

MINISTÉRIO DA DEFESA

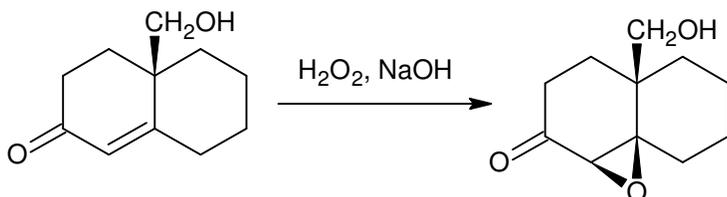
EXÉRCITO BRASILEIRO

CONCURSO PÚBLICO - EDITAL Nº 1 - CTEX, DE 11 DE NOVEMBRO DE 2009

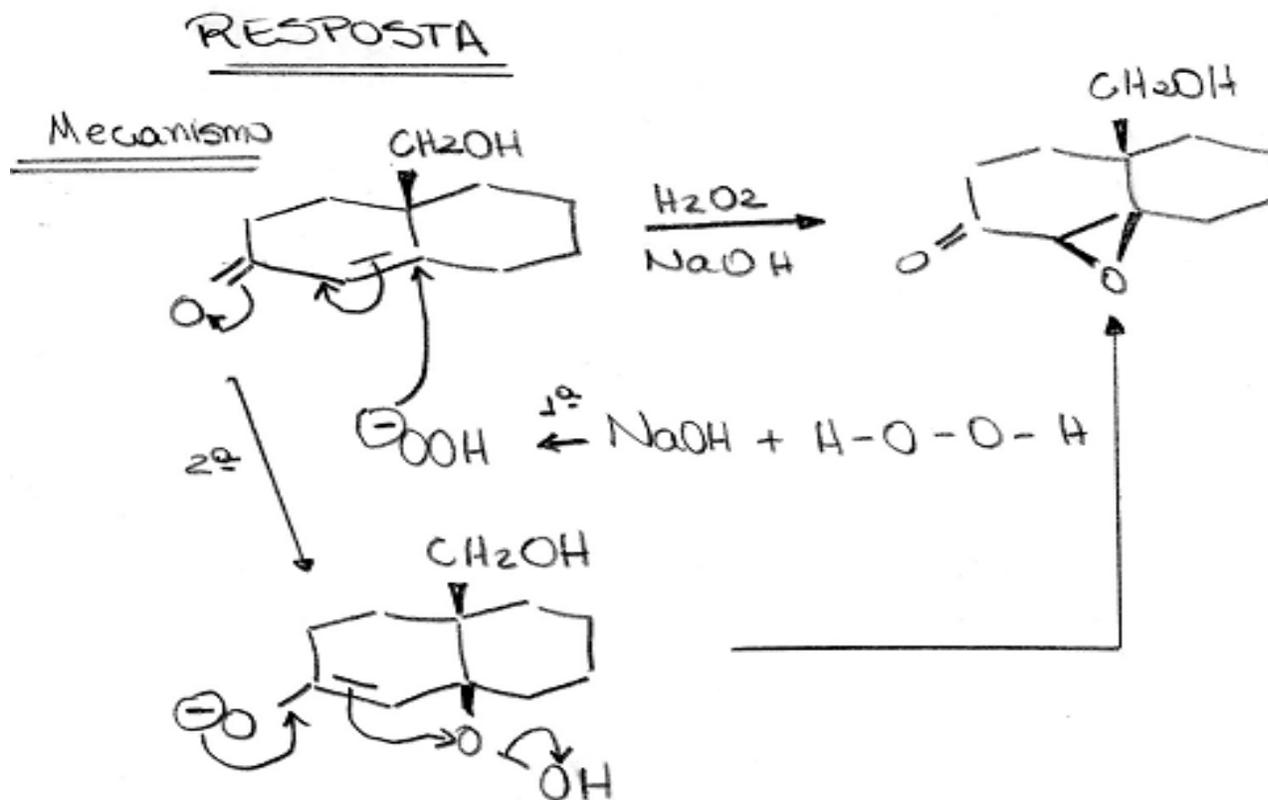
GABARITO OFICIAL - PROVA DISSERTATIVA

CARGO: PESQUISADOR - ASSISTENTE DE PESQUISA I - SÍNTESE ORGÂNICA

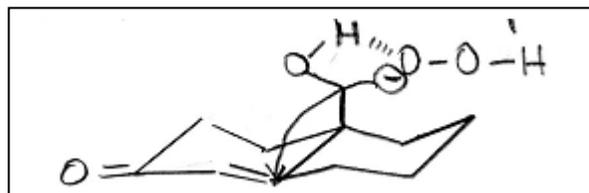
- 1) Apresente um mecanismo para a transformação química abaixo e sugira uma razão para a sua diastereosseletividade.



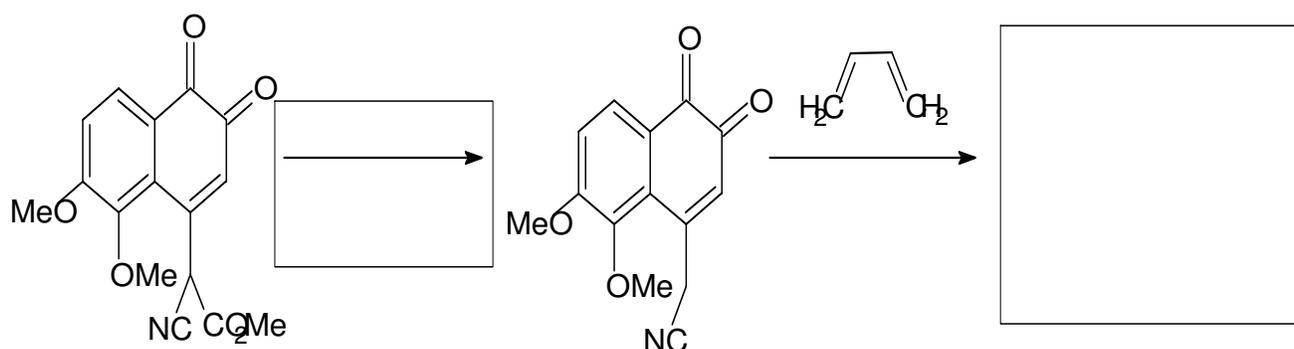
RESPOSTA:



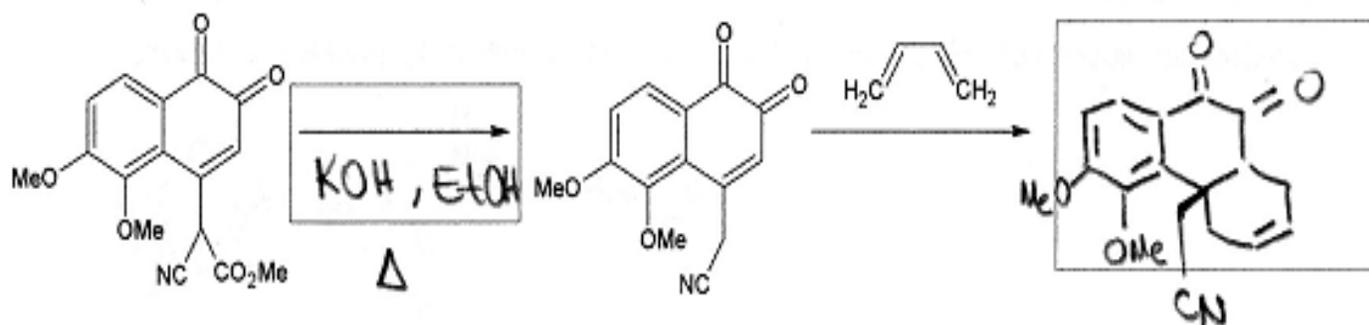
A reação ocorre “syn” ao grupo hidroximeh I (-CH₂OH) porque esse grupo estabelece ligação de hidrogênio com o ânion hidroperóxido direcionando a adição para a face superior da molécula.



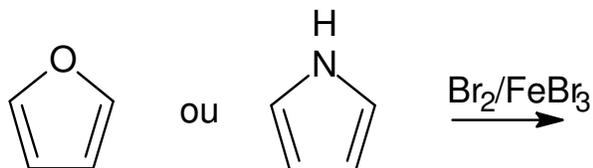
2) Indique nos espaços específicos os reagentes necessários e o produto formado na seqüência reacional esquematizada abaixo.



RESPOSTA:



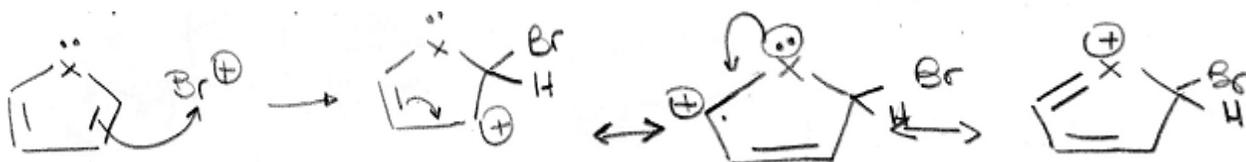
- 3) Furano e Pirrol sofrem substituição eletrofílica aromática com $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$, fornecendo seus produtos monosubstituídos na mesma posição do anel. Usando furano ou pirrol, prediga o produto majoritário da reação mostrando as estruturas de ressonância dos produtos possíveis. Forneça o mecanismo para a formação do produto majoritário.



RESPOSTA:

X = O (Furano) X = NH (Pirrol)

- 1) Ataque na posição 2



- 2) Ataque na posição 3

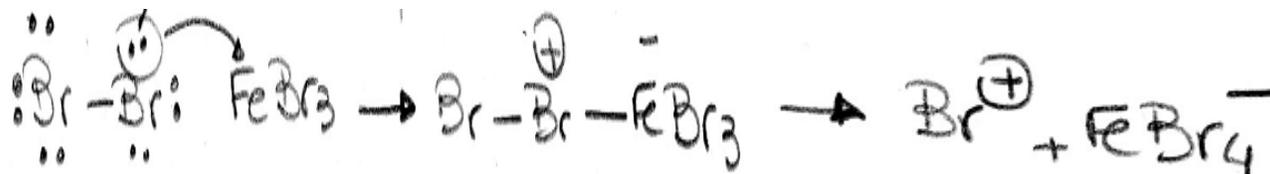


O ataque em posição 2 origina um intermediário que tem um maior número de estruturas de ressonância e portanto a carga mais deslocalizada.

Portanto, é o intermediário mais estável e será o caminho de reação preferencial, rendendo o seu respectivo produto.

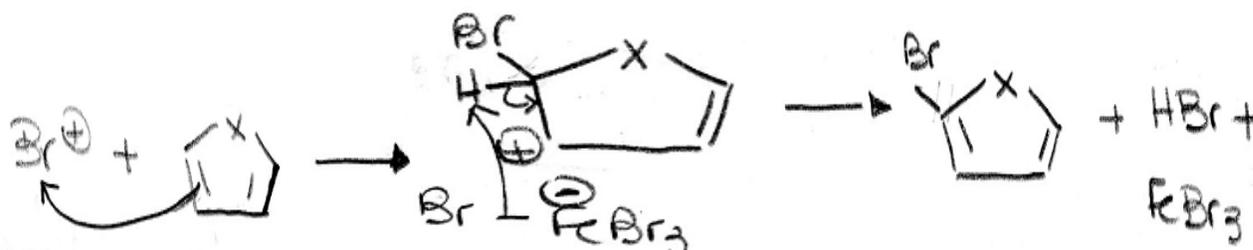
Mecanismo para a formação do produto substituído em:

a) Formação do eletrófilo

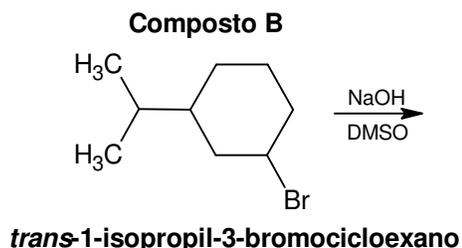
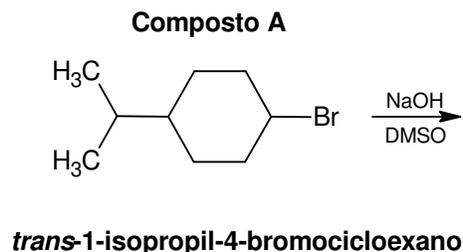


b) Ataque na posição 2

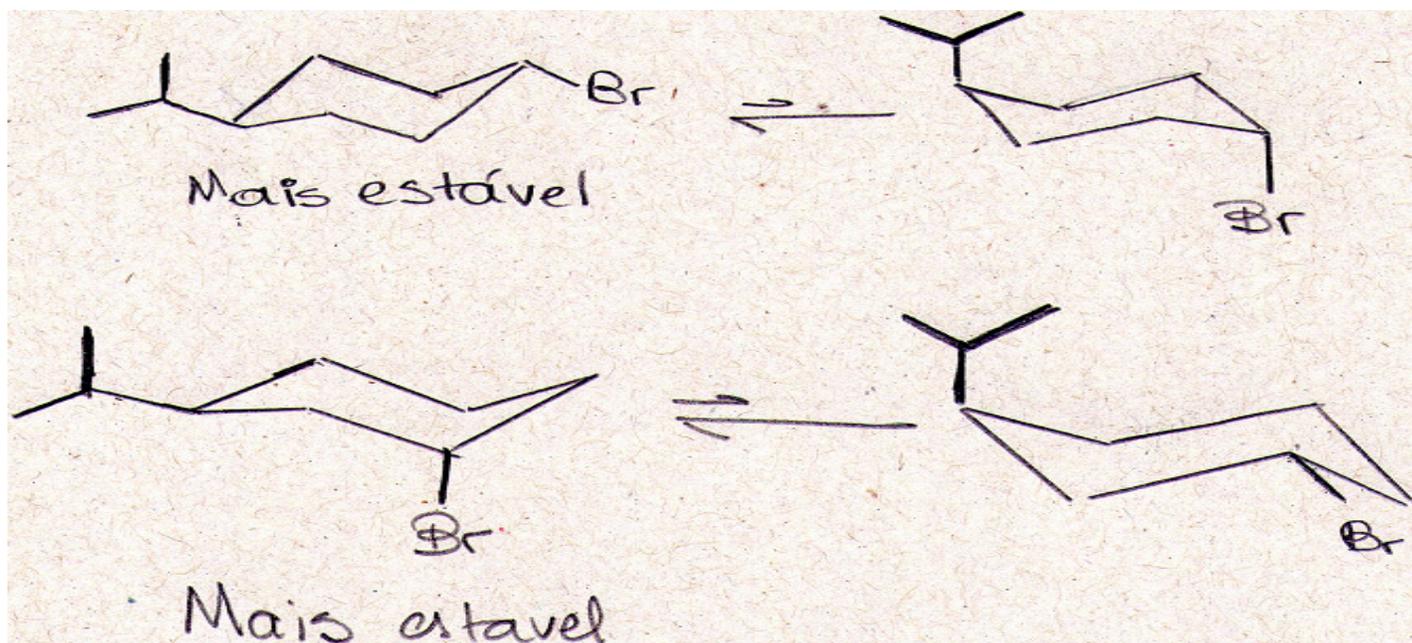
c) Perda do H



4) Determine qual composto abaixo (A ou B) sofre eliminação mais rapidamente sob as condições mostradas abaixo. Forneça uma explicação comparativa com o auxílio de estruturas para explicar sua escolha.



RESPOSTA:



Em ambos os casos, o confôrmero mais estável é aquele em que o grupo volumoso isopropila se encontra em posição equatorial. Isso força que o átomo de Br esteja em posição equatorial no composto A e **axial** no composto B.

Já que o solvente é **apíótico** e polar, a reação ocorrerá via E2, a qual requer uma relação antiperiplanar entre o próton - β e o bromo.

Desta forma, para o isômero A sofrer essa E2, o seu anel deve permanecer na conformação menos estável, o que não é favorável e portanto reage mais lentamente.