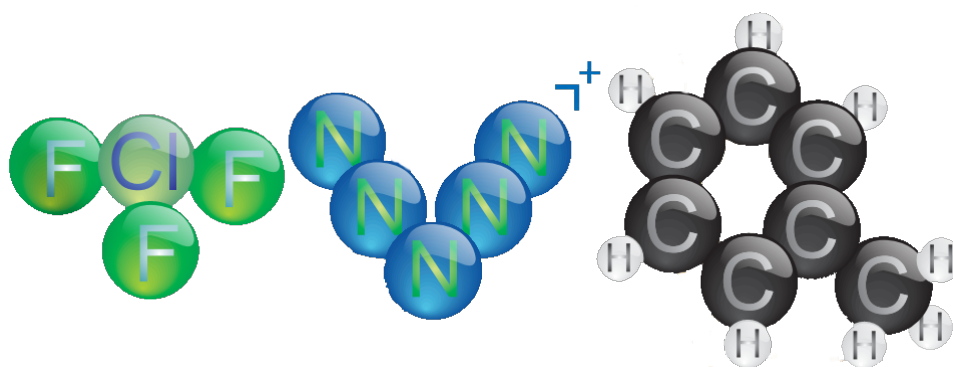


# Prova – TVQ 2018 – 2<sup>a</sup> Fase

## 3<sup>a</sup> Semana – Química Orgânica

---



Início: 17/09/2018 – Término: 23/09/2018

---

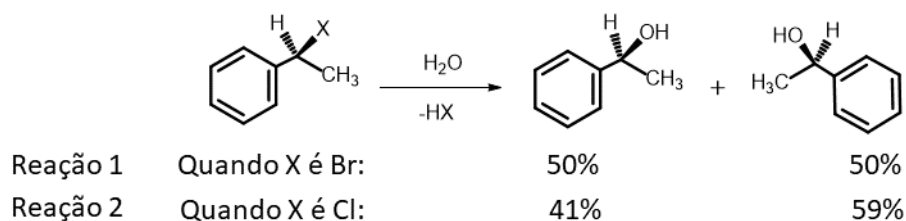
Leia atentamente as instruções abaixo:

1. Essa prova possui 2 questões. Apenas uma deve ser escolhida para ser respondida.
2. As respostas podem ser escritas a mão ou por meios eletrônicos, no entanto, devem ser enviadas no formato de arquivo .pdf.
3. As respostas das questões devem ser preenchidas e enviadas de forma eletrônica através do site: <http://torneiovirtualdequimica.com.br/>
4. A prova pode ser realizada com o auxílio de materiais bibliográficos. Nas questões onde há indicação, é aconselhado a leitura do material.
5. A data limite para envio das respostas é dia 23 de Setembro de 2018. Não serão aceitas respostas enviadas fora deste prazo.

# 1 Reações de Substituição Nucleofílica e Eliminação

As reações de substituição nucleofílica são reações nas quais um nucleófilo substitui um grupo de partida em uma posição do substrato com caráter eletrofílico (reações 1 e 2, apresentadas abaixo). As reações de substituição podem ocorrer por duas vias, substituição unimolecular ( $S_N1$ ) ou substituição bimolecular ( $S_N2$ ). O favorecimento de uma via em detrimento de outra ocorre em função de diferentes aspectos reacionais: substratos dos reagentes, nucleófilos e solventes. Como as reações via  $S_N1$  e  $S_N2$  em carbonos estereogênicos geram produtos diferentes, é fundamental se conhecer quais parâmetros favorecem uma rota em detrimento de outra.

Além disso, outras reações podem competir com as substituições nucleofílicas. É o caso das reações de eliminação, que ocorrem com a eliminação de dois átomos, ou grupo de átomos.



Sobre o enunciado e com base nos seus conhecimentos de Química, responda os seguintes itens.

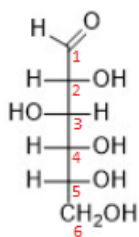
- Na figura acima estão apresentados três compostos quirais. Determine a configuração R ou S de cada um dos carbonos estereogênicos. Explique seu raciocínio.
- A reação 1 ocorre pela via  $S_N1$  ou  $S_N2$ ? Justifique sua resposta, em seguida, proponha um mecanismo reacional.
- Considere que a Reação 2 ocorre pela via  $S_N1$ , nas mesmas condições experimentais que a reação 1. A proporção dos produtos R e S observada é a esperada? Justifique como o resultado observado é possível.
- Supondo que você esteja interessado apenas no enantiômero R, apresente duas condições reacionais que você utilizaria para a reação 2. Justifique sua resposta.

- (e) Esquematize um gráfico de Energia Livre de Gibbs em função da coordenada reacional para as reações via  $S_N1$  e  $S_N2$ .
- (f) A tentativa de utilizar o íon terc-butóxido como nucleófilo não fornece o produto de substituição nucleofílica. Apresente o produto da reação utilizando terc-butóxido de potássio, evidencie o mecanismo da reação e justifique porque a reação não ocorre via substituição nucleofílica. Além disso, explique porque a formação desse produto é favorecida termodinamicamente.

## 2 Açúcares

As vezes temos a impressão que a ciência se desenvolve de forma gradual. No entanto descobertas científicas estão muitas vezes atreladas a fatores históricos ou grandes coincidências. Por exemplo durante o século XIX foi observado um extenso desenvolvimento da química de compostos aromáticos, impulsionado pelo interesse econômico sobre o estudo e desenvolvimento de corantes sintéticos, como a mauveína descoberta por Perkin. De forma que pelo final do século a estrutura do benzeno, uma das moléculas mais elusivas e simbólicas da química já era amplamente aceita entre os cientistas.

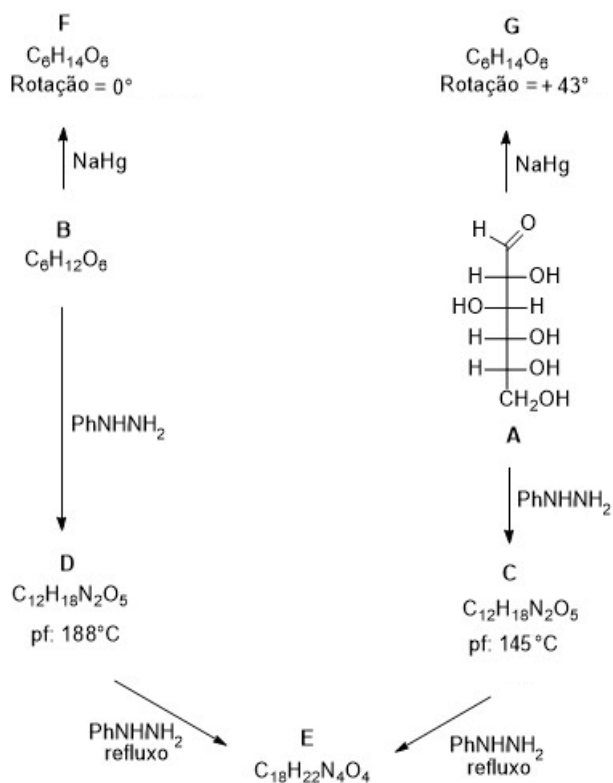
Entretanto outras áreas, como a química dos açúcares, ainda representavam grandes desafios para os cientistas da época. Apesar de seu isolamento séculos antes, a estrutura da glicose ainda era um mistério. Porém na década de 1890, principalmente devido aos estudos realizados no laboratório de Emil Fischer, foram propostos novos modelos que permitiram representar mais facilmente na época essa nova classe de moléculas.



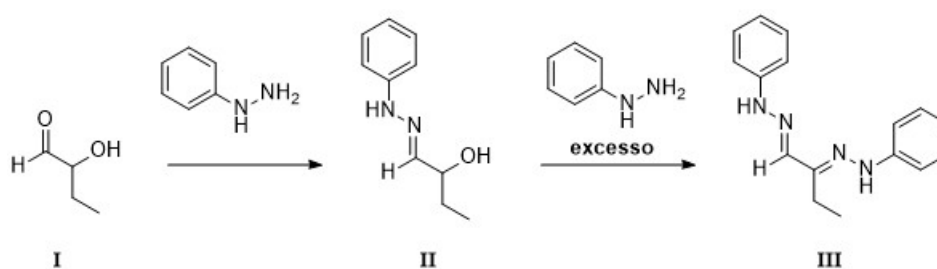
Introduzida por Fischer em 1891, sua representação considerava a possibilidade da geometria tetraédrica dos substituintes do carbono, já estudada por outros cientistas como van't Hoff, porém observando suas projeções em um plano. Nessa projeção os átomos de carbono da cadeia principal são numerados de cima para baixo, sendo o do topo o carbono C1. Atualmente sua utilização não é recomendada pela IUPAC, porém ainda é muito usada na representação de açúcares.

Como um exercício mental para apreciar as descobertas de Fischer e seus alunos, suponha que agora você está no papel de um aluno de doutorado no laboratório de Emil Fischer. Você está em 1890 e infelizmente técnicas como ressonância magnética nuclear ou cristalografia de raios-X ainda não foram inventadas. Suas principais ferramentas para a elucidação de estruturas são medições de ponto de fusão, utilização de um polarímetro (equipamento utilizado para medição da rotação da luz polarizada), resultados de análises elementares e o mais importante: seu cérebro.

Considere que você obteve os seguintes resultados, sumarizados na seguinte figura abaixo.



O reagente fenilhidrazina, descoberto por Fischer durante seu doutorado, foi muito importante para o estudo dos açúcares devido a sua reação característica com os mesmos.



Você tem apenas uma semana para resolver esse mistério a tempo de finalizar sua tese de Doutorado antes de sua defesa. Com base nas informações acima e nos seus conhecimentos de química, responda os itens abaixo. É necessário demonstrar seu raciocínio na determinação das estruturas desconhecidas.

Sobre o enunciado e com base nos seus conhecimentos de Química, responda os seguintes itens.

- 
- (a) Durante a reação de I com a fenilhidrazina, qual é a outra espécie química que, apesar de não estar representada na reação acima, é formada nesta etapa?
- (b) Represente o mecanismo detalhado para a transformação de I para II.
- (c) Sabe-se que ambos A e B quando aquecidos em excesso de fenilhidrazina formam o mesmo produto E. O que essa observação permite concluir sobre a configuração dos carbonos C2, C3, C4 e C5 das estruturas A e B ?
- (d) Sabendo que a amálgama de mercúrio e sódio é um forte agente redutor, identifique a estrutura G.
- (e) Qual é a estrutura do composto F? Porque F não apresenta rotação específica da luz polarizada, enquanto G apresenta?
- (f) Identifique A, B, C, D e E (represente o segmento proveniente do açúcar através de sua correta representação de Fischer). Como a conclusão do item anterior permite confirmar sua conclusão sobre as estruturas A, B, C, D e E ?