

ISOMERIA

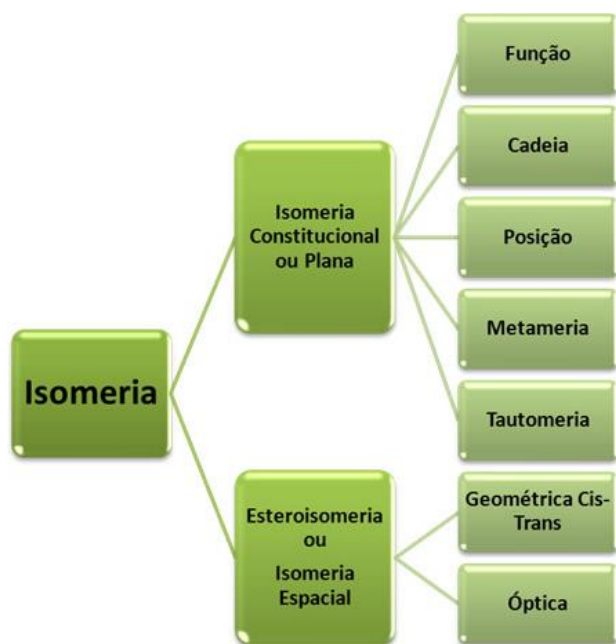
1- Introdução

Na Química Orgânica é muito comum que os mesmos átomos se agrupem de formas diferentes, produzindo estruturas moleculares distintas e, conseqüentemente, substâncias também distintas. Esse fenômeno é denominado isomeria.

A isomeria é um fenômeno muito comum na Química Orgânica, por exemplo:

- C_5H_{12} existem 3 isômeros;
- $C_{20}H_{42}$ são 366319 isômeros, e;
- $C_{40}H_{82}$ são 62491178805831 isômeros.

A isomeria pode ser dividida em isomeria plana (ou constitucional) e isomeria espacial (ou estereoisomeria).



2-Isomeria plana ou constitucional

A isomeria plana ocorre quando a ordem dos átomos na estrutura é diferente, entre os

isômeros, é diferente. Os isômeros apresentam fórmulas estruturais diferentes.



Os compostos acima são isômeros, apresentam a mesma fórmula molecular - $C_4H_{12}O$, mas diferem na organização de seus átomos. Na primeira estrutura, o oxigênio, representado pela bolinha vermelha, está na extremidade e, na segunda, o oxigênio se encontra no meio da estrutura.

Os casos mais comuns de isomeria plana são função, cadeia, posição, metameria e tautomeria.

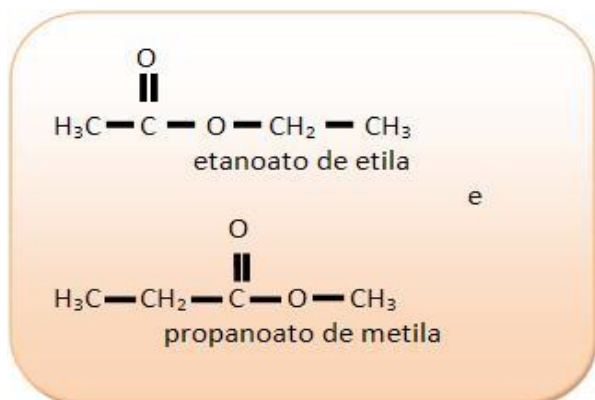
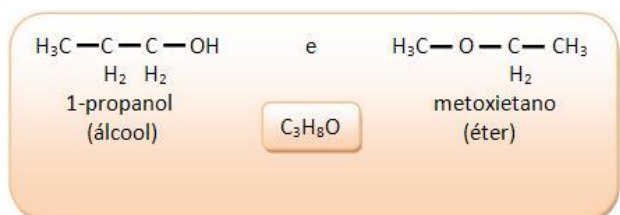
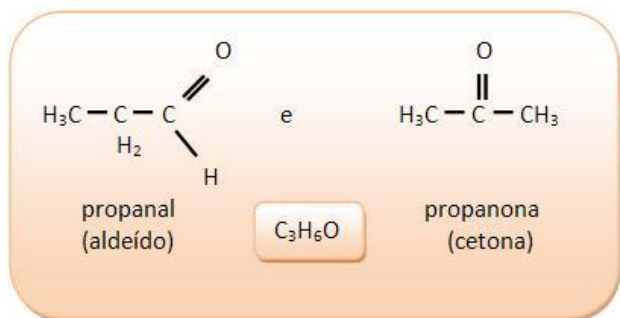
1.1 – Isomeria de Função

Os isômeros funcionais apresentam a mesma fórmula molecular, mas diferem na função orgânica a que pertencem.

A isomeria de função ocorre, principalmente, entre :

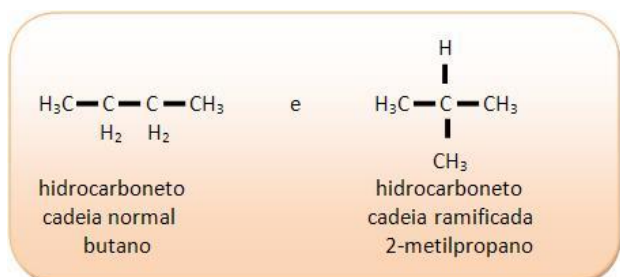
- Alcoóis e éteres
- Alcoóis aromáticos, éteres aromáticos e fenóis
- Aldeídos e cetonas
- Ácidos carboxílicos e ésteres

ISOMERIA



1.2- Isomeria de cadeia

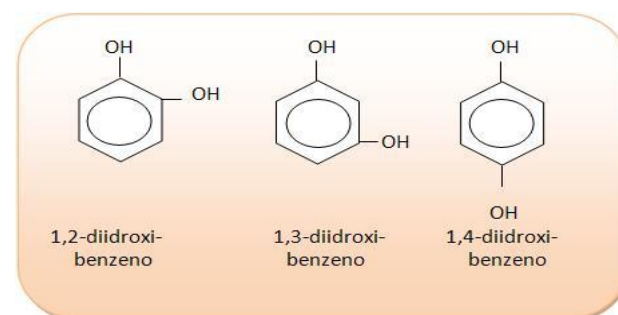
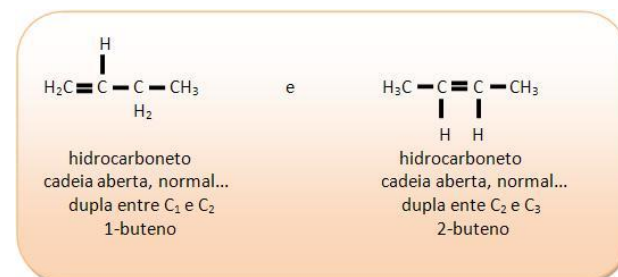
Os isômeros de cadeia pertencem a mesma função, mas diferem no tipo de cadeia, ramificada ou linear.



Em isômeros de cadeia, quanto maior o número de ramificações, menor a temperatura de fusão e ebulição.

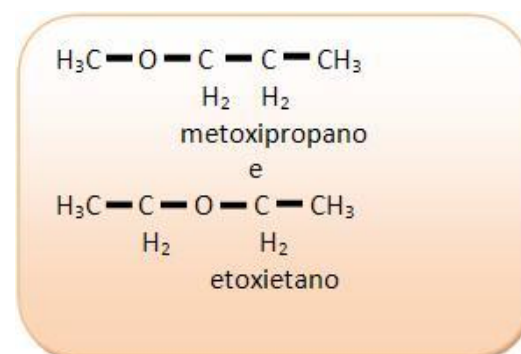
1.3- Isomeria de posição

Ocorre quando os isômeros têm a mesma cadeia carbônica, mas diferem pela posição de ramificações, ligações duplas e triplas ou grupos funcionais.

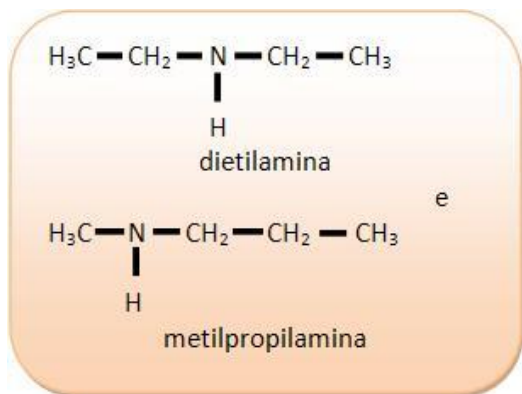


1.4- Isomeria de compensação ou metameria

Essa isomeria ocorre quando os isômeros diferem pela posição de um heteroátomo na cadeia carbônica



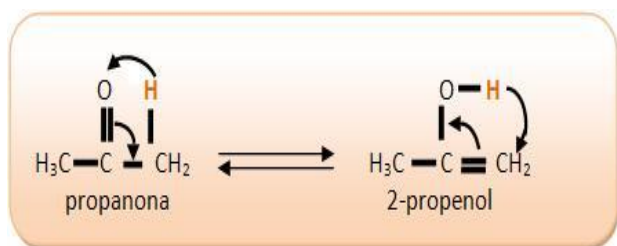
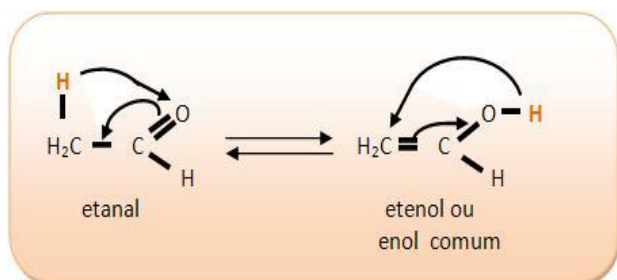
ISOMERIA



1.5- Tautomeria

É o caso particular de isomeria funcional em que os dois isômeros ficam em equilíbrio dinâmico. Os casos mais comuns de tautomeria ocorrem entre:

- Aldeído e enol;
- Cetona e enol



3-Isomeria Espacial ou estereoisômero

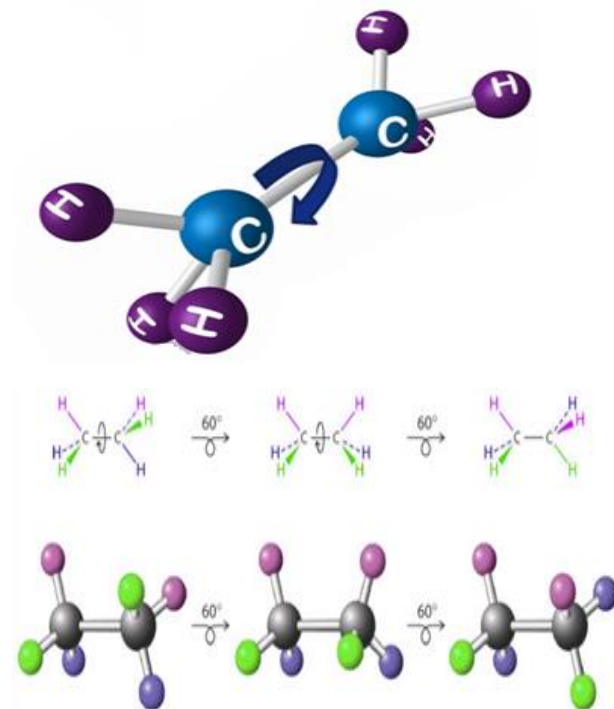
Os isômeros espaciais apresentam a mesma fórmula molécula e estrutural, mas diferem na disposição dos átomos no espaço, ou seja, apresentam fórmulas espaciais diferentes.

A isomeria espacial divide-se em:

- Isomeria geométrica (cis-trans)
- Isomeria óptica

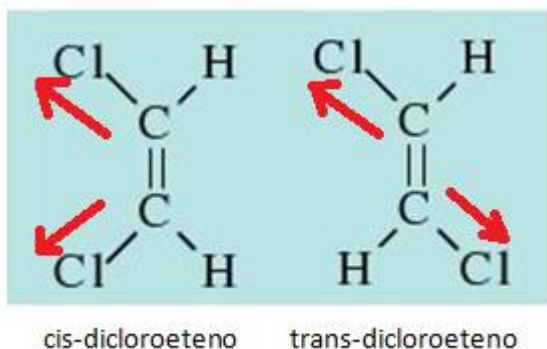
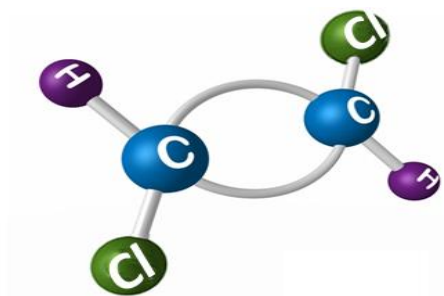
3.1- Isomeria geométrica ou cis-trans

A ligação simples C-C permite a rotação de seus átomos de carbono. No composto CH_3-CH_3 , por exemplo, os átomos podem apresentar várias orientações, mas elas não modificam a estrutura, ou seja, o composto é o mesmo.



A ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ já não permite a rotação dos átomos de carbono. Para o composto $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, teremos apenas duas posições possíveis, denominada cis e trans

ISOMERIA



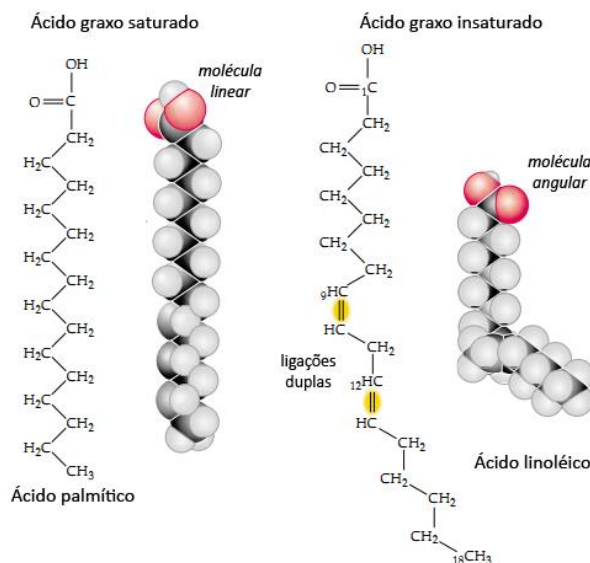
Na estrutura da esquerda, os dois átomos de cloro estão do mesmo lado do plano que divide a molécula ao meio; essa é a chamada forma cis. Já na estrutura da direita, os dois átomos de cloro estão em lados opostos do plano que divide a molécula ao meio; essa é a chamada forma trans.

Em decorrência de suas diferentes estruturas, os isômeros cis e trans têm propriedades físicas diferentes – polaridade, ponto de fusão, ponto de ebulição, densidade etc.

A estrutura trans apresenta uma temperatura de fusão maior, pois a maior simetria da molécula possibilita um empacotamento mais eficiente, formando uma rede cristalina mais estável. No entanto, a maior polaridade do isômero cis faz com que sua temperatura de ebulição (que independente do empacotamento) seja maior.

A temperatura de fusão dos ácidos graxos depende do tipo de ligações entre os carbonos. Os ácidos graxos saturados apresentam apenas ligações entre os seus carbonos, o que acarreta em um empacotamento mais eficiente, formando

uma rede cristalina mais estável. Já os ácidos graxos insaturados apresentam insaturações, que na natureza se encontram na conformação cis, dessa forma, a molécula apresenta “dobras” que dificultam o empacotamento, diminuindo a temperatura de ebulição. Por este motivo, os ácidos graxos saturados são sólidos em condições ambientes, enquanto que os insaturados são líquidos.



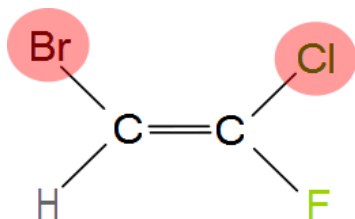
Generalizando, a isomeria geométrica acontece quando os ligantes de cada carbono da ligação dupla são diferentes.

O sistema de nomenclatura cis/trans é antigo, devendo ser usado apenas no caso de alquenos dissusbtituídos. No caso de alquenos tri e tetrassubstituídos, deve-se utilizar a terminologia



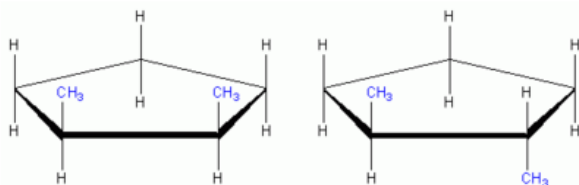
E-Z. Para esse sistema de numeração considera-se o átomo de maior número atômico como prioridade.

ISOMERIA



Nesse caso, os átomos ligados ao primeiro carbono são Br (prioridade 1) e hidrogênio (prioridade 2), e os ligados ao segundo carbono são Cl (prioridade 1) e flúor (prioridade 2). Como os grupos de maior prioridade de carbono se encontram no mesmo lado de um plano que passa por esses carbonos, esse isômero recebe a denominação Z.

3.1.1 - Isomeria geométrica em compostos cíclicos

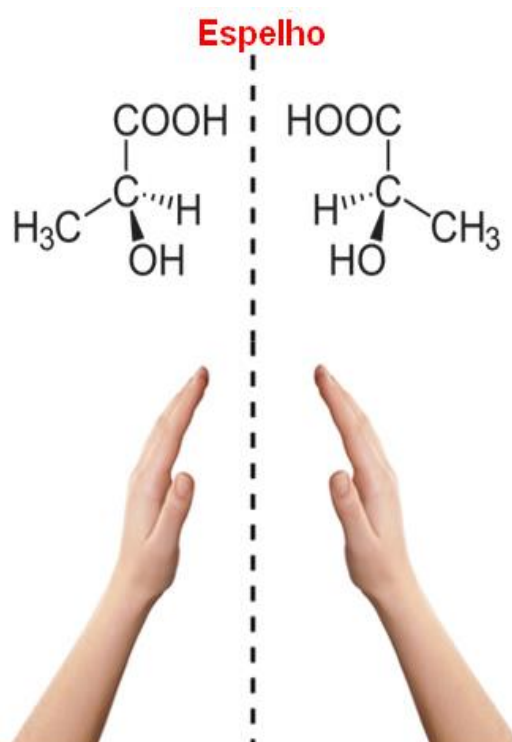


3.2- Isomeria óptica

São isômeros que ao serem atravessados pela luz polarizada, têm a propriedade de desviar o seu plano de vibração. O isômero que gira a luz polarizada para a direita é chamado de dextrógiro ou, simplesmente, *d*. Já o isômero que gira a luz polarizada para esquerda é o levógiro ou, simplesmente, *l*. Os isômeros dextrógiro e levógiro apresentam o mesmo ângulo de desvio do plano da luz polarizada, porém em sentidos diferentes. Por convenção, o desvio causado por

um isômero dextrógiro é positivo (+), e o causado por um levógiro é negativo (-).

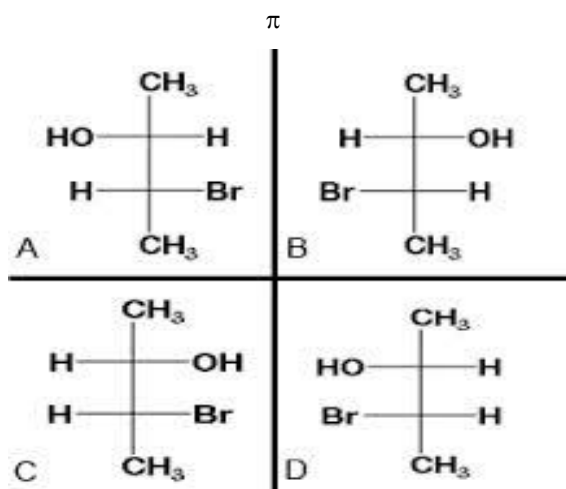
Os isômeros ópticos denominados enantiômeros possuem a mesma fórmula molecular, a mesma fórmula plana, mas diferem na distribuição espacial de seus átomos. Esses isômeros são imagens especulares assimétricas e, portanto, não podem ser superpostas entre si.



Para que ocorra a isomeria óptica é necessário que a estrutura apresente carbonos assimétricos ou quirais.

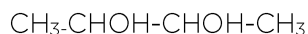
Em moléculas que apresentam mais de um carbono quiral, podemos determinar o número de estereoisômero por 2^n , em que n é o número de carbonos assimétricos da molécula.

ISOMERIA

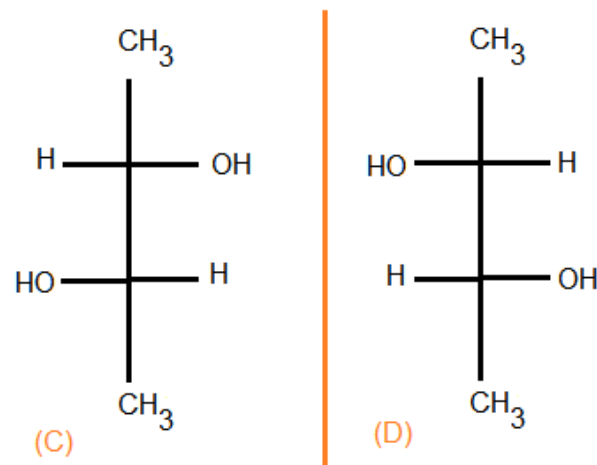
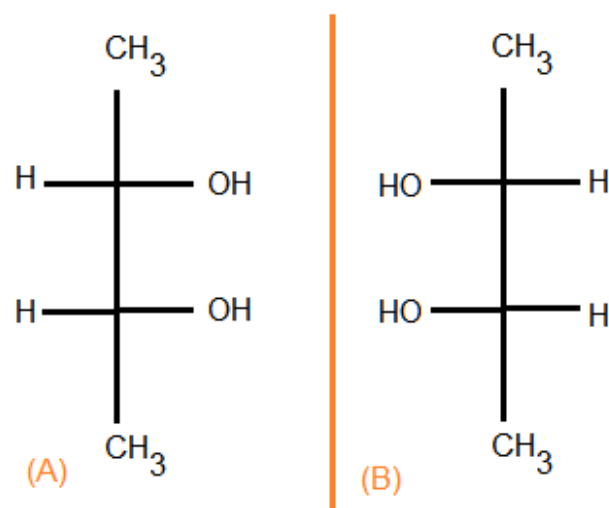


Os pares de isômeros A/B e C/D são enantiômeros, pois são imagens especulares um do outro. Entretanto, os pares que A/C, A/D, B/C e B/D não são imagens especulares, logo são denominados diastereoisômero.

Vejamos o próximo exemplo:



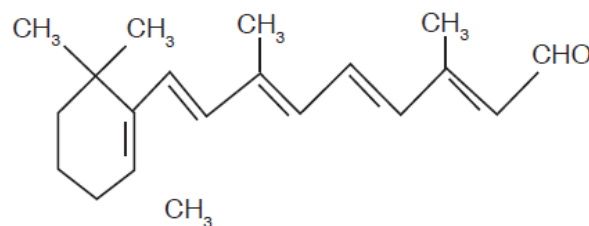
Esse composto apresenta 2 carbonos assimétricos, assim, seriam esperados 4 isômeros para esta estrutura. Entretanto, essa molécula apresenta um plano de simetria e, por conseguinte, ela apresenta apenas 3 isômeros.



As estruturas A e B são sobreponíveis. Portanto, essas estruturas representam a mesma substância. Essas estruturas apresentam um plano de simetria. Estruturas como essas são opticamente inativas e são denominadas mesômeros. Dessa forma, só é possível 3 isômeros espaciais para esse exemplo.

Exercícios

01- (FCMMG/2000) A presença da vitamina A na dieta alimentar é importante porque, entre outras coisas, ela está relacionada à manutenção de uma boa visão. Dentro do organismo, a vitamina A se converte em retinal, participando de um conjunto de reações químicas que ocorrem nos olhos e sendo responsável pelas informações visuais que são emitidas para o cérebro. A fórmula estrutural do retinal é:

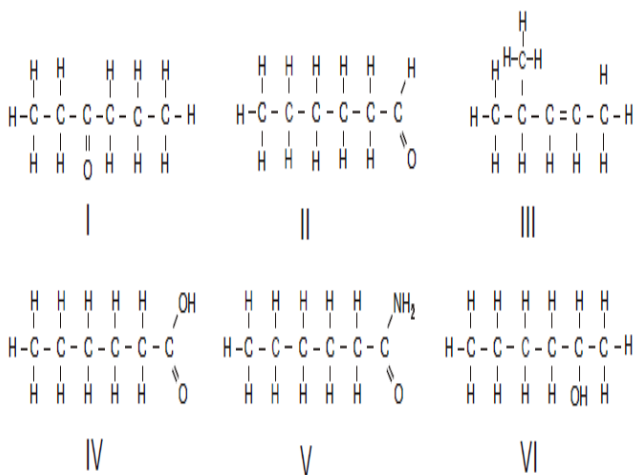


Sobre o retinal, assinale a afirmativa INCORRETA

- Pertence à função aldeído.
- Apresenta isomeria cis-trans.
- Apresenta carbonos com hibridações sp^2 e sp^3 .
- Apresenta 5 ligações π (

ISOMERIA

02- (FCMMG/2007) Considere as substâncias cujas moléculas, todas com seis átomos de carbono, estão representadas pelas estruturas a seguir:



Em relação à isomeria, a afirmativa **ERRADA** é:

- O carbono 4 da substância III é assimétrico.
- As substâncias I e II são isômeros funcionais.
- Existem dois isômeros ópticos da substância VI.
- Existe um isômero *cis* e um isômero *trans* da substância III.

03- (FCMMG/2008) Dessas estruturas, pode-se deduzir que a afirmativa **ERRADA** é

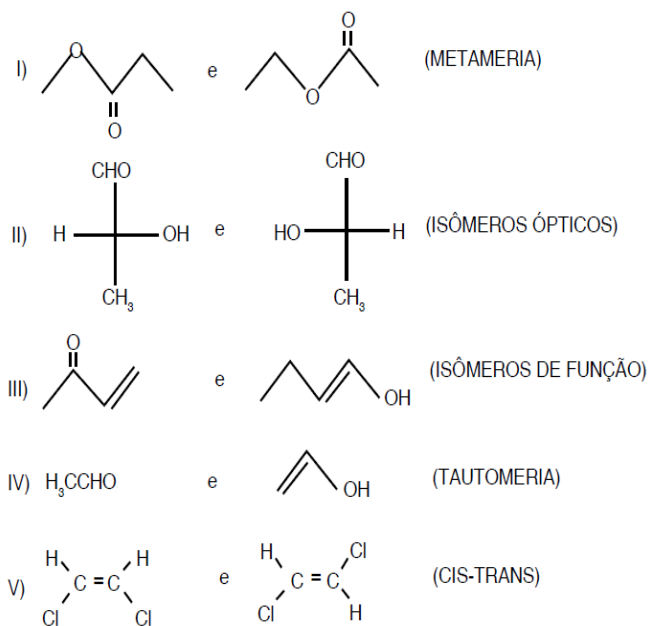
- I. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- II. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- III. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- IV. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
- V. CH_3COCH_3

- A substância I é isômera da substância IV
- A substância II é um isômero funcional da substância V.

c) As substâncias III e V possuem o mesmo grupo funcional.

d) A substância IV é um álcool secundário opticamente inativo.

04- (FCMG/ 2011) Observe os pares de estruturas e a classificação dos isômeros.



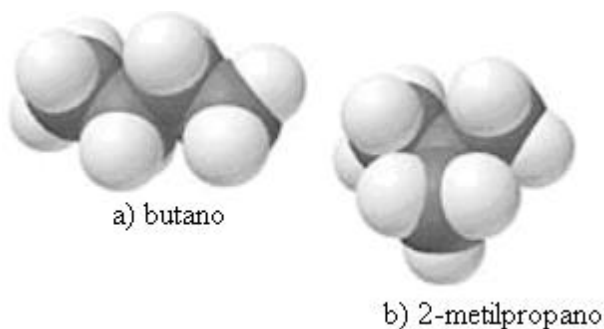
Assinale a alternativa que apresenta o número **CORRETO** de classificações:

- 2
- 3
- 4
- 5

05- (PUC/2005) Butano e 2-metilpropano, cujos modelos de bolas são mostrados abaixo, são apolares e têm a mesma fórmula molecular, mas, enquanto o butano tem ponto de ebulição de $-0,5^\circ\text{C}$, o 2-metilpropano tem ponto de ebulição de $-11,7^\circ\text{C}$.

Assinale a explicação **CORRETA** para isso.

ISOMERIA



- a) O 2-metilpropano tem momento de dipolo.
- b) O 2-metilpropano apresenta ramificação, o que não é o caso do butano.
- c) Apenas o 2-metilpropano pode formar ligação de hidrogênio.
- d) O butano é mais pesado que 2-metilpropano.

06- (PUC/2001) "A 4-metil-2-pentanona é usada como solvente, na produção de tintas, ataca o sistema nervoso central, irrita os olhos e provoca dor de cabeça."

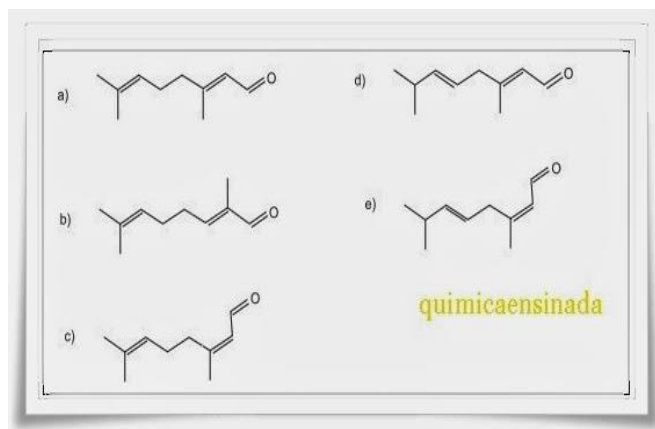
Globo Ciência, maio de 1997

O composto considerado é isômero funcional de:

- a) 1-hexanol
- b) Hexanal
- c) 4-metilbutanal
- d) 4-metil-1-pentanol

07- (ENEM-2013) O citral, substância de odor fortemente cítrico, é obtido a partir de algumas plantas como o capim-limão, cujo óleo essencial possui aproximadamente 80%, em massa, da substância. Uma de suas aplicações é na fabricação de produtos que atraem abelhas, especialmente do gênero *Apis*, pois seu cheiro é semelhante a um dos feromônios liberados por elas. Sua fórmula molecular é $C_{10}H_{16}O$, com uma cadeia alifática de oito carbonos, duas insaturações, nos carbonos 2 e 6; e dois grupos substituintes metila, nos carbonos 3 e 7. O citral possui dois isômeros geométricos, sendo o *trans* o que mais contribui para o forte odor. Para que se consiga atrair um maior número de abelhas para uma determinada região, a molécula que

deve estar presente em alta concentração no produto a ser utilizado é:



08-(ENEM-2014) A talidomida é um sedativo leve e foi muito utilizado no tratamento de náuseas, comuns no início da gravidez. Quando foi lançada, era considerada segura para o uso de grávidas, sendo administrada como uma mistura racêmica composta pelos seus dois enantiômeros (R e S). Entretanto, não se sabia, na época, que o enantiômero S leva à malformação congênita, afetando principalmente o desenvolvimento normal dos braços e pernas do bebê.

COELHO, F. A. S. Fármacos e quiralidade. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, São Paulo, n. 3, maio 2001 (adaptado).

Essa malformação congênita ocorre porque esses enantiômeros

- A) reagem entre si.
- B) não podem ser separados.
- C) não estão presentes em partes iguais.
- D) interagem de maneira distinta com o organismo.
- E) são estruturas com diferentes grupos funcionais.

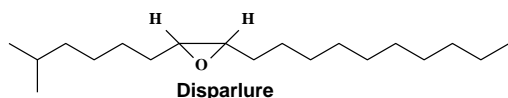
09- (ENEM-2014) O estudo de compostos orgânicos permite aos analistas definir propriedades físicas e químicas responsáveis pelas características de cada substância descoberta. Um laboratório investiga moléculas quirais cuja cadeia carbônica seja insaturada, heterogênea e ramificada.

ISOMERIA

A fórmula que se enquadra nas características da molécula investigada é

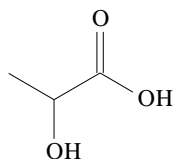
- a) $\text{CH}_3\text{-(CH)}_2\text{-CH(OH)-CO-NH-CH}_3$.
- b) $\text{CH}_3\text{-(CH)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CO-NH-CH}_3$.
- c) $\text{CH}_3\text{-(CH)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CO-NH}_2$.
- d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CO-NH-CH}_3$.
- e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$.

10- O feromônio disparlure, cuja estrutura pode ser representada como abaixo, tem sido utilizado no manejo integrado de controle biológico de pragas, especialmente cultivo e manejo de florestas. Sobre o disparlure podemos afirmar corretamente que:



- a) Contém três carbonos quirais
- b) Apresenta isomeria geométrica cis-trans
- c) Contém carbonos trigonais
- d) É um hidrocarboneto de cadeia heterogênea
- e) Apresenta a função éster.

11- Observe a estrutura do ácido láctico:



Existem os ácidos lácticos D-láctico e L-láctico. O ácido D-láctico forma-se pela ação de bactérias no extrato de carne. O ácido L-láctico forma-se a partir da fermentação da sacarose. Leite azedo, contém uma mistura desses dois ácidos. Esses compostos.

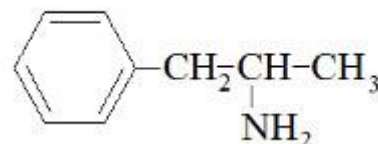
- I. são variedades enantiômeras do $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$.
- II. possuem, cada um, dois átomos de carbono assimétrico por molécula.

- III. diferem, entre si, quanto ao sentido do desvio do plano de vibração da luz polarizada que neles incide.
- IV. pode-se dizer que a mistura dos dois ácidos no leite azedo será sempre opticamente inativa.

Dessas afirmações, são corretas SOMENTE:

- a) I e II
- b) I e III
- c) II e III
- d) II e IV
- e) III e IV

12-(UEPI) A anfetamina é uma substância com poderosa ação estimulante sobre o sistema nervoso central. É usada no tratamento de pacientes que sofrem de depressão e também em regimes de emagrecimento. Todavia, algumas pessoas utilizam a anfetamina, sem orientação médica, com o objetivo de obter a sensação de euforia por ela provocada. A fórmula estrutural da anfetamina, representada abaixo, exemplificando um caso de isomeria:



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

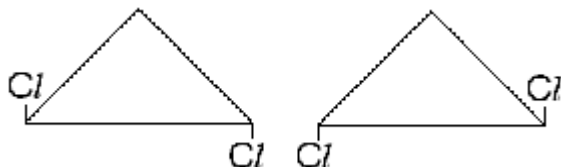
13-(MED - POUSO ALEGRE) Indique qual dos seguintes compostos não apresenta isomerismo geométrico (cis-trans):

- a) but-2-eno
- b) 1,2 dicloroeteno
- c) pent-2-eno

ISOMERIA

- d) hex-3-eno
- e) 2 metil but-2-eno

14- (PUC) A representação:



está indicando dois isômeros:

- a) ópticos
- b) geométricos
- c) de posição
- d) de anel
- e) de cadeia

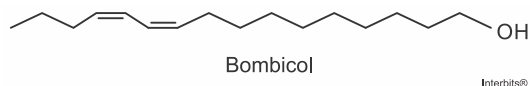
15- Na natureza existem produtos que, pela modificação da disposição relativa dos ligantes de um centro quiral (carbono assimétrico), apresentam propriedades organolépticas diferentes. Um exemplo é observado no limoneno, encontrado em óleos essenciais, onde um dos isômeros apresenta sabor de laranja e o outro, de limão. Pode-se afirmar que estes compostos são isômeros

- a) geométricos.
- b) ópticos.
- c) de posição.
- d) de cadeia.
- e) de função

16- Em seu livro "O Homem que Matou Getúlio Vargas", Jô Soares afirma que "a naftalina, encontrada em qualquer lugar para matar traças, misturada em dose certa, pode ser tão tóxica e fulminante quanto o cianeto". O constituinte básico da naftalina é o naftaleno, $C_{10}H_8$, sobre o qual podemos afirmar que é um hidrocarboneto:

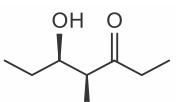
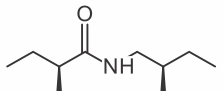
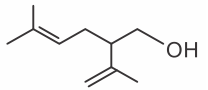
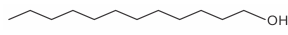
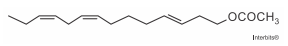
- a) aromático que apresenta atividade óptica.
- b) aromático aquiral.
- c) cíclico saturado.
- d) acíclico.
- e) cíclico insaturado quiral.

17- (Enem 2016) Os feromônios são substâncias utilizadas na comunicação entre indivíduos de uma espécie. O primeiro feromônio isolado de um inseto foi o bombicol, substância produzida pela mariposa do bicho-da-seda.



O uso de feromônios em ações de controle de insetos-praga está de acordo com o modelo preconizado para a agricultura do futuro. São agentes altamente específicos e seus compostos químicos podem ser empregados em determinados cultivos, conforme ilustrado no quadro.

ISOMERIA

Substância	Inseto	Cultivo
	<i>Sitophilus spp</i>	Milho
	<i>Migdolus fryanus</i>	Cana-de-açúcar
	<i>Anthonomus rubi</i>	Morango
	<i>Grapholita molesta</i>	Frutas
	<i>Scrobipalpuloides absoluta</i>	Tomate

FERREIRA, J. T. B.; ZARBIN, P. H. G. Amor ao primeiro odor: a comunicação química entre os insetos. *Química Nova na Escola*. n.7, maio 1998 (adaptado).

Considerando essas estruturas químicas, o tipo de estereoisomeria apresentada pelo bombicol é também apresentada pelo feromônio utilizado no controle do inseto

- Sitophilus spp.*
- Migdolus fryanus.*
- Anthonomus rubi.*
- Grapholita molesta.*
- Scrobipalpuloides absoluta.*

18- (Enem PPL 2019) 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

- refração.
- reflexão.
- difração.
- giro levógiro.
- giro destrógiro.

19- (Enem 2018) As abelhas utilizam a sinalização química para distinguir a abelha-rainha de uma operária, sendo capazes de reconhecer diferenças entre moléculas. A rainha produz o sinalizador químico conhecido como ácido 9-hidroxi-dec-2-enoico, enquanto as abelhas-operárias produzem ácido 10-hidroxi-dec-2-enoico. Nós podemos distinguir as abelhas-operárias e rainhas por sua aparência, mas, entre si, elas usam essa sinalização química para perceber a diferença. Pode-se dizer que veem por meio da química.

LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. *Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história*. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2006 (adaptado).

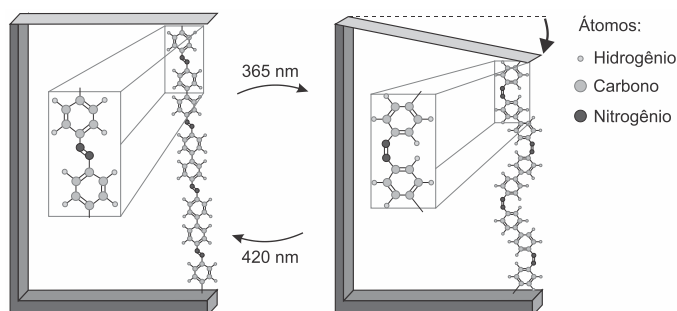
As moléculas dos sinalizadores químicos produzidas pelas abelhas rainha e operária possuem diferença na

- fórmula estrutural.
- fórmula molecular.
- identificação dos tipos de ligação.
- contagem do número de carbonos.
- identificação dos grupos funcionais.

20- (Enem 2018) 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

ISOMERIA

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.



TOMA, H. E. *A nanotecnologia das moléculas*. Química Nova na Escola, n. 21, maio 2005 (adaptado).

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

- movimento vibracional dos átomos, que leva ao encurtamento e à relaxação das ligações.
- isomerização das ligações $\text{N}=\text{N}$, sendo a forma cis do polímero mais compacta que a trans.
- tautomerização das unidades monoméricas do polímero, que leva a um composto mais compacto.
- ressonância entre os elétrons π do grupo azo e os do anel aromático que encurta as ligações duplas.
- variação conformacional das ligações $\text{N}=\text{N}$, que resulta em estruturas com diferentes áreas de superfície.

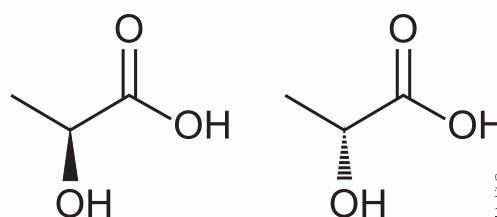
21- (Enem PPL 2018) Na hidrogenação parcial de óleos vegetais, efetuada pelas indústrias alimentícias, ocorrem processos paralelos que conduzem à conversão das gorduras cis em trans. Diversos estudos têm sugerido uma relação direta entre os ácidos graxos trans e o aumento do risco de doenças vasculares.

RIBEIRO, A. P.B. et al. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gordura zero e trans. *Química Nova*, n. 5, 2007 (adaptado).

Qual tipo de reação química a indústria alimentícia deve evitar para minimizar a obtenção desses subprodutos?

- Adição.
- Ácido-base.
- Substituição.
- Oxirredução.
- Isomerização.

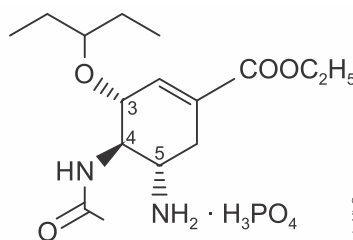
22- (Enem PPL 2018) Várias características e propriedades de moléculas orgânicas podem ser inferidas analisando sua fórmula estrutural. Na natureza, alguns compostos apresentam a mesma fórmula molecular e diferentes fórmulas estruturais. São os chamados isômeros, como ilustrado nas estruturas.



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

- óptica.
- de função.
- de cadeia.
- geométrica.
- de compensação.

23- (Enem (Libras) 2017) A figura representa a estrutura química do principal antiviral usado na pandemia de gripe antiviral usado na pandemia de gripe H1N1, que se iniciou em 2009.



ISOMERIA

Qual é o número de enantiômeros possíveis para esse antiviral?

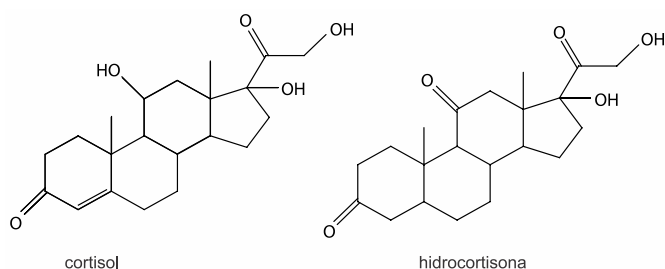
- a) 1
- b) 2
- c) 6
- d) 8
- e) 16

24- (Uerj 2020) Em uma unidade industrial, emprega-se uma mistura líquida formada por solventes orgânicos que apresentam a fórmula molecular C_2H_6O .

Entre os componentes da mistura, ocorre isomeria plana do seguinte tipo:

- a) cadeia
- b) função
- c) posição
- d) compensação

25-(Fatec 2019) O estresse está se tornando um problema cada vez maior no mundo do trabalho. Situações e estímulos do ambiente de trabalho que pressionam o trabalhador, em diferentes contextos, provocam a produção de diversos hormônios em seu organismo como, por exemplo, o cortisol. O cortisol é responsável pela regulação de diversos processos metabólicos humanos. Sua forma sintética, a hidrocortisona, é usada no combate a inflamações e alergias.



<<https://tinyurl.com/yd2f7wpt>> Acesso em: 11.10.18. Adaptado.

Em química, isomeria é um fenômeno que ocorre quando duas ou mais moléculas apresentam a mesma fórmula molecular.

Observando as fórmulas estruturais do cortisol e da hidrocortisona, pode-se concluir corretamente que estes compostos

a) são isômeros de fórmula molecular $C_{21}H_{30}O_5$.

b) são isômeros de fórmula molecular $C_{21}H_{29}O_5$.

c) são isômeros de fórmula molecular $C_{21}H_6O_5$.

d) não são isômeros pois suas fórmulas moleculares são diferentes.

e) não são isômeros pois suas fórmulas estruturais são diferentes.

GABARITO:

01-D	06-B	11-B	16-B	21-E
02-A	07-A	12-E	17-E	22-A
03-B	08-D	13-E	18-E	23-D
04-C	09-B	14-B	19-A	24-B
05-B	10-B	15-B	20-B	25-A