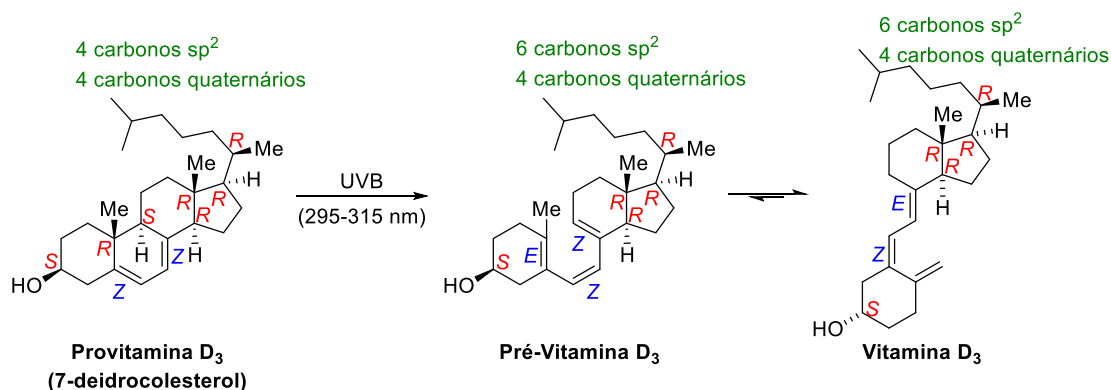


QFL0344 Lista de Exercícios 3 - Gabarito

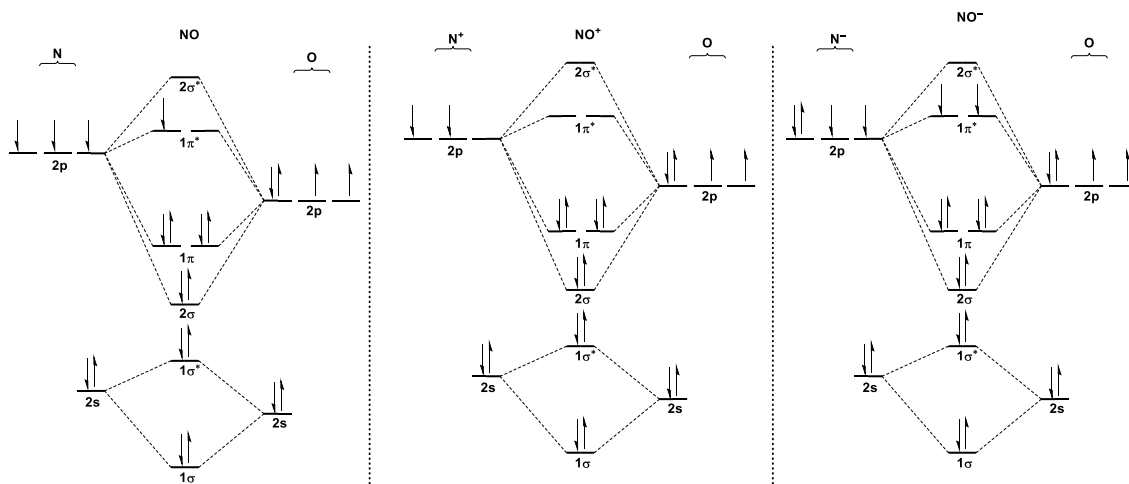
1- Exposição à radiação solar ultravioleta (~295-400 nm) pode causar queimaduras na pele (eritema), câncer de pele e fotoenvelhecimento. Entretanto, estudos recentes também sugerem que exposição a luz solar pode trazer benefícios como redução da pressão arterial e viabiliza a síntese cutânea da vitamina 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 a 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 presentes em 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.



Através dos diagramas de orbitais moleculares acima, temos que

NO: paramagnético, O.L: 2.5 // NO⁺: diamagnético, O.L: 3 NO⁻: diamagnético: O.L: 2

Logo: Comprimento de Ligação: NO⁺ < NO < NO⁻ e Força de Ligação: NO⁻ < NO < NO⁺

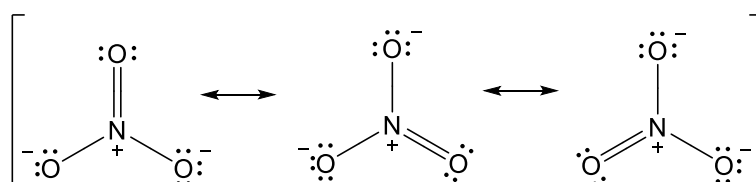
Para os que estiverem interessados: *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 1064.

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.

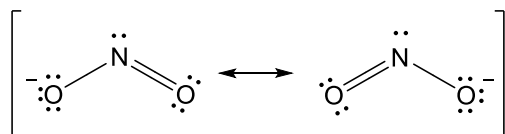
Para o Nitrato:

O nitrogênio está hibridizado em sp², ângulos de ligação de 120°, ordem de ligação = 4/3 ~1.33 (3σ sigmas e 1 π igualmente divididas sobre 3 ligações N–O)



Para o Nitrito:

O nitrogênio está hibridizado em sp^2 , ângulos de ligação de $\sim 120^\circ$, ordem de ligação = 1.5 (2 σ sigmas e 1 π igualmente divididas sobre 2 ligações N–O)

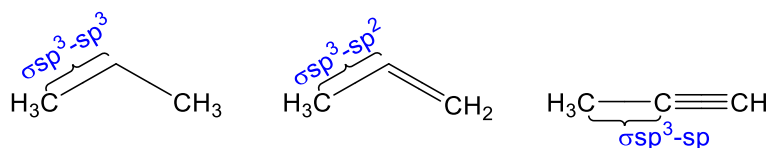


4- Mostre as estruturas do propano, propeno e propino. Coloque ***em ordem crescente*** de energia e comprimento as ***ligações simples*** C–C. Explique seu raciocínio explicitando qual teoria de ligação foi utilizada.

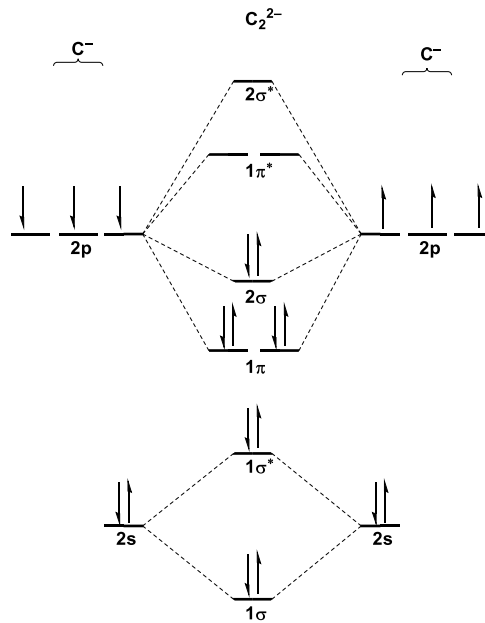
Pela teoria da ligação de valência, temos que a ligação simples σ C–C se dá entre carbonos sp^3 – sp^3 no propano, sp^3 – sp^2 no propeno e sp^3 – sp no propino, portanto

Comprimento da ligação simples σ C–C: propino < propeno < propano

Força da ligação simples σ C–C: propano < propeno < propino

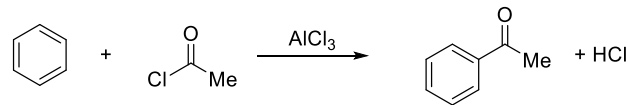


5- Etileno, o mais simples dos alcenos, é um hormônio vegetal. Está envolvido no processo de maturação de frutas, desabrochar de flores e queda de folhas. Como o transporte de frutas maduras apresenta sérios problemas logísticos, muitas vezes estas são colhidas e transportadas antes da maturação e submetidas 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.

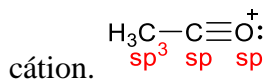


Pelo diagrama de O.M. do C_2^{2-} temos: diamagnético, O.L = 3

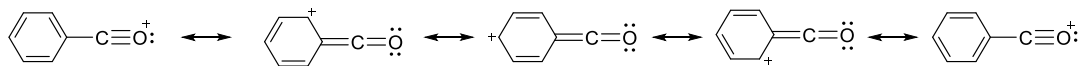
6- A acilação de Friedel-Crafts é uma reação muito utilizada para a introdução de cadeias laterais em anéis aromáticos em escala industrial.



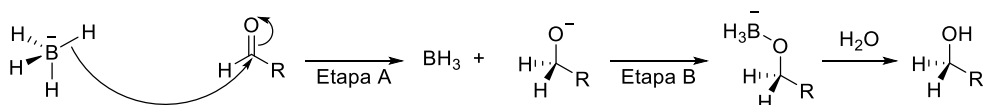
a) Foram realizados vários estudos de mecanismo que sugerem a formação do intermediário $[MeCO]^+$, chamado de íon acílio. Dê a hibridização dos carbonos deste



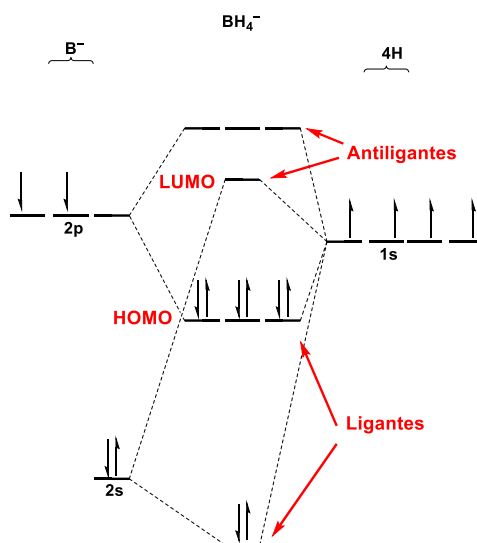
b) Mostre as estruturas de ressonância presentes no cátion intermediário caso seja utilizado cloreto de benzoila no lugar do cloreto de acetila.



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)

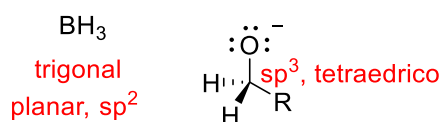


b) Classifique os reagentes das etapas A e B como eletrófilos ou nucleófilos.

Etapa A: BH_4^- = nucleófilos, Aldeído = eletrófilo.

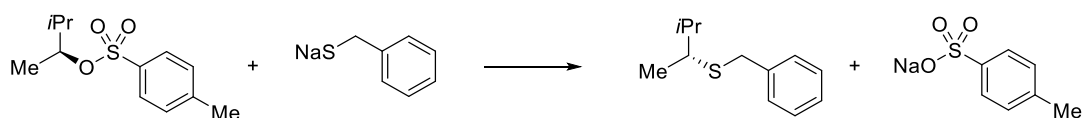
Etapa B: BH_3 = eletrófilo Alcóxido = nucleófilo

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.

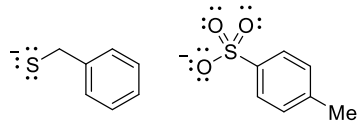


d) Qual a hibridização do boro no produto da etapa B? sp^3

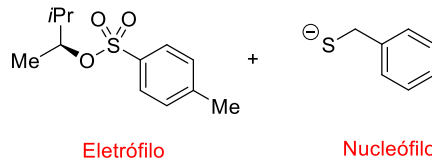
8- Considere a reação a seguir:



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

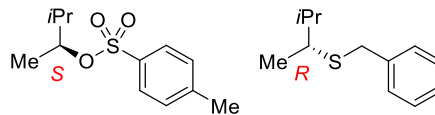


b) Classifique os reagentes como eletrófilos ou nucleófilos.

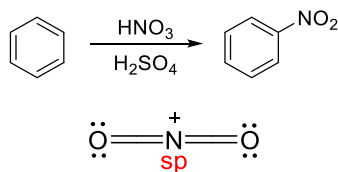


c) Assinale a estereoquímica, R ou S, do material de partida e do produto. Ocorreu retenção ou inversão da configuração ao longo desta reação?

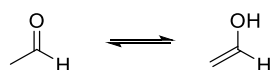
Ocorreu inversão de configuração



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.

$$\Delta H \sim E. [\text{Ligações Quebradas}] - [E. \text{Ligações Formadas}]$$

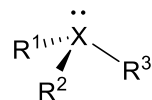
$$\Delta H \sim [E.L.C=O + E.L.C-H + E.L.C-C] - [E.L.C=C + E.L.O-H + E.L.C-O]$$

$$\Delta H \sim [749 + 411 + 346] - [602 + 459 + 358] = 1506 - 1419 = 87 \text{ kJ/mol}$$

| Ligações Quebradas (Aldeído) | Ligações Formadas (Enol) |
|------------------------------|--------------------------|
| C=O: 749 | C=C: 602 |
| C-H: 411 | O-H: 459 |
| C-C: 346 | C:-O = 348 |

* (kJ/mol) Este exemplo visa ilustrar que, em geral um composto carbonílico é mais estável. Neste exemplo o aldeído é ~ 87 kJ/mol que sua forma enólica

11- Considere o composto hipotético a seguir, onde X pode ser nitrogênio ou fósforo e que R¹, R² e R³ são cadeias alquílicas ou arílicas:



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

É possível termos um composto quiral capaz de desviar a luz plano-polarizada quando:

1- X = P e R¹ ≠ R² ≠ R³, uma vez que o par de elétrons do fósforo é configuracionalmente estável. Devido a seu grande caráter de orbital s (<5% de hibridização), a inversão deste par de elétrons é muito lenta. (estereocentro localizado sobre o átomo de fósforo)

→ Se X = N, mesmo que R¹ ≠ R² ≠ R³, a rápida reação de inversão do par de elétrons do nitrogênio faz com que qualquer estereocentro localizado sobre o nitrogênio seja rapidamente racemizado. Entretanto, isso **não** afeta os demais estereocentros do composto, ainda temos o seguinte cenário:

2- X = N e R¹, R² ou R³ conterem ao menos um elemento de quiralidade uma vez que a inversão do par de elétrons do átomo de nitrogênio **não** afeta os demais estereocentros do composto. Ou seja, **aminas podem ser quirais**, mas o estereocentro do nitrogênio **não** irá contribuir para a quiralidade do composto.