

Prof. Marcus Ennes

Prof. Felipe Garcia

# Química Orgânica

## UNIDADE 71: Isomeria espacial

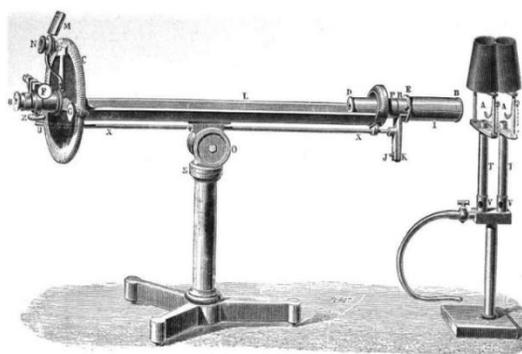
A luz é uma radiação eletromagnética que se propaga em todas as direções. Isso quer dizer que ela tem um campo elétrico e um campo magnético, que são perpendiculares entre si. Em 1808, o engenheiro, físico e matemático francês Étienne-Louis Malus (1775-1812) observou pela primeira vez a luz polarizada, na qual a radiação deixa de ser propagada em todas as direções, e torna-se um plano.

Em 1812, o físico, astrônomo e matemático francês Jean-Baptiste Biot (1774-1862) observou que a luz polarizada sofria uma rotação em seu plano após atravessar sólidos e líquidos, fossem estes solventes puros ou soluções, e criou um equipamento que tornava possível observar tal rotação. O aparelho chama-se polarímetro, e após uma série de aprimoramentos foi utilizado pelo cientista francês Louis Pasteur (1822-1895), muito conhecido pelo processo de pasteurização, que era aluno de Biot.

O ano era 1846, e o objeto de estudo de Pasteur eram o ácido tartárico e o chamado ácido racêmico, derivados do processo de produção de vinho. Ambos apresentavam as mesmas propriedades, como temperatura de fusão e ebulição, porém tinham comportamentos diferentes quando incididos pela luz polarizada. Enquanto o ácido tartárico rotacionava o plano da luz polarizada para a direita (sentido horário), os sais do ácido racêmico simplesmente eram inativos em relação à mesma.

Depois de muito estudo acerca dos cristais dos ácidos Pasteur descobriu que o ácido racêmico era na verdade uma mistura contendo a mesma quantidade de tipos diferentes de isômeros do ácido tartárico, que hoje chamamos de dextrógiro e levógiro. Os isômeros dextrógiro e levógiro fazem rotações opostas na luz plano polarizada, e como encontravam-se em quantidade iguais a rotação provocada por um dos isômeros anulava a rotação provocada pelo outro, o que fazia com que a mistura fosse opticamente inativa. Com isso misturas que são opticamente inativas passaram a ser chamadas de racêmicas ou racematos.

O polarímetro aprimorado tem uma versão moderna, e é utilizado atualmente para fazer experimentos envolvendo não só a isomeria óptica, mas indiretamente diversos assuntos, como a cinética de uma reação por exemplo.



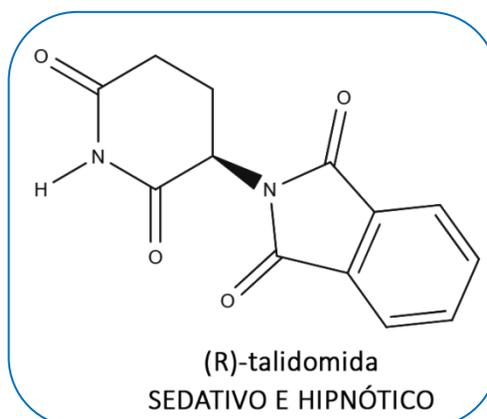
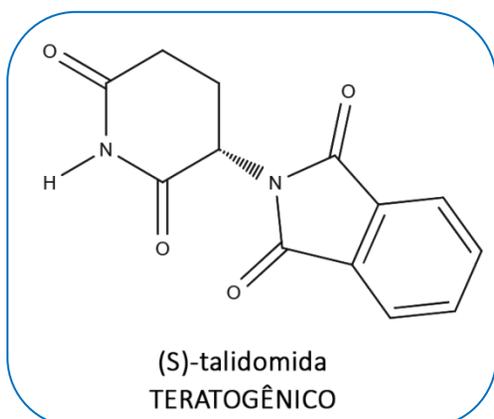
## Isomeria espacial

A isomeria espacial ou estereoisomeria, estuda os compostos de acordo com a disposição espacial dos átomos na molécula. A disposição dos átomos nas moléculas, em grande parte dos casos, é importante devido à mudança de algumas características físico químicas da mesma. Apesar de terem a mesma fórmula molecular, possuem, além de propriedades físico-químicas completamente diferentes, atividades biológicas extremamente distintas também, o que pode ser a diferença entre o medicamento e o veneno.

Atualmente trabalhamos com duas divisões para a isomeria espacial, a isomeria óptica, que é baseada na presença de átomo de carbono assimétrico (quiral), e a isomeria geométrica, também conhecida como cis-trans, que é baseada em um plano de simetria envolvendo uma ligação dupla na cadeia e nos grupamentos ligados aos carbonos que fazem a ligação dupla.

### Caso da talidomida

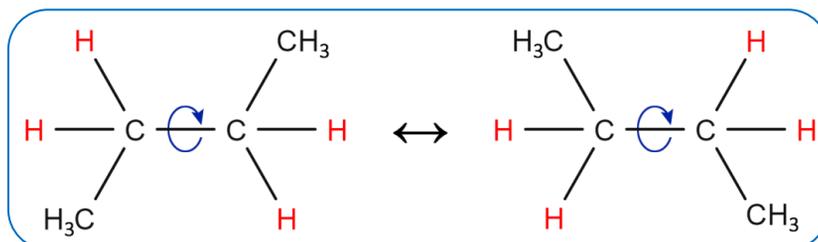
A talidomida é um composto quiral com atividade óptica. Essa molécula possui dois enantiômeros um possuindo a configuração dextrogiro (R-talidomida) que possui efeito analgésico e sedativo enquanto a outra fora, chamada de levogiro (S-talidomida) é um teratogênico, composto que ocasiona dano ao feto ou embrião.



O que aconteceu na década de 50 foi que a talidomida começou a ser prescrita para grávidas a fim de eliminar enjoos e náuseas causados pela gravidez, porém, As gestantes que fizeram uso desse medicamento tiveram seus bebês nascidos com deformidades graves como, atrofia dos membros ou até a mesmo a ausência deles. O medicamento então foi rapidamente retirado do mercado e serviu como um alerta para a importância do estudo sobre moléculas quirais.

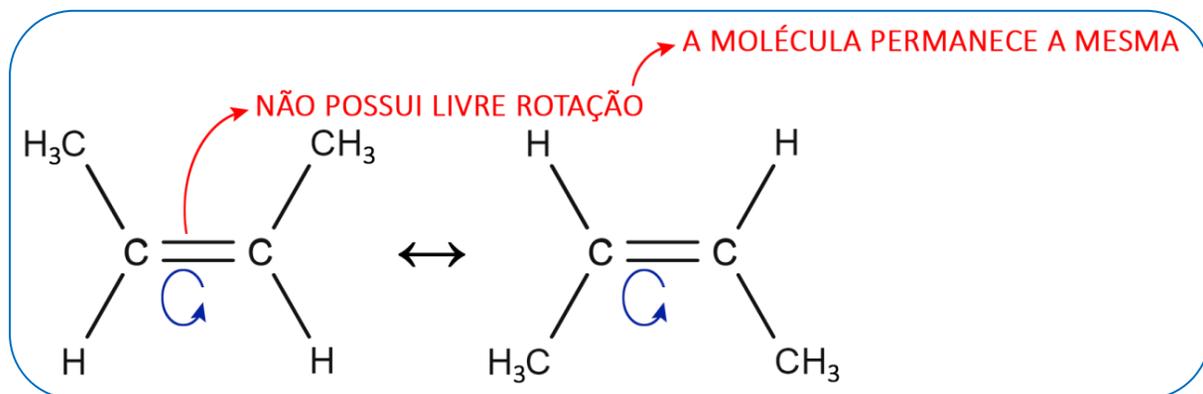
### Rotação de ligação/molécula

Quando dois átomos de carbono estão conectados apenas por uma ligação simples (ligação sigma), essa ligação possui livre rotação, isto é, liberdade para girar no espaço em torno de um eixo, o que torna a disposição dos átomos nessas moléculas algo mutável, já que elas podem exibir diferentes configurações espaciais.



Quando há pelo menos uma ligação dupla (ligação pi), essa molécula perde a livre rotação pelo menos em torno do eixo da ligação pi, o que torna a disposição dos ligantes ainda mais importante, devido as propriedades distintas que são adquiridas com as diferentes configurações espaciais, como ponto de fusão, solubilidade, forças intermoleculares e até mesmo densidade.

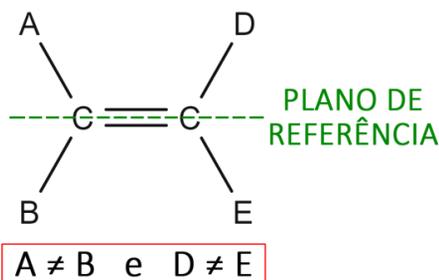
Assim, caso haja uma rotação em torno do eixo da ligação pi, a molécula irá girar como um todo, sem alterar o posicionamento relativo dos ligantes conectados aos elementos participantes da dupla ligação.



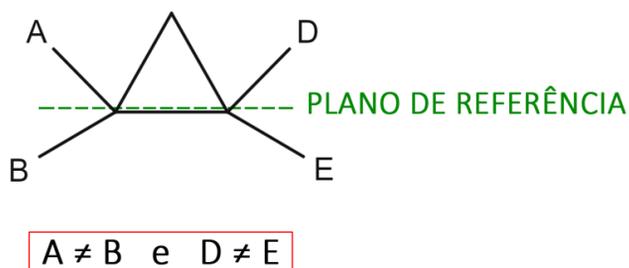
## Isomeria geométrica ou cis-trans

Para classificar um isômero como geométrico ele deve possuir uma ligação dupla ou ter cadeia cíclica (fechada) saturada, pois essas características garantem que não haverá uma rotação na ligação como foi mencionado e demonstrado anteriormente, e a mudança na conformação dos ligantes em torno dos elementos de referência que não possuem a livre rotação irá gerar compostos diferentes. Não podemos esquecer de que cada elemento precisa ter dois átomos diferentes ligados a eles. Assim, teremos a seguinte condição de existência:

### COMPOSTOS INSATURADOS

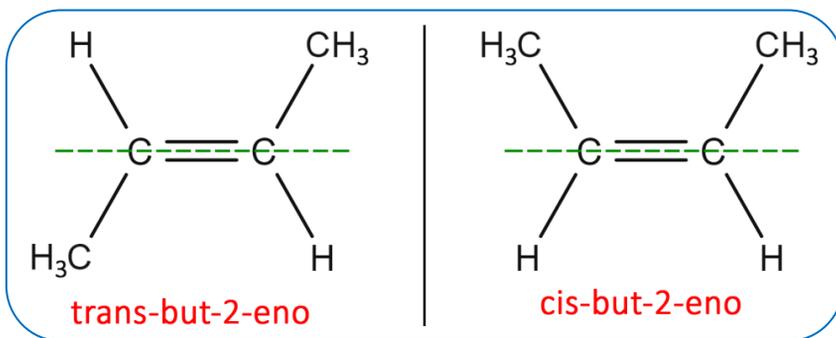


### COMPOSTOS CÍCLICOS

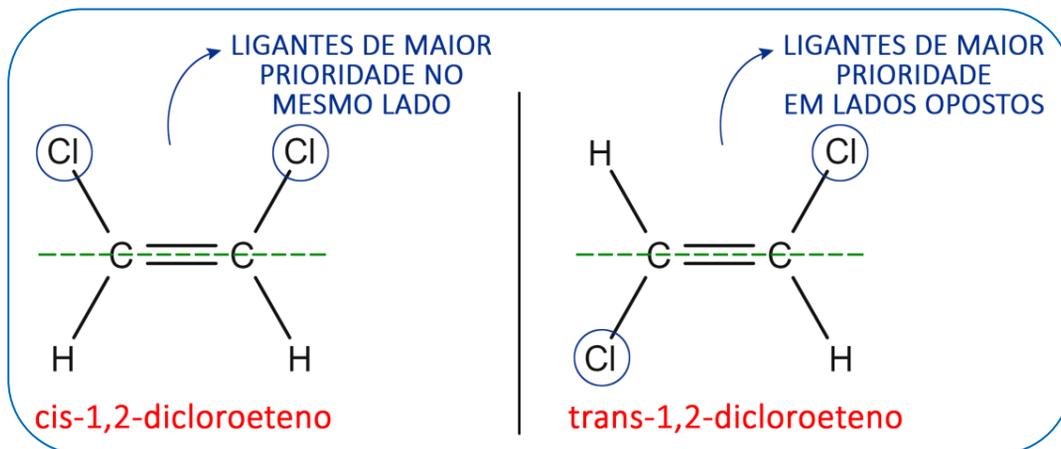


Note que a condição de existência baseia-se no seguinte: não podemos ter dois grupos iguais ligados ao mesmo átomo do plano de referência da insaturação ou do plano de referência do ciclo. Depois de observar essas características, podemos determinar a classificação das moléculas.

As moléculas de um par de isômeros geométricos podem ser classificadas como “cis” ou “trans”. Classificaremos como “cis” quando os grupos de maior prioridade, isto é, aqueles de maior peso molecular estão do mesmo lado do plano de referência da ligação dupla ou cíclica, e “trans” quando os grupos de maior prioridade estão em lados opostos do plano de referência. Um par de isômeros geométricos também pode ser chamado de diastereoisômeros. Observe o exemplo a seguir, envolvendo a molécula do 1,2-dicloro eteno:



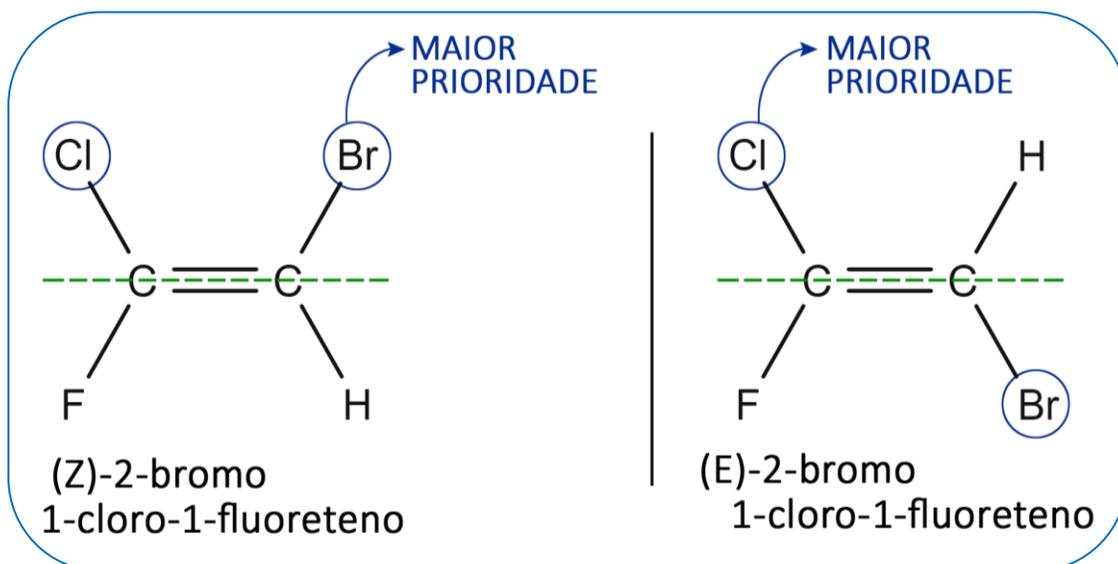
Vejam os um outro exemplo:



Para classificar isômeros geométricos, podemos utilizar também a nomenclatura E-Z. Tendo mais átomos ou cadeias ligadas aos elementos que realizam a dupla ligação, podemos identificar o que terá maior prioridade de acordo com o peso molecular. Os átomos que possuem maior número peso molecular tem maior prioridade:



Exemplo:

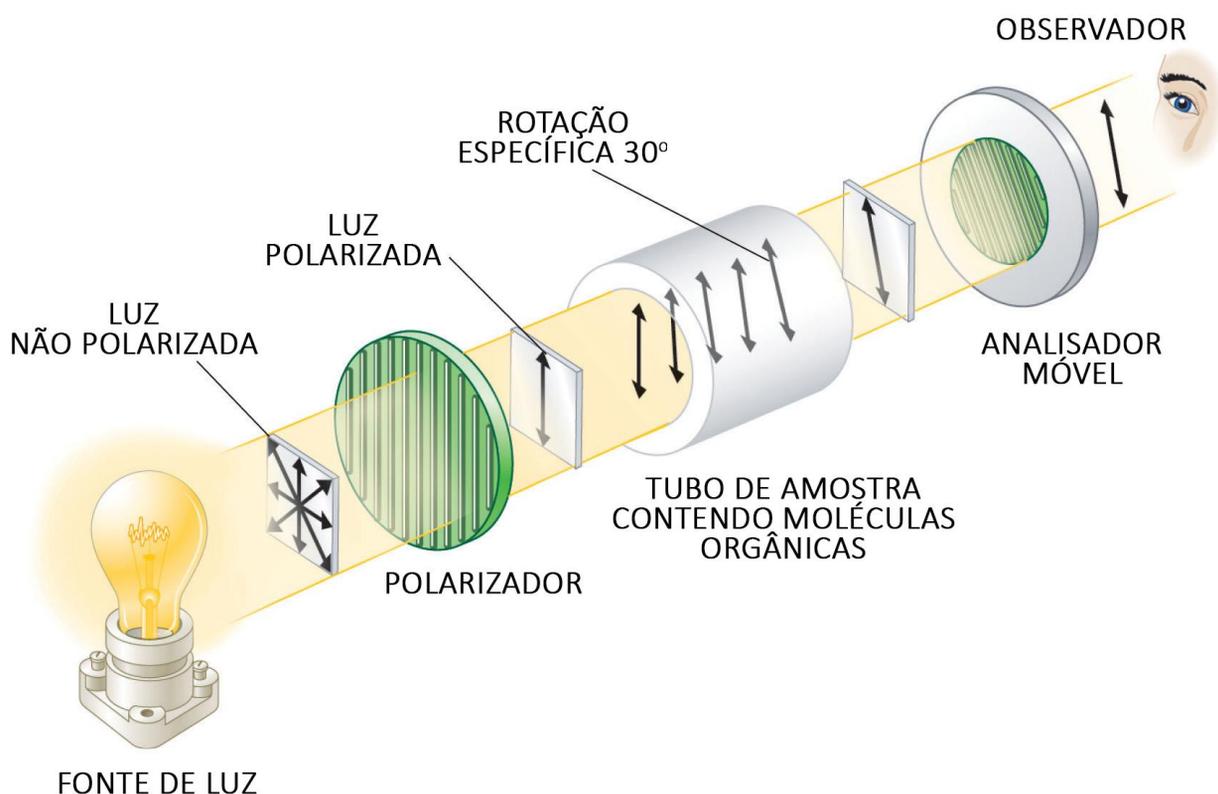


A classificação é feita da seguinte forma: Usa-se Z quando os grupos de maior prioridade estão do mesmo lado do plano espacial (análogo à estrutura cis) e E quando os grupos estão de lados opostos (análogo à estrutura trans).

## Isomeria óptica

A isomeria óptica se baseia no desvio da luz polarizada. Essa luz passou por um polarizador e é utilizada para analisar o desvio do feixe de luz em determinadas amostras que possuam compostos que apresentem atividade óptica.

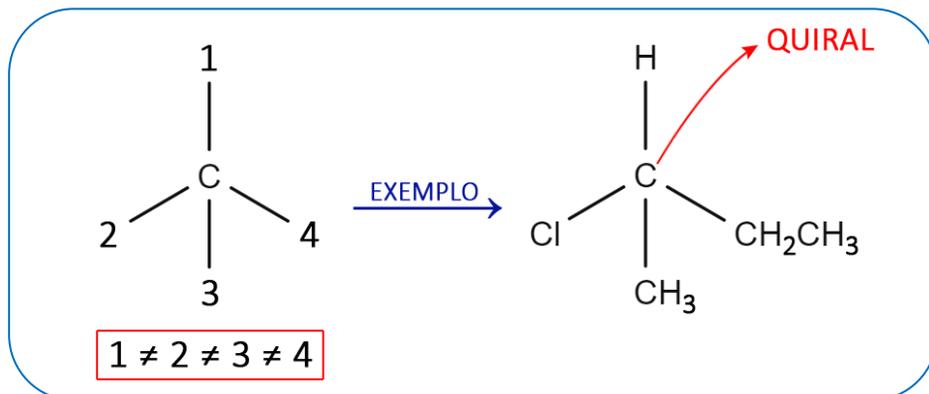
Para classificar um isômero óptico, uma amostra contendo o composto com atividade óptica será submetida a um feixe de luz polarizada, e será observado em qual direção a luz irá desviar. A aparelhagem a ser utilizada encontra-se esquematizada na figura a seguir:



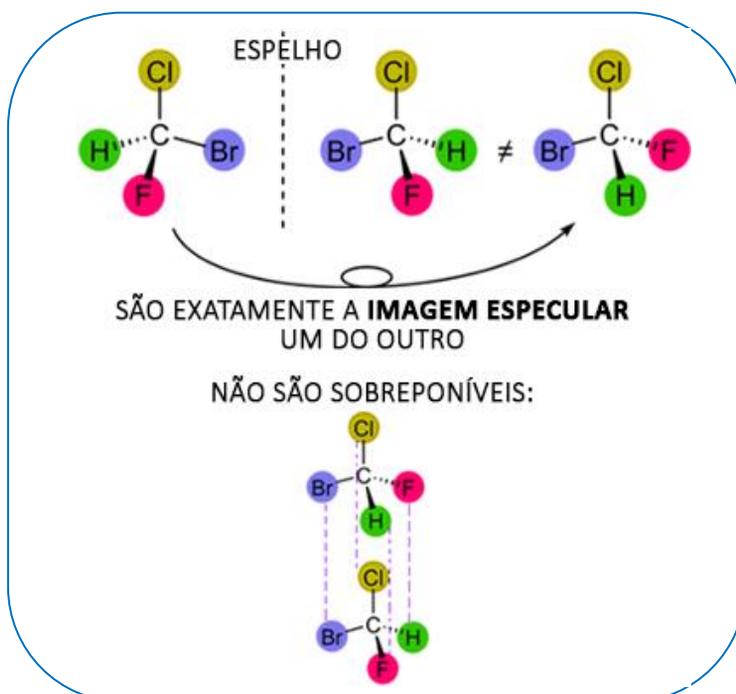
Se a luz for desviada para esquerda do observador, temos um composto caracterizado como levogiro. Se o desvio ocorre para a direita do observador, temos composto caracterizado como dextrogiro. Um par de isômeros ópticos também pode ser chamado de enantiômeros.

Chamamos de mistura racêmica toda solução que possui uma mistura em partes iguais dos dois enantiômeros. Ou seja, metade das moléculas presentes apresentam configuração de um levogiro, desviando a luz para a esquerda, enquanto o restante das moléculas possuem a configuração de um dextrogiro, desviando a luz para a direita com o mesmo ângulo, assim, um desvio anulará o outro, e o desvio total será igual a zero. Essa mistura será definida como opticamente inativa.

Um composto poderá ser classificado como opticamente ativo quando possuir pelo menos um carbono assimétrico, também chamado de carbono quiral, ou até mesmo centro quiral, que pode ser caracterizado como o átomo de carbono que liga-se a quatro grupos diferentes. Observe um exemplo de composto quiral:



Esses isômeros são a imagem especular não sobreponível (espelho) uma da outra, porém não se sobrepõem. Nossas duas mãos são exemplos desse tipo de imagem. Veja a representação a seguir:



## Cálculo do número de isômeros opticamente ativos (IOA)

O cálculo do número total de isômeros opticamente ativos é realizado em função do número de carbonos quirais presentes na molécula em questão.

$$\text{N}^\circ \text{ de isômeros total} = 2^n$$

Nº de CARBONOS QUIRAIS

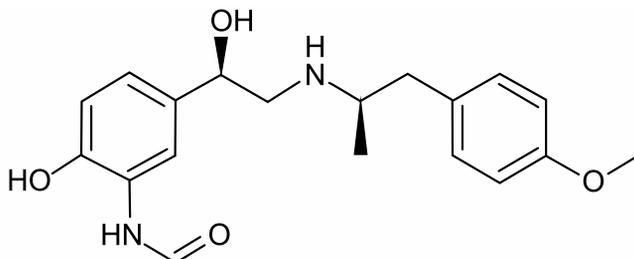
Já o número de possibilidades de combinações que irão gerar misturas racêmicas, isto é, opticamente inativas, será sempre a metade do número de isômeros ópticos totais. Assim, podemos descrever da seguinte maneira:

$$\text{N}^\circ \text{ de misturas opticamente inativas} = 2^{n-1}$$

Nº de CARBONOS QUIRAIS



1) A molécula representada na figura é uma substância empregada em medicamentos para tratamento de asma.

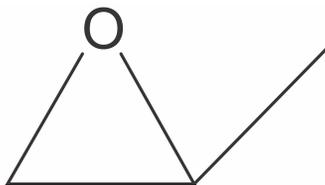


Essa molécula apresenta átomos de carbono \_\_\_\_\_, que dão origem a isômeros \_\_\_\_\_. Um desses átomos de carbono está ligado a um grupo funcional que pertence à função \_\_\_\_\_.

As lacunas são preenchidas, respectivamente, por

- a) assimétricos – cis-trans – álcool
- b) insaturados – ópticos – éter
- c) assimétricos – ópticos – amida
- d) assimétricos – ópticos – amina
- e) insaturados – cis-trans – amida

2) O óxido de propileno mostrado abaixo é amplamente utilizado na fabricação de polietileno. Recentemente, esta molécula foi detectada na nuvem interestelar gasosa, localizada a  $2,8 \times 10^3$  anos-luz do nosso planeta, próximo ao centro da Via Láctea.

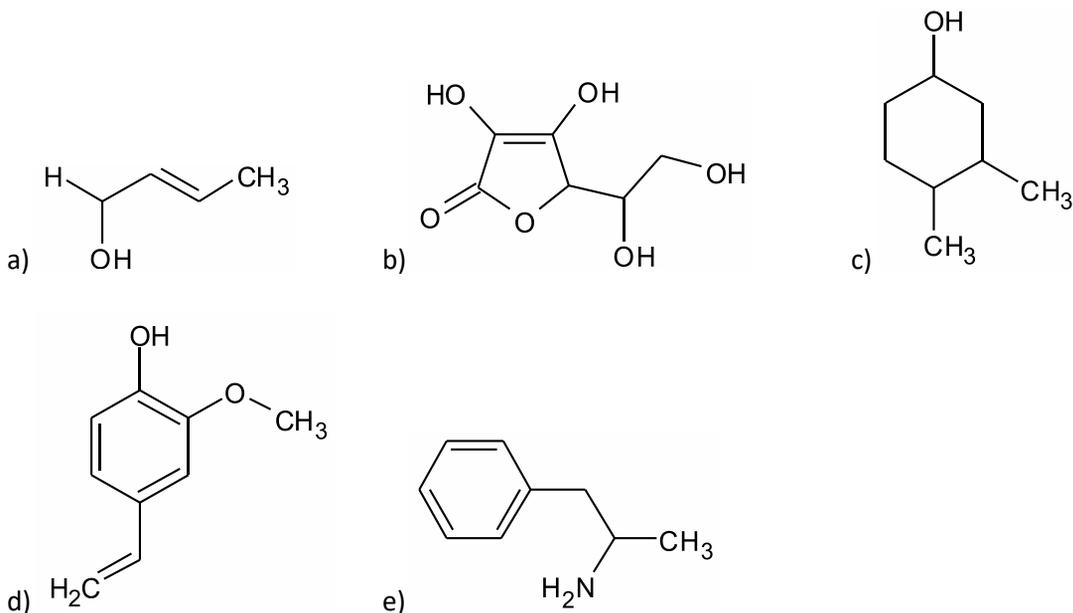


Óxido de propileno

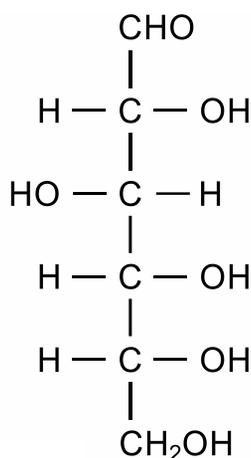
Analise a estrutura do óxido de propileno e assinale a alternativa que melhor representa os tipos de isomeria que ela pode apresentar.

- a) Isomeria geométrica e óptica.
- b) Isomeria de função e geométrica.
- c) Isomeria óptica e de função.
- d) Isomeria de cadeia e de posição.
- e) Isomeria de posição e tautomeria.

3) A isomeria é um fenômeno que ocorre em diversos compostos orgânicos. Assim, assinale a alternativa, que possui uma molécula orgânica capaz de apresentar simultaneamente isomeria geométrica e óptica.



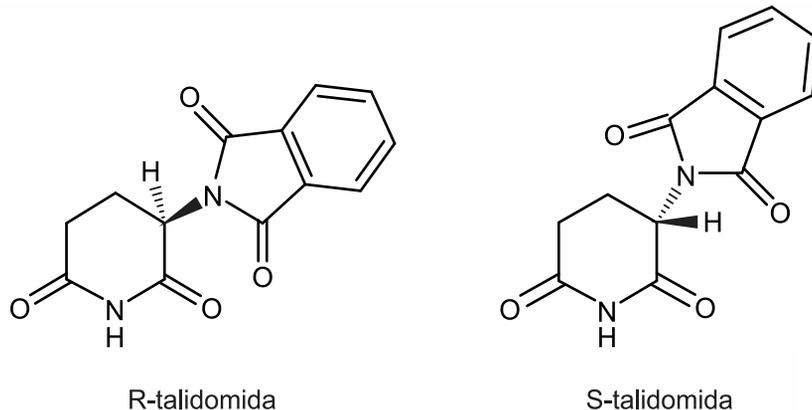
4) A glicose é uma das principais fontes de energia para o ser humano, sendo também conhecida como “açúcar do sangue”. Atente à estrutura da glicose:



No que diz respeito à isomeria óptica que ocorre com a estrutura da glicose, assinale a afirmação verdadeira.

- a) Na estrutura existem dois átomos de carbono assimétricos.
- b) O total de isômeros ópticos ativos gerados por essa estrutura é 16.
- c) Essa estrutura representa a glicose levógira.
- d) Na estrutura existem três átomos de carbono simétricos.

5) Na Química Orgânica, é normal existir isomeria entre dois compostos. Os isômeros são tão parecidos que muitas vezes são confundidos, o que pode ser trágico em se tratando da saúde. Na década de 1960 foi produzido um medicamento com efeito tranquilizante e sonífero nomeado de Talidomida. As gestantes da época procuraram por este efeito calmante sem ter ideia do que poderia ocorrer ao feto em gestação. Foi então que se registrou o nascimento de bebês com membros atrofiados (mãos, pés, pernas). Esse efeito teratogênico foi resultado do uso da Talidomida. Na época, o tema ficou conhecido como “Tragédia da talidomida”, que foi um divisor de águas na regulamentação de medicamento. A Talidomida apresenta dois isômeros, cujas estruturas são as seguintes:

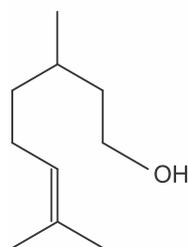


Estrutura R = medicamento sedativo e hipnótico;  
Estrutura S = medicamento causador da anomalia.

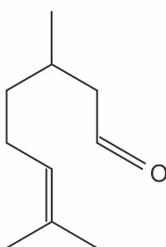
Com relação a esses dois isômeros, é correto afirmar que

- são isômeros geométricos porque apresentam ligações duplas em suas estruturas.
- o isômero da estrutura R é o levógiro e o isômero da estrutura S é o dextrógiro.
- as duas estruturas diferem no posicionamento do N central – um para frente e outro para trás.
- não existe mistura racêmica.

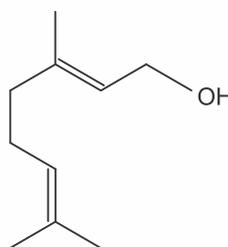
6) Observe abaixo as fórmulas estruturais espaciais dos principais compostos do óleo de citronela, produto empregado como repelente de mosquitos.



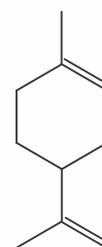
Citronelol



Citronelal



Geraniol

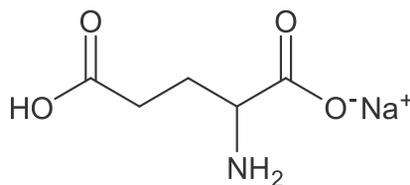


Limoneno

Considerando essas fórmulas estruturais, a quantidade de compostos que apresentam isômeros espaciais geométricos é igual a:

- 1
- 2
- 3
- 4

7) Examine a estrutura do glutamato monossódico, composto utilizado para realçar o sabor de alimentos.

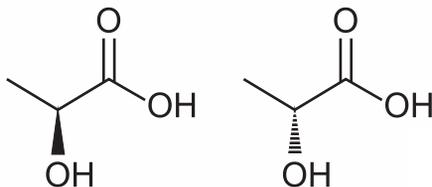


glutamato monossódico

O número de átomos de carbono quiral presente na estrutura do glutamato monossódico é

- a) 3.
- b) 2.
- c) 4.
- d) 5.
- e) 1.

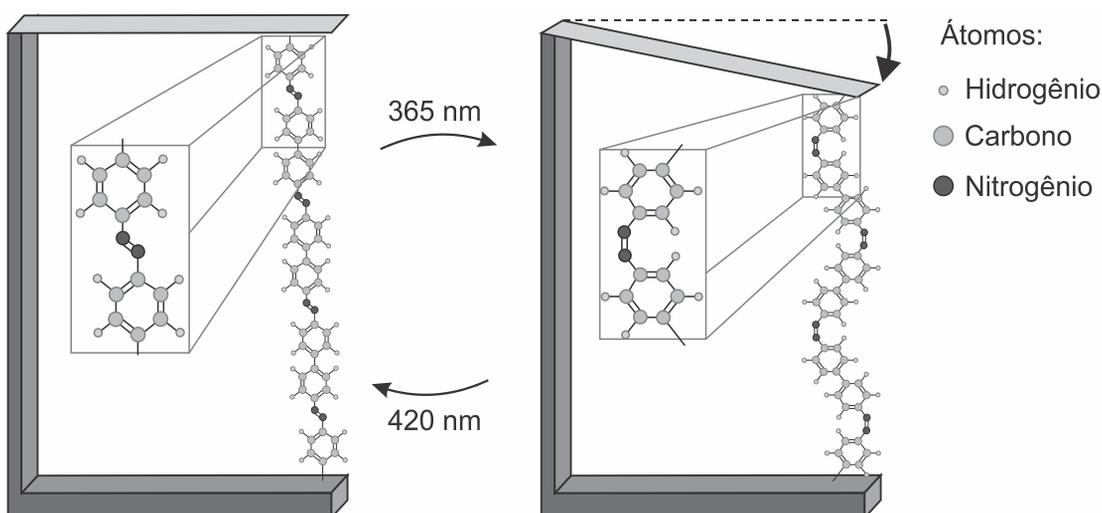
8) Várias características e propriedades de moléculas orgânicas podem ser inferidas analisando sua fórmula estrutural. Na natureza, alguns compostos apresentam a mesma fórmula molecular e diferentes fórmulas estruturais. São os chamados isômeros, como ilustrado nas estruturas.



Entre as moléculas apresentadas, observa-se a ocorrência de isomeria

- a) ótica.
- b) de função.
- c) de cadeia.
- d) geométrica.
- e) de compensação.

9) Pesquisas demonstram que nanodispositivos baseados em movimentos de dimensões atômicas, induzidos por luz, poderão ter aplicações em tecnologias futuras, substituindo micromotores, sem a necessidade de componentes mecânicos. Exemplo de movimento molecular induzido pela luz pode ser observado pela flexão de uma lâmina delgada de silício, ligado a um polímero de azobenzeno e a um material suporte, em dois comprimentos de onda, conforme ilustrado na figura. Com a aplicação de luz ocorrem reações reversíveis da cadeia do polímero, que promovem o movimento observado.

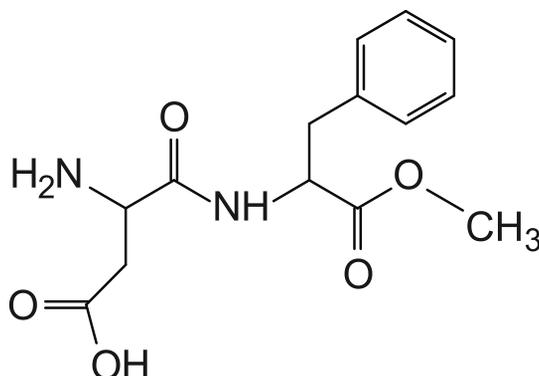


O fenômeno de movimento molecular, promovido pela incidência de luz, decorre do(a)

- a) movimento vibracional dos átomos, que leva ao encurtamento e à relaxação das ligações.
- b) isomerização das ligações N=N, sendo a forma cis do polímero mais compacta que a trans.

- c) tautomerização das unidades monoméricas do polímero, que leva a um composto mais compacto.
- d) ressonância entre os elétrons  $\pi$  do grupo azo e os do anel aromático que encurta as ligações duplas.
- e) variação conformacional das ligações N=N, que resulta em estruturas com diferentes áreas de superfície.

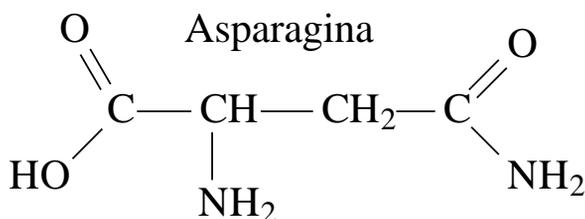
10) O aspartame, utilizado como adoçante, corresponde a apenas um dos estereoisômeros da molécula cuja fórmula estrutural é apresentada abaixo.



Admita que, em um processo industrial, tenha-se obtido a mistura, em partes iguais, de todos os estereoisômeros dessa molécula. Nessa mistura, o percentual de aspartame equivale a:

- a) 20%
- b) 25%
- c) 33%
- d) 50%

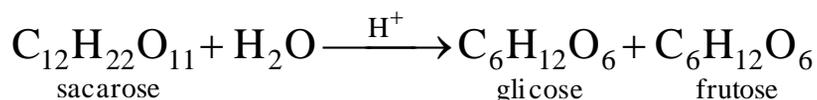
11) A asparagina é um aminoácido que pode ser fabricado pelo organismo. Este composto apresenta isomeria óptica



A quantidade de misturas racêmicas possíveis é

- a) 1.
- b) 2.
- c) 3.
- d) 4.
- e) 5.

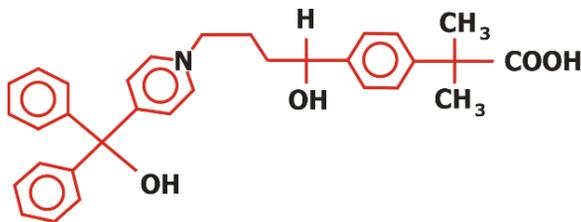
12) O chamado "açúcar invertido" (glicose + frutose) é obtido pela hidrólise ácida da sacarose, conforme representada pela equação:



Sobre esta reação é INCORRETO afirmar que:

- a) ao término da reação será obtida uma mistura.
- b) a glicose e a frutose são isômeros.
- c) o ácido é apenas o catalisador desta reação.
- d) a glicose e a frutose são enantiômeros da sacarose.
- e) a sacarose, a glicose e a frutose são compostos orgânicos.

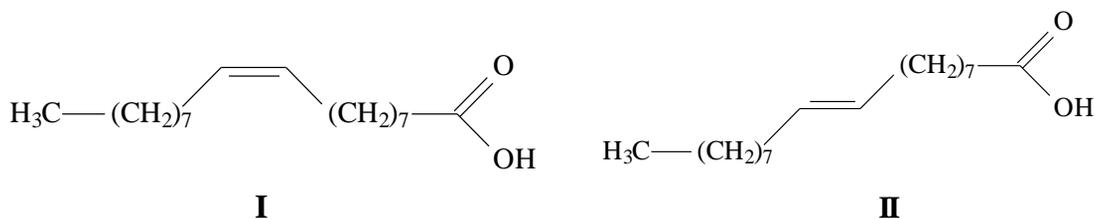
13) A fexofenadina é um anti-histamínico não sedativo que surgiu como um substituto para um outro medicamento que causava fortes efeitos colaterais. Este composto apresenta a seguinte estrutura molecular:



Pode-se afirmar que este composto possui:

- a) dois carbonos quirais (assimétricos) e um grupo funcional ácido carboxílico.
- b) um carbono quiral (assimétrico) e um grupo funcional fenol.
- c) dois carbonos quirais (assimétricos) e dois grupos funcionais álcoois.
- d) um carbono quiral (assimétrico) e um grupo funcional amina.
- e) três carbonos quirais (assimétricos) e três grupos funcionais aromáticos.

14) A margarina é obtida através do processo de hidrogenação de óleos vegetais. Durante o processo de hidrogenação parcial dos óleos, átomos de hidrogênio são adicionados às duplas ligações dos triglicerídeos, formando, além dos compostos saturados, ácidos graxos praticamente ausentes no óleo original. Dois isômeros que se formam estão representados nas estruturas I e II. A ingestão do isômero representado na estrutura II pode aumentar o risco de doenças coronárias. Além disso, várias pesquisas demonstram também o efeito carcinógeno desse ácido graxo.



Considerando as estruturas I e II, pode-se afirmar corretamente que a isomeria entre elas é:

- a) Isomeria geométrica.
- b) Isomeria de posição.
- c) Isomeria de compensação ou metameria.
- d) Isomeria de cadeia.
- e) Isomeria ótica.

15) Quantos isômeros geométricos são possíveis a partir do composto 2,4-hexadieno?

- a) 6
- b) 4
- c) 5
- d) 2
- e) 3

16) O ácido ricinoleico, um ácido graxo funcionalizado, cuja nomenclatura oficial é ácido D-(-)-12-hidroxi-octadec-*cis*-9-enoico, é obtido da hidrólise ácida do óleo de mamona. As aplicações do ácido ricinoleico na indústria são inúmeras, podendo ser empregado desde a fabricação de cosméticos até a síntese de alguns polímeros.

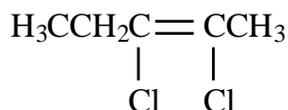
Para uma amostra de solução desse ácido, o uso de um polarímetro permite determinar o ângulo de

- a) refração.
- b) reflexão.
- c) difração.
- d) giro levógiro.
- e) giro destrógiro.

17) Na hidrogenação parcial de óleos vegetais, efetuada pelas indústrias alimentícias, ocorrem processos paralelos que conduzem à conversão das gorduras *cis* em *trans*. Diversos estudos têm sugerido uma relação direta entre os ácidos graxos *trans* e o aumento do risco de doenças vasculares. Qual tipo de reação química a indústria alimentícia deve evitar para minimizar a obtenção desses subprodutos?

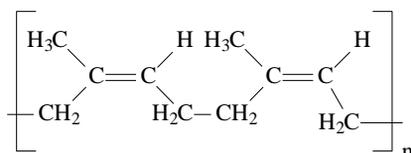
- a) Adição.
- b) Ácido-base.
- c) Substituição.
- d) Oxirredução.
- e) Isomerização.

18) Examinando a estrutura química dada abaixo, assinale a alternativa CORRETA.



- a) Apresenta três carbonos  $sp^2$  e dois carbonos  $sp^3$ .
- b) Não apresenta isomeria.
- c) Apresenta isomeria geométrica ou *cis-trans*.
- d) Apresenta a função éter.
- e) Seu nome oficial é 3,4-dicloropenteno-3.

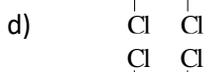
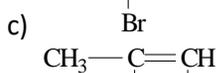
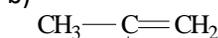
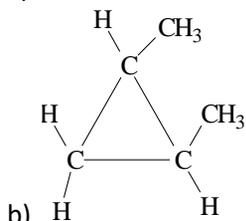
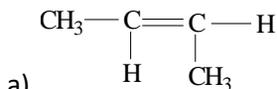
19) A borracha natural é um polímero de isopreno que possui a seguinte estrutura



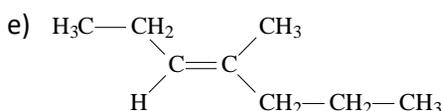
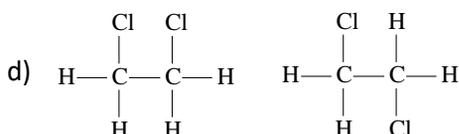
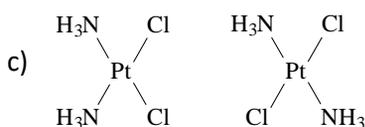
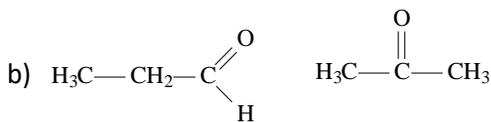
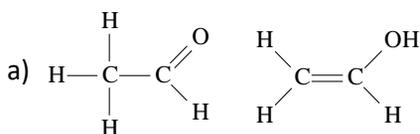
Existe um outro produto natural chamado guta-percha, o qual é um isômero geométrico da borracha natural, mas não tem uso como elastômero. A guta-percha é:

- um enantiômero da borracha natural.
- um isômero *trans* da borracha natural.
- um isômero *cis* da borracha natural.
- um monômero.
- um isômero de posição da borracha natural.

20) Dos compostos a seguir, o único que não apresenta isomeria geométrica, será:



21) Assinale a opção que contém o par de substâncias que, nas mesmas condições de pressão e temperatura, apresenta propriedades físico-químicas iguais.





## GABARITOS

1) D

2) C

3) C

4) B

5) C

6) A

7) E

8) A

9) B

10) B

11) A

12) D

13) D

14) A

15) B

16) D

17) E

18) C

19) B

20) C

21) D