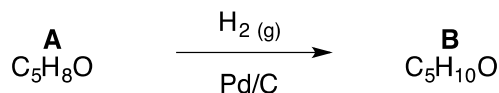


CÓDIGO DO(A) CANDIDATO(A): _____

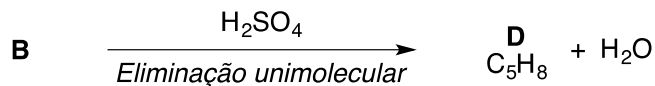
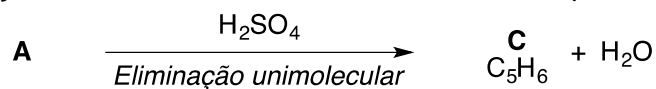
Questão 1. Um álcool secundário cíclico “A” com fórmula molecular C_5H_8O possui um centro estereogênico com configuração absoluta (S). Após reação de hidrogenação com H_2 em Pd/C forma um produto aquiral “B” com fórmula molecular $C_5H_{10}O$:



a) **Represente** as estruturas dos compostos **A** e **B**:

b) Use elementos de simetria para mostrar na estrutura do produto **B** por que esta molécula não é opticamente ativa.

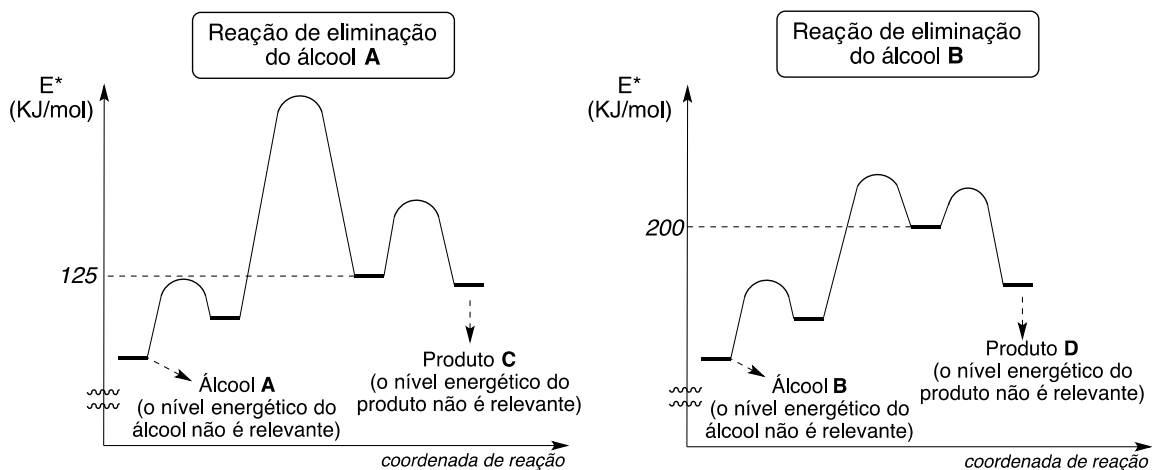
As reações de eliminação unimolecular dos álcoois **A** e **B** estão representadas abaixo:



c) **Represente** as estruturas dos compostos **C** e **D**.

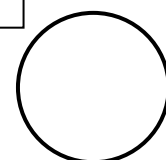
d) **Desenhe** as estruturas dos respectivos intermediários (carbocátions) da reação de eliminação dos álcoois **A** e **B**.

e) Considere o gráfico **energia vs coordenada da reação** das reações de eliminação unimolecular dos álcoois **A** e **B**:

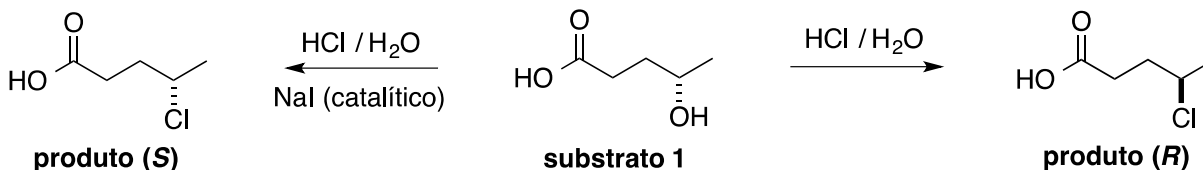


* os valores de energia são arbitrários, ou seja, não representam dados experimentais.

Você concorda com os dados deste gráfico? () Sim () Não
Justifique a sua resposta.

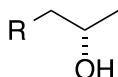


Questão 2. Considere as reações com o substrato 1:



a) **Proponha** uma explicação **mecanística** para a formação do produto (S).

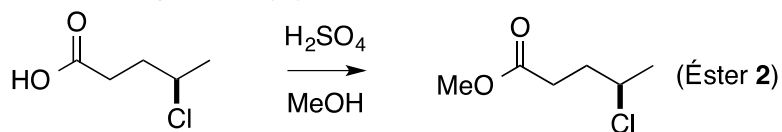
Para simplificar, use a estrutura mostrada abaixo para representar o substrato 1:



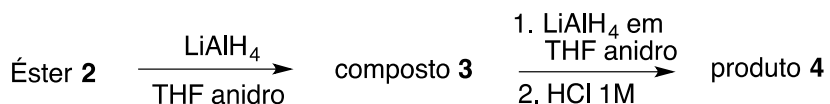
b) A velocidade da reação para formação do produto (S) é **maior**. **Explique** esta observação experimental.

Observação: respostas fundamentadas apenas na “presença” de um catalisador no meio de reação, sem uma explicação de como ele atua para alterar a velocidade da reação não serão consideradas.

Em um segundo momento, o produto (*R*) foi convertido no éster **2**:

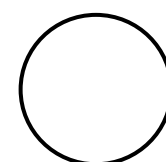


O éster **2** foi tratado com hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) em THF anidro. A reação forma inicialmente um composto parcialmente reduzido **3**, que não é isolado ao final da reação. O composto **3** por sua vez, reage com LiAlH_4 para formar o produto **4** após extração em meio ácido.

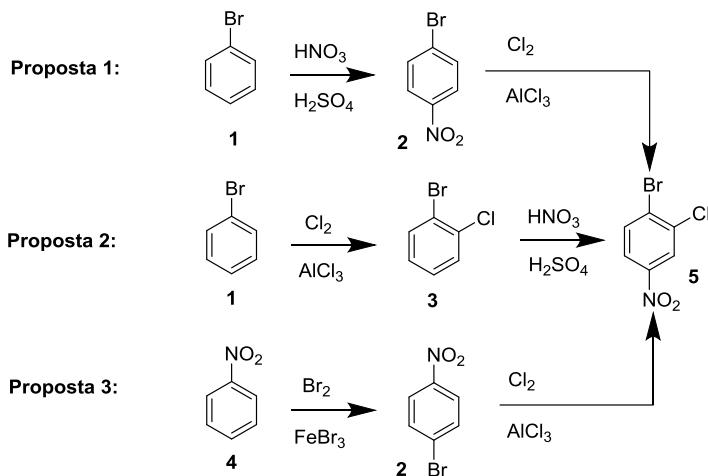


c) **Mostre** as estruturas do composto **3** e do produto **4**.

d) **Explique** por que o composto **3** não é isolado ao final da reação, mesmo se uma quantidade subestequiométrica de LiAlH_4 fosse utilizada em relação ao éster **2**.



Questão 3. A seguir são apresentadas três propostas para a síntese do 4-bromo-3-cloronitrobenzeno.



Analise as três propostas para responder as questões a seguir:

a) A obtenção da substância **2** será mais eficiente na proposta 1 ou na 3? **Justifique** de forma clara.

b) **Represente** o mecanismo da obtenção do eletrófilo na etapa de nitração.

c) A obtenção da substância **5** seria mais eficiente a partir da substância **2** ou da **3**? **Justifique.**

d) **Compare** como os grupos nitro e bromo afetam a cinética de uma reação de substituição eletrofílica aromática. **Represente** estruturas de ressonância que corroborem o seu argumento.

