

# Isomeria Orgânica

Mikael Reis



## 1 Introdução

Isomeria é a relação entre dois compostos químicos diferentes mas com mesma fórmula molecular.

Exemplo: propanona e propanal (Exercício rápido: Desenhar a fórmula estrutural das duas moléculas e verificar se um é realmente isômero do outro).

As literaturas que falam sobre esse assunto tem várias formas de definir os tipos de isomeria, mas elas são divididas em basicamente dois tipos, tendo um destes, dois subtipos. O primeiro é a **Isomeria Constitucional** ou **Plana**, e o segundo se trata da **Estereoisomeria** ou **Isomeria Espacial**, que pode ocorrer na forma de **Isomeria Geométrica** ou de **Isomeria Óptica**.

## 2 Tipos de Isomeria

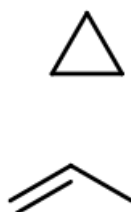
### 2.1 Isomeria Constitucional

Quando os compostos diferem devido a seus átomos estarem ligados em ordens diferentes, ou seja, **conectividade** diferente. Elas ocorrem em diferentes níveis de prioridade, ou seja, se um par isomérico se encaixa em dois tipos de isomeria, a isomeria associada ao par será aquela de maior prioridade, que é na seguinte ordem: Isomeria de Cadeia > Tautomeria > Isomeria de Função > Metameria (ou Isomeria de Compensação) > Isomeria de posição. Vejamos:

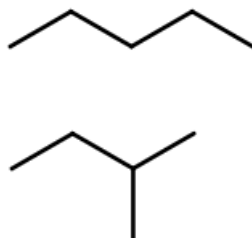
#### 2.1.1 Isomeria de Cadeia

Compostas com mesma composição mas cadeias diferentes, podendo ser um de cadeia aberta e outra fechada, outro de cadeia normal ou ramificada, e até com um tendo cadeia simétrica e cadeia assimétrica, em casos menos comuns.

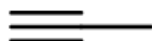
Exemplo: ciclopropano(cadeia fechada) e propeno(cadeia aberta)



Exemplo: Pentano(cadeia normal) e 2-metil-butano(cadeia ramificada)



Exemplo: propadieno e propino (cadeia simétrica e assimétrica)

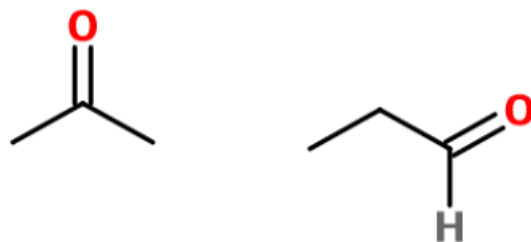


Isto acontece pois dado o fato das duas duplas do propadieno serem idênticas, elas tem o mesmo comprimento, diferente do propino, que se trata de uma ligação com O.L.=1 e outra com O.L.=3

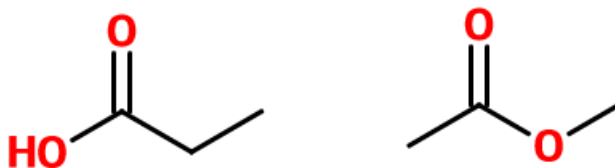
### 2.1.2 Isomeria de Função

Caso no qual moléculas com mesma fórmula molecular e mesma cadeia pertencem à funções orgânicas diferentes.

Exemplo: Propanal e propanona (Aldeído e cetona)



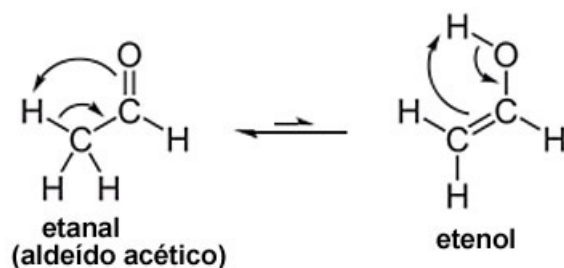
Exemplo: Ácido propanoico e etanoato de metila



### 2.1.3 Tautomeria

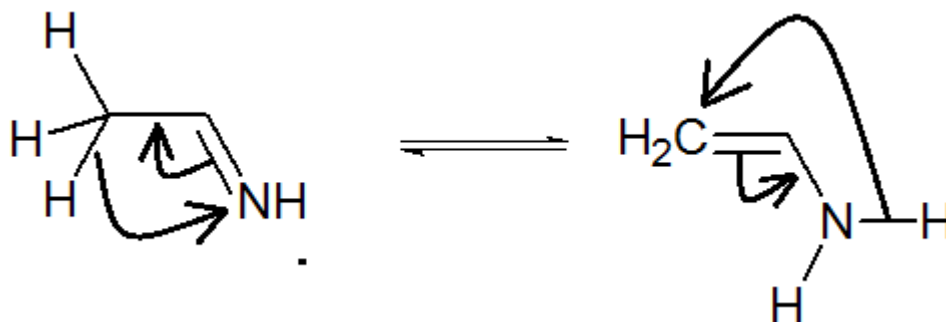
Trata-se de um sub-caso da isomeria de função na qual o par isomérico se trata de dois compostos que entram em equilíbrio dinâmico.

Exemplo: etanal e etenol (equilíbrio aldo-enólico)

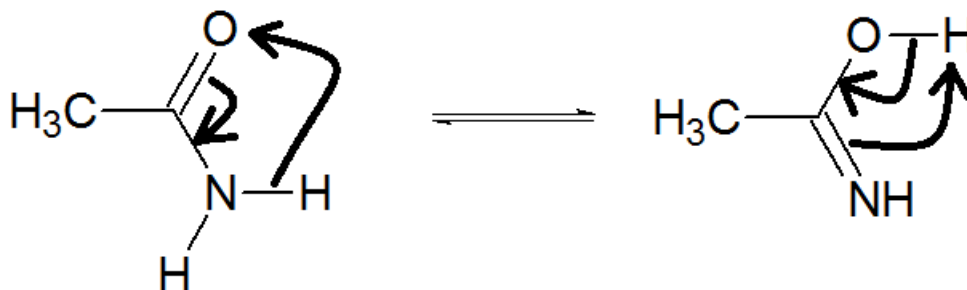


Esse mesmo tipo de equilíbrio também ocorre para cetona e enol, ocorrendo de forma análogo, sendo que no lugar do hidrogênio  $\alpha$  encontra-se um grupo alquila. É o chamado equilíbrio ceto-enólico.

Exemplo: Enamina (amina em carbono insaturado) e imina (Equilíbrio enamino-imínico)



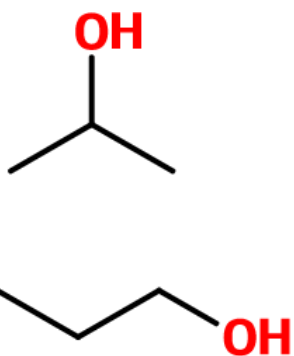
Exemplo: Iminol (hidroxila ligada a um carbono fazendo dupla com o nitrogênio) e Amida (Equilíbrio amido-iminólico)



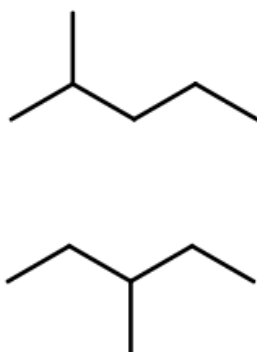
#### 2.1.4 Isomeria de Posição

Ocorre com duas moléculas de mesma função orgânica e mesma cadeia que tem seus grupos funcionais, insaturações ou ramificações em posições diferentes dentro da molécula.

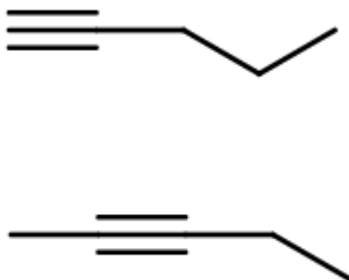
Exemplo: propan-1-ol e propan-2-ol (grupo funcional em posições diferentes)



Exemplo: 2-metil-pentano e 3-metil-pentano (ramificação em posições diferentes)



Exemplo: 1-butino e 2-butino (insaturação em posições diferentes)



### 2.1.5 Metameria

Se trata de um caso especial da isomeria de posição, quando o grupo funcional contém um heteroátomo e ele se encontra em posições diferentes da molécula.

Exemplo: metoxi-propano e etoxi-etano (Éter)



### 2.2 Isomeria Geométrica

Trata da isomeria de compostos que contém conectividades iguais, mas seus átomos estão dispostos de forma diferente em relação a um determinado eixo, que pode ser uma ligação dupla ou uma ligação simples de um ciclo.

Exemplo: cis-but-2-eno e trans-but-2-eno



Exemplo: cis-1,2-metilciclo-hexano e trans-1,2-metil-ciclo-hexano



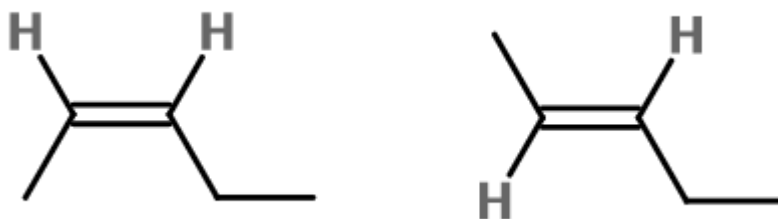
Este fenômeno ocorre pois tanto a ligação dupla como a ligação simples não são móveis, ou seja, não podem girar e mudar a configuração de seus ligantes em relação ao outro carbono. A parte da química orgânica que estuda as interações dos substituintes em ligações simples é a **Conformeria**, que, por ser desnecessário na maioria das provas de vestibulares e olimpíadas do ensino médio, será abordado aos poucos dentro da necessidade do objeto de estudo.

### 2.2.1 Nomenclatura Considerando a Isomeria Geométrica

- Nomenclatura Cis-Trans

Usamos quando estamos no referindo à posição de dois substituintes iguais, um de cada lado da ligação ou do anel, veja:

Exemplo: cis-pent-2-eno e trans-pent-2-eno



Note que, por mais que os substituintes metila e etila são diferentes, podemos usar a nomenclatura cis-trans pois nos referimos aos hidrogênios ligados ao carbono da dupla.

Exemplo: cis-1,3-dimetil-butano e trans-1,3-dimetil-butano

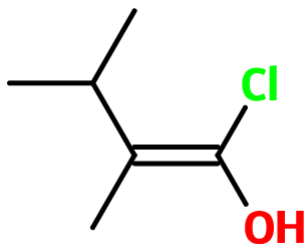


Veja que não necessariamente os substituintes precisam estar ligados a carbonos adjacentes para usarmos a nomenclatura cis-trans ao nos referirmos a ele, basta tomar cuidado para não torná-la ambígua. E a única forma de saber o que fazer nos casos em que pode se tornar ambíguo é praticando.

- Nomenclatura E-Z

A nomenclatura E-Z é usada para alcenos trissubstituídos ou tetrassubstituídos, pois não tem dois grupos iguais aos quais se referir. Neste caso, dependemos da regra de Cahn-Ingold-Prelog, que diz que os átomos de maior número atômico são prioridade, e, em caso de compararmos dois átomos de mesmo número atômico, devemos comparar os números atômicos dos átomos ligados a este, e assim por diante, até concluir sobre qual será o grupo de maior prioridade dentre os ligados a um mesmo carbono. Definidos quais são cada um dos grupos, observe se eles estão no mesmo lado ou em lados diferentes da ligação. No caso de estarem do mesmo lado, eles recebem a nomenclatura Z (Do alemão "zusammen", que significa "juntos"), e em lados diferentes, recebe a nomenclatura E (Do alemão "entgegen", "opostos").  
Veja:

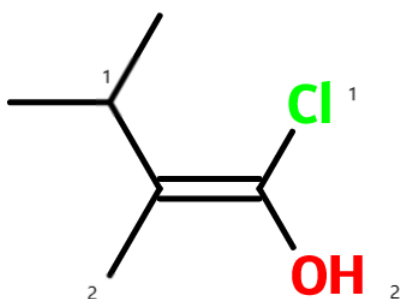
Exemplo:



Veja que, do lado direito, temos uma hidroxila e um átomo de cloro, como o cloro tem maior número atômico do que o oxigênio, ele será o grupo

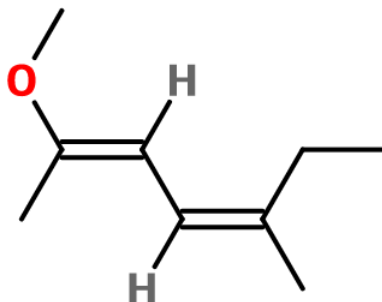


levado em consideração para a nomenclatura. Ao lado esquerdo, temos um grupo isopropila e um metila, no caso, os átomos ligados diretamente ao carbono da esquerda são iguais, mas para o grupo metila, os átomos ligados ao carbono são hidrogênios, enquanto para o grupo isopropila o átomo está ligado a 2 átomos de carbono e um de hidrogênio, mas o carbono tem número atômico maior que o carbono, então o grupo isopropila tem maior prioridade. Como o grupo isopropila e o cloro estão no mesmo lado da ligação dupla, se trata do isômero Z do Z-2,3-dimetil-but-1-en-1-ol.

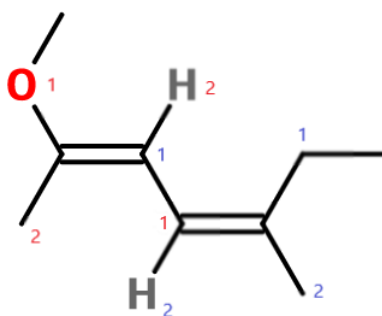


Existem casos que você precisará indicar a disposição espacial dos substituintes para mais de uma ligação dupla. Neste caso você definirá se cada uma das ligações é Z ou E, e ao nomear, indicará o número do primeiro carbono que faz a ligação, isto é, se existe uma dupla entre o carbono 2 e o 3 que tem a isomeria Z, você escreverá 2-Z-..., no caso de haver uma dupla entre 4 e 5 com isomeria E, escreverá 4-E-..., veja:

Exemplo: 5-metil-2-metoxi-hepta-2,4-dieno



Confira que, pela regra de Cahn-Ingold-Prelog, os grupos ficaram numerados da seguinte forma, sendo o vermelho referente à ligação C2-C3, e o azul referente à ligação C4-C5.



Então a nomenclatura final da molécula é 2-E-4-Z-5-metil-2-metoxi-hepta-2,4-dieno.

## 2.3 Isomeria Óptica

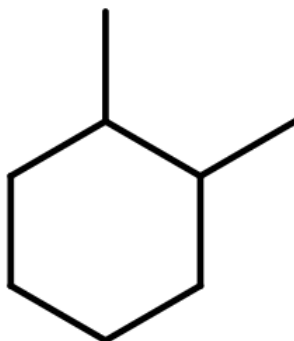
Se baseia no fato de que um carbono  $sp^3$  será quiral (assimétrico) se, e somente se, tiver 4 substituintes diferentes, e, conseqüentemente, a imagem espectral (ou seja, sua imagem no espelho) de um composto com carbono quiral (assimétrico) se trata de outro composto, isômero do primeiro, chamado de **enantiômero**. Um exemplo dado normalmente de enantiômeros são a sua mão esquerda e sua mão direita. Elas não são iguais, no sentido de que uma é a imagem da outra, então quando você ver sua mão direita no espelho, a imagem dela será igual à sua mão esquerda, e vice-versa. No caso de compostos isômeros com mais de um carbono quiral, mas que não são a imagem espectral um do outro, são chamados de **Diastereoisômeros**.

### 2.3.1 Reconhecimento dos Carbonos Quirais

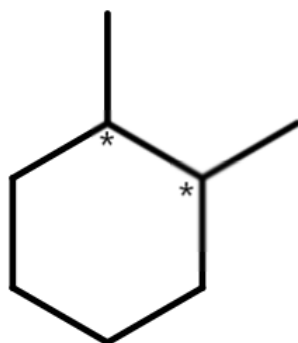
O reconhecimento dos carbonos quirais quando eles se encontram numa cadeia aberta não tem mistério, basta a prática para que você os reconheça só de bater o olho. Mas já no reconhecimento de carbonos quirais num ciclo, ele pode gerar mais dúvidas, mas mesmo assim, com o tempo, fica fácil de reconhecer tanto quanto um carbono quiral numa cadeia aberta. Veja bem, se temos quatro elementos diferentes ligados ao carbono que suspeitamos ser quiral, é claro que este será

quiral, mas isso não ocorre tanto pois num ciclo, um átomo costuma estar ligado a dois outros carbono do ciclo. O que devemos fazer para reconhecer carbonos quirais nesse caso é observar os átomos ligados ao átomo diretamente ligado ao carbono que suspeitamos ser quiral. Por exemplo: se você tem um carbono no qual estão ligados dois átomos de carbono dentro de um ciclo, além de uma hidroxila e um átomo de hidrogênio, e um dos átomos de carbono é substituído. Veja, se este átomo de carbono substituído está dentro do ciclo, ele é terciário, enquanto o outro é apenas secundário. Sendo assim, você tem dois carbonos diferentes ligados ao mesmo carbono, logo o carbono é quiral. Num caso em que os átomos tivessem ligantes iguais, você deve comparar os átomos ligados aos átomos ligados aos átomos diretamente ligados ao carbono que você está estudando (não tem outro jeito de explicar), e assim vai. Só se deve parar quando todos os átomos que você estiver comparando forem de valência um, logo, não haverão próximos átomos para comparar, e, sendo assim, este carbono não será quiral.

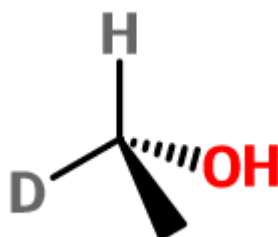
Exemplo: 1,2-dimetilciclo-hexano



Veja que nenhum dos carbonos secundários podem ser quirais pois significa que eles estão ligados a dois hidrogênios, no caso de não haver nenhum grupo funcional ligado a ele, mas como se trata de um hidrocarboneto, não é o caso. Sendo assim, os átomos que suspeitamos ser quirais são os dois carbonos terciários. Veja que, observando o primeiro átomo, ele está ligado a três átomos de carbono e um de hidrogênio, sendo um grupo metila ( $CH_3$ ), um átomo de carbono secundário ( $C-CH_2-C$ ) e um terciário ( $C-CH(CH_3)-C$ ), ou seja, cada átomo de carbono está ligado a diferentes grupos, logo se trata de carbono quiral. E perceba que o outro átomo de carbono está ligado aos mesmos grupos, então os dois átomos de carbono substituídos do ciclo são quirais.

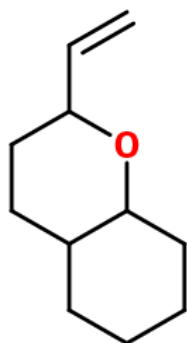


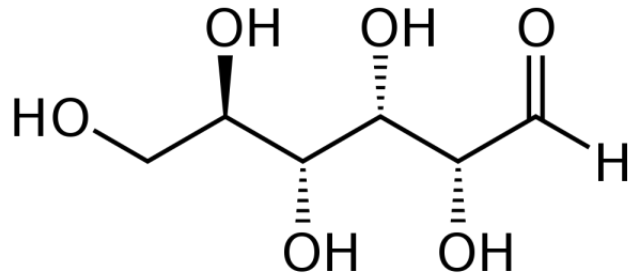
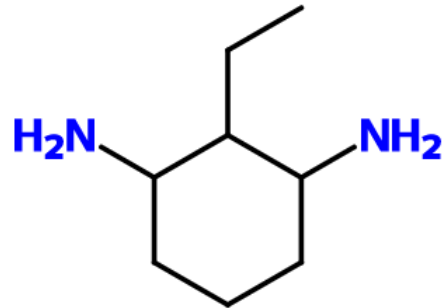
Um detalhe simples que pode ser pegadinha em muitas provas na vida, é de que átomos podem ser quirais mesmo estando ligados a dois elementos iguais quando estes são isótopos do mesmo átomo, por exemplo:



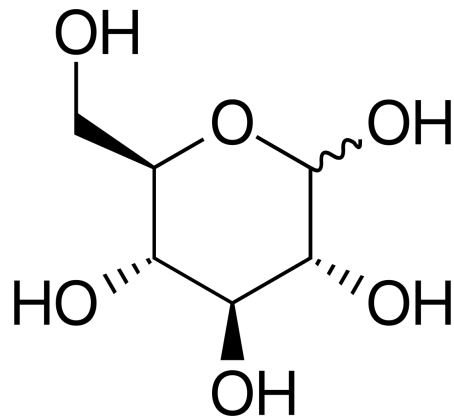
Temos um carbono quiral ligado a dois átomos de hidrogênio.

**Exercício** Considere as seguintes moléculas e indique seus carbonos quirais:





Glicose antes da ciclização

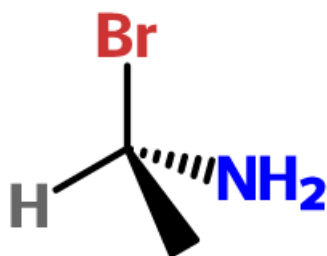


Glicose após ciclização

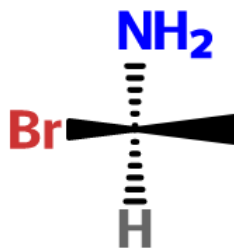
O gabarito se encontra no final do documento.

### 2.3.2 Nomenclatura R-S

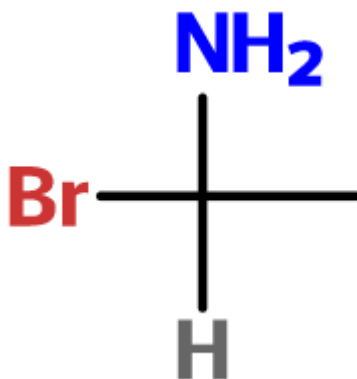
Também baseada na regra de Cahn-Ingold-Prelog, mas agora, numeramos os grupos em 1, 2, 3 e 4. Escrevemos a molécula de modo que o grupo de prioridade 4 esteja atrás do plano da folha ou da tela do seu aparelho. Podemos escrever pelo modelo de bastões, que é o usado na química orgânica, mas para o estudo e nomeação de compostos quirais, usamos as projeções de Fischer, que parece um cruz na qual suas quatro pontas representam cada um dos grupos e o ponto central representa o carbono quiral. Considere um isômero da molécula da 1-bromoetanamina:



Outra forma de visualizá-la seria:

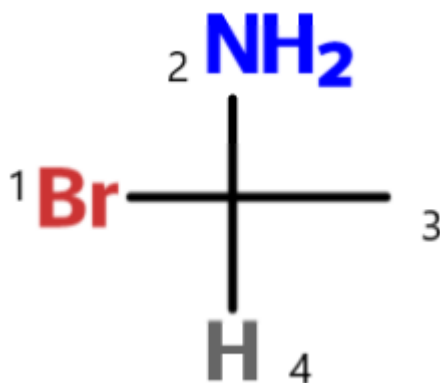


Na projeção de Fischer, representamos assim:



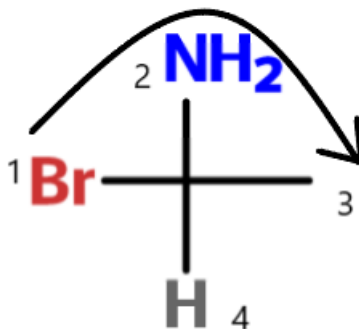
Então, quando escrevermos em Projeção de Fischer, as posições verticais se referem aos grupos atrás do plano da folha ou aparelho, e as horizontais se referem aos grupos à frente do plano.

Daí, para definirmos a nomenclatura deste composto, precisamos definir a ordem de prioridade entre os quatro grupos. Como todos os átomos ligados ao carbono quiral são diferentes, é fácil ver que a ordem seria  $\text{Br} > \text{NH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$ , se numerarmos os grupos por prioridade, temos:



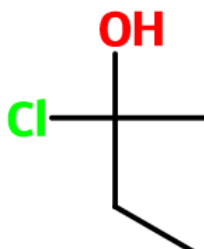
A representação dessa molécula veio facilitada pois o grupo de menor prioridade já veio em uma posição atrás do plano, mas nos casos em que ele não vier, lembre-se de organizar a molécula de modo que este fique nas posições verticais. Exemplos em que há essa necessidade serão abordados. Agora, observando apenas aos grupos 1, 2 e 3, observe se a posições desses grupos entre si na ordem de 1 a 3 faz

um caminho horário ou anti-horário. De forma mais lúdica, imagine uma seta que descreve o caminho do grupo 1 passando pelo grupo 2 até o grupo 3, e veja se ela gira no sentido horário ou anti-horário. Veja:



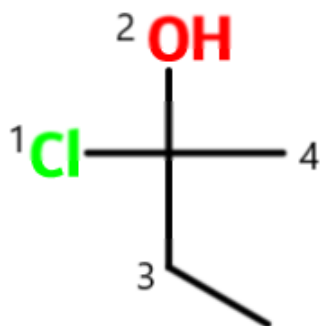
Nesse caso, a ordem é no sentido horário. Quando a ordem é no sentido horário, a nomenclatura será R para este carbono. No caso da ordem encontrada for do sentido anti-horário, receberá a nomenclatura de S. Logo, o nome da molécula é 1(R)-1-bromo-etanamina

Considere um isômero do 2-clorobutan-2-ol:

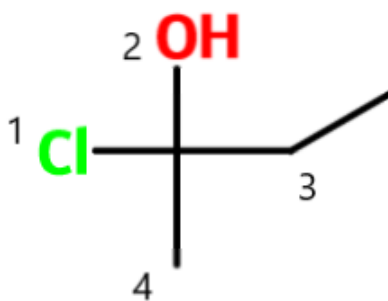


No caso em que você tem uma Projeção de Fischer na qual o grupo de menor prioridade representado numa posição horizontal, você deverá trocá-lo de posição com qualquer um dos dois grupos da posição vertical, e depois fazer qualquer outra troca de posição envolvidos quaisquer 2 dos 3 outros grupos. Note que, ao fazer a primeira troca, você está "transformando" o composto que você está estudando no seu enantiômero, então a segunda troca serve para você voltar ao isômero inicial, que é o objeto de estudo no momento, conservando o grupo de menor prioridade numa posição vertical. Numerando seus grupo pela Regra de Cahn-Ingold-Prelog, temos:

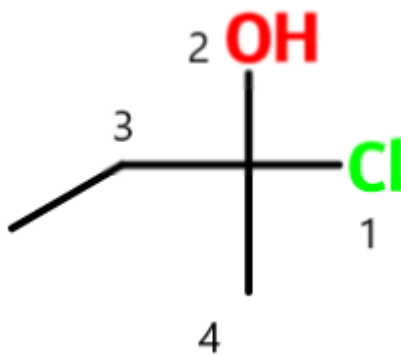




Trocando a posição do grupo metila pela do grupo etila, temos:



E trocando arbitrariamente as posições do cloro e da etila:



Ou seja, se trata de uma configuração S. O nome da molécula é 2-(S)-2-clorobutan-2-ol.

**Exercício** Dê a nomenclatura da glicose antes e depois da ciclização, apresentados na seção 2.3.1. Na glicose após a ciclização, considere que a ligação da hidroxila do hemiacetal esta à frente do plano do seu dispositivo.

## 2.4 Diastereoisômeros

Os diastereoisômeros são simplesmente isômeros ópticos que não são enantiômeros. Por exemplo, um composto com duas moléculas quirais tem os enantiômeros R,R e S,S, e os R,S e S,R. Os diastereoisômeros referentes à esta moléculas seriam (R,R;R,S),(R,R;S,R),(S,S;R,S),(S,S;S,R).

## 2.5 Sobre as consequências da atividade óptica

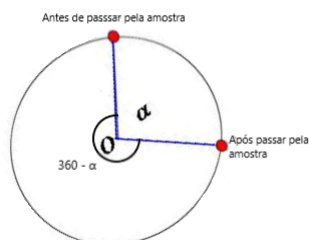
Não podemos abordar aqui o motivo de carbonos quirais desviarem a luz pois não se trata de um fenômeno químico, e sim físico. Em breve, na aba de curiosidades, teremos um material explicando a origem da atividade óptica dos compostos quirais. Por enquanto, abordaremos apenas as consequências deste fenômeno.

O que significa dizer que a molécula quiral desvia a luz? Bem, primeiro devemos saber como é possível observar este fenômeno e até mesmo quantificá-lo. Para isso, precisamos de um aparelho específico: Um polarímetro. Veja:



Se trata de um aparelho que, a partir de um polarizador, faz com que os raios de luz que passam por ele se polarizem, de modo a passarem a ocupar apenas um plano no espaço. Esse plano de luz polarizada chega à amostra numa posição vertical, e o filtro que se encontra após a amostra capta um plano de luz com uma determinada inclinação para a esquerda ou para a direita. Não é possível

determinar se a amostra desviou o plano no sentido horário ou anti-horário pois, se o novo plano faz um ângulo  $\alpha$  com a vertical, pode ser que ele tenha girado o plano em  $\alpha$  no sentido horário ou  $360 - \alpha$  no sentido anti-horário. Para facilitar o entendimento:



Para isso, basta fazer várias medidas começando com pequenas concentrações e aumentando aos poucos, dessa forma será possível ver como esse ângulo cresce à medida que se aumenta a concentração. O polarímetro é a única forma de saber se uma molécula é dextrógira ou levógira. Se o polarímetro descobriu que uma determinada molécula é dextrógira, sua imagem espectral é levógira, não tendo isso a menor relação com os termos R e S, que são importantes apenas para fim de nomenclatura. Este é um esquema simples da região interna do polarímetro:



## 2.6 Casos em que moléculas quirais que não desviam a luz polarizada

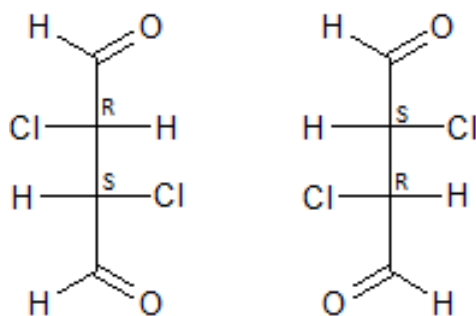
Vimos que a existência de carbonos quirais faz com que a luz polarizada se desvie, mas que amostras poderiam não desviar a luz, já que as moléculas presentes tem carbonos quirais?

### 2.6.1 Mistura Racêmica ou Racemato

Se temos uma mistura de dois enantiômeros em mesma proporção, a amostra não desvia a luz. Isso ocorre porque se uma molécula desvia a luz para um lado, seu enantiômero desvia para o outro, e numa mistura racêmica, estatisticamente falando, a probabilidade de não haver o enantiômero de uma molécula numa posição especular a esta molécula que já desviou a luz ao longo do caminho óptico (caminho que a luz polarizada percorre dentro da amostra) é quase nula, considerando a quantidade de moléculas numa amostra, mesmo numa solução muito diluída. Diz-se que a amostra é opticamente inativa por compensação externa. Misturas racêmicas podem ser formadas em reações orgânicas onde o ataque de um determinado grupo num substrato pode levar a formação tanto de um carbono R ou o S, como na maioria dos casos a probabilidade da entrada do grupo é praticamente igual, é formada uma mistura racêmica. Existem casos em que as probabilidades de formam o isômero R ou S não são 50:50, pois pode haver impedimento estérico de um dos lados. Daí é formada uma mistura em proporções diferentes na qual o enantiômero em menor quantidade compensa apenas parcialmente a atividade óptica do de maior quantidade.

### 2.6.2 Compostos meso

São compostos nos quais existem mais de um carbono quiral, e a molécula tem um plano de simetria (desconsiderando a estereoquímica da molécula), sendo assim, a suposta imagem espectral da molécula (invertendo as configurações dos carbonos quirais) se trata da própria molécula. Veja o exemplo do 2(S),3(R)-2,3-diclorobutanodial:



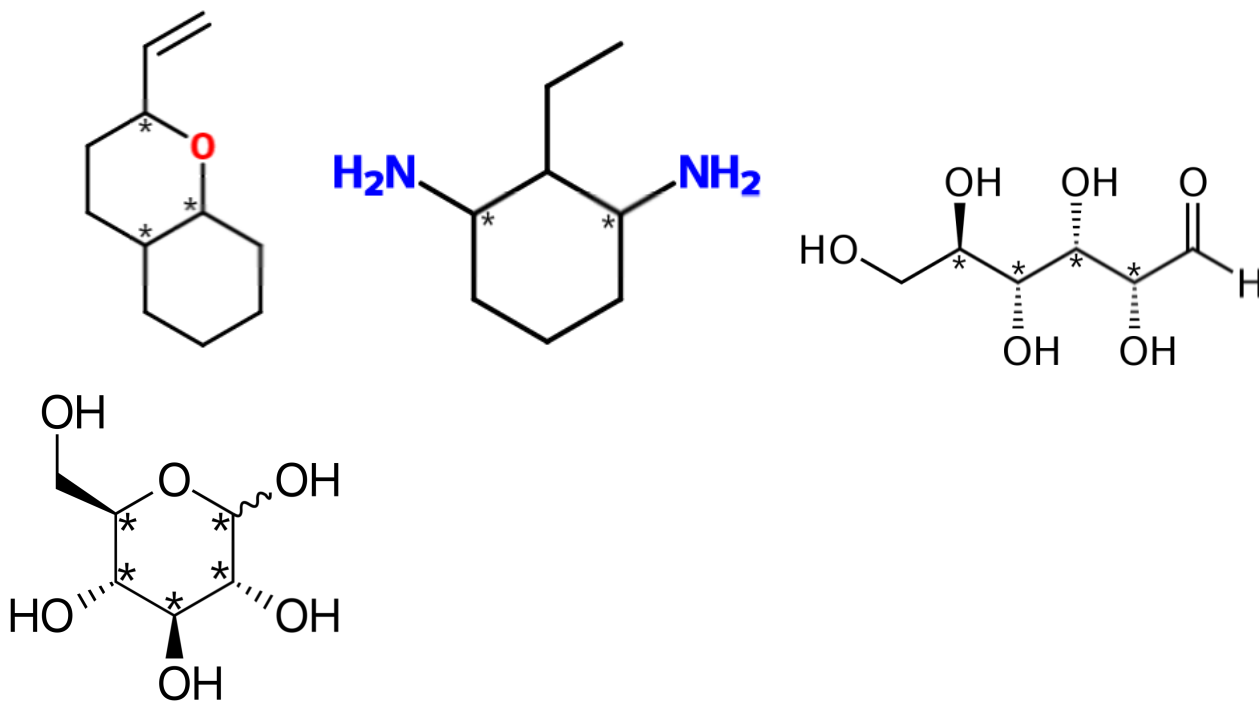
Note que, simplesmente invertendo as configurações dos centros quirais, chega-se à própria molécula. Ou seja, é uma molécula com carbonos quirais que não se

trata de molécula simétrica (aquiral). Diz-se que uma amostra de um composto meso é opticamente inativa por compensação interna.

Note que, moléculas quirais com 1 centro quiral tem dois isômeros (R e S), moléculas com 2 centro quirais tem 4 enantiômeros (R,S;S,R;R,R;S,S), e assim vai. Logo, percebe-se que, no geral, o número de isômeros de uma molécula com carbonos quirais é  $2^n$ , onde n é o número de carbonos quirais. Mas no caso dos compostos meso, dois desses enantiômeros são a mesma moléculas. Sendo assim, o número de possíveis moléculas seria  $2^n -$  (número de compostos meso). Por exemplo, o número de isômeros do composto 2,3-diclorobutanodial.

### 3 Gabarito

#### 3.1 Da seção 2.3.1



#### 3.2

2(R),3(S),4(R),5(R)-2,3,4,5,6-penta-hidroxi-hexanal

1(R),2(S),3(S),4(S),5(R)-6-(hidroximetil)oxano-2,3,4,5-tetrol