

QFL0344 Lista de Exercícios 4

Nome Completo: _____

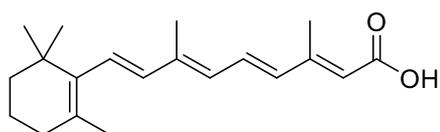
Número USP: _____

1- Para cada um dos alcenos a seguir, considere os comprimentos de onda em que apresentam máxima absorção (λ_{\max}), ou seja, maior absortividade molar.

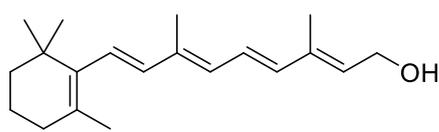
Alceno	λ_{\max}
Eteno	165 nm
Buta-1,3-dieno	217 nm
(3 <i>E</i>)-Hexa-1,3,5-trieno	258 nm
(3 <i>E</i> ,5 <i>E</i>)-Octa-1,3,5,7-tetraeno	290 nm

Construa o diagrama de orbitais moleculares dos sistemas π destes alcenos e explique a tendência observada para o valor de λ_{\max} . Mostre os planos nodais dos seus orbitais.

2- Várias empresas comercializam cosméticos baseados em retinóides para retardar – ou mesmo reverter – o envelhecimento cutâneo (em especial o fotoenvelhecimento). Há estudos que trazem evidência da atividade do ácido retinóico como inibidor de enzimas envolvidas na degradação de colágeno e na recuperação da formação de colágeno em pele foto-danificada (*J. Cutan. Med. Surg.* **2022**, 26, 71.). Infelizmente, uma meta-análise dos estudos feitos para avaliar o seu efeito terapêutico sobre o envelhecimento os dividiu entre os que não observaram melhora significativa e os que apresentaram problemas de metodologia (*J. Clin. Aesthet. Dermatol.* **2021**, 14, 33.). Considere a estrutura do retinol:



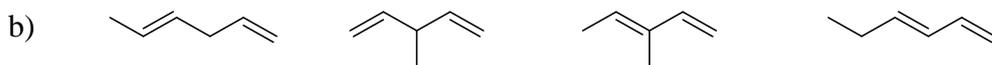
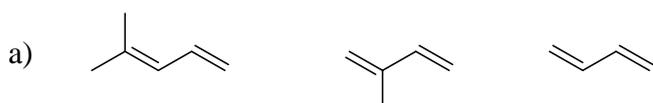
Ácido Retinóico (Tretinoína)



Retinol (Vitamina A)

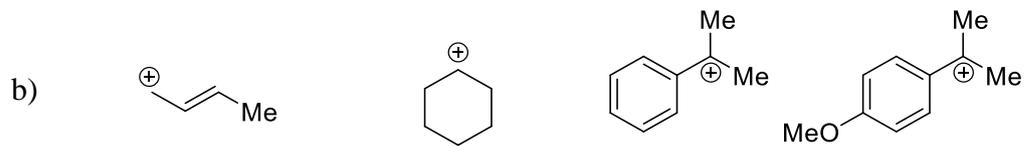
- Quantos elétrons estão presentes no sistema π do retinol?
- Quantos orbitais ligantes e antiligantes estão presentes no sistema π do retinol?
- Utilizando os dados de λ_{\max} da tabela do problema anterior, você esperaria que o retinol absorva na região do visível (~400-700 nm)?

3- Ordene os dienos a seguir segundo sua ordem de estabilidade. Justifique sua resposta.

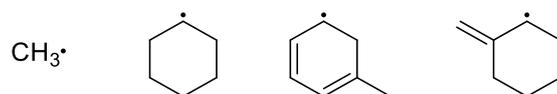


4- Ordene os carbocátions a seguir segundo suas ordens de estabilidade. Utilize todas as estruturas de ressonância necessárias para justificar sua resposta.





5- Ordene os radicais a seguir segundo suas ordens de estabilidade. Utilize todas as estruturas de ressonância necessárias para justificar sua resposta.

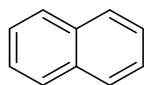


6- Mostre todas as estruturas de ressonância dos íons aromáticos a seguir. Qual a carga parcial (aproximada) sobre cada átomo de carbono?

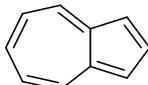


7- De acordo com a regra de Hückel, quais das estruturas a seguir são aromáticas?

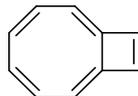
Quando necessário, escreva estruturas de Lewis onde há separação de cargas.



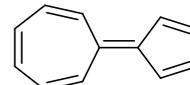
A



B

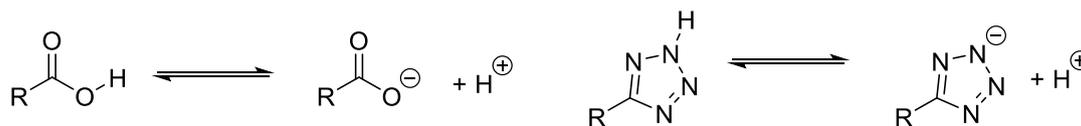


C



D

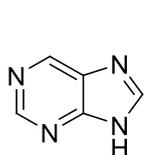
8- Durante o planejamento de novos fármacos, o tetrazol é um heteroaromático muito utilizado como isómero de um ácido carboxílico uma vez que ambos apresentam acidez muito parecida.



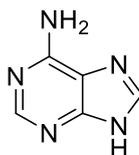
a) Mostre as estruturas de ressonância do ânion do tetrazol.

b) Para R = alquil, indique qual estrutura canônica do item (a) faz a menor contribuição para o híbrido de ressonância.

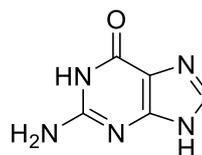
9- Adenina e guanina são as bases nitrogenadas dos ácidos nucleicos derivadas de um sistema heterocíclico altamente nitrogenado chamado de purina. Indique a hibridização dos quatro nitrogênios da purina. Ela apresenta aromaticidade? Em que tipo de orbitais estão seus pares de elétrons?



Purina



Adenina



Guanina

10- De forma similar aos demais alcenos, a hidrogenação do *cis*-cicloocteno é exotérmica e ocorre com $\Delta H^\circ = -23 \text{ kcal mol}^{-1}$. A hidrogenação do *trans*-cicloocteno, também exotérmica, $\Delta H^\circ = -34 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entretanto, a hidrogenação completa do cicloocta-1,3,5,7-tetraeno apresenta $\Delta H^\circ = -101 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dê uma explicação para estes valores utilizando os fatores envolvidos na estabilidade dos alcenos e os conceitos de aromaticidade/antiaromaticidade.

11- A letucenina é um dos cromóforos responsáveis pelo escurecimento em folhas de alface (*J. Agric. Food Chem.* **2014**, 62, 4747.). Já a colchicina, apesar de sua relativa toxicidade, tem sido utilizada em medicina tradicional a milênios. É um anti-inflamatório cujo mecanismo de ação só agora está sendo satisfatoriamente elucidado (*Nat. Metabolism* **2021**, 3, 513.). Ainda é muito utilizada para o tratamento de artrite gotosa crônica (gota). Vários estudos (randomizados e duplo-cego) foram realizados em 2020-2021 onde se investigou a viabilidade deste composto para o tratamento de pacientes infectados por COVID-19. Infelizmente, uma meta-análise destes estudos (*J. Clin. Med.* **2022**, 11, 2615.) concluiu que não houve queda estatisticamente significativa das taxas de mortalidade e tempo de hospitalização.

Estes compostos apresentam caráter aromático?

