**, *118*, e2015867118.)



Diga quantos carbonos sp² e carbonos quaternários estão presentes na provitamina D₃, pré-vitamina D₃ e vitamina D₃. Assinale todas as duplas ligações destes compostos como *E* ou *Z*. Assinale como *R* ou *S* os estereocentros da vitamina D₃.

2- A descoberta da geração de óxido nítrico - o gás diatômico NO - por células de mamíferos e sua função regulatória em vários processos fisiológicos são objeto de fascínio para os biólogos há mais de quatro décadas. A bioquímica do NO é complexa e novas descobertas acerca do controle da biossíntese do NO e mecanismos de transdução de sinal surgem periodicamente. O NO é um regulador chave para o funcionamento cardiovascular, metabolismo, neurotransmissão e imunidade. Anomalias na sinalização via NO são um fator central em várias doenças cardiovasculares, diabetes e câncer. (*Cell* **2022**, *185*, 2853.)

Mostre os diagramas de orbitais moleculares das três espécies a seguir: NO, NO⁺ e NO⁻. Coloque-as em ordem crescente de energia e comprimento de ligação e diga se são paramagnéticas ou diamagnéticas.

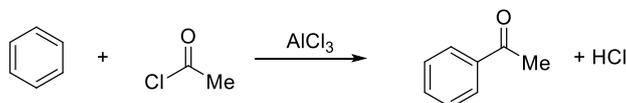
3- Os íons nitrito e nitrato foram, até pouco tempo atrás, considerados relativamente inertes. Esta visão foi consideravelmente modificada nos últimos 15 anos. Acumulou-se uma gama de evidências que demonstram que íons nitrito servem como um reservatório de óxido nítrico, podendo liberá-lo em condições fisiológicas na presença de enzimas chamadas nitrito-redutases (*Pharmacol. Rev.* **2020**, 72, 692.), processos que fazem parte da chamada via nitrato-nitrito-óxido nítrico.

Mostre as estruturas de ressonância dos íons nitrato e nitrito. Indique as ordens de ligação destes íons, hibridização do nitrogênio e ângulos de ligação.

4- Mostre as estruturas do propano, propeno e propino. Coloque em ordem crescente de energia e comprimento as ligações simples C–C. Explique seu raciocínio explicitando qual teoria de ligação foi utilizada.

5- Etileno, o mais simples dos alcenos, é um hormônio vegetal. Está envolvido no processo de maturação de frutas, desabrochar de flores e queda de folhas. Como o transporte de frutas maduras apresenta sérios problemas logísticos, muitas vezes estas são colhidas e transportadas antes da maturação e submetidas a amadurecimento artificial próximo a venda. Além do próprio etileno, acetileno pode ser utilizado neste processo. Nestes casos, acetileno é tipicamente gerado a partir da reação entre carbeto de cálcio (CaC_2) e água. Mostre o diagrama de orbitais moleculares do ânion presente no carbeto de cálcio. Indique a ordem de ligação deste ânion e se ele é paramagnético ou diamagnético.

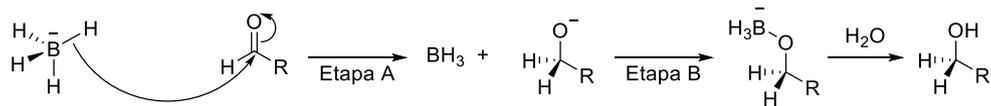
6- A acilação de Friedel-Crafts é uma reação muito utilizada para a introdução de cadeias laterais em anéis aromáticos em escala industrial.



a) Foram realizados vários estudos de mecanismo que sugerem a formação do intermediário $[\text{MeCO}]^+$, chamado de íon acílio. Dê a hibridização dos carbonos deste cátion.

b) Mostre as estruturas de ressonância presentes no cátion intermediário caso seja utilizado cloreto de benzoila no lugar do cloreto de acetila.

7- A redução de compostos carbonílicos a álcoois é uma importante reação de interconversão de grupos funcionais. Boroidretos são agentes redutores muito utilizados neste tipo de reação. Considere as reações a seguir:



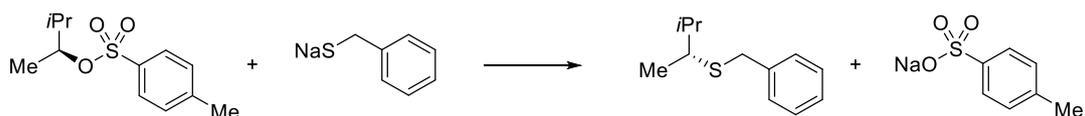
a) O ânion presente no NaBH_4 é isoeletrônico do metano. Mostre seu diagrama de orbitais moleculares e destaque/evidencie seu HOMO. (Utilize como base o diagrama de orbitais dado em aula)

b) Classifique os reagentes das etapas A e B como eletrófilos ou nucleófilos.

c) Indique os pares de elétrons do oxigênio do produto da etapa A (alcóxido). Dê a geometria molecular e a hibridização do Boro e do Carbono dos produtos da etapa A.

d) Qual a hibridização do boro no produto da etapa B?

8- Considere a reação a seguir:



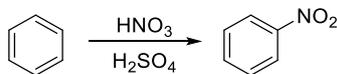
a) Mostre todos os pares de elétrons do tiolato de sódio (ânion de um tiol). Faça o mesmo para o ânion do produto.

b) Classifique os reagentes como eletrófilos ou nucleófilos.

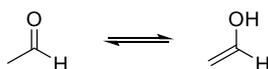
c) Assinale a estereoquímica, R ou S, do material de partida e do produto. Ocorreu retenção ou inversão da configuração ao longo desta reação?

9- A nitração de anéis aromáticos é uma reação de grande relevância para a síntese industrial de pigmentos, polímeros e fármacos. Pode ser realizada utilizando-se ácido nítrico na presença de um ácido ainda mais forte, como ácido sulfúrico. O íon nitrônio,

$[\text{NO}_2]^+$, é um intermediário-chave deste processo. É formado através da protonação do ácido nítrico seguida por uma desidratação. Mostre a estrutura de Lewis do íon nitrônio, espécie isoeletrônica do CO_2 . Qual a hibridização do nitrogênio neste íon?

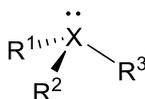


10- Na ausência de efeitos adicionais (como ressonância), as energias de ligação médias permitem determinar a estabilidade relativa de isômeros constitucionais. Um dos isômeros mostrados abaixo é rapidamente convertido no outro e não pode ser isolado.



Utilize os dados da tabela de energias de ligação utilizada para determinar qual dos isômeros acima é o mais estável. Mostre os passos do seu raciocínio.

11- Considere o composto hipotético a seguir, onde X pode ser nitrogênio ou fósforo e que R^1 , R^2 e R^3 são cadeias alquílicas ou arílicas:



Em que *cenários* este composto, quando em solução, poderia desviar a luz plano-polarizada?