

# Prova professor substituto edital 448/2020

A Prova Escrita (PESO 3) constará de questões considerando todos os pontos do programa da Prova Escrita.

Informações:

- Tempo de prova: 1h 30 min (controlado eletronicamente)
- Manter câmera ligado e microfone aberto
- Proibido atender celular ou enviar e receber mensagens
- Nota mínima 6,0
- Prova contém 15 questões

\* Obrigatória

1

Informe seu nome completo: \*

Considere as sentenças abaixo e responda:

I) O pKa de um ácido cuja base conjugada é mais forte do que a base conjugada de um determinado solvente não pode ser medido nesse solvente.

II) Quando o número de carbonos é o mesmo, um álcool primário será mais ácido do que um álcool terciário, devido ao efeito indutivo do grupo alquila na desestabilização da carga negativa.

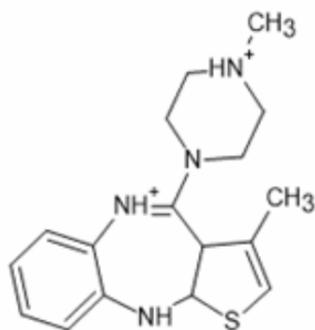
III) O tiofenol é mais ácido do que o fenol pois no primeiro caso o efeito de estabilização da carga negativa da base conjugada por ressonância com o anel aromático é mais pronunciado.

IV) Fatores intrínsecos relacionados à acidez devem ser estudados em fase gasosa e são governados principalmente pela entalpia de dissociação.

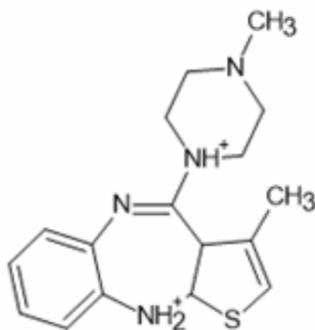
(1 Ponto)

- As afirmativas I e IV são as únicas verdadeiras sempre.
- apenas as afirmativas I, III e IV são verdadeiras
- As afirmativas I e IV são verdadeiras e a afirmativa II pode ser verdadeira ou falsa dependendo da situação.
- As afirmativas I, III e IV são verdadeiras e a afirmativa II pode ser verdadeira ou falsa, dependendo da situação.
- Todas as alternativas podem ser verdadeiras.

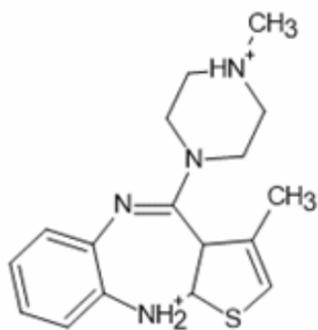
A absorção de fármacos é um processo que depende da sua capacidade de permeação através de células. Portanto, a presença de grupos iônicos na estrutura dificulta a passagem por membranas lipídicas. Considerando o fármaco a seguir, qual seria a espécie encontrada no estômago em maior concentração:  
(1 Ponto)



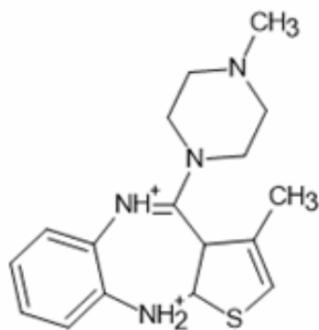
(I)



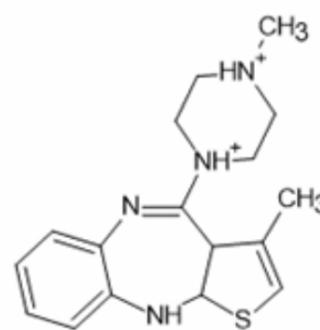
(II)



(III)



(IV)



(V)

 (I)

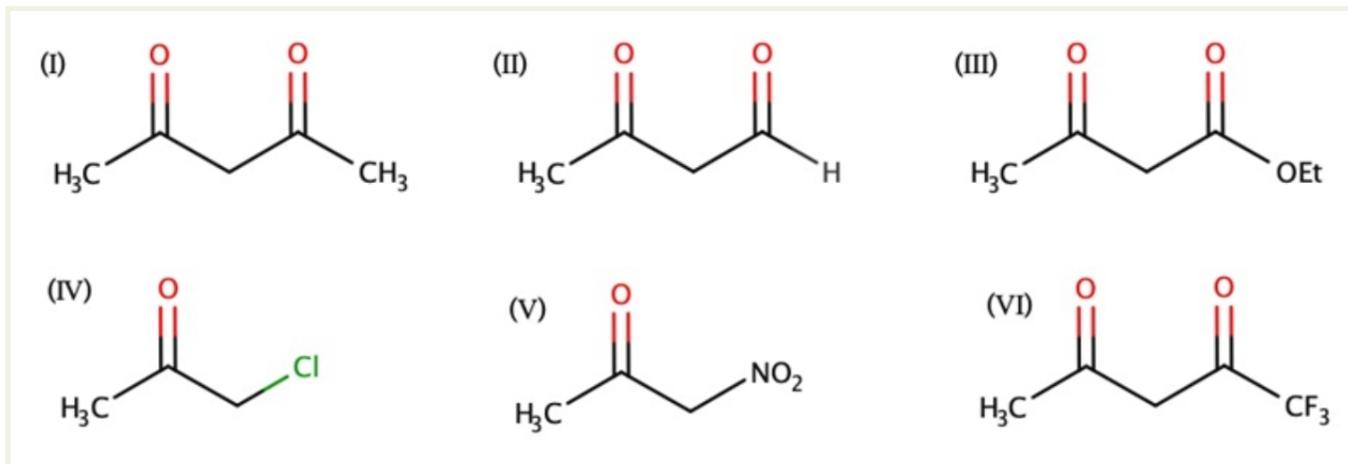
 (II)

 (III)

 (IV)

 (V)

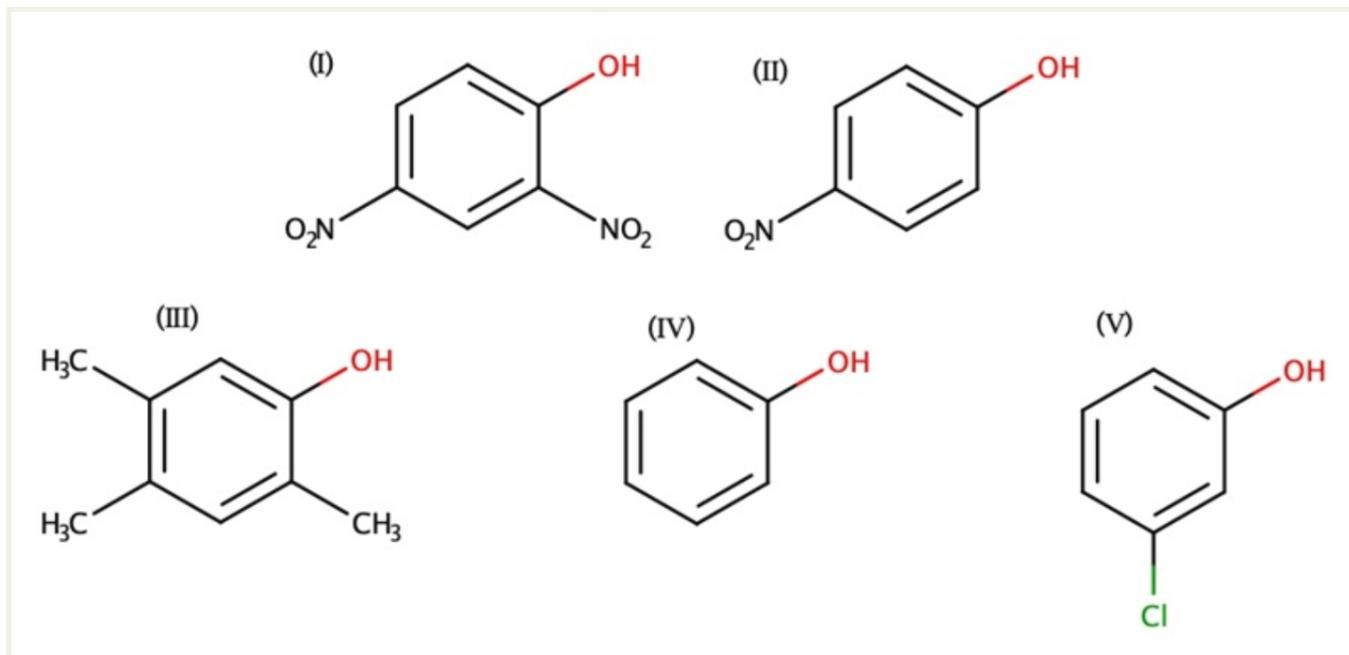
Atribua os seguintes valores de pKa (9,0; 16,5; 10,7; 4,7; 5,1; 5,9) para os compostos abaixo e indique qual das alternativas melhor corresponde à sua associação:  
(1 Ponto)



- (I) pKa 9,0; (II) pKa 5,1; (III) pKa 10,7; (IV) pKa 16,5; (V) pKa 5,9; (VI) pKa 4,7
- (I) pKa 9,0; (II) pKa 4,7; (III) pKa 10,7; (IV) pKa 16,5; (V) pKa 5,1; (VI) pKa 5,9
- (I) pKa 10,7; (II) pKa 5,9; (III) pKa 9,0; (IV) pKa 16,5; (V) pKa 5,1; (VI) pKa 4,7
- (I) pKa 9,0; (II) pKa 5,9; (III) pKa 10,7; (IV) pKa 16,5; (V) pKa 5,1; (VI) pKa 4,7
- pKa 16,5; (II) pKa 5,9; (III) pKa 9,0 (IV) pKa; 10,7; (V) pKa 5,1; (VI) pKa 4,7

Os fenóis abaixo apresentam valores de pKa aproximados de 4,0; 7,0; 8,0; 10,0 e 11,0, indique qual das alternativas melhor associa estes valores com os respectivos fenóis.

(1 Ponto)



- (i) pka 4, (ii) pka7, (iii)pka 9, (iv) pka 10, (V) pka 11
- (i) pka 4, (ii) pka7, (iii)pka 11, (iv) pka 10, (V) pka 9
- (i) pka 9, (ii) pka 10, (iii)pk 11, (iv) pka 7, (V) pka 4
- (i) pka 11, (ii) pka10, (iii)pka 9, (iv) pka 4, (V) pka 7
- (i) pka 7, (ii) pka 4, (iii)pka 11, (iv) pka 9, (V) pka 10

6

Qual deve ser o deslocamento químico mais provável para o espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de uma solução de 10% de formol em água deuterada obtido após dois dias do preparo da amostra.

(1 Ponto)

- 123ppm
- 25ppm
- 83ppm
- 170ppm
- 138ppm

7

Complete:

A etapa de \_\_\_\_\_ é importante em dois momentos: No início do mecanismo de \_\_\_\_\_ se o grupo de saída for \_\_\_\_\_ e na etapa final do mecanismo se o \_\_\_\_\_ for \_\_\_\_\_.

(1 Ponto)

- Transferência de próton;  $\text{S}_{\text{N}}1$ ; hidroxila; nucleófilo; neutro.
- Eliminação;  $\text{E}1$ ; iodo; eletrófilo; positivo
- Substituição;  $\text{S}_{\text{N}}1$ ; hidroxila; nucleófilo; neutro
- Substituição;  $\text{S}_{\text{N}}2$ ; iodo; nucleófilo; neutro
- Transferência de próton;  $\text{E}1$ ; iodo; eletrófilo; negativo

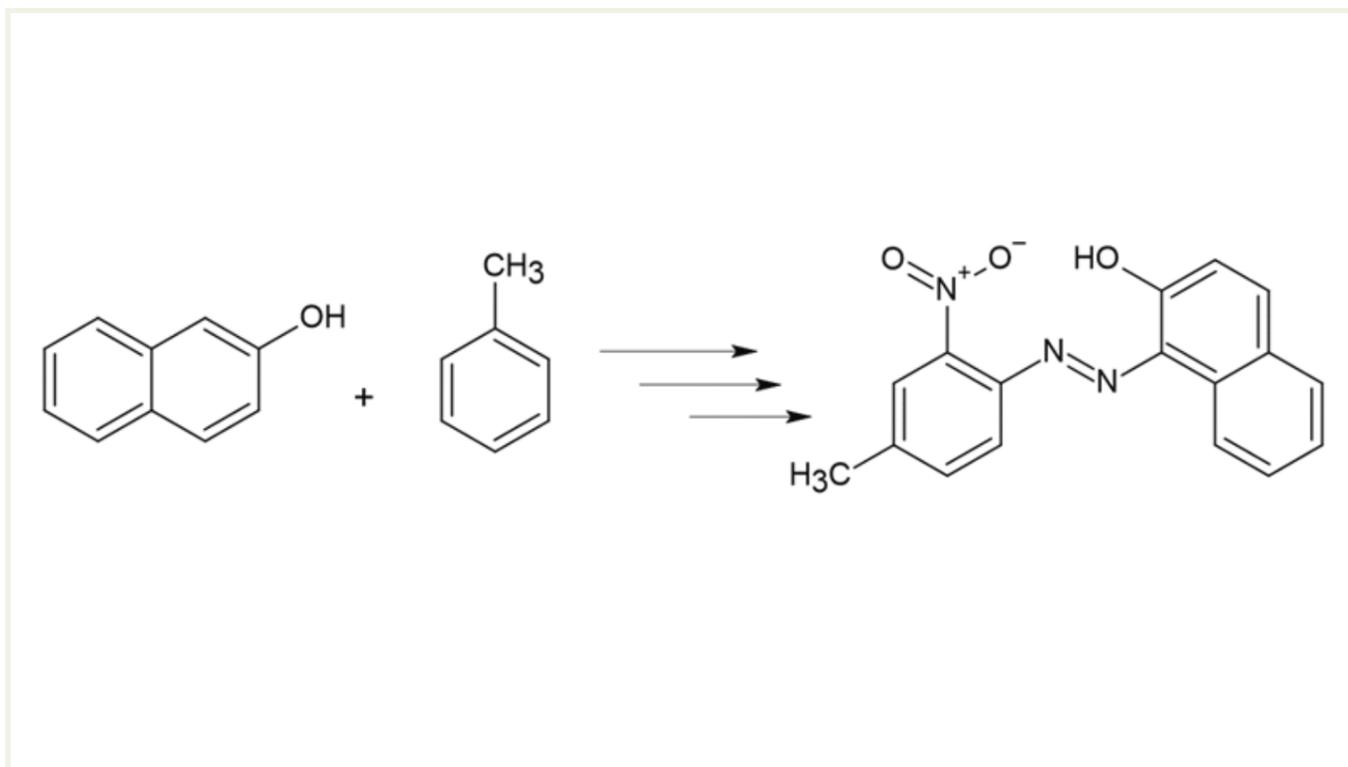
Complete:

Uma cetona cíclica pode reagir com um perácido orgânico onde um dos oxigênios atua como \_\_\_\_ atacando a carbonila formando um intermediário \_\_\_\_\_. A seguir, ocorre uma \_\_\_\_\_intramolecular devido a um \_\_\_\_\_de cinco membros. Finalmente, a carbonila é restabelecida com migração simultânea de um \_\_\_\_gerando um(a) \_\_\_\_\_.

(1 Ponto)

- nucleófilo; tetraédrico; transferência de próton; estado de transição; grupo alquila; lactona.
- eletrófilo; polar; transferência de próton; anel; hidrogênio; ester.
- nucleófilo; polar; eliminação; anel; grupo alquila; lactona.
- eletrófilo; tetraédrico; eliminação; anel; hidrogênio; ester.
- nucleófilo; tetraédrico; adição; estado de transição; oxigênio; ester.

O corante a seguir pode ser sintetizado a partir do tolueno e 2-naftol. Indique qual sequência de reações seria mais eficiente para se obter o corante desejado.  
(1 Ponto)



- Nitração, redução de grupo nitro, acetilação, nitração, desacetilação, preparação e acoplamento de arenodiazônio
- Nitração, nitração, redução de grupo nitro, acetilação, desacetilação, preparação e acoplamento de arenodiazônio
- sulfonação, Nitração, redução de grupo nitro, desulfonação, nitração, preparação e acoplamento de arenodiazônio
- Nitração, redução de grupo nitro, preparação e acoplamento de arenodiazônio, nitração
- Nitração, nitração, redução de grupo nitro, preparação e acoplamento de arenodiazônio

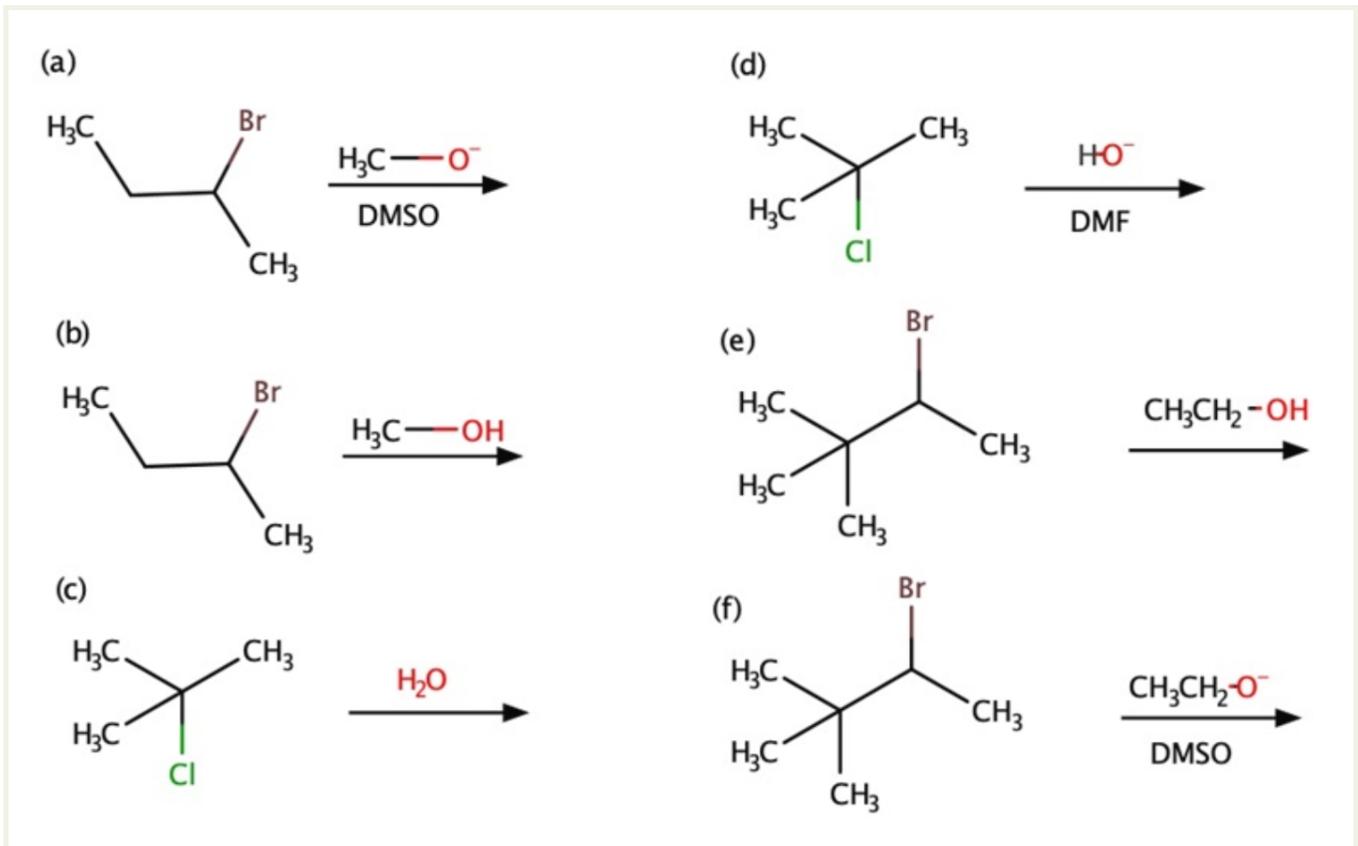
Complete:

Uma reação de substituição nucleofílica aromática (S<sub>N</sub>Ar) geralmente precisa de substituintes \_\_\_\_\_ do anel nas posições \_\_\_\_\_ permitindo que \_\_\_\_\_ ataque o carbono ligado ao \_\_\_\_\_ formando o complexo \_\_\_\_\_.

(1 Ponto)

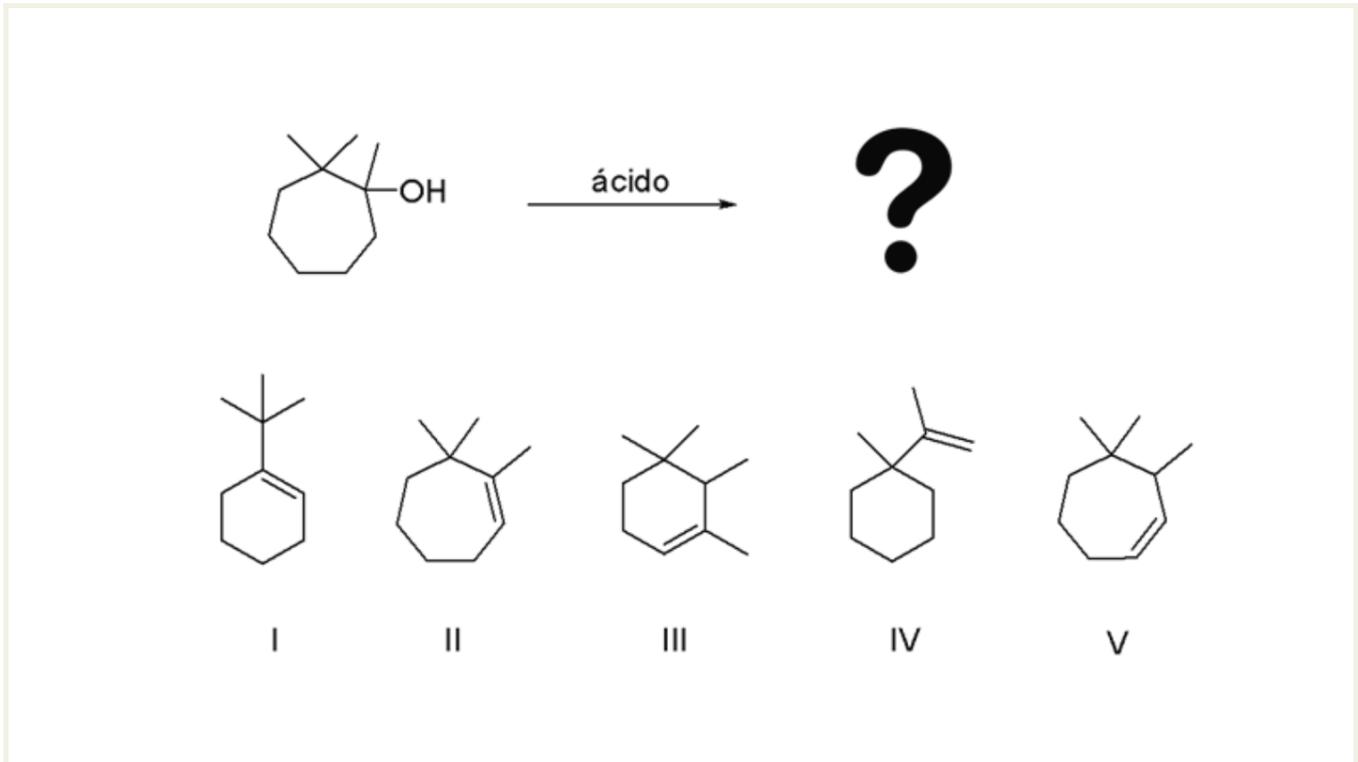
- retiradores de elétrons; orto e para; uma base forte; grupo de saída; de Meisenheimer
- retiradores de elétrons; orto e para; uma base fraca; grupo nucleófilo; de Meisenheimer
- retiradores de elétrons; orto e para; uma base forte; grupo eletrofilo; sigma
- doador de elétrons; somente para; uma base forte; grupo de saída; sigma
- doador de elétrons; orto e para; uma base fraca; grupo eletrofílico; de Meisenheimer

Nas reações abaixo, quando é observado o produto de eliminação, este é formado preferencialmente via E1 ou E2?  
(1 Ponto)



- E2, E2, E1, E1, E1, E2
- E2, E1, E1, E1, E1, E2
- E2, E2, E1, E2, E1, E2
- E2, E1, E1, E2, E1, E2
- n.d.a

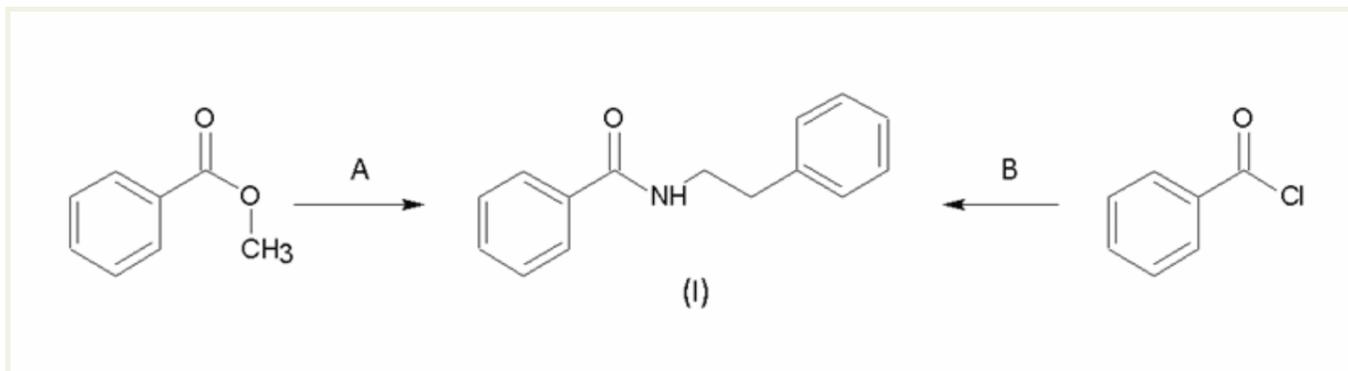
Considere a reação abaixo e os compostos I – V. Serão possíveis produtos para essa reação os compostos:  
(1 Ponto)



- II, III e IV
- I, II, III e IV
- I, II, III e V
- I, II e IV
- I, II e III

A preparação do composto (I) pode ser realizado a partir de reagentes de partida distintos, que envolve múltiplas etapas elementares. Partindo dos reagentes da rota A e rota B, qual o número mínimo de etapas que podem ser classificadas como transferência de próton, respectivamente?

(1 Ponto)



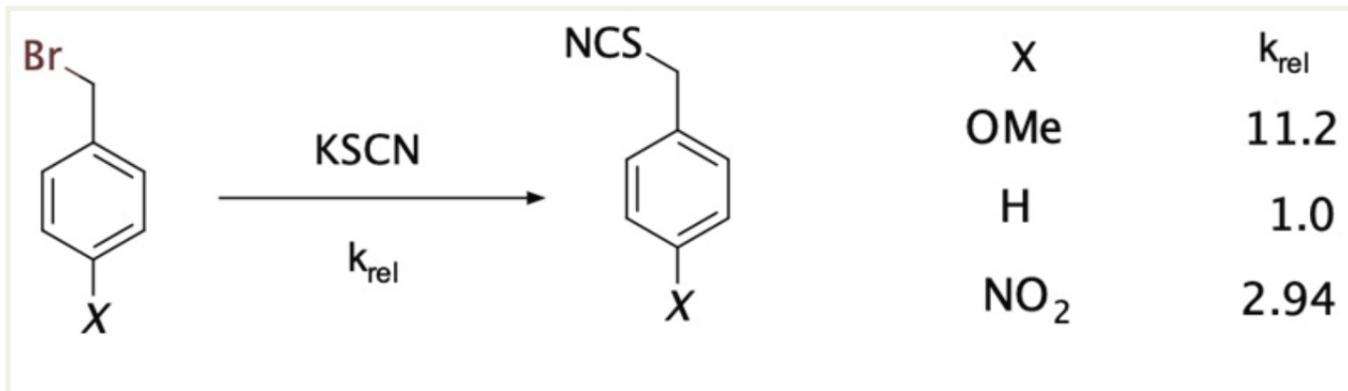
- 4 e 1
- 3 e 2
- 2 e 1
- 4 e 3
- 2 e 4

Considere a reação abaixo e os dados experimentais apresentados e com base nisso marque a opção mais coerente.

Outros dados experimentais:

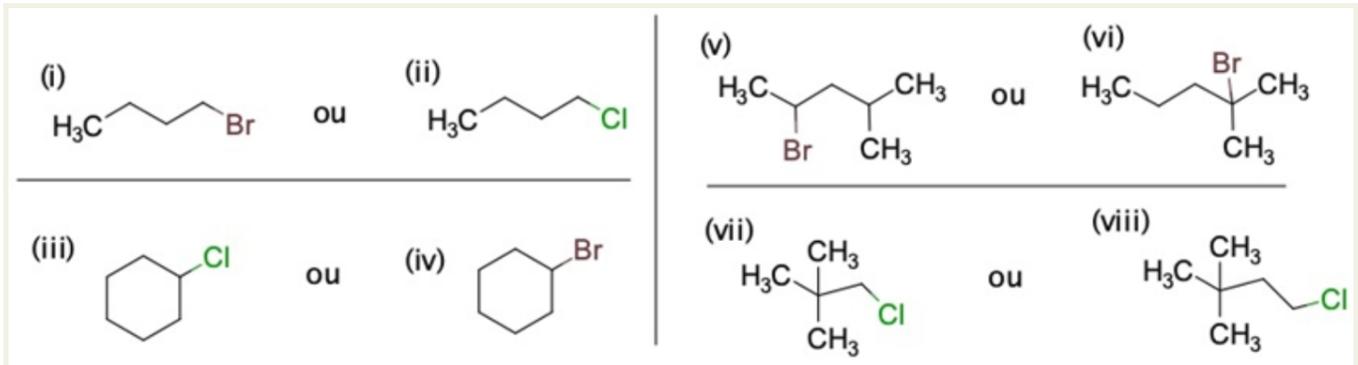
- Dois valores de rho são observados no plot de Hammett: - 3,89 e 0,60
- Quando um hidrogênio  $\alpha$  é substituído por um deutério observa-se um efeito isotópico nulo para os três substituintes.

(1 Ponto)



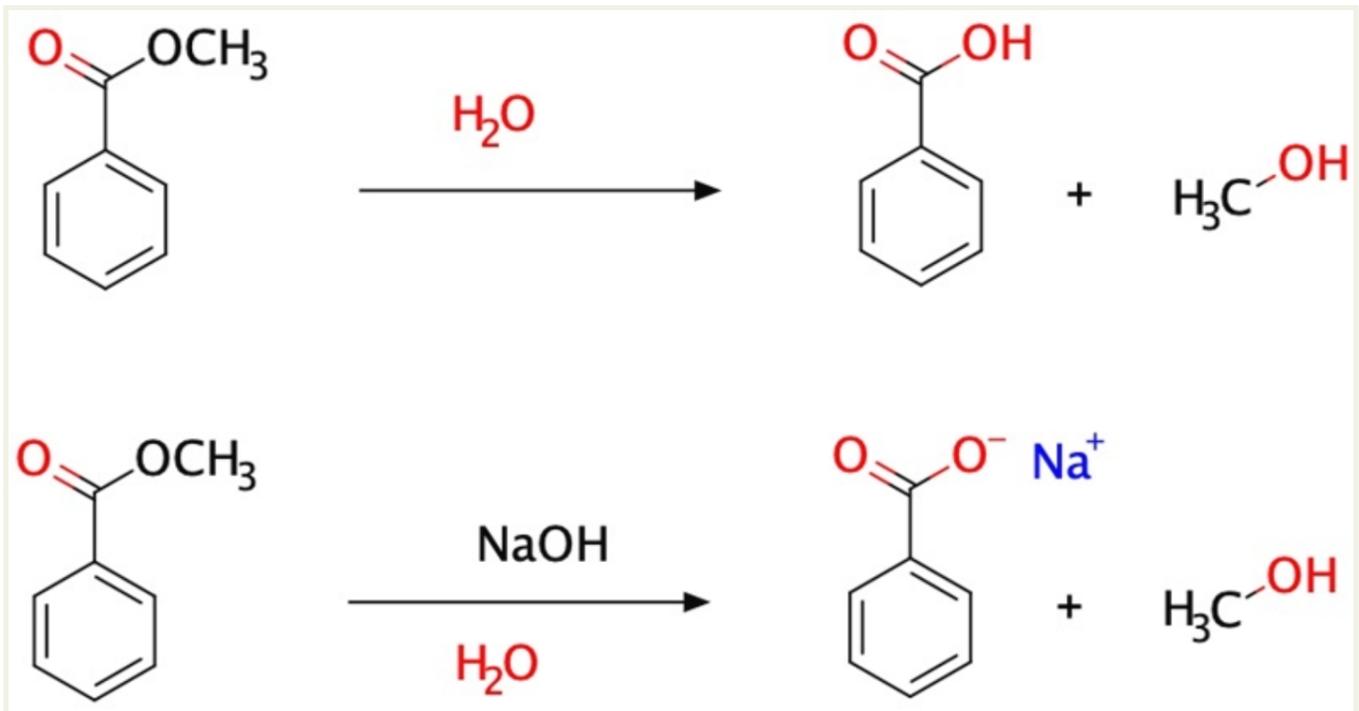
- Quando o substituinte é um grupo metoxi, a substituição se dá por um mecanismo de SN1. Além disso, no plot de Hammett, a curva cruzaria esse ponto com um valor negativo da primeira derivada.
- Há uma mudança no mecanismo da reação com a mudança do substituinte ligado ao anel aromático e, com base nos fatos, claramente uma substituição se dá pela formação de um carbocátion e a outra não.
- Claramente há uma mudança no mecanismo da reação com a mudança do substituinte ligado ao anel aromático e um mecanismo de substituição por single-electron transfer (SET) seria uma possibilidade em um dos casos.**
- O mecanismo mais plausível para a reação é uma substituição nucleofílica de primeira ordem, visto que há a possibilidade de formação de um carbocátion benzílico, o qual é estabilizado por ressonância com o anel aromático.
- Quando o substituinte é um grupo metoxi, a substituição se dá por um mecanismo de SN1. Além disso, no plot de Hammett, a curva cruzaria esse ponto com um valor positivo da primeira derivada.

Dentre os pares, quais dos haletos de alquila abaixo são mais reativos em reações E2, considerando formação do produto de Zaitsev?  
(1 Ponto)



- ii, iii, v, vii
- ii, iv, vi, viii
- i, iii, v, viii
- ii, iii, v, viii
- i, iv, vi, viii

Marque a opção que corresponde ao número de etapas elementares de cada uma das transformações abaixo:  
(1 Ponto)



- 5 e 4
- 6 e 4
- 6 e 3
- 6 e 2
- 7 e 3