

ISOMERIA

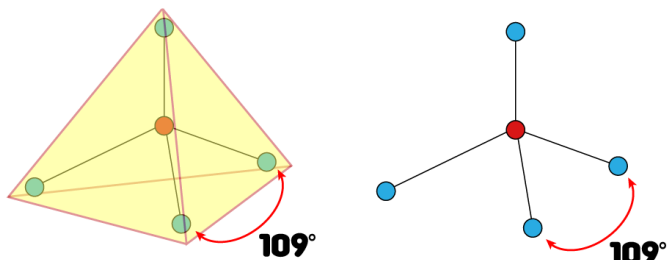
ISOMERIA R E S

Reforçando alguns conhecimentos sobre a configuração absoluta do carbono

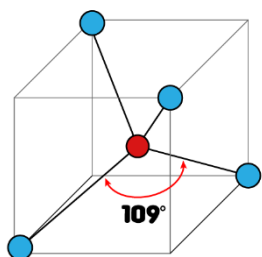
PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 196

1) LIGAÇÕES DO CARBONO



Ligando as quatro ligações forma-se um **tetraedro**, com ângulos de $109^{\circ}28'$ (ou aproximadamente 109°).

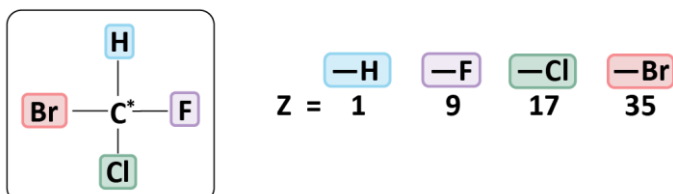


É possível também desenhar o carbono colocando-o no **centro** de um **cubo**, e suas ligações dirigidas para os **vértices** alternados desse cubo.

2) CARBONO QUIRAL OU ASSIMÉTRICO (C)

O CARBONO QUIRAL OU ASSIMÉTRICO É AQUELE QUE POSSUI QUATRO LIGANTES DIFERENTES.

Ligantes do carbono



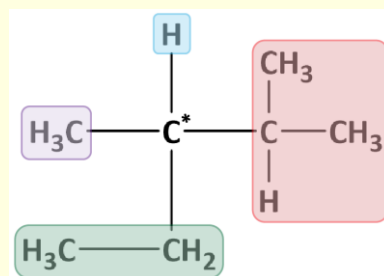
Identifica-se o carbono quiral com um asterisco

Em geral, o **carbono** é chamado de **quiral**, e o composto de **assimétrico**.

Composto assimétrico é aquele que não pode ser dividido em duas partes iguais.

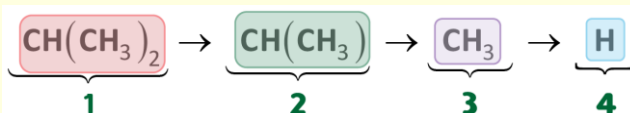
EXEMPLO – 1

Examinando mais um exemplo de **carbono quiral**.



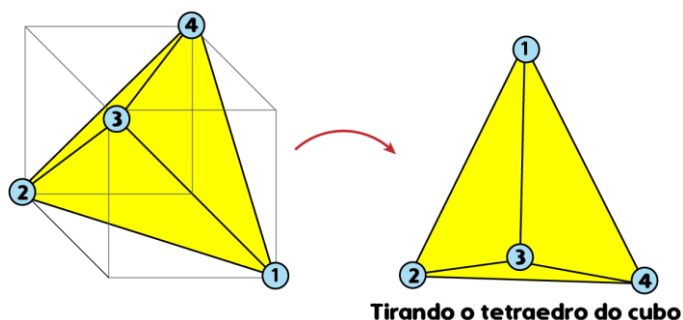
RESOLUÇÃO

Ligantes em ordem de prioridade decrescente



3) MOLÉCULAS ASSIMÉTRICA

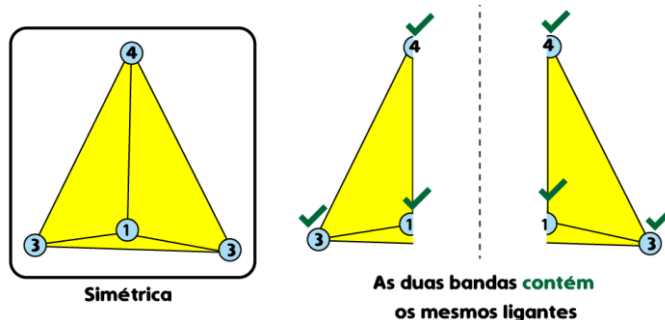
Impossível dividi-la em duas partes iguais.



Observe que os vértices do tetraedro encontram-se dirigidos para os vértices alternados do cubo.

4) MOLÉCULA SIMÉTRICA

Podem ser divididas em duas partes iguais. Apresentam no **mínimo** dois ligantes iguais.

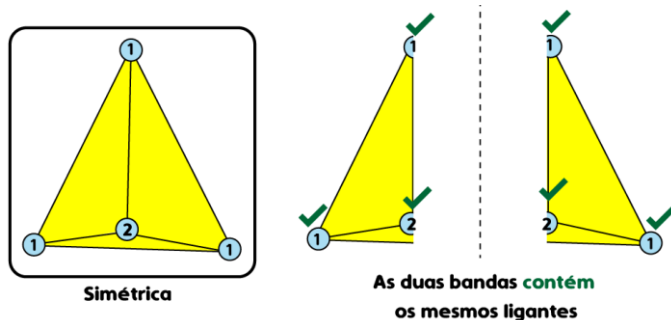


Ao dividir em duas bandas:

Uma parte contém um ligante 3, meio ligante 4 e meio ligante 1.

A outra banda também contém os mesmos ligantes.

Examine a simetria observada em uma molécula com três ligantes iguais.



Ao dividir em duas bandas:

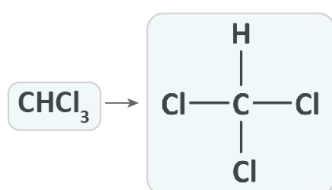
Cada banda contém:

Um ligante 1.

Meio ligante 1 e meio ligante 2.

5) CARBONO NÃO-QUIRAL

Examinando a fórmula do **clorofórmio**.



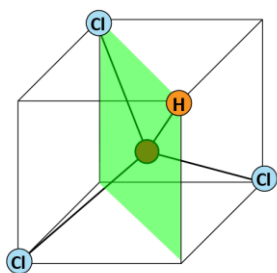
Ligantes: **H** **Cl** **Cl** **Cl**

Neste carbono há ligantes iguais (Cl), então ele **não é quiral**

CARBONO, não quiral

É aquele que possui ligantes iguais (pelo menos dois).

Os compostos com carbonos não-quirais **apresentam plano de simetria**.



O plano de simetria divide em partes iguais

Um átomo de hidrogênio e um de cloro se dividem ao meio.

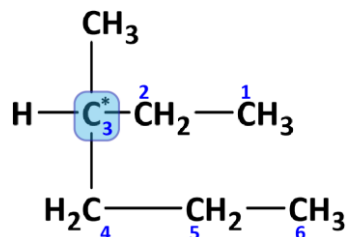
Na base inferior, na divisão fica um átomo de cloro para cada lado.

Composto Simétrico

É aquele no qual traçando-se um plano de simetria pelo composto, obtém-se duas partes iguais.

6) UMA CADEIA ABERTA COM UM CARBONO QUIRAL

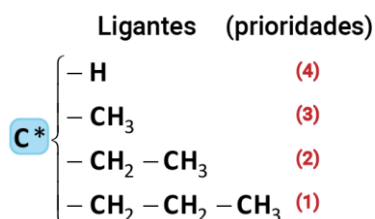
Estudando o composto: 3 – metil – hexano



Identificando os ligantes (do carbono-3)

1) Quebrar as ligações do **carbono quiral**

2) Conferir se os quatro ligantes são de fato diferentes

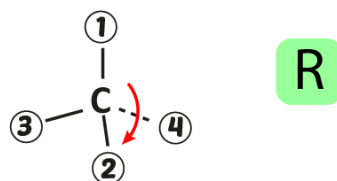


Identificação:

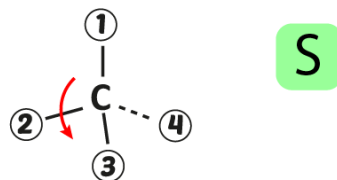
Havendo um carbono quiral, existe então dois estereoisômeros (R e S).

Identificando cada um deles assim:

(3R)-3-metil-hexano



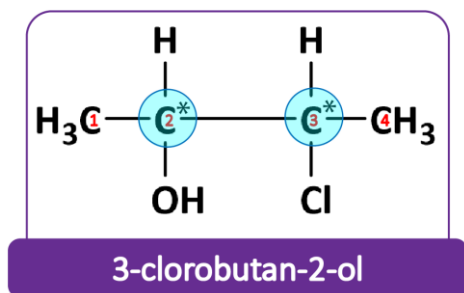
(3S)-3-metil-hexano



Estereoisômero

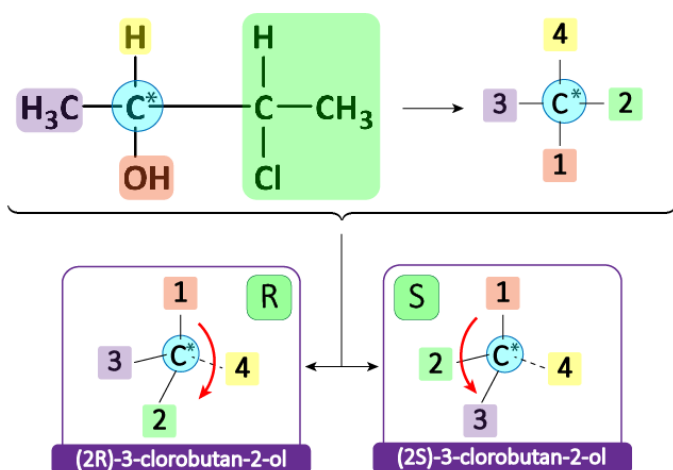
Composto que se diferencia de outro pela disposição **espacial**

7) MOLÉCULAS DE CADEIA ABERTA COM DOIS CARBONOS QUIRAIS DIFERENTES

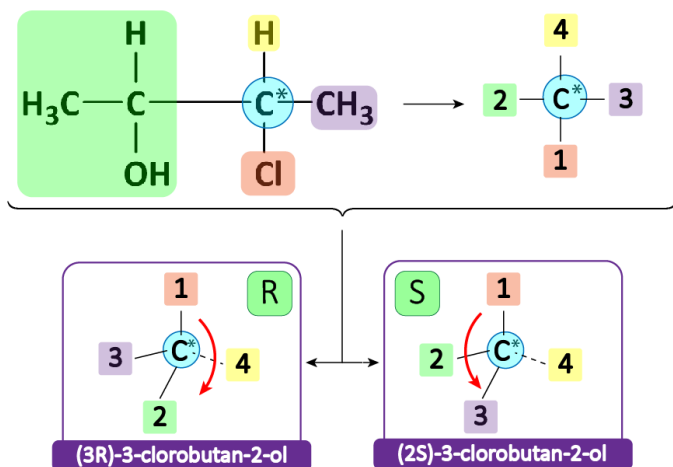


Examinando essa fórmula constata-se a presença de dois carbonos quirais o C-2 e o C-3.

Ligantes do carbono 2)



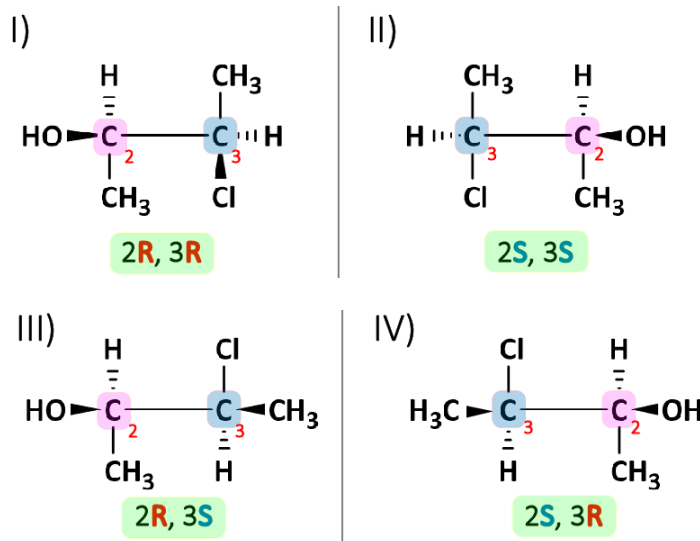
Ligantes do carbono 3)



Nos compostos com dois estereoisômeros (carbonos quirais) torna-se necessário informar no início do nome a sua configuração espacial.

Então o nome completo do composto examinado é:

- I) (2R, 3R) 3-clorobutan-2-ol
- II) (2S, 3S) 3-clorobutan-2-ol
- III) (2R, 3S) 3-clorobutan-2-ol
- IV) (2S, 3R) 3-clorobutan-2-ol



Enantiômeros (I e II) (III e IV)

Enation → do grego "opostos"
São compostos que são um a imagem do outro

Diastereoisômeros (I e III), (I e IV), (II e III), (II e IV)

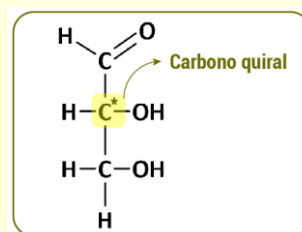
São compostos de mesma fórmula constitucional, que apresenta isomeria espacial (estereoisomeria) mas que as moléculas não são a imagem uma da outra

(I e III)
(I e IV)
(II e III)
(II e IV)

São estereoisômeros mas não são enantiômeros

EXEMPLO – 2

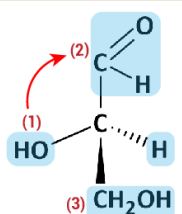
Desenhar o isômero R e o isômero S em perspectiva e com a projeção de Fischer do gliceraldeído (CH₂O)₃. Este composto é o primeiro **carboidrato**, cuja forma estrutural é:



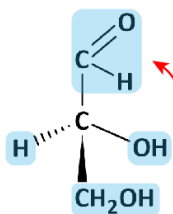
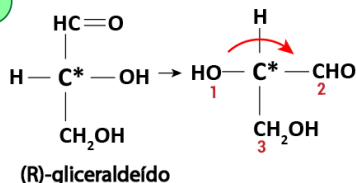
RESOLUÇÃO

Fórmula em perspectiva

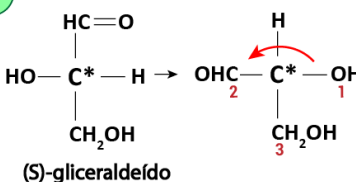
Fórmula em projeção de Fischer



R



S

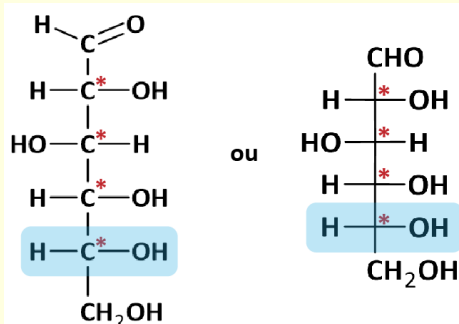


EXEMPLO – 3

Quantos estereoisômeros a D-glicose possui sabendo que ela apresenta quatro carbonos quirais diferentes.

LEMBRE-SE: Cada carbono quiral (C^*) dá origem a dois isômeros, um **R** e um **S**.

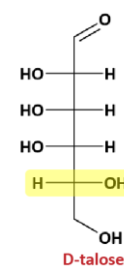
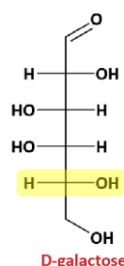
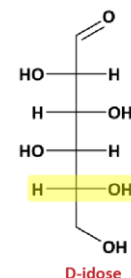
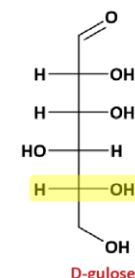
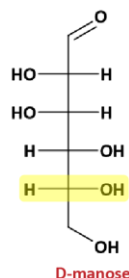
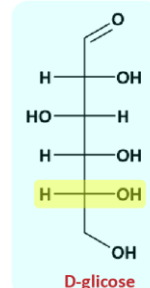
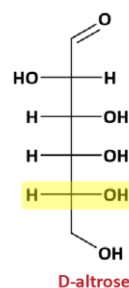
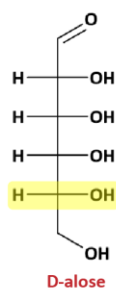
RESOLUÇÃO



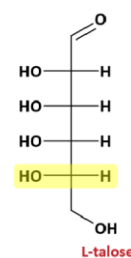
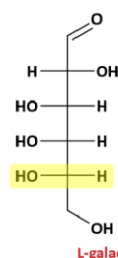
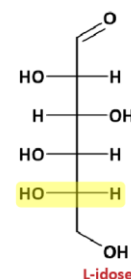
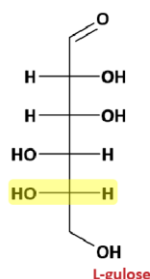
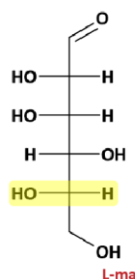
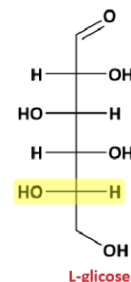
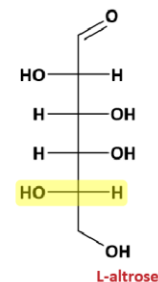
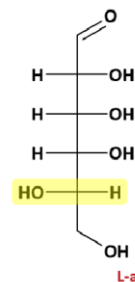
As fórmulas de projeção de Fischer são muito usadas para os **carboidratos** (também chamados de **oses** ou **açúcares**).

OBS: Nos açúcares, no primeiro carbono quiral (de baixo para cima) se o grupo **OH** for desenhado do lado direito ao seu nome é acrescida a letra “dê” (D) e se for desenhado do lado esquerdo, é acrescida a letra “ele” (L).

A seguir são apresentados todos os isômeros **D** (penúltimo carbono) com **OH** à direita.

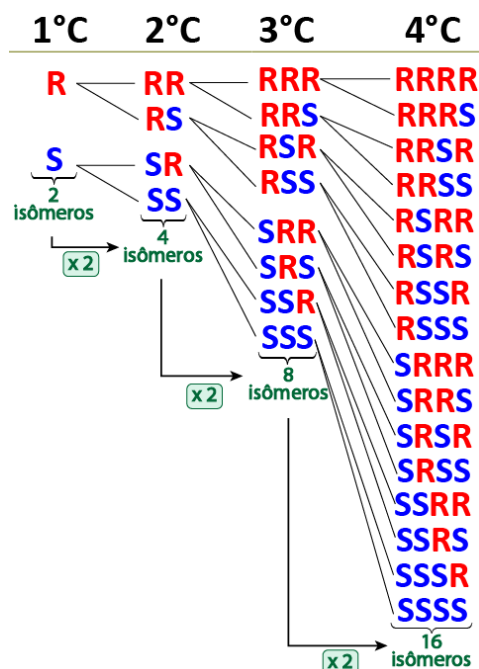


A seguir, há mais oito isômeros **L** (penúltimo carbono com **OH** à esquerda)

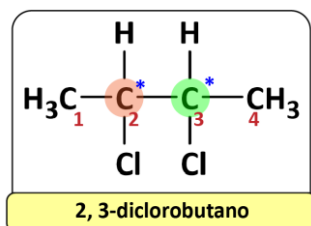


Conclusão: Se para um primeiro carbono quiral há duas configurações, e para um segundo carbono quiral há mais duas configurações então para 'n' carbonos quirais haverá 2^n isômeros configuracionais.

Com quatro carbonos quirais como a glicose, haverá:



8) UMA CADEIA ABERTA COM DOIS CARBONOS QUIRAIS IGUAIS



Ligantes do carbono – 2 e prioridades

—H	(4)
—CH ₃	(3)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	(2)
—Cl	(1)

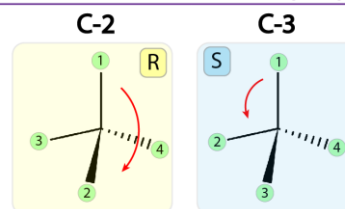
Ligantes do carbono – 3 e prioridades

—H	(4)
—CH ₃	(3)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	(2)
—Cl	(1)

Uma vez que os 4 ligantes de um carbono são exatamente iguais ao do outro carbono deverá haver uma molécula na qual um dos carbonos será **R** e outro será **S**, compensando assim o efeito de girar o plano da luz polarizada para a direita ou para a esquerda.

Esse isômero é chamado de **MESO**

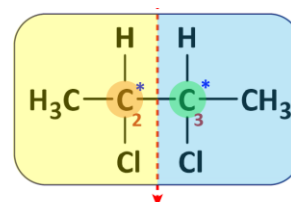
Isômero meso com fórmula em perspectiva



Nome do isômero: Meso

(2R, 3S) 2,3-diclorobutano (MESO)

(2S, 3R) 2,3-diclorobutano (MESO)

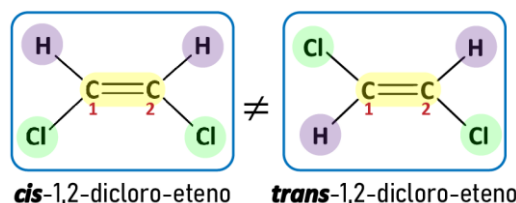


Note que é possível dividir a molécula em duas partes iguais (mesmo havendo carbonos quirais)

Outros estereoisômeros são: $\left\{ \begin{array}{l} (2R, 3R) \text{ 2,3-diclorobutano} \\ (2S, 3S) \text{ 2,3-diclorobutano} \end{array} \right.$

9) COMPOSTOS COM DUPLA LIGAÇÃO

Considere o composto cujo nome é **1,2-dicloro-eteno**



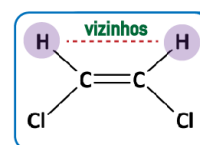
Nos compostos com **dupla ligação** não é possível rotacionar nenhum carbono da dupla sem quebrar a ligação.

ISOMERIA CIS-TRANS

Quando dois compostos diferentes apresentam os mesmos átomos eles são chamados de isômeros.

Se a diferença está na disposição espacial dos ligantes de **cada carbono da dupla**, a isomeria é chamada de **cis-trans** (ou **geométrica**, mas esse nome é desaconselhado pela IUPAC).

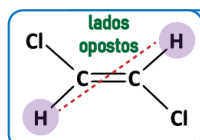
Isômero CIS



Isômero CIS é aquele no qual dois ligantes iguais encontram-se do mesmo lado da molécula

cis-1,2-dicloroeteno

Isômero TRANS



Isômero TRANS é aquele que dois ligantes iguais dos carbonos da dupla encontram-se em lados opostos

trans-1,2-dicloroeteno

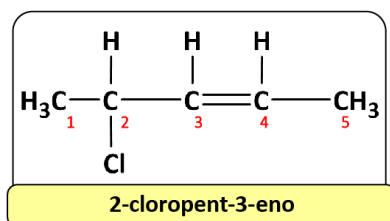
Nomenclatura

No momento de dar nome acrescenta-se a palavra *cis* ou *trans* em **itálico**, seguida de um traço antes do nome do composto: *cis*-1,2-dicloroeteno.

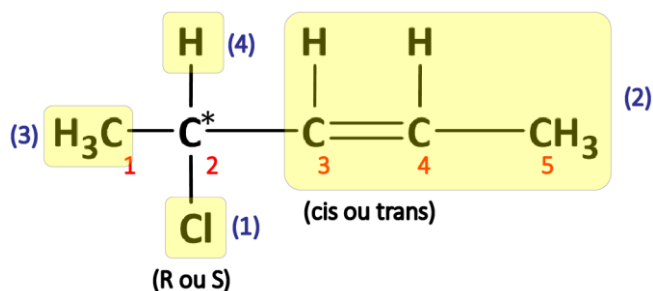
Isômeros CIS – TRANS

são isômeros espaciais (ou estereoisômeros) e que um **não** é a imagem do outro, por isso também podem ser chamados de diastereoisômeros.

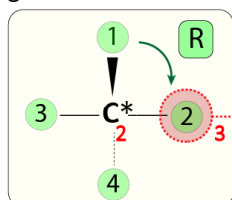
10) COMPOSTO COM UM CARBONO QUIRAL E UMA DUPLA LIGAÇÃO



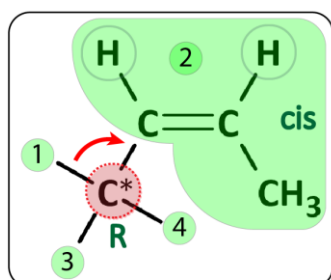
1) O carbono – 2 é um carbono quiral.



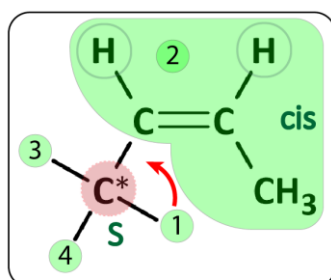
2) O ligante 2 é estereocentro para isômeros *cis*-*trans*



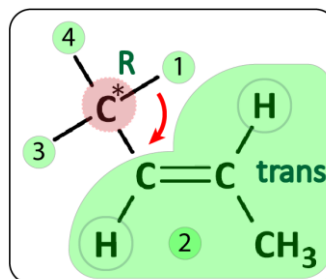
O ligante 2 é estereocentro para isômeros *cis*-*trans*



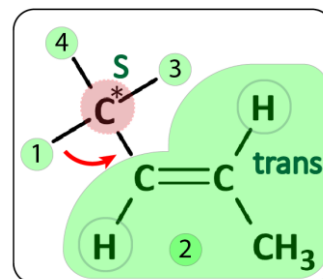
(2 R)(3 CIS)-2-cloro-pent-3-eno



(2 S)(3 CIS)-2-cloro-pent-3-eno



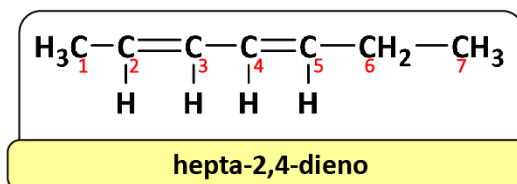
(2 R)(3 TRANS)-2-cloro-pent-3-eno



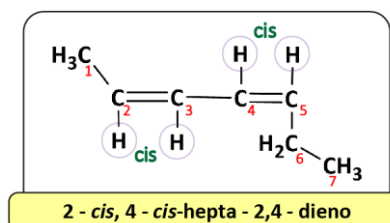
(2 S)(3 TRANS)-2-cloro-pent-3-eno

11) DOIS ESTEREOCENTROS CIS-TRANS NA MESMA MOLÉCULA

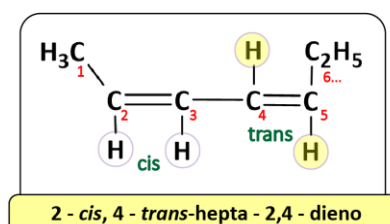
Examinando a fórmula: hepta-2,4-dieno



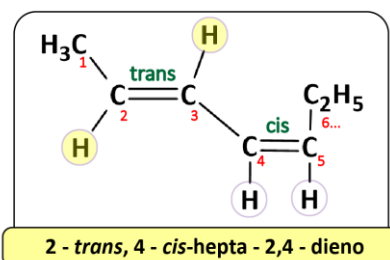
Desenhando os diversos isômeros
Isômero CIS – CIS



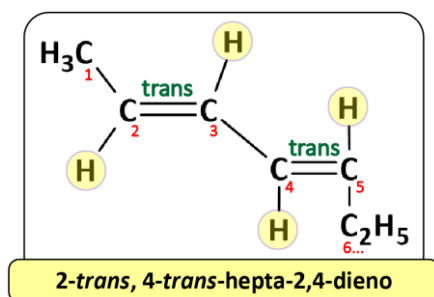
Isômero CIS – TRANS



Isômero TRANS – CIS



Isômero TRANS – TRANS



Número de isômeros (R) e (S) - x

Número de isômeros (R) e (S).

A quantidade desses isômeros (x) depende do **número de carbonos assimétricos diferentes (n)** na molécula:

$$x = 2^n$$

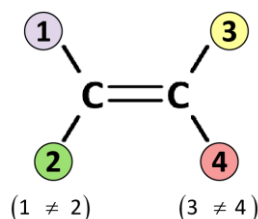
Número de isômeros cis-trans – y

A quantidade de isômeros (y) depende do número de estereocentros (n) do tipo $\text{C}=\text{C}$ da molécula.

$$y = 2^n$$

12) ISOMERIA E/Z

Semelhante a isomeria CIS/TRANS, os isômeros E/Z vão ocorrer em compostos com **dupla ligação entre carbonos**.



Em cada carbono da dupla há sempre dois ligantes. Se em cada carbono houver ligantes diferentes haverá isômeros E/Z.

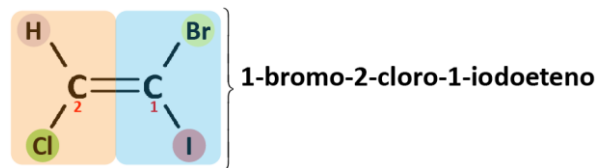
ISOMERIA (E/Z)

(E) e (Z) são iniciais das palavras em alemão que significam:

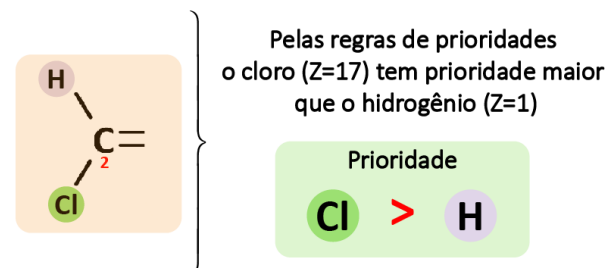
E = ENTGEGEN (opostos)

Z = ZUSAMMEN (juntos)

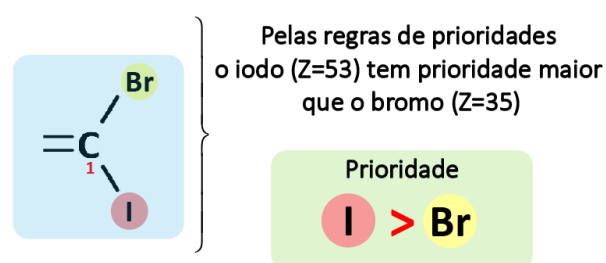
Estudando a molécula a seguir:



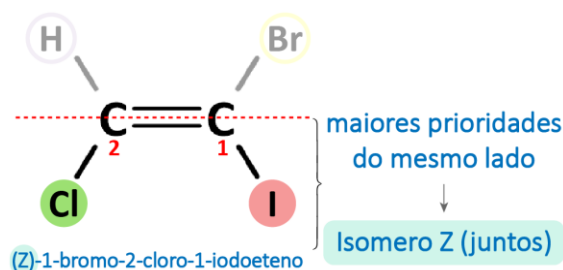
Ligantes do carbono – 2



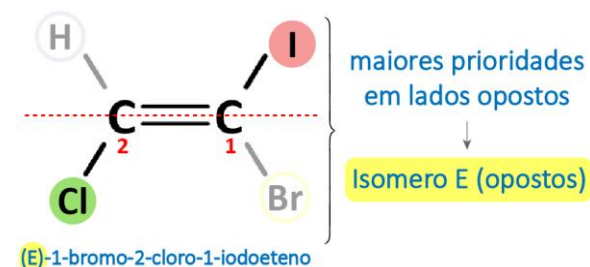
Ligantes do carbono – 1



Para o composto, cujo ligantes de maior prioridade se encontram **do mesmo lado** acrescenta-se antes do nome a letra (Z)

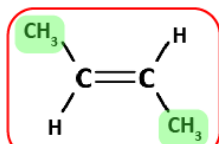


Quando os ligantes de maior prioridade estiverem em lados opostos, acrescenta-se a letra E entre parênteses antes do nome do composto.

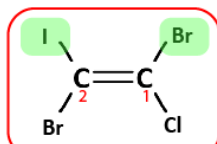


Examinando mais alguns exemplos:

O ligante de maior prioridade de cada carbono está destacado

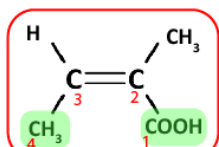


(E)- but-2-eno

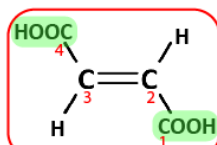


(Z)- 1,2-dibromo-1-cloro-2-iodoeteno

Pela regra de sequência,
Br tem prioridade sobre Cl,
mas I tem prioridade sobre Br

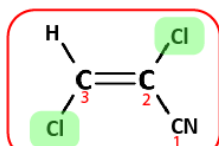


Ácido (Z)-2-metilbut-2-ênico

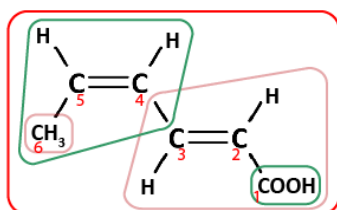


Ácido (E)-but-2-enodióico

Ácido fumárico



(E)- 2,3-dicloroacrilonitrilo

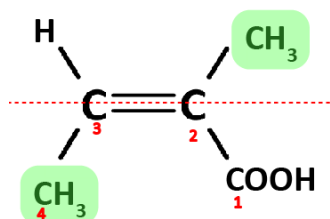


Ácido (2E, 4Z)-hexa-2,4-dienóico

13) COMPARAÇÃO (CIS/TRANS) E (E/Z)

Examinando um isômero trans:

Exemplo: ácido-2-metilbut-2-ênico.



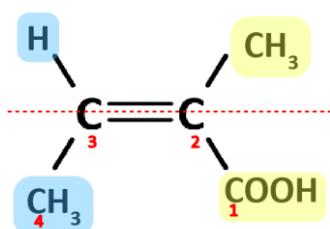
Isômero trans

Os ligantes iguais nos carbonos da dupla encontram-se em **lados opostos**.

Ácido *trans*-2-metilbut-2-enoico

Pela convenção E/Z

Examinando-se a **prioridade** dos ligantes em cada carbono da dupla.



Ligantes de prioridades
do carbono- 3



(Z = 6,1,1,1)

Prioridade

CH₃ > H

Ligantes de prioridades
do carbono- 2

(Z = 6,1,1,1)

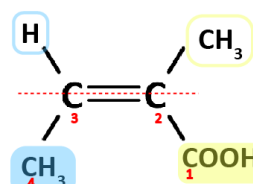


(Z = 6,8,8,1)

Prioridade

COOH > CH₃

Os ligantes de **maior prioridade** de cada carbono da dupla estão do mesmo lado.



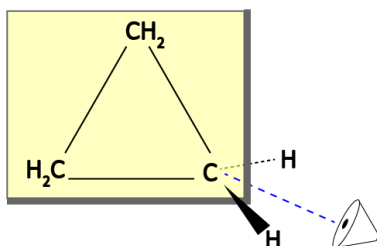
Ligantes de maior prioridade do mesmo lado, "juntos", isomeria Z

Ácido (Z)-2-metilbut-2-ênico

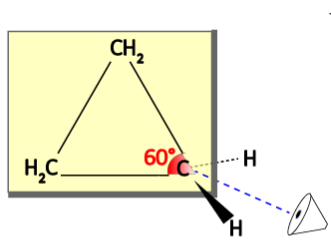
A identificação dos isômeros **cis/trans** não tem nenhuma relação com os isômeros **E/Z**

14) FÓRMULA DE UM CICLO

a) Ciclopropano (C_3H_6)



No **ciclopropano** os três átomos de carbono formam um triângulo equilátero, daí os três átomos estarão no mesmo plano obrigatoriamente.



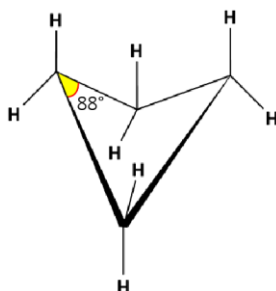
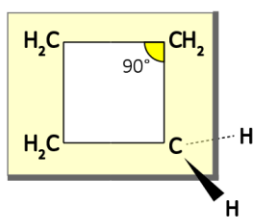
Em cada carbono há dois átomos de hidrogênio, um acima e outro abaixo do plano. Sendo o ângulo normal entre as ligações de 109° , muito diferente de 60° observado no ciclopropano

Constata-se certa tensão nesse ângulo, como acontece com uma pinça (como aquela de "pegar alface" numa salada)



b) Ciclobutano (C_4H_8)

Analogamente ao ciclopropano, os 4 átomos de carbono podem ser desenhados num plano, como se fosse um quadrado.

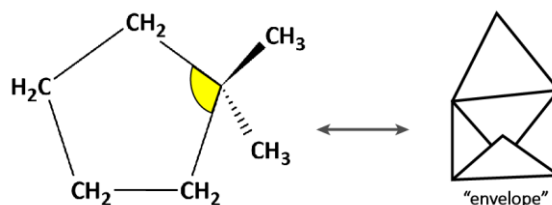


Contudo este composto já **não** é plano. As tensões entre as ligações serão menores do que aquelas do ciclopropano.

O ângulo interno desse composto agora já é de 88° . De qualquer maneira, os dois átomos de hidrogênio de cada carbono encontram-se **acima** e **abaixo** de um plano formado por um átomo de carbono e seus dois vizinhos do ciclo.

c) Ciclopentano (C_5H_{10})

Considerando que todos os átomos de carbono estejam num plano calcula-se o ângulo interno de 108° (quase 109°).



O **ciclopentano não é plano**, assumindo a conformação denominada de "envelope".

"Acomodando" as "pequenas tensões" presentes na molécula.

Cálculo do ângulo (polígono regular)

$$\alpha = \frac{180(n-2)}{n}$$

Para o pentágono ($n=5$)

$$\alpha = \frac{180(5-2)}{5} = 108^\circ$$

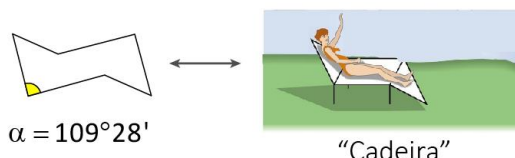
d) Cicloexano (C_6H_{12})

O cicloexano se fosse uma molécula plana teria um ângulo de 120° entre as ligações de cada átomo de carbono.

$$\alpha = \frac{180(6-2)}{6} = 120^\circ$$

É possível contudo construir o ciclo de 6 carbonos, respeitando o ângulo de $109^\circ 28'$, logo sem tensão angular.

A conformação "**cadeira**" é a disposição mais estável.



No ciclo de seis carbonos já não existe mais tensão angular

e) Os demais ciclanos

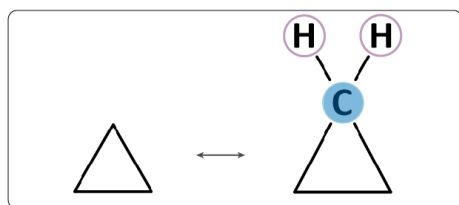
(Cicloheptano, ciclooctano, etc)

Os ciclos de seis carbonos ou mais não apresentam tensão angular, mas há outras tensões provocadas pelos átomos ligados aos carbonos.

Mesmo sabendo que os ciclos não são planos (com exceção do ciclopropano) para o exame da quiralidade de seus carbonos, as moléculas cíclicas são consideradas formadas por **ciclos planos**.

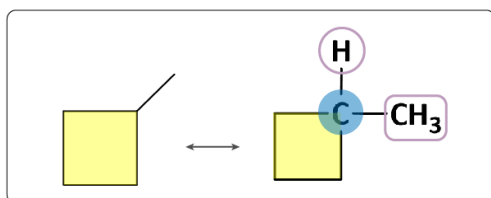
15) CARBONO QUIRAL NO CICLO

1) Ciclopropano



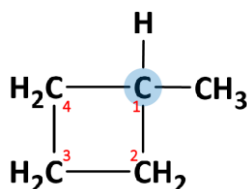
Examinando um carbono qualquer, por exemplo, o carbono identificado de **azul**. Esse carbono não é quiral porque vê-se dois átomos iguais de hidrogênio.

2) Metilciclobutano

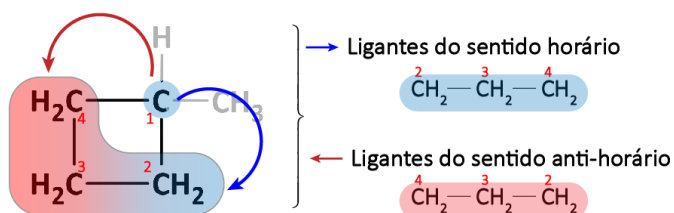


Ligantes do carbono destacado em azul

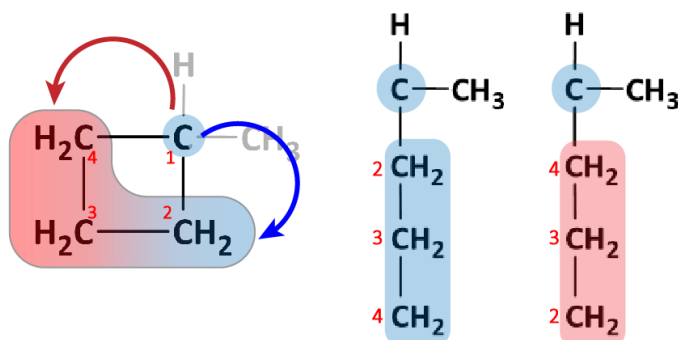
1) Numerar a cadeia do ciclo



2) Quebrar as ligações do carbono – 1

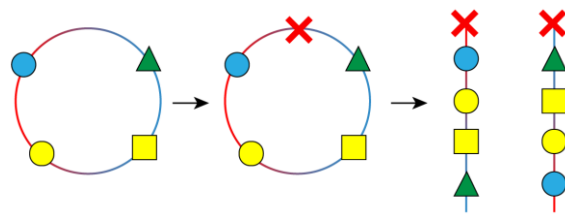


3) Reescrever a fórmula do ciclo como se fosse uma "cadeia aberta"



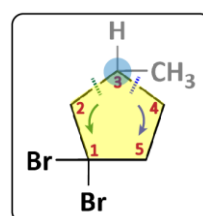
Então esse carbono não é quiral porque há dois ligantes iguais

O ciclo é análogo a um colar formado por "continhas" diferentes. Ao ser cortada produz duas sequências distintas



3) Ligantes de um carbono quiral em uma cadeia fechada (ciclo)

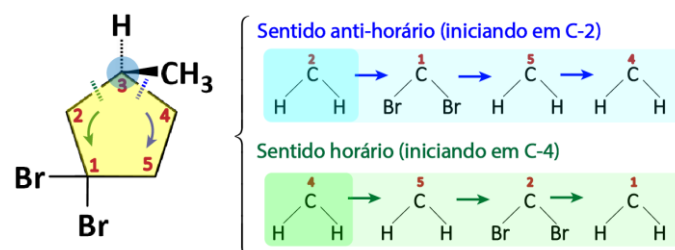
Estudando os ligantes do carbono – 3 do composto **1,1-dibromo-3-metil-ciclopentano**.



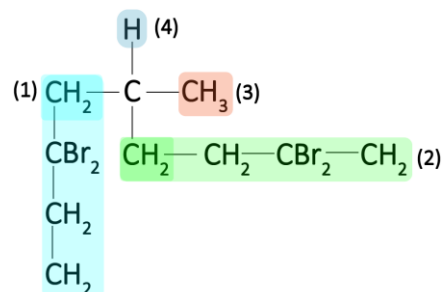
Ligantes do ciclo

- H
- CH_3
- Sentido horário ou anti-horário

Após "quebrar" as ligações do carbono – 3 do ciclo. Obtém-se um pedaço do ciclo que pode ser examinado sob dois sentidos:

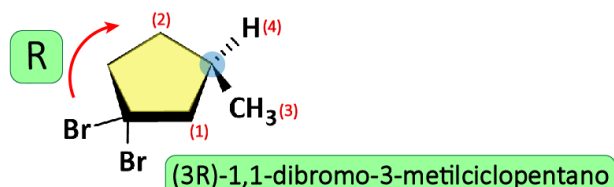


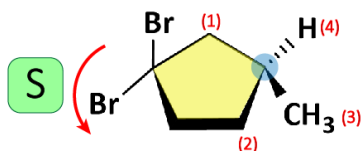
Cada sentido é uma sequência de átomos considerados como se fosse uma ramificação. Ligantes do **C-3** "ciclo de cadeia aberta" e a prioridade de cada ligante entre parênteses.



CONCLUSÃO

Neste ciclo haviam carbono quiral, logo, há dois estereoisômeros (um R e outro S).

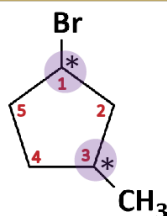




(3S)-1,1-dibromo-3-metilciclopentano

16) DOIS CARBONOS QUIRAIS DIFERENTES EM UM CICLO

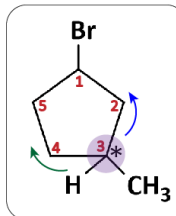
1-bromo-3-metilciclopentano



Ligantes do carbono - 1

- Br
- H
- Sentido anti-horário
[CH₂ → CH₂ → CHCH₃ → CH₂]
- Sentido horário
[CH₂ → CHCH₃ → CH₂ → CH₂]

Ligantes do carbono - 3



- CH₃
- H
- Sentido anti-horário
[CH₂ → CHBr → CH₂ → CH₂]
- Sentido horário
[CH₂ → CH₂ → CHBr → CH₂]

- C-1
- 1-R O C-1 é quiral, logo, haverá dois isômeros R e S.
 - 1-S
- C-3
- 3-R O C-3 é quiral, e diferente do C-1, logo, dois novos isômeros, R e S.
 - 3-S

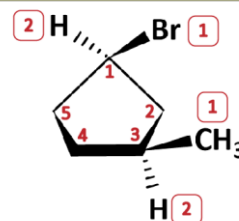
Eis os 4 nomes possíveis com **dois carbonos** quirais diferentes.

No momento de dar o nome do composto deve ser identificada a **configuração** dos carbonos, no **início do nome**.

	C-1	C-3	
1)	1-R	3-R	-1-bromo-3-metilciclopentano
2)	1-S	3-S	"
3)	1-R	3-S	"
4)	1-S	3-R	"

17) ESTUDANDO OS ESTEREOISÔMEROS COM DOIS CARBONOS QUIRAIS IGUAIS

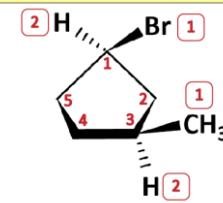
(Z)-1-bromo-3-metilciclopentano



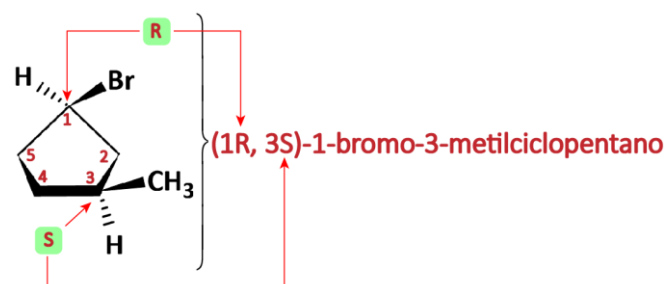
Os ligantes com **maior prioridade** estão do mesmo lado (acima do ciclo).

Sob a luz da isomeria **cis/trans**, considerando que há dois ligantes iguais (H) do mesmo lado, isto é, abaixo do plano do ciclo, o nome seria então:

cis-1-bromo-3-metilciclopentano



Sob a luz da isomeria **R/S** o nome do composto será:



NOTA: O nome do composto é sempre o mesmo acrescido da identificação estereoquímica colocada **antes** do nome do composto.

Nomenclatura:

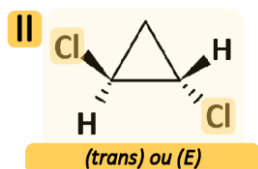
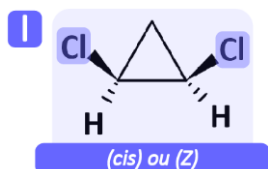
Estereoquímica - nome do composto

(R) ou (S)

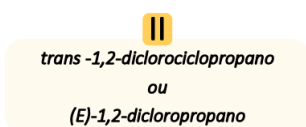
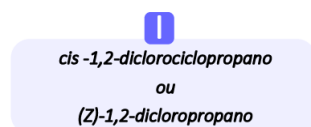
(E) ou (Z)

CIS ou TRANS

18) ESTUDANDO OS ESTEREOISÔMEROS COM DOIS CARBONOS QUIRAIS IGUAIS



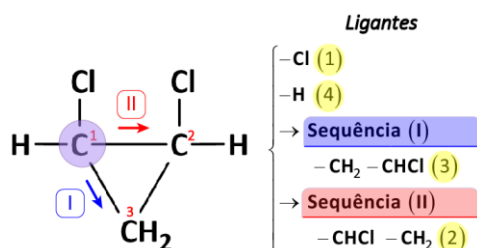
Sob a luz da isomeria *cis/trans* ou da isomeria *E/Z* os compostos apresentados são:



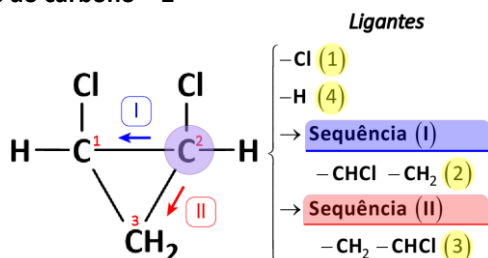
Sob a luz da estereoisomeria *R/S*

Conferindo os ligantes do **carbono – 1** e do **carbono – 2** do composto: **1,2-diclorociclopropano**.

Escrevendo as prioridades entre parênteses.



Ligantes do carbono – 2

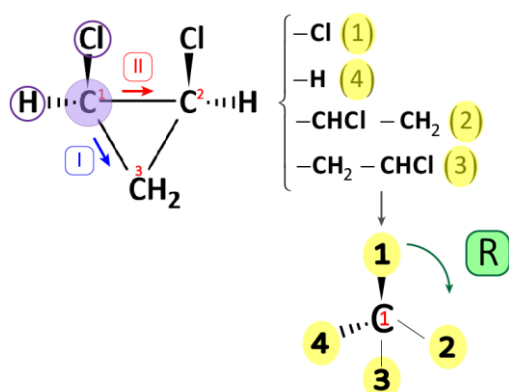


CONCLUSÃO

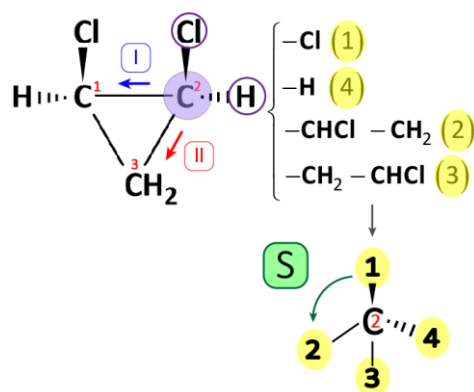
Observa-se que os ligantes de um carbono são exatamente iguais ao do outro, mudando apenas a disposição espacial. Note que a **sequência I** do carbono – 1 (sentido anti-horário) é a mesma da **sequência – II** do carbono – 2 (sentido horário).

► Examinando o isômero *cis*

Identificando a configuração absoluta do C – 1.



Configuração absoluta do C – 2



Denominação para o mesmo composto.

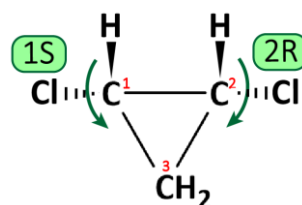
• *cis* -1,2-dicloro-ciclopropano

• (1R, 2S)-1,2-diclorociclopropano

Nessa molécula o desvio produzido no plano da luz polarizada por um carbono é compensado pelo desvio produzido pelo outro carbono.

Essa molécula desvia o plano da luz polarizada de **0°** e este isômero é chamado de **MESO**.

Realizando apenas **uma permutação** em um carbono quiral, inverte-se a configuração absoluta desse carbono.

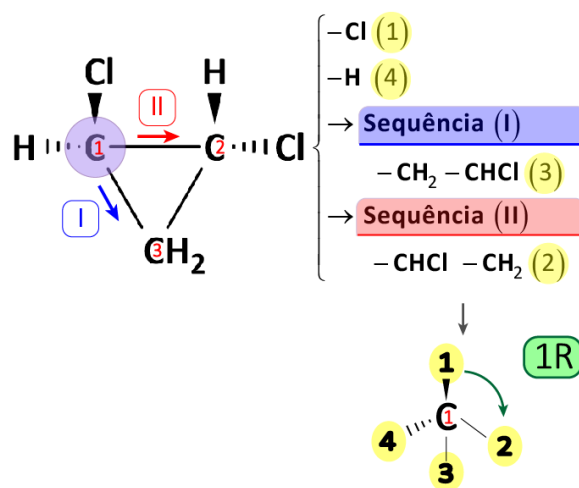


Então a configuração absoluta de cada carbono torna-se agora: **1S** e **2R**.

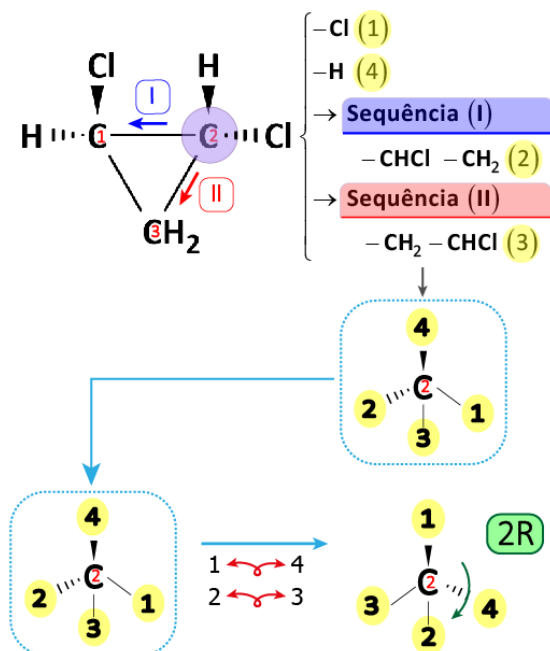
Este composto continua sendo **CIS**, e também é chamado de **MESO**, cujo desvio do plano da luz polarizada é **0°**.

► Examinando o isômero *trans*.

Configuração absoluta do C – 1



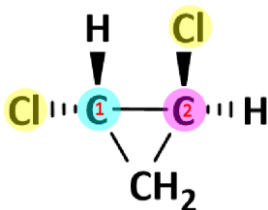
Configuração absoluta do C – 2



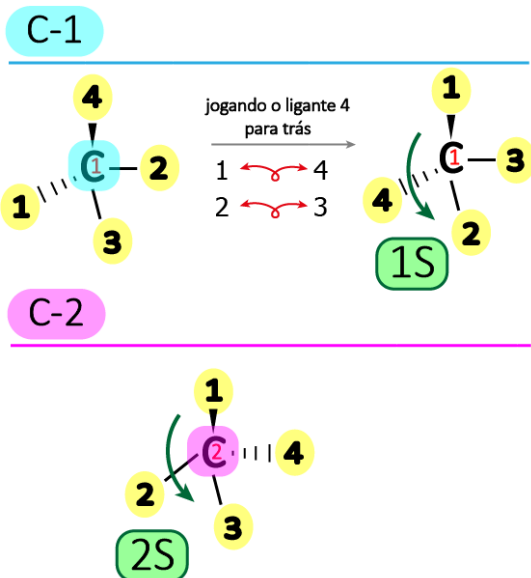
Nomes dessa molécula:

- *trans*-1,2-dicloroacidoopropano
- (1R, 2R)-1,2-diclorociclopropano

Determine agora a configuração absoluta de um isômero trans, mas invertendo a posição dos dois átomos de cloro de cada carbono.



Identificação de cada carbono quiral.



Conclusão

Essa substância, um isômero trans pode ter dois carbonos desviando o plano da luz para um lado (1R, 2R) e outro isômero trans com os dois carbonos assimétricos deslocando o plano da luz polarizada para o outro lado (1S, 2S).