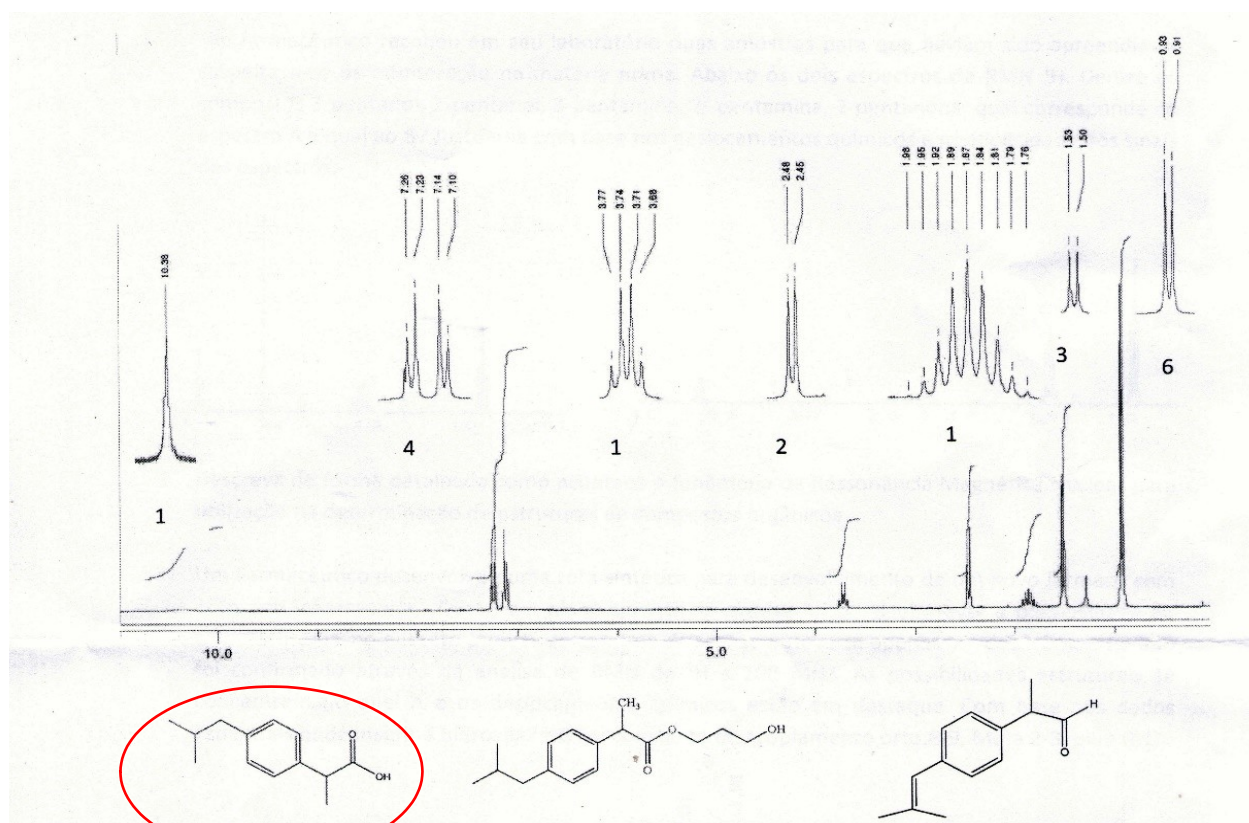


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUTOS NATURAIS E
SINTÉTICOS BIOATIVOS
PROCESSO SELETIVO 2019 PARA O CURSO DE DOUTORADO

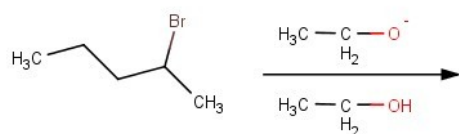
GABARITO - PROVA DE FARMACOQUÍMICA

1. Analise o espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) abaixo, e diga qual das estruturas corresponde ao referido espectro. Nota: os números abaixo dos deslocamentos químicos correspondem as integrais.

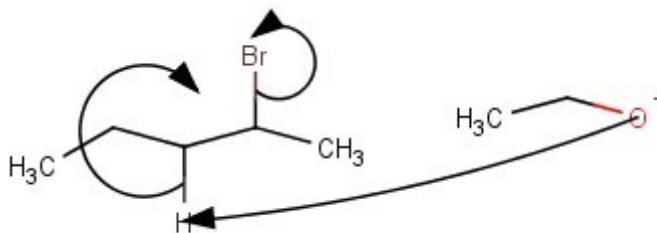
Gabarito:



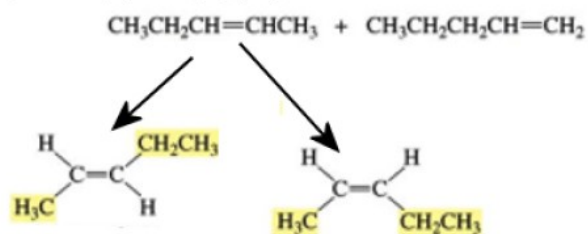
2. Demonstre o mecanismo da eliminação bimolecular com as setas curvas e mostre todos os possíveis produtos com suas configurações, indicando os majoritários.



Gabarito:

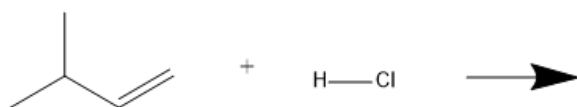


Majoritário (hiperconjugação)

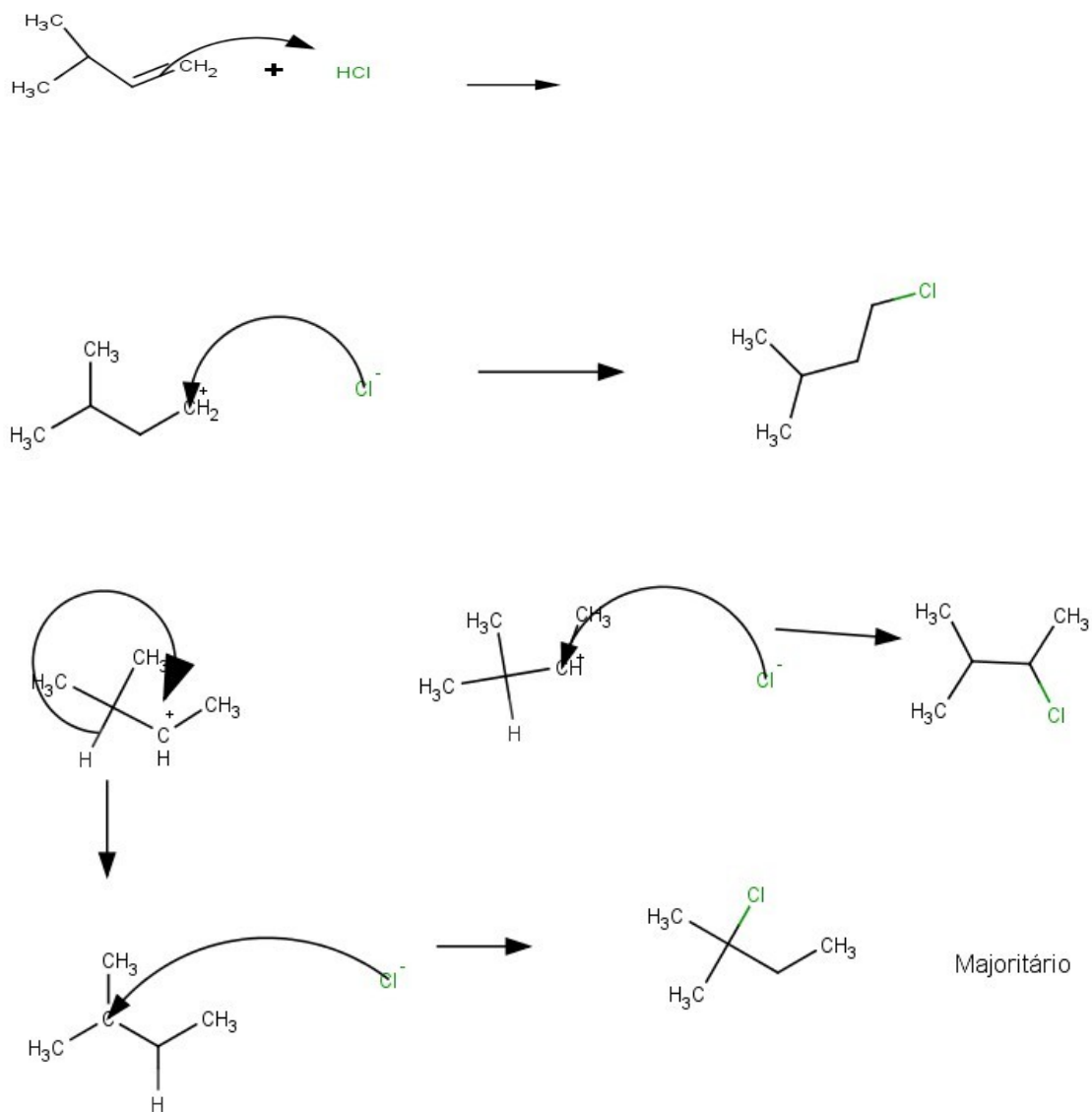


Majoritário Trans

3. Indique os possíveis produtos formados e indique o majoritário na adição eletrofílica a alenos utilizando haletos de hidrogênio. Demonstre o mecanismo com as setas curvas.

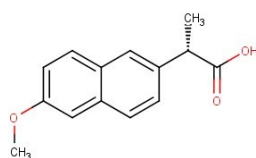


Gabarito:



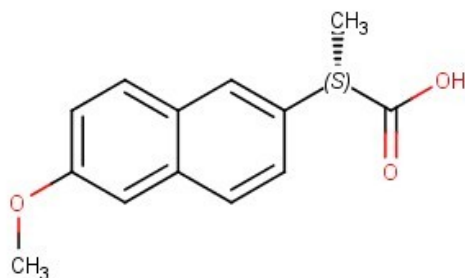
4. A síntese comercial de Naproxen, um agente anti-inflamatório não esteróide, fornece esse enantiômero em 97% de excesso enantiomérico (ee). Atribua a configuração R,S ao seu estereocentro e calcule a % de enantiômeros R e S na

mistura. Dados:
$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100 = \%R - \%S$$



Estrutura do Naxopren

Gabarito



$$0,97 = (x-y) / (x+y) \text{ eq 1. e } 1 = x+y \text{ eq 2.}$$

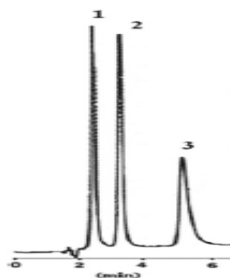
Aplicando eq2 em eq 1

$$0,97 = (1-2y) / (1) \rightarrow y = (0,03 / 2) \rightarrow y = 0,015 \rightarrow y = 1,5 \%$$

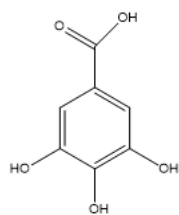
$$x = 0,985 \rightarrow x = 98,5\%$$

O excesso é de x que é a configuração S, o Naxopren.

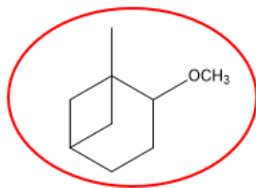
5. Para desenvolvimento da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – Ultravioleta (CLAE-UV) foi utilizado hexano:acetato de etila (70:30 v/v) como eluente e uma coluna de sílica fase em normal. A partir do cromatograma, identifique a ordem de eluição dos compostos. Qual composto não foi identificado no cromatograma? Porque?



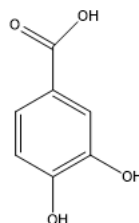
Gabarito:



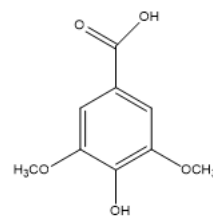
3º



Não tem cromóforo



2º



1º

6. Explique os fatores e o mecanismo de substituição nucleofílica das reações com os seguintes reagentes: brometo de metila (MeBr), brometo de etila (EtBr), brometo de isopropila (iPrBr) e, brometo de terc-butila (tBu-Br) justificando as velocidades listadas na tabela 1. As reações de substituição procederam-se usando 80% água / 20% etanol a 25 °C para todas as quatro reações.

Tabela 1 – Velocidade relativa da reação de substituição nucleofílica com os quatro reagentes.

Composto	MeBr	EtBr	iPrBr	tBu-Br
veloc. rel	2100	170	5	1100

Gabarito

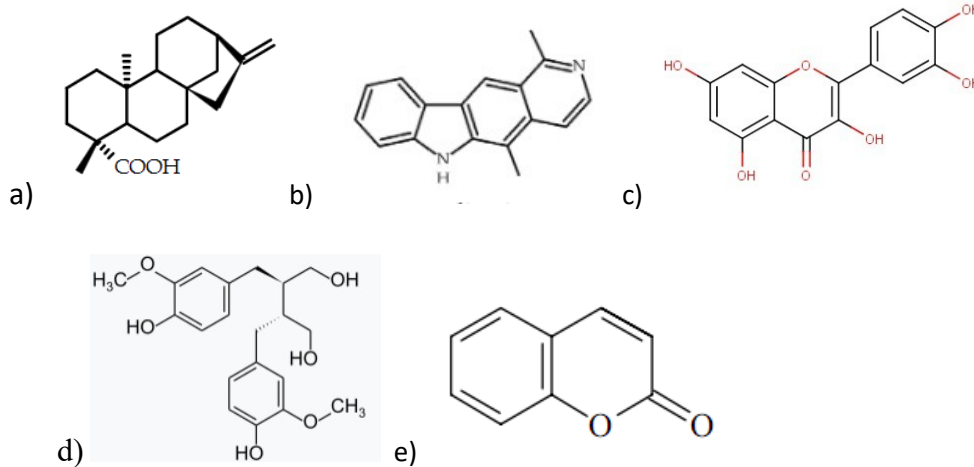
MeBr para EtBr e para iPrBr : mecanismo SN2 (bimolecular) A velocidade depende do nucleófilo e do reagente, ocorrendo em uma etapa. O impedimento estérico dificulta a SN2, diminuindo a velocidade da reação. Para o tBu-Br, há um aumento da velocidade pois o impedimento estérico é grande o suficiente para que o mecanismo seja agora SN1, com duas etapas, inicialmente formando um carbocátion terciário para depois ocorrer o ataque do nucleófilo, sendo mais rápido que as reações utilizando EtBr e iPrBr.

7. A análise qualitativa de uma substância por cromatografia em camada delgada, realiza-se através do seu fator de retenção (Rf). Esse parâmetro está relacionado com outro parâmetro nas cromatografias líquida e gasosa que é:

Gabarito:

- (A) a altura do pico;
- (B) a razão entre a área da substância e área do padrão interno;
- (C) A relação sinal/ruído
- ~~(D) Tempo de retenção~~
- ~~(E) Velocidade linear do gás de arraste~~

8. Identifique a classe de metabólitos secundários que estão representados a seguir



Gabarito:

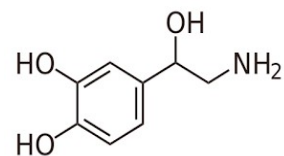
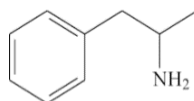
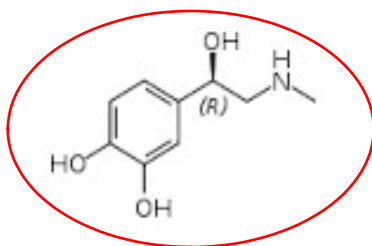
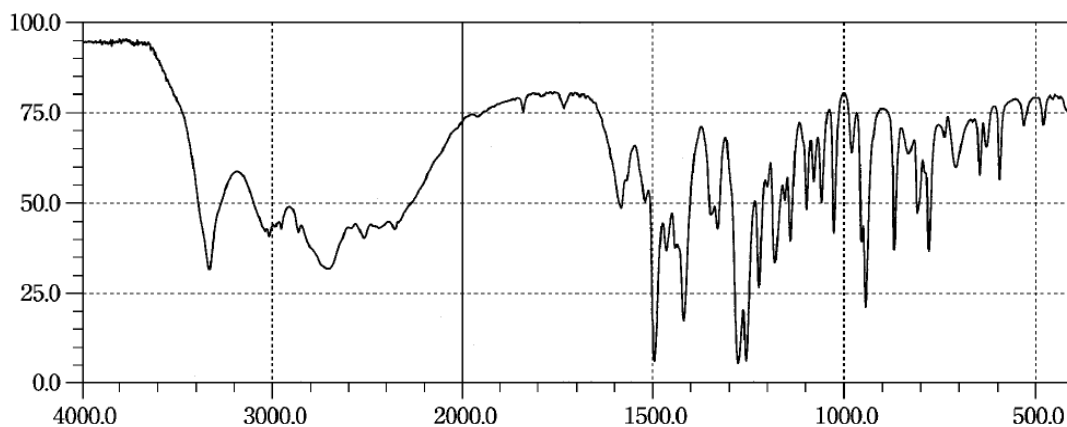
a) **Diterpeno**
d) **Lignana,**

b) **Alcalóide**
e) **Cumarina**

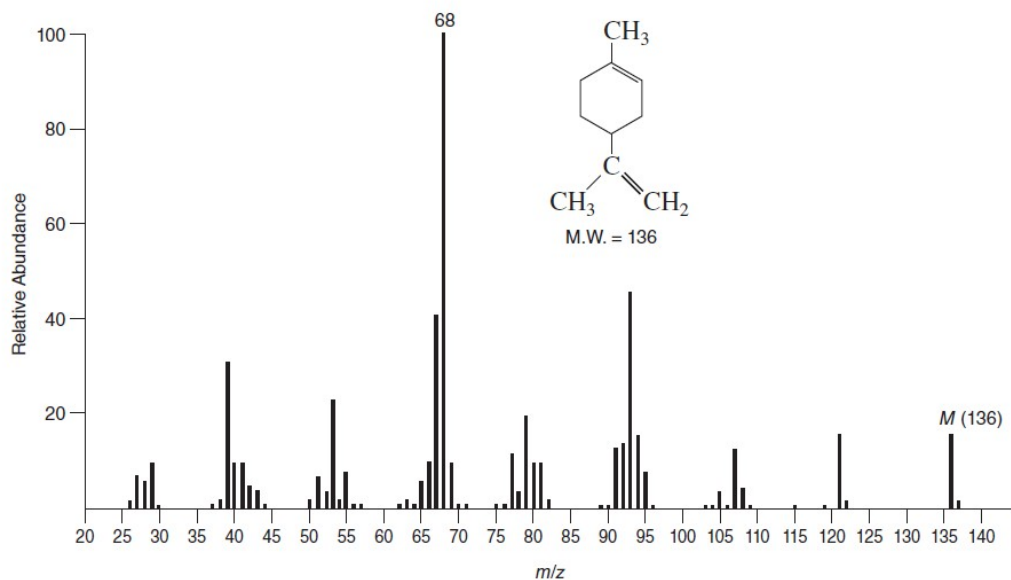
c) **Flavonoide**

9. Analise o espectro de infravermelho (IV) e relacione a uma das estruturas abaixo.

Gabarito:



10. O limoneno é o principal componente de óleos essenciais de algumas frutas cítricas, como laranja e limão. A figura a seguir apresenta o espectro de massas (por impacto de elétron a 70 eV) desse composto. Demonstre como se forma o fragmento com m/z 68.



Gabarito:

