

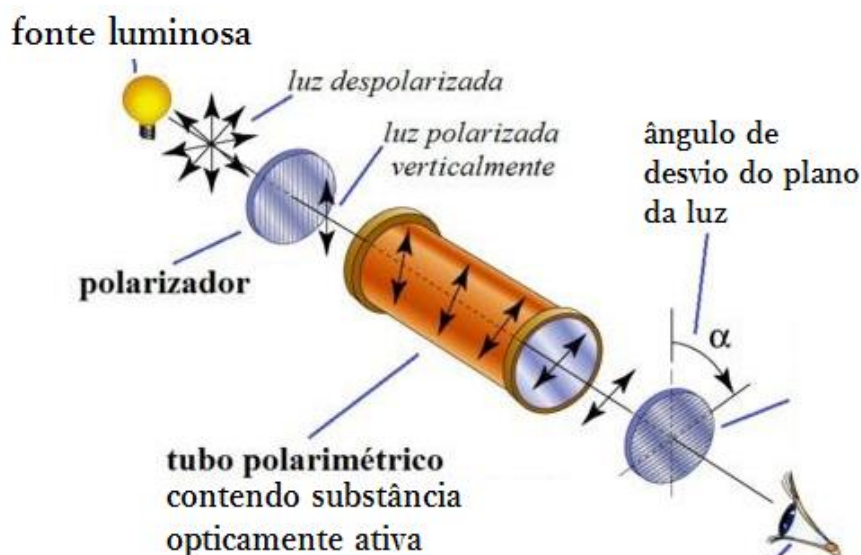
Isomeria espacial: óptica

Resumo

Existem compostos químicos que apresentam atividade óptica, ou seja, são capazes de desviar o plano da luz polarizada. Vamos entender passo a passo o que isso significa.

A luz que sai direto da fonte luminosa transita em todos os sentidos, ou seja, não possui nenhum pólo específico pelo qual as ondas de luz vibrem. Esta luz, portanto, não é polarizada.

Quando se faz a luz de uma fonte passar por um polarizador, ela passa a irradiar em apenas 1 sentido ou plano, isto é, fica polarizada. Se fizermos esta luz polarizada passar por um composto químico qualquer e, ao medirmos sua polarização com o auxílio de um polarímetro, ela tiver seu plano de irradiação desviado, acusa-se atividade óptica em tal substância.



OPA, polarímetro?

Trata-se de um aparelho com função de medir a polarização da luz (se ela é ou não polarizada e em qual plano ela irradia, caso seja). Ele também contém o polarizador, que faz com que a luz passe a ser irradiada em apenas 1 sentido, isto é, polariza-a.

Quando a substância possui atividade óptica:

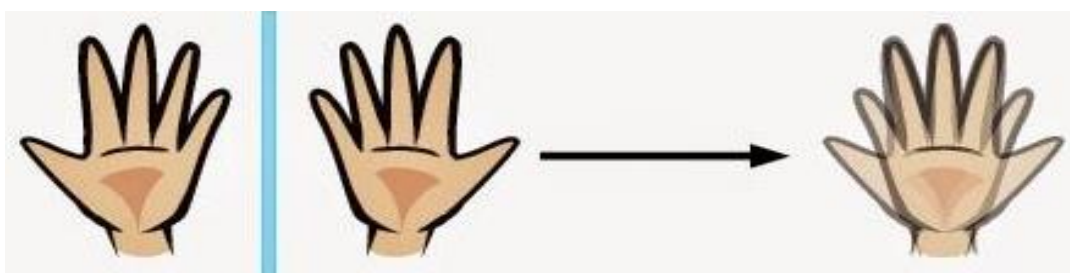
- Ela possui **ISÔMEROS ÓPTICAMENTE ATIVOS**: compostos de mesma fórmula molecular, porém com propriedades químicas distintas, pelo fato de terem conformações espaciais diferentes;
- Ela pode desviar o plano da luz para a **esquerda** – neste caso, chamamo-la de isômero **LEVÓGIRO** – ou para a **direita** – isômero **DEXTRÓGIRO**;

- Ela deve possuir, no mínimo, 1 **CARBONO QUIRAL**, ou seja, um carbono **assimétrico**, que faz com que a molécula toda seja assimétrica. É essa assimetria que causa o desvio do plano da luz;

OPA, carbono quiral?

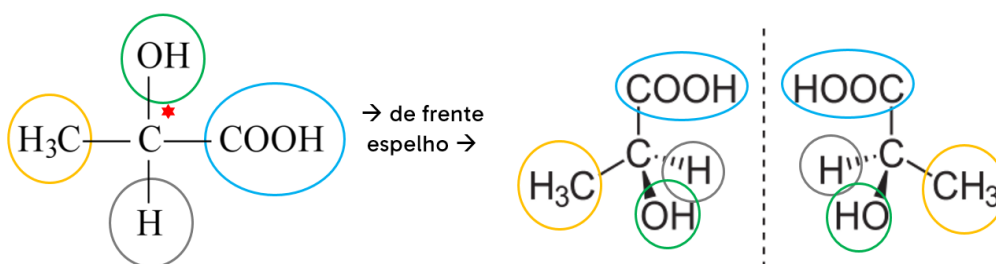
É o carbono que tem todos os grupos ligantes diferentes entre si, o que faz dele assimétrico. A imagem refletida no espelho de qualquer coisa assimétrica não se sobrepõe perfeitamente à coisa real.

Exemplo: Ao colocarmos nossa mão esquerda na frente do espelho, a imagem refletida por ele é idêntica à nossa mão direita, a qual não se sobrepõe com perfeição à outra. Veja:

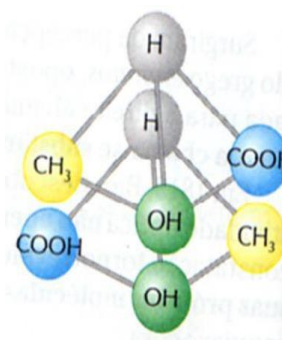


O mesmo ocorre com a **molécula assimétrica**. Como um dos carbonos é quiral, haverá 2 conformações espaciais diferentes para a mesma estrutura, o que determinará 2 compostos com propriedades diferentes (2 isômeros): 1 conformação espacial e 1 outra exatamente igual à imagem da primeira no espelho, e que não se sobrepõe com perfeição a ela.

Exemplo: O **ácido láctico** possui 1 carbono quiral.



Tentativa de sobreposição dos isômeros:



- Cada uma dessas conformações é um isômero do ácido láctico, que desvia a luz polarizada para um lado: esquerdo, no caso do isômero levógiro; e direito, no caso do isômero dextrógiro.
- Não sabemos com certeza qual deles é dextrógiro e qual é levógiro, mas isso não importa tanto, uma vez que sabemos que, se um é o dextrógiro, sua imagem é o levógiro, ou vice-versa.
- Ao **par dextrógiro-levógiro**, damos o nome de **ENANTIÔMEROS**.
- Seus isômeros **dextrógiro** e **levógiro** desviam a luz com o **MESMO ÂNGULO**, ainda que para sentidos divergentes;
- A mistura entre quantidades iguais dos dois **enantiômeros** (mistura equimolar) não é capaz de desviar o plano da luz polarizada, já que cada isômero a desvia com ângulo igual em sentidos opostos (um desvio “anula” o outro). Chamamo-la de **MISTURA RACÊMICA** ou **RACEMATO**, e por não apresentar atividade óptica (propriedade diferente dos 2 outros isômeros), dizemos que é o terceiro isômero da estrutura assimétrica (o **ISÔMERO OPTICAMENTE INATIVO**).

Sendo assim, estruturas com **1 CARBONO QUIRAL** possuem 3 isômeros ópticos: **2 IOA** (isômeros opticamente ativos) e **1 IOI** (isômero opticamente inativo).

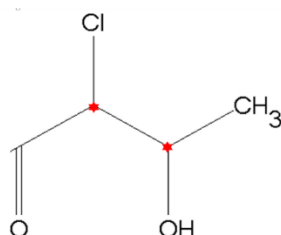
E quanto as que possuem mais de 1 carbono quiral? Vejamos.

2 carbonos quirais diferentes

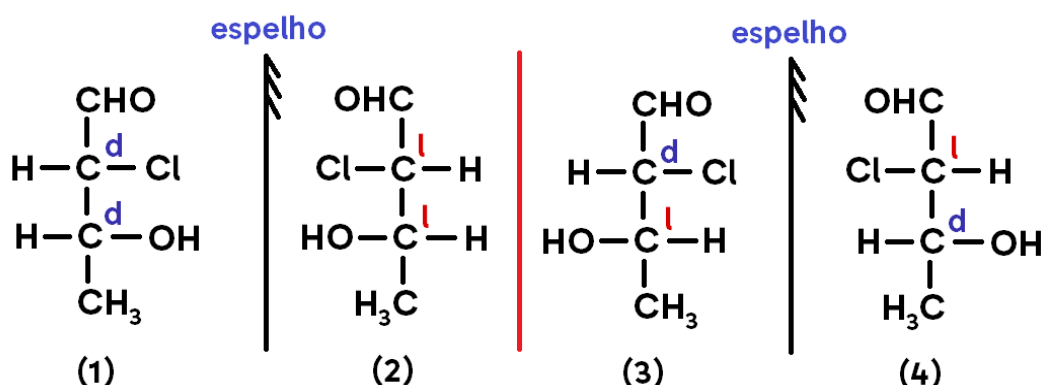
Neste caso:

- **CADA CARBONO** assimétrico desvia o plano da luz polarizada em **2 SENTIDOS POSSÍVEIS** (esquerda ou direita), ou seja, cada carbono pode ter conformação espacial dextrógira ou levógira;
- **UM CARBONO** desvia a luz com um **ÂNGULO (α)** e o **OUTRO CARBONO** desvia com outro **ÂNGULO (β)**, já que os carbonos não são iguais. Logo, o desvio total do plano da luz, ao passar pela substância, será a soma do desvio provocado por cada carbono quiral.

Observe o 2-cloro-3-hidroxibutano:



As conformações espaciais possíveis para esta estrutura são:



Obs.: A classificação de cada conformação dos carbonos 1 (C1) e 2 (C2) como dextrógiros ou levógiros foi aleatória, já que não temos como saber qual é cada conformação de fato. Mas vamos seguir a explicação tendo essa escolha como base: se na estrutura 1 o C1 está d, sua imagem (estrutura 2) necessariamente é l; se na mesma estrutura o C2 está d, sua imagem (estrutura 2) necessariamente é l. Seguindo esse padrão, conseguimos definir qual tipo de desvio cada carbono das demais estruturas apresenta.

- Os pares 1/2 e 3/4 são pares de **ENANTIÔMEROS**, uma vez que representam uma estrutura e sua imagem no espelho;
- Já os pares 1/3, 1/4, 2/3 e 2/4, como não são uma imagem do outro, são chamados **DIASTEREISÔMEROS**.

Vamos ver como ocorrerão os desvios da luz em cada estrutura (1, 2, 3 e 4). Para tanto, grave que:

- α representa o tamanho do desvio feito pelo carbono quiral 2;
- β representa o tamanho do desvio feito pelo carbono quiral 3;
- o sinal positivo (+) representa o desvio para a direita;
- o sinal negativo (-) representa o desvio para a esquerda;
- o desvio $+\alpha$ anula o $-\alpha$;
- o desvio $+\beta$ anula o $-\beta$;
- IOA = isômero opticamente ativo;
- IOI = isômero opticamente inativo;
- quando os desvios se anulam, o isômero é opticamente inativo.

Estrutura	Carbono 2	Carbono 3	Tipo de isômero
1	dextrógiro (desvio $+\alpha$)	dextrógiro (desvio $+\beta$)	IOA (desvio $+\alpha + \beta$)
2	levógiro (desvio $-\alpha$)	levógiro (desvio $-\beta$)	IOA (desvio $-\alpha - \beta$)
3	dextrógiro (desvio $+\alpha$)	levógiro (desvio $-\beta$)	IOA (desvio $+\alpha - \beta$)
4	levógiro (desvio $-\alpha$)	dextrógiro (desvio $+\beta$)	IOA (desvio $-\alpha + \beta$)

Agora vamos ver como ocorrerão os desvios da luz nas misturas equimolares dos pares enantiômeros, as misturas racêmicas.

Mistura	Carbonos 2	Carbonos 3	Tipo de isômero
1/2	dextrógiro (desvio $+\alpha$) e levógiro (desvio $-\alpha$)	dextrógiro (desvio $+\beta$) e levógiro (desvio $-\beta$)	IOI (desvio $+\alpha - \alpha + \beta - \beta$) desvio nulo
3/4	dextrógiro (desvio $+\alpha$) e levógiro (desvio $-\alpha$)	levógiro (desvio $-\beta$) e dextrógiro (desvio $+\beta$)	IOI (desvio $+\alpha - \alpha + \beta - \beta$) desvio nulo

Assim, concluímos que uma molécula com **2 CARBONOS QUIRAIS** possui **4 IOA** e **2 IOI**.

Generalização: chamando de **n** o **número de carbonos quirais** em uma molécula:

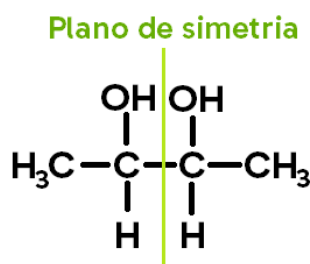
- o número de **IOA** que ela possui é 2^n ;
- o número de **IOI** que ela possui é 2^{n-1} ou $2^n/2$.

2 carbonos quirais iguais ou isomeria meso

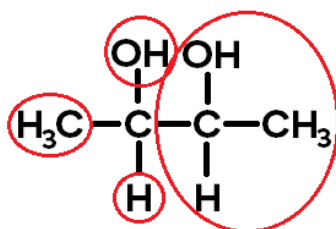
Neste caso:

- A molécula possui um **PLANO DE SIMETRIA** (PS) interno, embora possua carbonos assimétricos;
- os 2 carbonos quirais possuem os **MESMOS LIGANTES**;
- CADA CARBONO** assimétrico desvia o plano da luz polarizada em **2 SENTIDOS POSSÍVEIS** (esquerda ou direita), ou seja, cada carbono pode ter conformação espacial dextrógira ou levógira;
- UM CARBONO** desvia a luz com um **ÂNGULO** (α) e o **OUTRO CARBONO** desvia com o mesmo **ÂNGULO** (α), já que os carbonos são iguais. Logo, o desvio total do plano da luz, ao passar pela substância, será a soma do desvio provocado por cada carbono quiral.

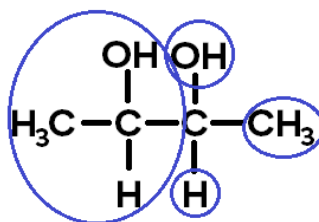
Observe o 2,3-butanodiol:



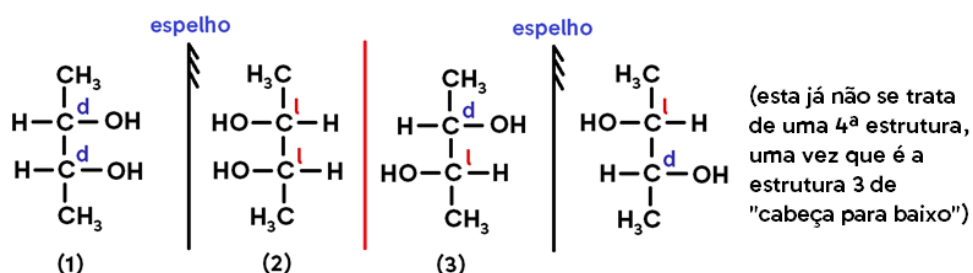
Ligantes do carbono 1:



Ligantes do carbono 2:



As conformações espaciais possíveis para esta estrutura são:



- O par 1/2 é um par de **ENANTIÔMEROS**, uma vez que representa uma estrutura e sua imagem no espelho;
- Já os pares 1/3 e 2/3, como não são uma imagem do outro, são chamados **DIASTEREISÔMEROS**.

Vamos ver como ocorrerão os desvios da luz em cada estrutura (1, 2 e 3). Para tanto, grave que:

- α representa o tamanho do desvio feito tanto pelo carbono quiral 2 como pelo carbono 3;
- o sinal positivo (+) representa o desvio para a direita;
- o sinal negativo (−) representa o desvio para a esquerda;
- o desvio $+\alpha$ anula o $-\alpha$;
- quando os desvios se anulam, o isômero é opticamente inativo.

Estrutura	Carbono 2	Carbono 3	Tipo de isômero
1	dextrógiro (desvio $+\alpha$)	dextrógiro (desvio $+\alpha$)	IOA (desvio $+\alpha + \alpha$)
2	levógiro (desvio $-\alpha$)	levógiro (desvio $-\alpha$)	IOA (desvio $-\alpha - \alpha$)
3	dextrógiro (desvio $+\alpha$)	levógiro (desvio $-\alpha$)	MESO (desvio $+\alpha - \alpha$) desvio nulo

Agora vamos ver como ocorrerão os desvios da luz nas misturas equimolares do par de enantiômeros, as misturas racêmicas.

Mistura	Carbonos 2	Carbonos 3	Tipo de isômero
1/2	dextrógiro (desvio $+\alpha$) e levógiro (desvio $-\alpha$)	dextrógiro (desvio $+\alpha$) e levógiro (desvio $-\alpha$)	IOI (desvio $+\alpha - \alpha + \alpha - \alpha$) desvio nulo

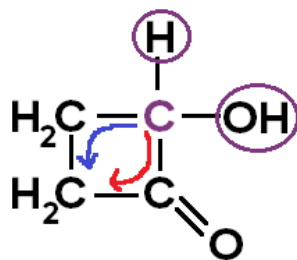
Como o isômero meso também é opticamente inativo, concluímos que uma molécula com **2 CARBONOS QUIRAIS** possui **4 IOA** e **2 IOI**, um dos quais é o **MESO**.

CUIDADO!

Cadeia Fechada

Quando a estrutura tiver cadeia fechada, da qual um carbono tenha **2 ligantes diferentes**, ela pode ter atividade óptica, caso a **sequência do sentido horário** da cadeia ligada a tal carbono seja **diferente** da **sequência do sentido anti-horário**.

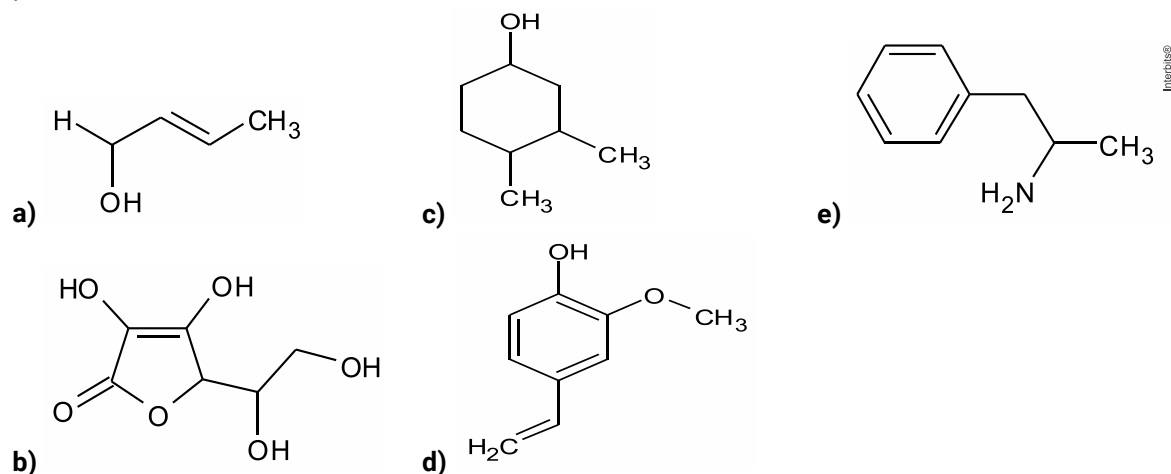
Exemplo:



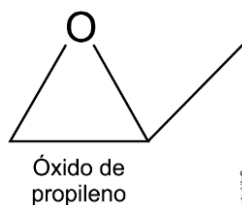
- O carbono possui **LIGANTES DIFERENTES** entre si;
- Sequência no **sentido horário**: $(C=O) CH_2CH_2$;
- Sequência no **sentido anti-horário**: $CH_2CH_2(C=O)$;
- Como as 2 **SEQUÊNCIAS** são **DIFERENTES**, há isomeria óptica;
- O número de **IOA** também será 2^n ;
- O número de **IOI** também será 2^{n-1} ou $2^n/2$.

Exercícios

1. 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.



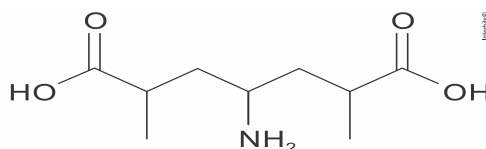
2. O óxido de propileno mostrado abaixo é amplamente utilizado na fabricação de polietileno. Recentemente, esta molécula foi detectada na nuvem interestelar gasosa, localizada a $2,8 \times 10^3$ anos-luz do nosso planeta, próximo ao centro da Via Láctea.



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

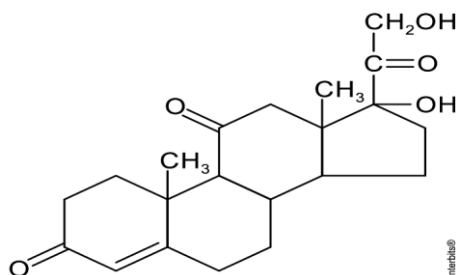
- a) Isomeria geométrica e óptica.
 b) Isomeria de função e geométrica.
 c) Isomeria óptica e de função.
 d) Isomeria de cadeia e de posição.
 e) Isomeria de posição e tautomeria.

3. Mais do que classificar os compostos e agrupá-los como funções em virtude de suas semelhanças químicas, a Química Orgânica consegue estabelecer a existência de inúmeros compostos. Um exemplo dessa magnitude é a isomeria, que indica que compostos diferentes podem apresentar a mesma fórmula molecular. A substância a seguir apresenta vários tipos de isomeria, algumas delas perceptíveis em sua fórmula estrutural e outras a partir do rearranjo de seus átomos, que poderiam formar outros isômeros planos.



A partir da estrutura apresentada, as funções orgânicas que podem ser observadas e o número de isômeros opticamente ativos para o referido composto são, respectivamente:

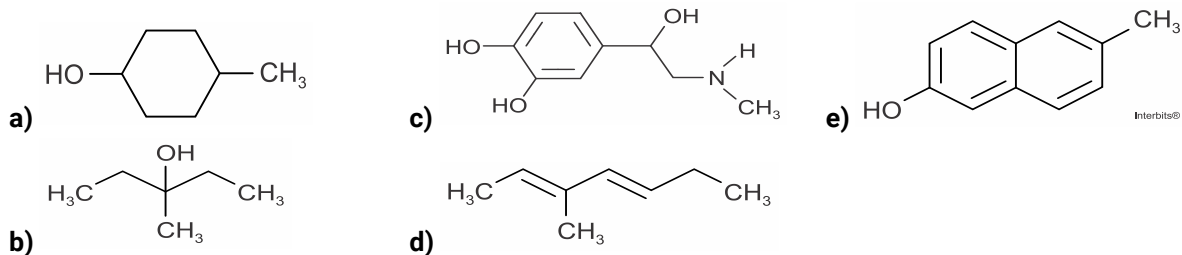
- ácido carboxílico, amina e dois.
 - álcool, cetona, amina e oito.
 - ácido carboxílico, amida e quatro.
 - ácido carboxílico, amina e quatro.
 - álcool, cetona, amida e dois.
4. A cortisona é um hormônio que atua no combate a inflamações. Em situações extremas, a produção desse hormônio não é suficiente para frear a inflamação e medicações preparadas à base de cortisona são necessárias. A estrutura da cortisona é apresentada a seguir.



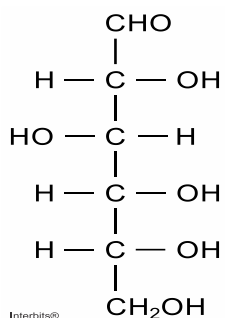
Ao analisar a estrutura desse hormônio, observamos que a substância

- apresenta as funções orgânicas fenol e cetona e pode se apresentar até como 6 isômeros opticamente ativos.
- apresenta as funções orgânicas álcool e cetona e pode se apresentar até como 64 isômeros opticamente ativos.
- apresenta as funções orgânicas álcool e éster e pode se apresentar até como 6 isômeros opticamente ativos.
- apresenta as funções orgânicas álcool e cetona e pode se apresentar até como 32 isômeros opticamente ativos.
- apresenta as funções orgânicas álcool e éster e pode se apresentar até como 32 isômeros opticamente ativos.

5. O fenômeno da isomeria óptica ocorre em moléculas assimétricas, que possuem no mínimo um átomo de carbono quiral. Os enantiômeros possuem as mesmas propriedades físico-químicas, exceto a capacidade de desviar o plano de uma luz polarizada; por isso, esses isômeros são denominados isômeros ópticos. De acordo com essas informações, o composto orgânico abaixo que apresenta isomeria óptica está representado em



6. 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:



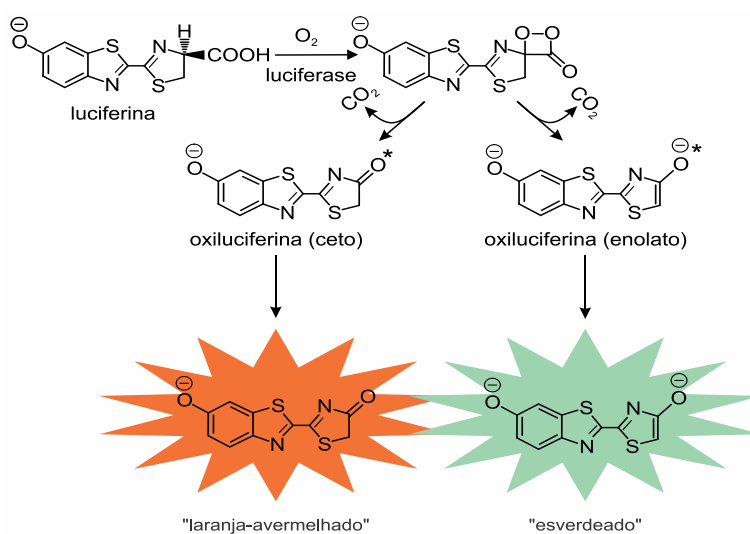
No que diz respeito à isomeria óptica que ocorre com a estrutura da glicose, assinale a afirmação verdadeira.

- 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.
- e) Não possui isomeria óptica.

7. A bioluminescência é o fenômeno de emissão de luz visível por certos organismos vivos, resultante de uma reação química entre uma substância sintetizada pelo próprio organismo (luciferina) e oxigênio molecular, na presença de uma enzima (luciferase). Como resultado dessa reação bioquímica é gerado um produto em um estado eletronicamente excitado (oxiluciferina*). Este produto, por sua vez, desativa-se por meio da emissão de luz visível, formando o produto no estado normal ou fundamental (oxiluciferina). Ao final, a concentração de luciferase permanece constante.



O esquema ilustra o mecanismo geral da reação de bioluminescência de vagalumes, no qual são formados dois produtos diferentes em estados eletronicamente excitados, responsáveis pela emissão de luz na cor verde ou na cor vermelha.

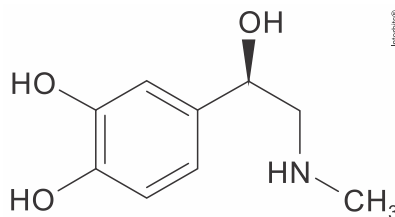


(Etelvino J. H. Bechara e Vadim R. Viviani. *Revista virtual de química*, 2015. Adaptado.)

De acordo com o texto e utilizando a classificação periódica dos elementos, assinale a alternativa que apresenta a massa molar, em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, e o tipo de isomeria presente na luciferina do vagalume.

- a) 274,3 e óptica.
- b) 279,3 e óptica.
- c) 279,3 e geométrica.
- d) 274,3 e geométrica.
- e) 279,3 e tautomeria.

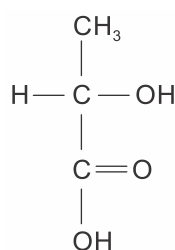
8. A adrenalina, hormônio natural elaborado pelas glândulas suprarrenais e potente estimulante cardíaco e hipertensor, é um composto orgânico que apresenta a seguinte fórmula estrutural, representada abaixo:



Quantos isômeros opticamente ativos apresentam esse hormônio?

- a) 2
b) 4
c) 6
d) 8
e) 16
9. A atividade óptica foi um mistério fundamental da matéria durante a maior parte do século XIX. O físico francês, Jean Baptist Biot, em 1815, descobriu que certos minerais eram opticamente ativos, ou seja, desviavam o plano de luz polarizada. Em 1848, Louis Pasteur foi além e, usando um polarímetro, percebeu que o fenômeno está associado à presença de dois tipos de substâncias opticamente ativas: as dextrógiras (desvio do plano de luz para a direita) e as levógiras (desvio do plano de luz para a esquerda). As observações de Pasteur começaram a se conectar com outras anteriores, como as de Schelle que, em 1770, isolou o ácido láctico (Figura 4) opticamente inativo do leite fermentado e Berzelius que, em 1807, isolou a mesma substância de músculos, porém com atividade óptica.

Adaptado de: GREENBERD, A. *Uma Breve História da Química da Alquimia às Ciências Moleculares Modernas*. Trad. de Henrique Eisi Toma, Paola Corio e Viktoria Klara Lakatos Osório. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2009. p.297-299.

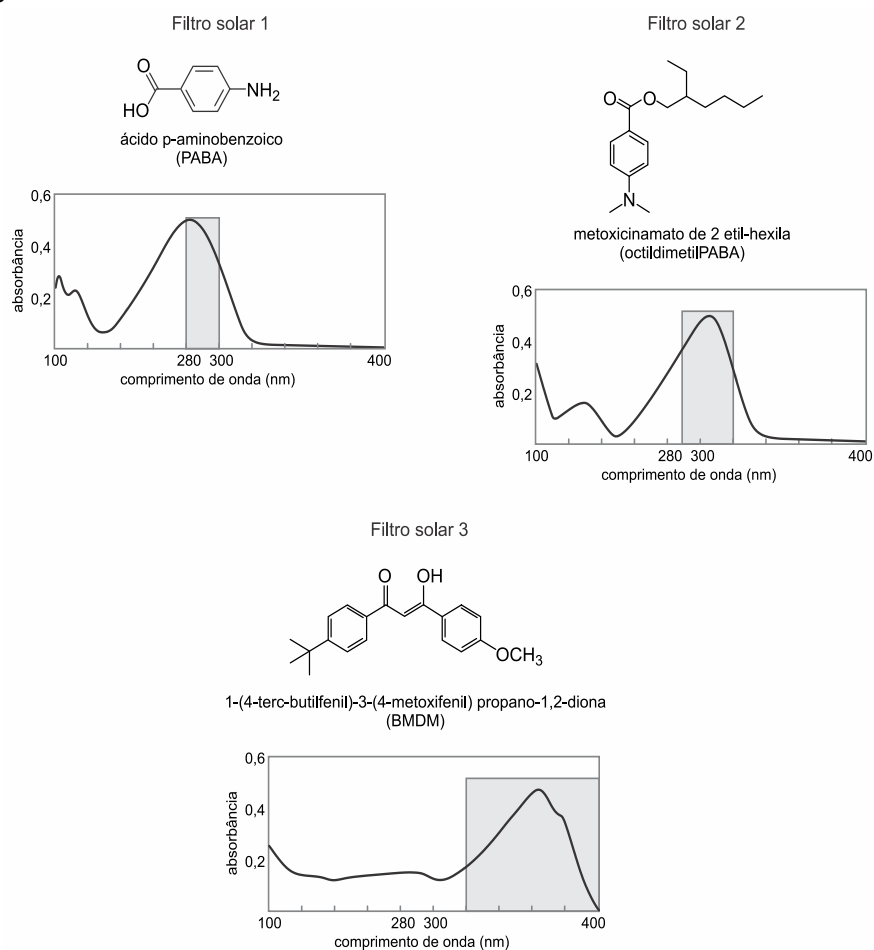


Fórmula estrutural do ácido láctico

Com base no texto e nos conhecimentos sobre isomeria óptica, assinale a alternativa correta.

- a) Os isômeros ópticos do ácido láctico possuem propriedades físico-químicas diferentes, como pontos de fusão e ebulição.
b) O ácido láctico isolado do músculo por Berzelius era opticamente ativo porque possuía plano de simetria.
c) O ácido láctico possui dois carbonos quirais e dois isômeros ópticos que são diastereoisômeros.
d) O ácido láctico, do leite fermentado, isolado por Schelle, pode formar até duas misturas racêmicas.
e) O ácido láctico, do leite fermentado, isolado por Schelle, tinha os dois enantiômeros em quantidades iguais, a mistura racêmica.

10. O espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado predominantemente por radiações ultravioletas (UV) (100–400nm), radiações visíveis (400–800 nm) e radiações infravermelhas (acima de 800 nm). A faixa da radiação UV se divide em três regiões: UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm). Ao interagir com a pele humana, a radiação UV pode provocar reações fotoquímicas, que estimulam a produção de melanina, cuja manifestação é visível sob a forma de bronzeamento da pele, ou podem levar à produção de simples inflamações até graves queimaduras. Um filtro solar eficiente deve reduzir o acúmulo de lesões induzidas pela radiação UV por meio da absorção das radiações solares, prevenindo assim uma possível queimadura. São apresentados a seguir as fórmulas estruturais, os nomes e os espectros de absorção de três filtros solares orgânicos.



(Juliana Flor et al. "Protetores solares". *Quím. Nova*, 2007. Adaptado.)

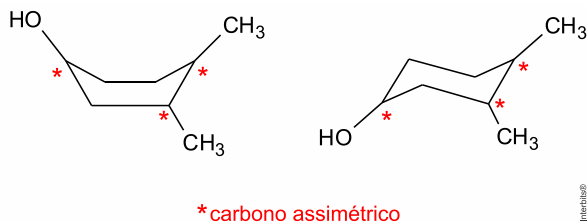
Dentre os três filtros solares orgânicos citados, apresentam tautomeria e isomeria óptica, respectivamente:

- PABA e octildimetilPABA.
- BMDM e PABA.
- BMDM e octildimetilPABA.
- PABA e BMDM
- octildimetilPABA e BMDM

Gabarito

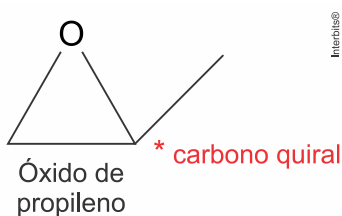
1. C

Dois exemplos:

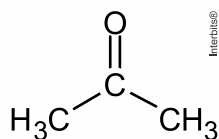


2. C

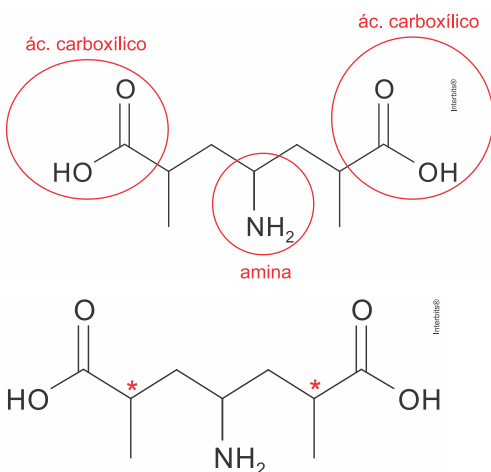
Apresenta isomeria óptica, pois apresenta um carbono quiral:



E isomeria de função formando a função cetona, ambos com a fórmula molecular: C_3H_6O .



3. A

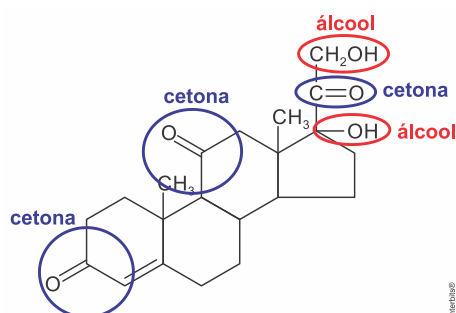


* carbono quiral

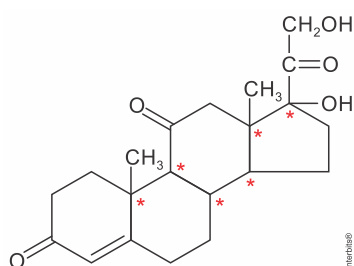
A presença de 2 carbonos quirais iguais faz com que eles atuem como se fosse apenas um, assim a molécula apresenta apenas dois isômeros opticamente ativos.

4. B

A substância apresenta as funções orgânicas álcool e cetona e pode se apresentar até como 64 isômeros opticamente ativos:



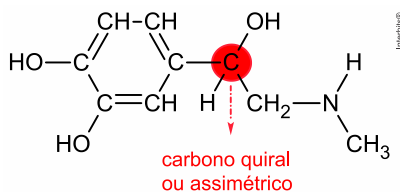
Seis carbonos assimétricos (*):



$$2^n = 2^6 = 64 \text{ isômeros opticamente ativos.}$$

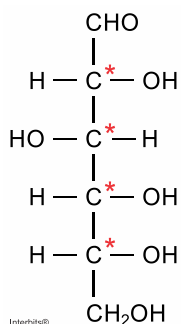
5. C

O composto orgânico que apresenta isomeria óptica possui carbono quiral ou assimétrico (átomo de carbono ligado a quatro ligantes diferentes entre si):



6. B

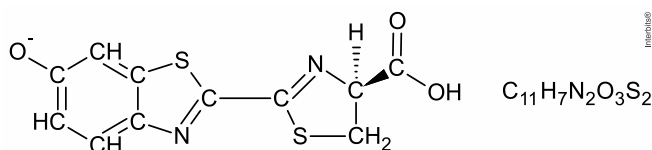
De acordo com a representação da glicose no texto ela apresenta quatro carbonos assimétricos ou quirais (*):



$$\text{Número de isômeros opticamente ativos: } 2^n = 2^4 = 16.$$

7. B

A partir das massas atômicas médias ponderadas fornecidas na tabela periódica ao final da prova, teremos:

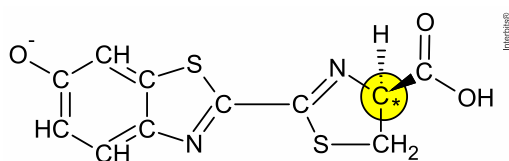


$$C_{11}H_7N_2O_3S_2 = (11 \times 12,0 + 7 \times 1,01 + 2 \times 14,0 + 3 \times 16,0 + 2 \times 32,1) \text{ u}$$

$$C_{11}H_7N_2O_3S_2 = 279,27 \text{ u}$$

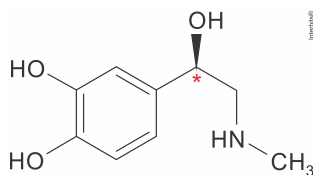
$$M_{C_{11}H_7N_2O_3S_2} = 279,27 \text{ g/mol} \approx 279,3 \text{ g/mol}$$

O tipo de isomeria presente na luciferina é a óptica, pois a molécula apresenta carbono quiral ou assimétrico (*):



8. A

Para que tenha isômeros opticamente ativos (IOA), é necessário que a molécula tenha carbonos quirais, que são carbonos assimétricos, que possuem 4 ligantes diferentes a ele ligados.



* carbono quiral

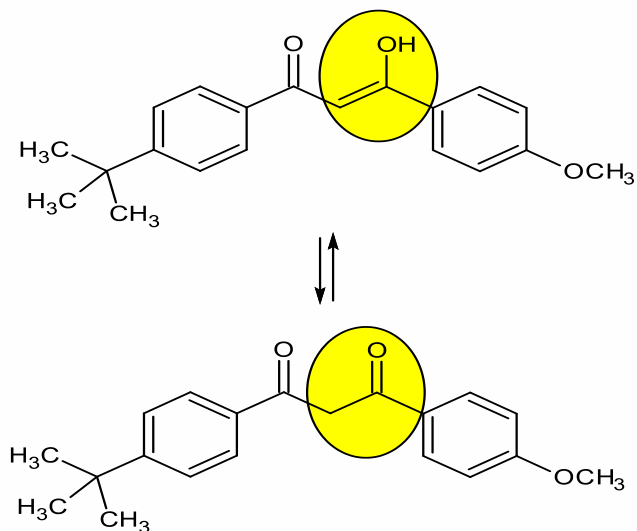
$$IOA = 2^n = 2^1 = 2.$$

9. E

- Incorreta. Isômeros ópticos possuem iguais pontos de fusão e ebulição.
- Incorreta, pois o ácido láctico isolado por Berzelius era opticamente ativo, por apresentar carbono quiral (não possui plano simetria).
- Incorreta. O ácido láctico possui apenas um carbono quiral e 2 isômeros opticamente ativos.
- Incorreta. O ácido láctico forma apenas uma mistura racêmica.
- Correta. O ácido láctico isolado do leite fermentado tinha os dois enantiômeros em quantidades iguais à mistura racêmica.

10. C

O BMDM apresenta tautomeria devido à presença do grupo enol:



O octildimetilPABA apresenta isomeria óptica, pois possui carbono quiral ou assimétrico (*):

