



ISOMERIA ESPACIAL OU ESTEREOISOMERIA

Algumas moléculas orgânicas possuem a mesma cadeia carbônica, o mesmo grupo funcional, insaturação na mesma posição, e os mesmos substituintes – mas mesmo assim são compostos diferentes. Como isso é possível?

A diferença é que, quando organizadas no espaço, seus átomos estão em posições diferentes! Porém, para iniciar o estudo do comportamento dos isômeros espaciais, vamos relembrar a geometria molecular do carbono para cada hibridização:

Configuração do Carbono	Apenas ligações simples realizadas pelo carbono.	Uma ligação dupla realizada pelo carbono.	Duas ligações duplas ou uma ligação tripla realizada pelo carbono.
Hibridização	sp^3	sp^2	sp
Geometria molecular	Tetraédrica	Trigonal Plana	Linear
Fórmula estrutural plana	$H_3C - CH_3$	$H_2C = CH_2$	$HC \equiv CH$
Fórmula espacial			
Ponto de destaque	A ligação simples entre carbonos admite rotações.	Tanto na ligação dupla e na ligação tripla, não é possível rotacionar a molécula entre os carbonos. Compostos cíclicos também não sofrem rotações em torno da ligação entre carbonos.	

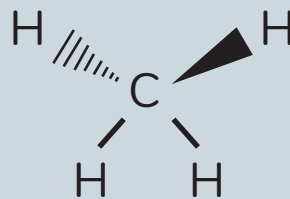
Ponto de Destaque:

Para indicar se uma ligação está acima ou abaixo do plano da molécula, utiliza-se uma notação específica. Veja:

Traço normal = no plano

Cunha tracejada = atrás do plano

Cunha cheia = à frente do plano

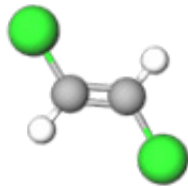


No campo da Isomeria Espacial, os compostos orgânicos podem assumir classificações de dois tipos: **geométrica** ou **óptica**.

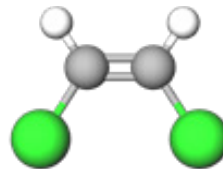


ISOMERIA GEOMÉTRICA

A isomeria geométrica só pode ocorrer quando há ligações duplas. Para analisarmos esse tipo de geometria, sempre olhamos exclusivamente para a porção ou as porções da molécula que têm carbonos sp^2 . Essa limitação na rotação da ligação entre os carbonos possibilita a formação de moléculas orgânicas com propriedades físicas e químicas ligeiramente diferentes, como é o caso a seguir:



Trans – 1,2 – dicloro - Eteno



Cis – 1,2 – dicloro - Eteno

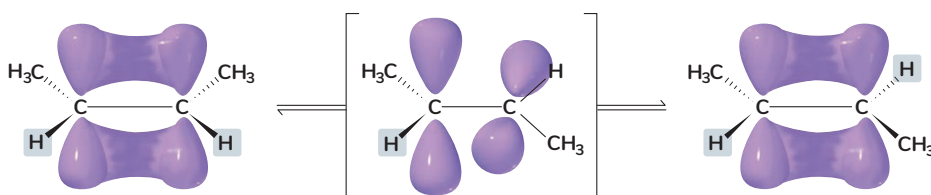
Para identificar isômeros geométricos, utilizamos a nomenclatura **cis** e **trans**, de acordo com sua organização no espaço. Mas é preciso que a molécula tenha as seguintes características:

1. Um único carbono não pode ter dois ligantes iguais.
2. Um mesmo ligante precisa aparecer em ambos os carbonos.
3. Os carbonos da molécula precisam ter geometria trigonal plana, ou seja, estão no plano.

Veja que na primeira molécula do exemplo anterior os Hidrogênios (em branco) estão em lados opostos: chamamos esses isômeros de trans. Na outra molécula, os hidrogênios estão do mesmo lado: este é o isômero cis.

Porém, por que são compostos diferentes?

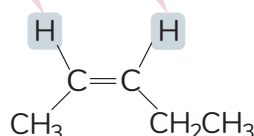
Como dissemos, a ligação pi não pode sofrer rotação. Para que isso aconteça, uma ligação química precisaria ser quebrada. Então, não é possível somente girar os carbonos do composto e esperar que uma molécula se converta na outra!



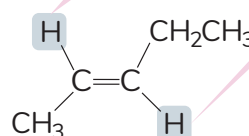
Para uma molécula insaturada ir de uma conformação para outra é preciso que haja a quebra da ligação dupla.

Veja mais um exemplo:

O isômero cis têm os hidrogênios do mesmo lado da ligação dupla.



No isômero trans, os hidrogênios estão dos lados opostos da dupla.





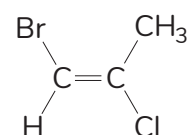
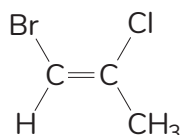
Em compostos cujas cadeias são fechadas, o anel impede a rotação livre entre os átomos de carbono, tornando a cadeia rígida. Caso a estrutura cíclica obedeça às mesmas regras 1 e 3 (nesse caso temos o carbono com geometria tetraédrica) anteriormente estabelecida, podemos ter compostos cíclicos cis e trans.

Fórmula Estrutural Plana	
Fórmula Espacial	
Cis – 1,2 - dicloro - ciclopropano	Trans – 1,2 – dicloro - ciclopropano
Fórmula Molecular: $C_3H_4Cl_2$	

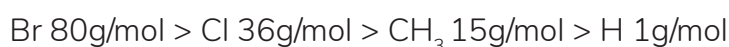
Quando 4 ligantes dos carbonos da ligação dupla são distintos, recomenda-se utilizar a nomenclatura **E – Z**. Essa nomenclatura vem do alemão para as palavras “opostos” (E), e juntos (Z).

Para entendermos essa isomeria, vamos olhar sempre para os ligantes de menor massa. Assim, os isômeros cis seriam aqueles em que os **ligantes de menor massa** estão do mesmo lado (Z). Os isômeros trans são aqueles onde os ligantes de menor massa estão em **lados opostos (E)**.

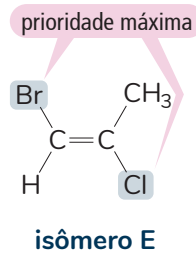
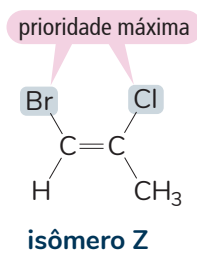
No exemplo abaixo, qual é cis e qual é trans?



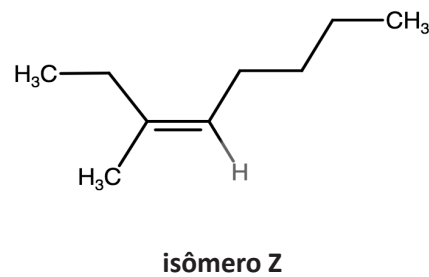
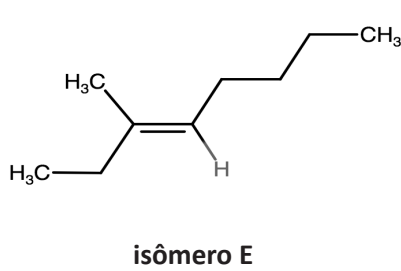
Veja que o Bromo e Cloro têm maiores massas em relação a H e CH_3 .



Assim, dizemos que esses são os grupos prioritários. Quando os grupos prioritários estão do mesmo lado, o isômero é Z; quando estão em lados opostos, o isômero é E (trans).

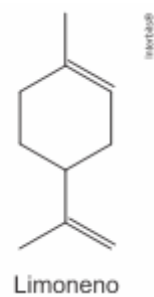
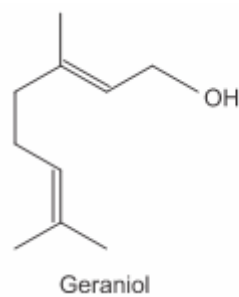
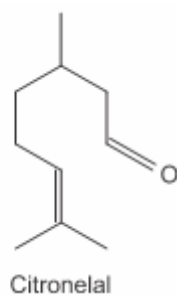
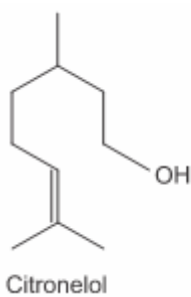


Porém, existem casos onde existem cadeias carbônicas ligadas aos carbonos sp^2 . Assim, precisamos olhar as cadeias ligadas como um todo, e não somente o primeiro átomo ligado ao carbono sp^2 . Quanto maior a cadeia carbônica ligada, maior a prioridade deste grupo. Veja o exemplo abaixo.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

(UERJ 2019) Observe abaixo as fórmulas estruturais espaciais dos principais compostos do óleo de citronela, produto empregado como repelente de mosquitos.



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

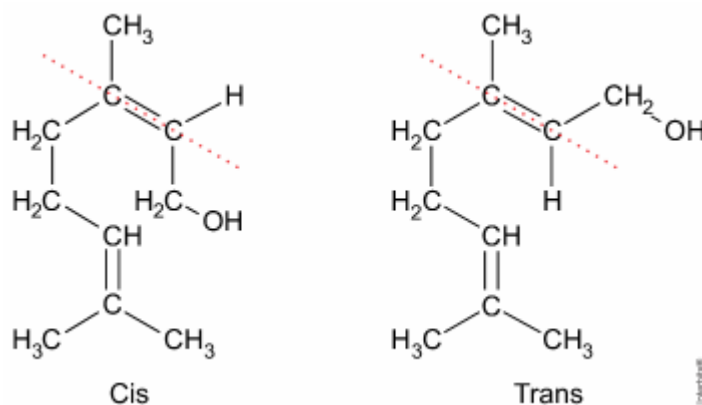
- a. 1
- b. 2
- c. 3
- d. 4



Resolução:

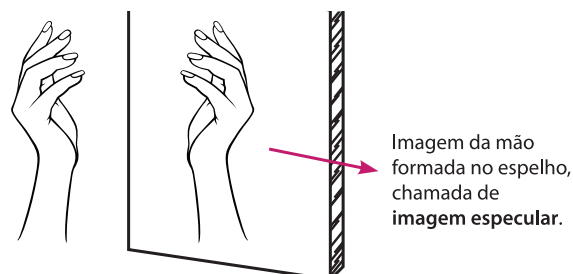
[A]

O composto que apresenta isomeria espacial geométrica cis-trans, ou seja, dois carbonos insaturados por dupla ligação e ligados a dois ligantes diferentes entre si, é o geraniol:



ISOMERIA ÓPTICA

Quando projetamos uma de nossas mãos em um espelho, observamos que a imagem formada (imagem especular) remete a mão oposta. Ficou difícil imaginar? Veja essa imagem adiante:

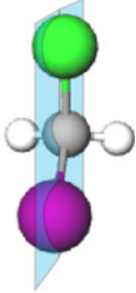
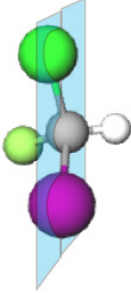


Outra fato interessante em relação a esse exemplo, é que não é possível sobrepor uma imagem de uma mão sobre a outra de maneira perfeita, ou melhor, de forma simétrica. Observe:



Na química orgânica, existem moléculas com a mesma propriedade. E podendo ser simétricas (com plano de simetria) ou assimétricas (sem plano de simetria). Veja alguns exemplos de moléculas simétricas e assimétricas:



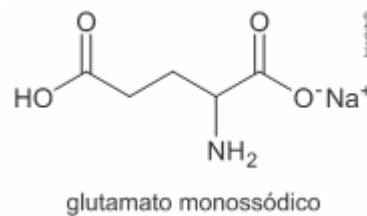
Moléculas simétricas	Moléculas assimétricas
	
Traçando um plano de simetria na molécula, observa-se que a mesma apresenta duas partes iguais, por isso chamada de simétrica .	Para essa molécula, por mais que se tente passar um plano de simetria pela molécula, jamais é possível verificar uma imagem com partes iguais, por isso é chamado de assimétrica .

Quando o carbono fizer quatro ligações simples com 4 ligantes diferentes, a molécula será assimétrica. Esse carbono é muito importante, e recebe o nome de carbono **quiral** ou **assimétrico**. Moléculas orgânicas com carbonos quirais que formam imagens especulares não sobreponíveis são chamados de **enantiômeros** (do grego: enantio, oposto; meros, partes).

**EXERCÍCIO RESOLVIDO**

(Fac. Albert Einstein - Medicin 2019) Examine a estrutura do glutamato monossódico, composto utilizado para realçar o sabor de alimentos.

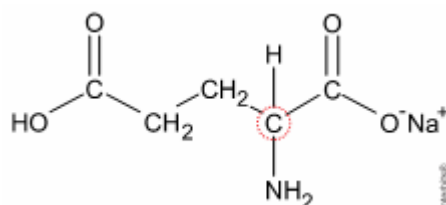
O número de átomos de carbono quiral presente na estrutura do glutamato monossódico é



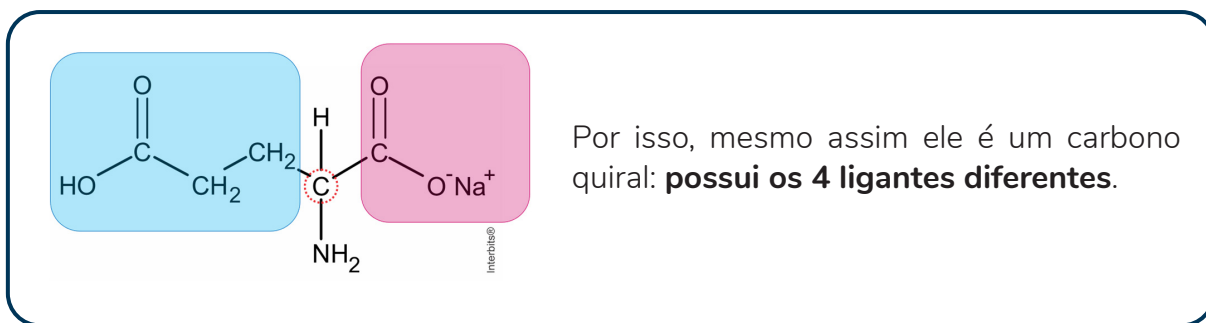
- a. 3 b. 2 c. 4 d. 5 e. 1

Resolução:

[E]

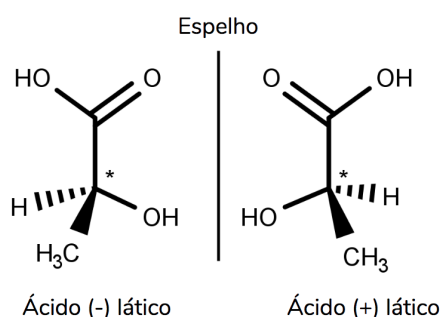


O glutamato monossódico possui um carbono quiral ou assimétrico (carbono ligado a quatro ligantes diferentes entre si). Apesar de o carbono quiral estar ligado a outros 2 átomos de carbono, note que o grupo do lado direito é diferente do grupo do lado esquerdo.



Algumas representações na isomeria óptica assumem outras formas para explicar o comportamento das moléculas quirais. Na imagem abaixo, a linha no meio representa o espelho e o carbono com asterisco indica a quiralidade do carbono.

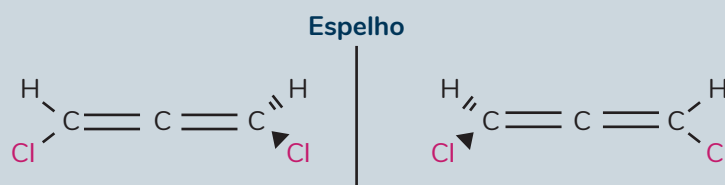
Perceba que a posição dos átomos no espaço é **relevante**. Na primeira molécula, o CH_3 está à frente do plano. Logo à sua esquerda, em sentido horário, temos um H para trás do plano.



Na molécula da direita, o CH_3 também está à frente do plano; porém, à sua esquerda, em sentido horário temos agora um grupo OH. O Hidrogênio está agora à direita do CH_3 . Por isso, são moléculas diferentes!

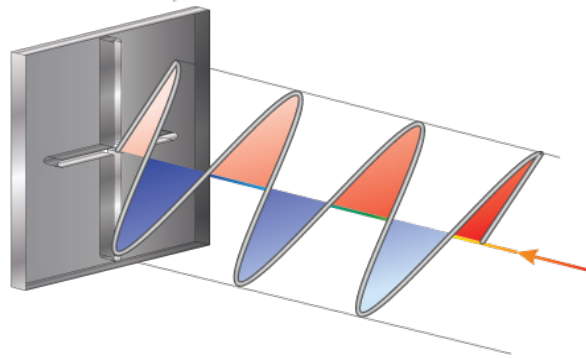
Ponto de Destaque:

Existem algumas moléculas assimétricas que não possuem carbono quiral. Um exemplo são os alcadienos que apresentam ligações duplas consecutivas. Observe:

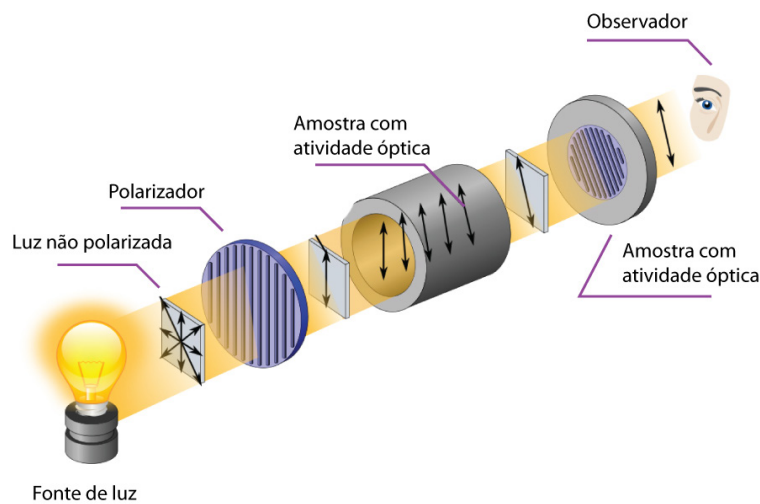


Identificando a atividade óptica das moléculas

Como é possível identificar essas diferenças específicas em relação às moléculas orgânicas que apresentam carbono quiral? Para responder essa questão precisamos estudar o comportamento ondulatório da luz. Inicialmente, a luz natural é composta de ondas eletromagnéticas que se propagam em infinito planos perpendiculares no sentido da propagação da luz:



É possível polarizar a luz, isto é, fazer com que a luz oscile em um única direção. Por esse motivo recebe o nome de luz polarizada. Para isso, é usado um polarizador (podendo ser uma substância ou uma lente) e em seguida um recipiente (polarímetro) contendo uma amostra de um composto orgânico para ser analisado.



Após a interação da luz polarizada com a amostra com possibilidade de atividade óptica, é possível 3 resultados:

Amostra	Tipo de Composto	Tipo de Molécula	Desvio da Luz Polarizada
Opticamente inativa	Inativo	Simétrica ou mistura racêmica	Não ocorreu nenhum desvio da luz
Opticamente ativa	Dextrorrotatório ou dextrógiro (+)	Assimétrica	Desvio da luz polarizada para direita
Opticamente ativa	Levorrotatório ou Levógiro (-)	Assimétrica	Desvio da luz polarizada para esquerda

Um exemplo de como a isomeria óptica se comporta no caso da molécula do ácido láctico:



Nome	Ácido (+) - Láctico	Ácido (-) - Láctico
Fórmula em perspectiva		
Fórmula Molecular	$C_3H_6O_3$	$C_3H_6O_3$
Ponto de Ebulição	119° (12mmHg)	119° (12mmHg)
Densidade	1,206 g/cm ³	1,206 g/cm ³
Desvio da Luz plano polarizada	+ 13,5	- 13,5

Observe que as **propriedades físicas e químicas são exatamente as mesmas**. Porém, o desvio da luz polarizada ocorre em direções diferentes. Quando temos uma mistura equimolar, não ocorre o desvio da luz polarizada; enquanto metade das moléculas tende a desviar a luz para um lado, a outra metade tende a desviar para o outro. Assim, a resultante é nula, e a luz não é efetivamente desviada.

Quando esse é o caso, dizemos que em termos de composição é uma **mistura racêmica**. A principal diferença entre os isômeros está na sua atividade biológica.

É possível calcular quantos enantiômeros ou enantiomorfos podem existir para determinada molécula, pela regra de Van't Hoff.

- ▶ **Isômeros opticamente ativos:** 2^n , onde n é número de carbonos quirais distintos.
- ▶ **Misturas Racêmicas:** 2^{n-1} , onde n é número de carbonos quirais distintos.

A **regra de Van't Hoff** é muito útil para casos onde há dois ou mais carbonos quirais na molécula, pois facilita a **contagem de isômeros opticamente ativos**. A molécula de glicose, por exemplo, tem 4 carbonos quirais. Aplicando a regra de Van't Hoff podemos verificar que existem 16 isômeros opticamente ativos (8 levógiros e 8 dextrógiros) e 8 misturas racêmicas.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

(UEPG-PSS 3 2019) Sobre carbono assimétrico e isomeria óptica, assinale o que for correto.

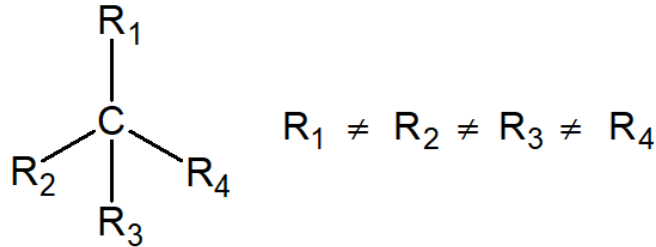
01. Carbono assimétrico é o átomo de carbono com quatro substituintes diferentes.
02. Não existem moléculas com mais de um carbono assimétrico.
04. Uma mistura racêmica é opticamente ativa.
08. Se a molécula possuir um carbono assimétrico, apresentará atividade óptica.



Resolução:

01 + 08 = 09.

[01] Correto. Carbono assimétrico ou quiral é o átomo de carbono que possui quatro substituintes ou ligantes diferentes entre si.



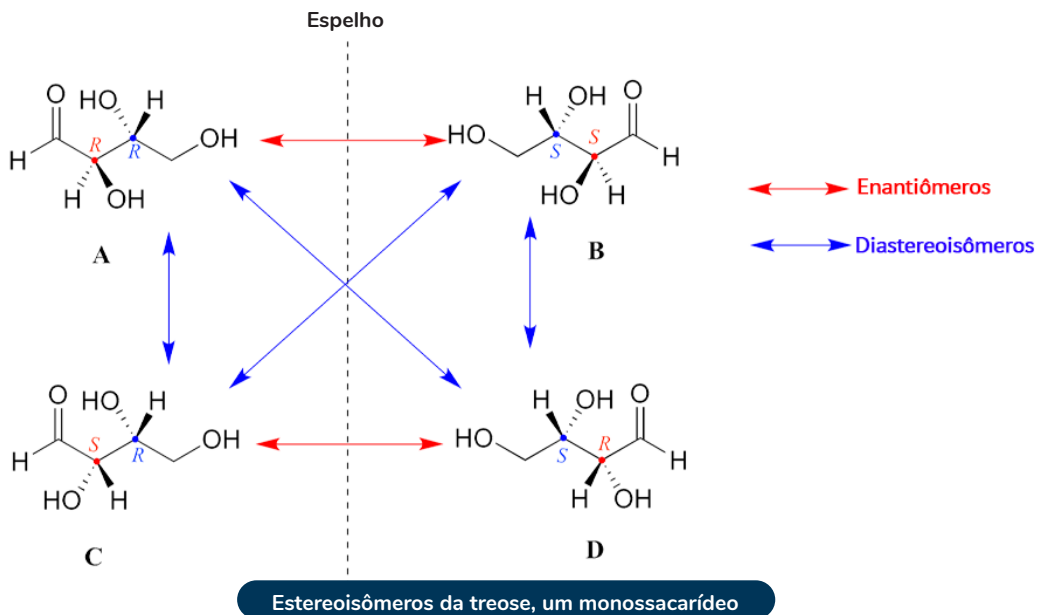
[02] Incorreto. Existem moléculas com mais de um carbono assimétrico ou quiral.

[04] Incorreto. Uma mistura racêmica é opticamente inativa, pois apresenta porcentagens iguais de isômeros D e L.

[08] Correto. Se a molécula possuir um carbono assimétrico ou quiral, apresentará atividade óptica ou será opticamente ativa.

Diastereoisômeros

No caso de moléculas que têm **mais de um carbono quiral**, existem **pares de isômeros que não são a imagem especular um do outro**. Esses isômeros são chamados de **diastereoisômeros**. A imagem abaixo mostra os isômeros da treose e como cada estereoisômero se relaciona entre si. Perceba que os diastereoisômeros correspondem a toda combinação entre moléculas dextrógiras e levógiras com angulações diferentes entre si.

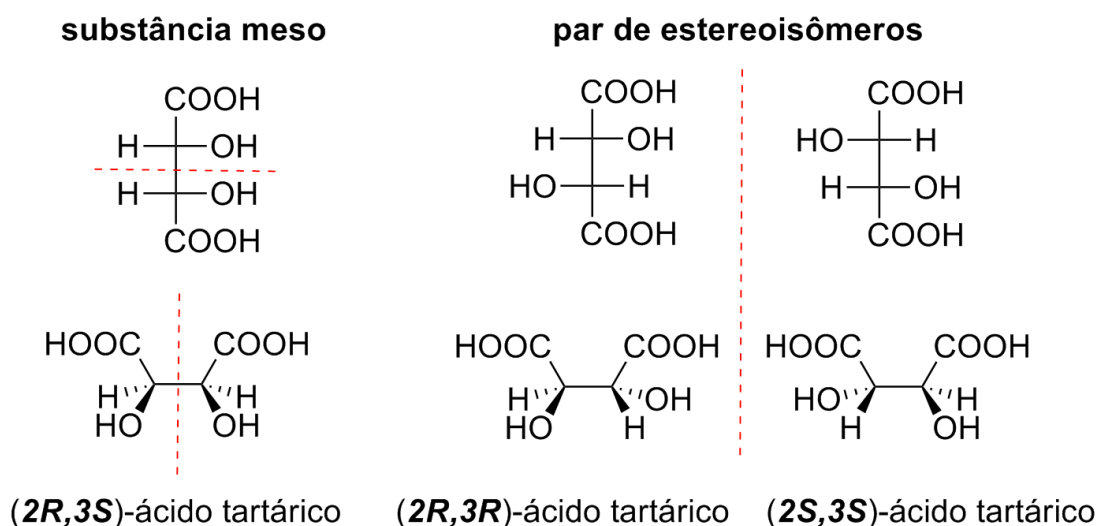




Analisando a imagem: a treose tem dois carbonos quirais. Pela regra de Van't Hoff vemos que existem 4 isômeros opticamente ativos. Esses 4 isômeros são capazes de formar 2 pares de enantiômeros e 4 pares de diastereoisômeros. Para facilitar, podemos dizer que a contagem de diastereoisômeros é igual ao número total de isômeros opticamente ativos!

Compostos Meso

Mas atenção! A regra de Van't Hoff não vale para compostos que contêm dois carbonos quirais iguais! Compostos que contêm dois carbonos quirais iguais sempre resultaram em um isômero dextrógiro (opticamente ativo), um isômero levógiro (opticamente ativo), um isômero meso (opticamente inativo, devido compensação interna) e uma mistura racêmica (opticamente inativa, devido compensação externa).

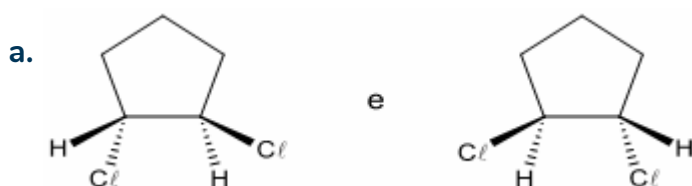


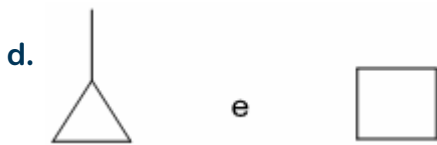
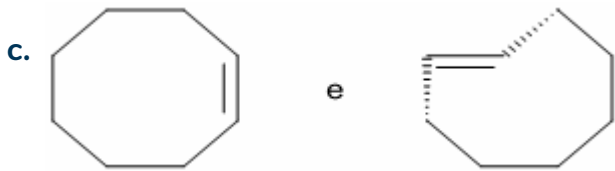
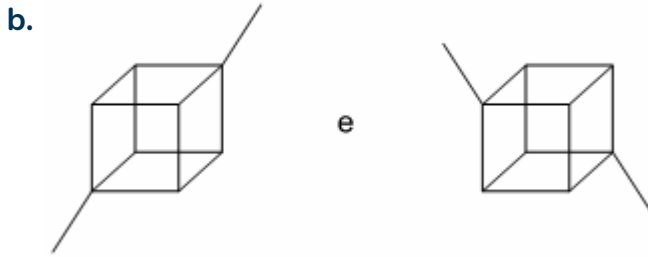
O **ácido tartárico** é um composto que apresenta dois centros quirais iguais, o que resulta em apenas em 3 isômeros: uma substância meso, que apresenta simetria molecular e é opticamente inativa, e em um par de estereoisômeros (um levógiro e um dextrógiro, opticamente ativos).



EXERCÍCIO RESOLVIDO

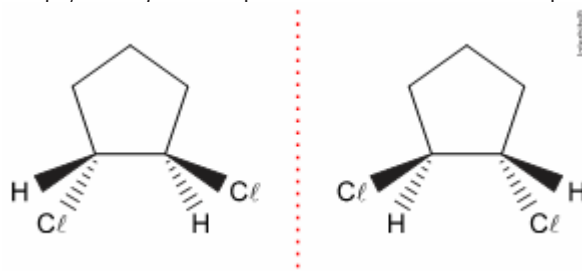
(IME 2020) Estabeleça a relação entre os pares cujas estruturas estão representadas abaixo, identificando-os como enantiômeros, diastereoisômeros, isômeros constitucionais ou representações diferentes de um mesmo composto.



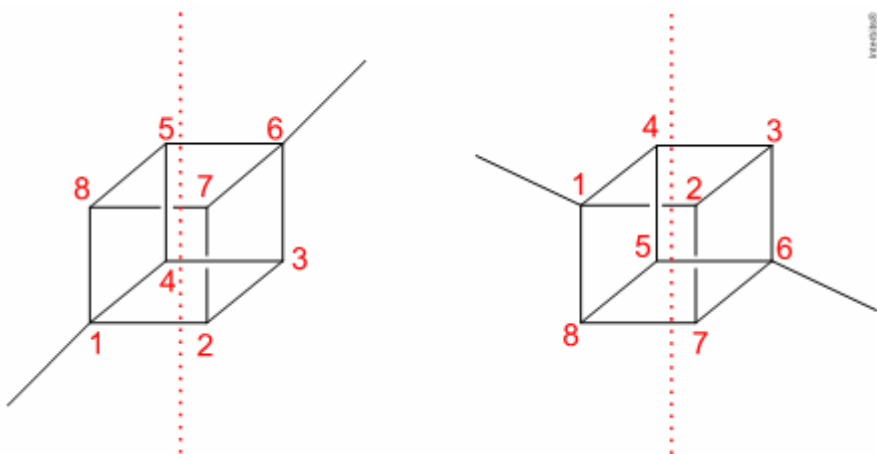


Resolução:

a. Enantiômeros, ou seja, imagens especulares e não sobreponíveis.



b. Representações diferentes de um mesmo composto. Observe a numeração:



c. Diastereoisômeros, pois representam isômeros cis e trans do cicloocteno (não sobreponíveis).

