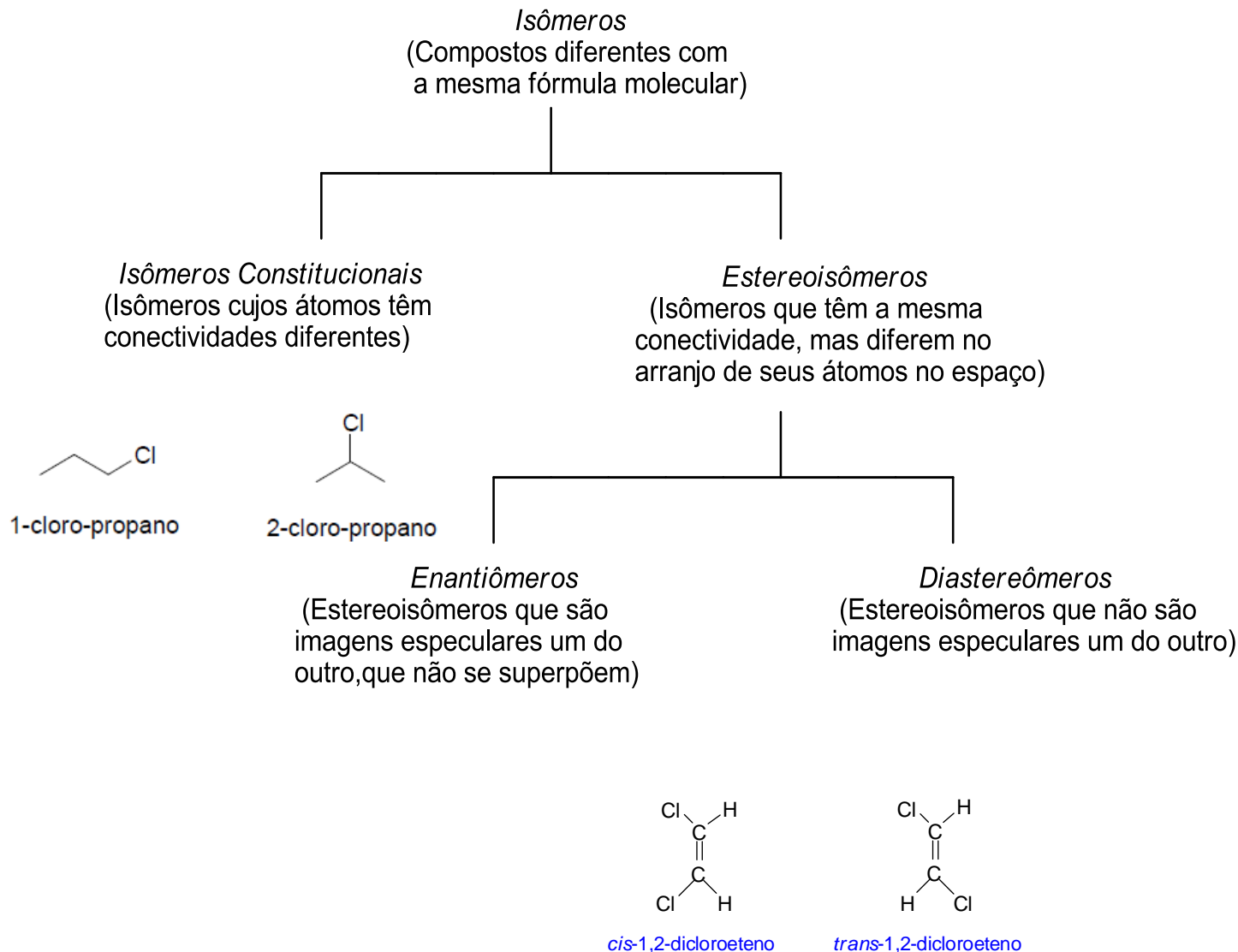


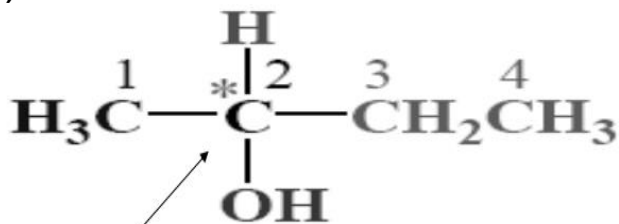
1) A **estereoquímica** é o ramo da química que estuda os aspectos tridimensionais das moléculas.



2) Enantiômeros → só ocorrem quando a molécula é quiral

COMO IDENTIFICAR UMA MOLÉCULA QUIRAL

1. Deve possuir centro quiral (átomo com quatro grupos diferentes ligados a ele).

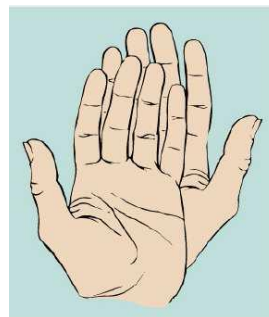
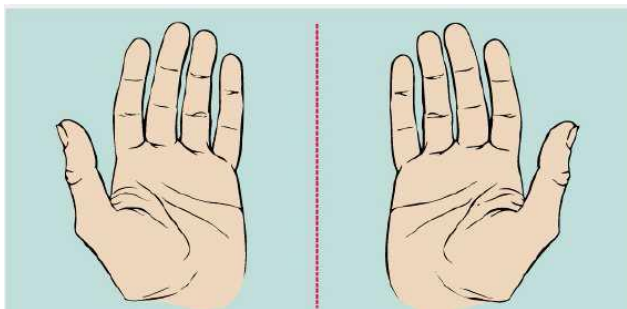


Características deste carbono:

- ✓ Assimétrico;
- ✓ Geometria tetraédrica;
- ✓ Hibridação sp³;

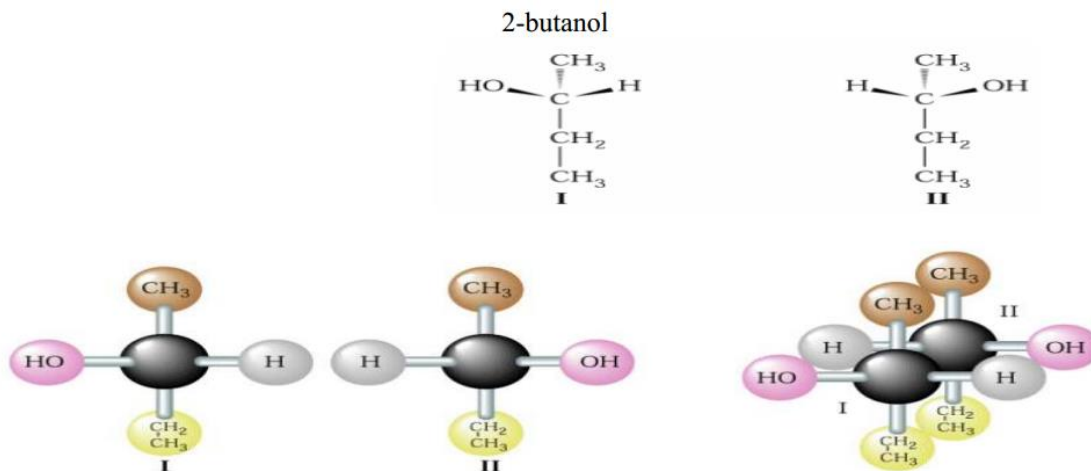
Carbono quiral → também chamado de centro quiral, estereocentro.

Quiral → palavra grega *cheir* → mão

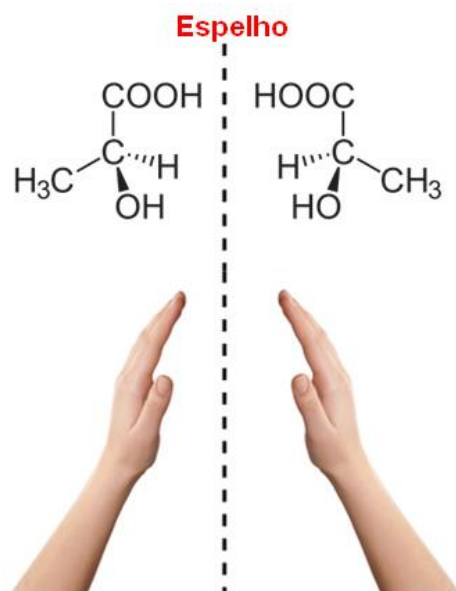


Objetos (e moléculas) que não são sobreponíveis às suas imagens especulares são **quirais**.

2. Ao avaliar a sobreposição não devemos “romper ou formar” ligações;
3. Para ser uma molécula quiral basta uma única região da molécula não coincidir com a outra imagem;

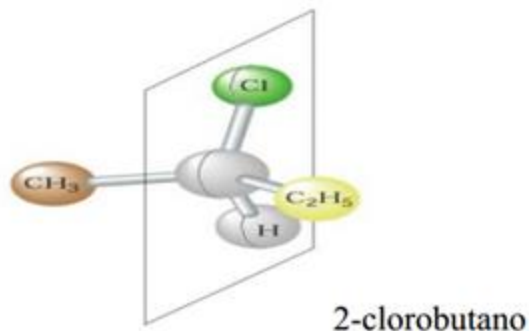


Não são sobreponíveis, portanto constituem um par de enantiômeros



Ácido láctico

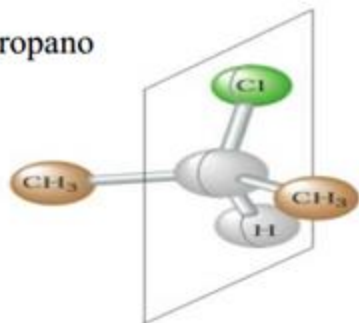
4. Moléculas quirais não possuem plano de simetria;



5. Se a molécula e sua imagem especular forem superponíveis, tratam-se da mesma molécula: não são quirais.

6. Se houver plano de simetria, a molécula será aquiral.

2-cloropropano



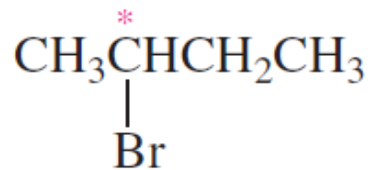
3) Fórmulas de Representação

A) Fórmulas Tridimensionais

- ligações projetadas para fora do plano do papel são representadas por uma cunha fechada (\blacktriangle)
- ligações projetadas para trás do plano do papel são representadas por uma cunha tracejada (\cdots)
- e ligações no plano do papel são indicadas por uma linha ($_$).



metano



2-bromobutano



espelho

1 par de enantiômeros

Como designar os 2 enantiômeros?

A ordem do arranjo desses grupos em torno do átomo assimétrico é conhecida como *configuração absoluta*.

NOMENCLATURA DE ENANTIÔMEROS: SISTEMA (R-S)

R → Do latim rectus (direito – a favor do relógio)

S → Do latim sinister (esquerdo – contra o relógio)

BASES (regras de precedência):

1. Número atômico do elemento ligado ao centro quiral

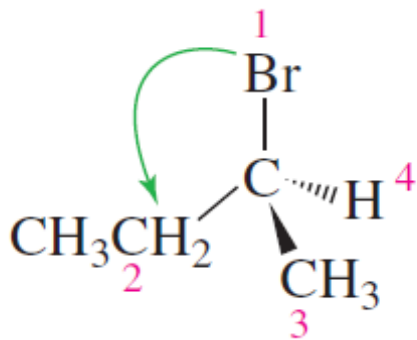
- Menor número atômico → menor prioridade (4)

- Maior número atômico → maior prioridade (1)

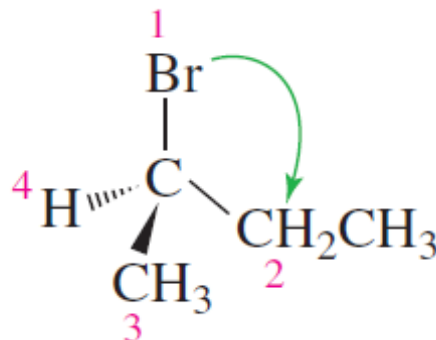
OBS: No caso de isótopos o de maior massa atômica tem maior prioridade

2. Quando os átomos ligados ao centro quiral forem iguais passa-se a determinar a prioridade pelo próximo átomo;

3. Deve-se posicionar o grupo de menor precedência (4) na posição contrária ao observador (atrás do plano);



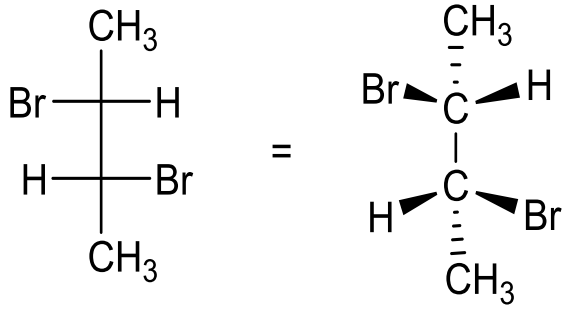
(S)-2-bromobutano



(R)-2-bromobutano

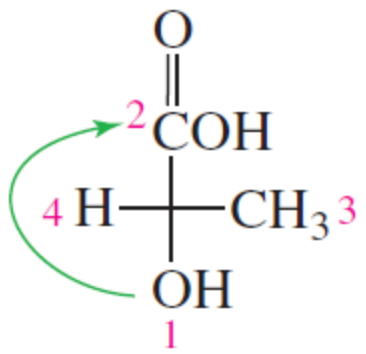
B) Representação de Enantiômeros: representação bidimensional

Projeção de Fischer

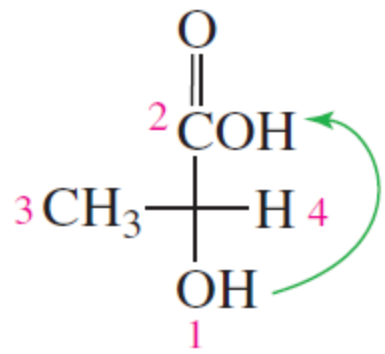


➤ Linhas na horizontal: representam grupos que estão na frente do plano do papel;

➤ Linhas na vertical: os grupos que estão atrás do plano.



(S)-ácido láctico



(R)-ácido láctico

Observação: quando o grupo de menor prioridade não estiver na vertical, inverte-se a configuração.

Propriedades de moléculas quirais:

Par de Enantiômeros → propriedades físicas idênticas, exceto o sentido da rotação da luz plano polarizada



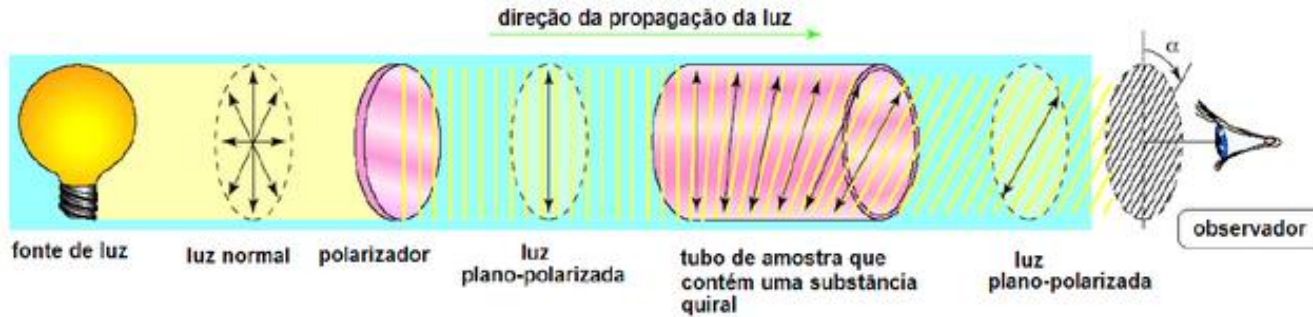
enantiômeros puros



compostos opticamente ativos

- Os enantiômeros giram o plano da luz polarizada em iguais quantidades mas em direções opostas;
- Direção horária, a rotação α , será positiva (+) e a substância é dita **dextrógira**, do latim *dexter*, direita.
- Direção anti-horária, a rotação α , será negativa (–) e a substância é dita **levógira**, do latim *laevus*, esquerda.

O polarímetro e a luz plano polarizada



$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times c} \quad \text{Rotação específica,}$$

A rotação α , depende do comprimento do tubo e da concentração do enantiômero.

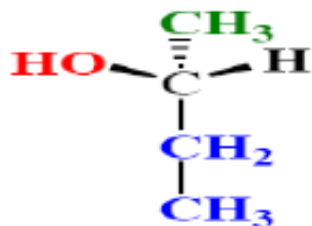
onde $[\alpha]$ = rotação específica

α = rotação observada em graus

c = concentração em g cm^{-3}

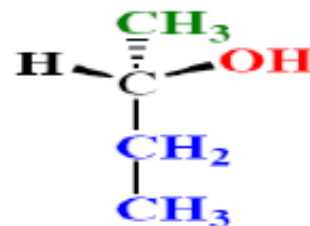
l = comprimento do tubo em dm

Uma rotação específica é dada como segue:



(R)-(-)-2-Butanol

$$[\alpha]_D^{25} = -13.52^\circ$$



(S)-(+)-2-Butanol

$$[\alpha]_D^{25} = +13.52^\circ$$

Isso significa que a linha D de uma lâmpada de sódio ($\lambda = 589,6 \text{ nm}$) foi usada para a luz e que a temperatura foi a 20°C .

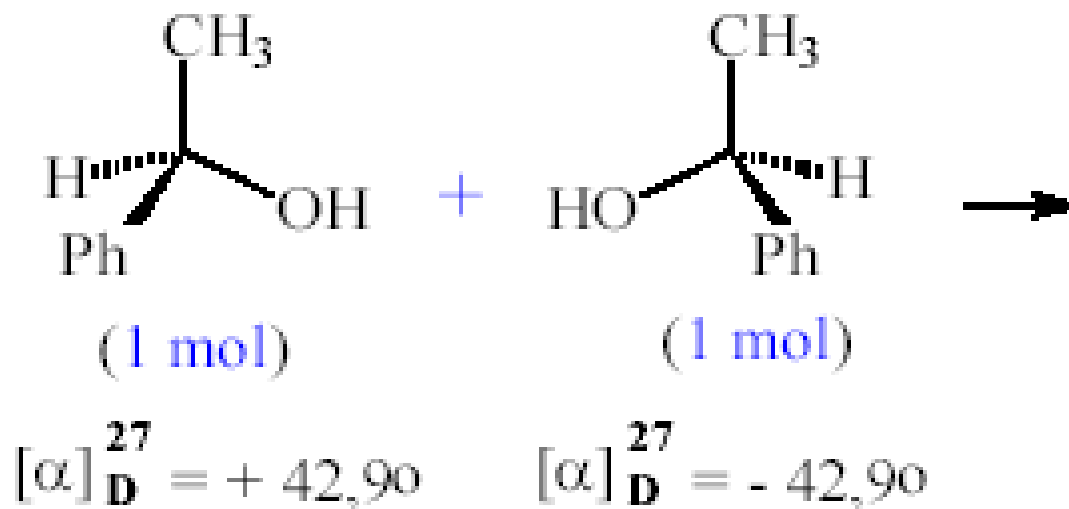
Rotação específica de algumas moléculas orgânicas

Composto	$[\alpha]_D$ Graus	Composto	$[\alpha]_D$ Graus
Cânfora	+44.26	Penicilina V	+223
Morfina	-132	Glutamato monossódico	+25.5
Sacarose	+66.47	Benzeno	0
Colesterol	-31.5	Ácido acético	0

➤ Uma mistura equimolar dos dois enantiômeros é opticamente inativa e é chamada **forma racêmica** (ou mistura racêmica ou racemato).

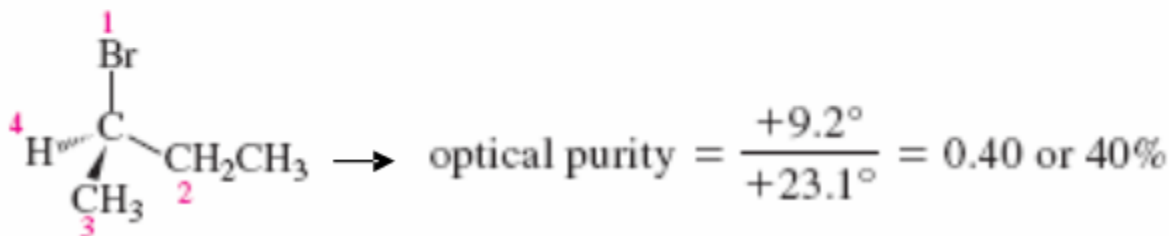
É designada como (\pm).

É opticamente inativa.



Pureza Óptica e Excesso Enantiomérico

$$\text{Pureza óptica} = \frac{\text{rotação específica observada}}{\text{rotação específica do enantiômero puro}}$$

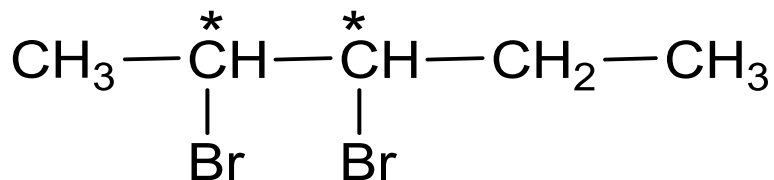


Esta amostra é opticamente ativa e contém:

70% de um enantiômero dextrógiro (+) e 30% do levógiro (-)

Isto é: 30% do enantiômero (+) cancelará a atividade óptica dos 30% de enantiômero (-), sobrando 40% do enantiômero (+) responsável pela rotação do plano de luz polarizada.

Moléculas com mais de um estereocentro



2,3-dibromopentano

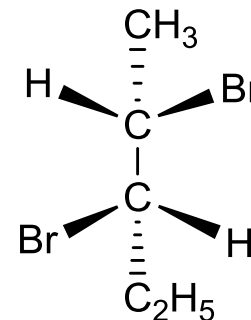
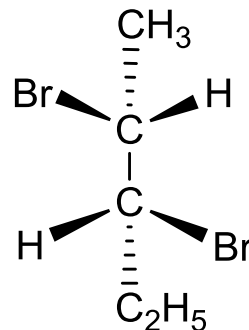
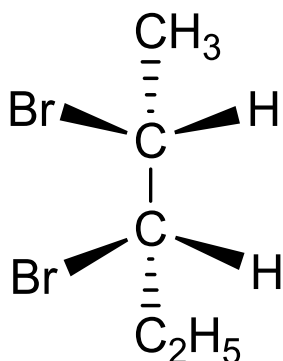
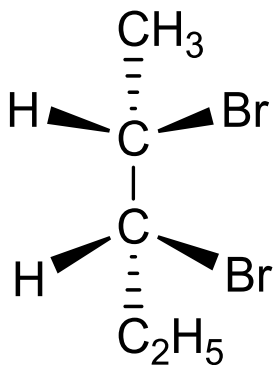
Nº máximo de estereoisômeros $\rightarrow 2^n$, onde n = número de centros estereogênicos

$2^2 = 4$ estereoisômeros

1 e 2- enantiômeros

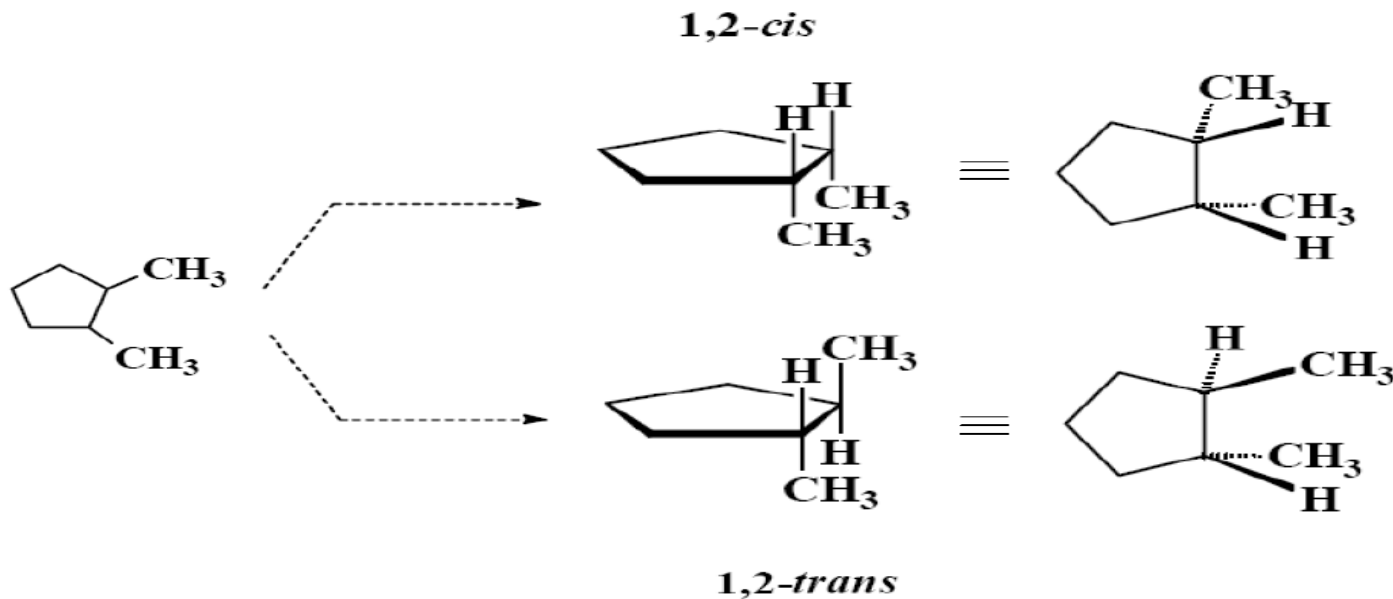
3 e 4- enantiômeros

1 e 3; 1 e 4; 2 e 3 e 2 e 4- são diastereoisômeros



Diastereoisômeros

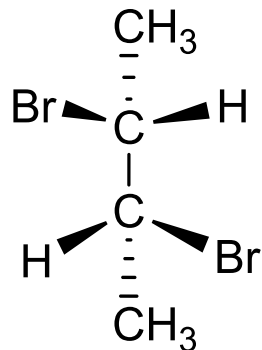
- ✓ São estereoisômeros cujas moléculas não são imagens especulares superponíveis;
- ✓ São moléculas que apresentam dois ou mais centros quirais (exceto para isômeros cis, trans onde as moléculas não apresentam centros quirais);
- ✓ Os diastereoisômeros apresentam propriedades físicas diferentes (ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidades, etc).



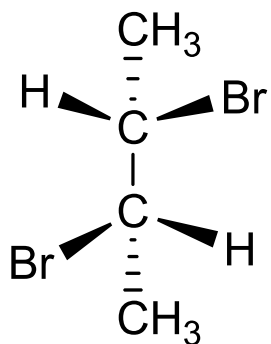
Uma estrutura com dois centros estereogênicos nem sempre tem quatro estereoisômeros possíveis.

Algumas moléculas são aquirais embora contenham centros estereogênicos.

- 4 estereoisômeros do 2,3-dibromobutano

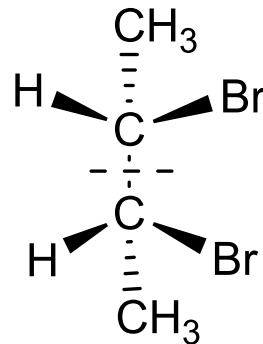


A

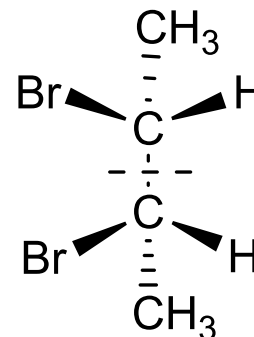


B

Enantiômeros



C



D

As estruturas C e D possuem plano de simetria



Compostos meso

(composto aquiral)

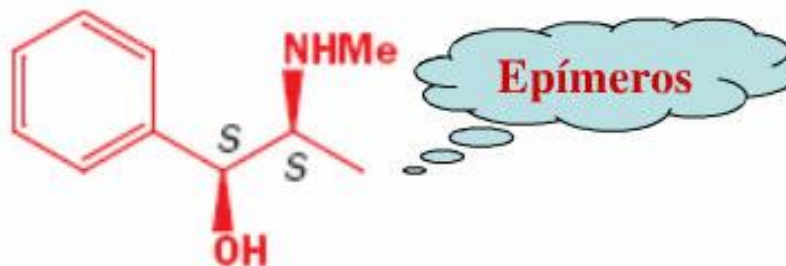
◆ Os três estereoisômeros possíveis para o 2,3-dibromobutano são um composto meso e um par de enantiômeros.

Se um composto tem mais de um centro estereogênico, analisa-se cada centro separadamente e atribui-se as configurações (*R*) ou (*S*).

Diastereoisômeros e propriedades físicas



(1*R*,2*S*)-(-)-ephedrine



(1*S*,2*S*)-(+)-pseudoephedrine

	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-(-)- ephedrine	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-(+)- ephedrine	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-(+)- pseudoephedrine	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-(-)- pseudoephedrine
m.p.	40–40.5 °C	40–40.5 °C	117–118 °C	117–118 °C
$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	-6.3	+6.3	+52	-52

Diastereoisômeros – aquirais

butenedioic acids



fumaric acid



maleic acid

trans-butenedioic acid (fumaric acid)
m.p. 299–300 °C

cis-butenedioic acid (maleic acid)
m.p. 140–142 °C

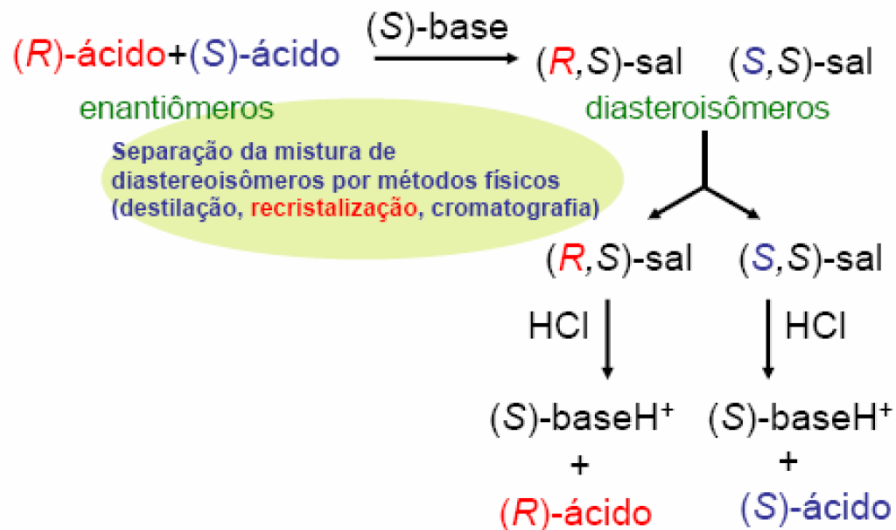


fumaric acid

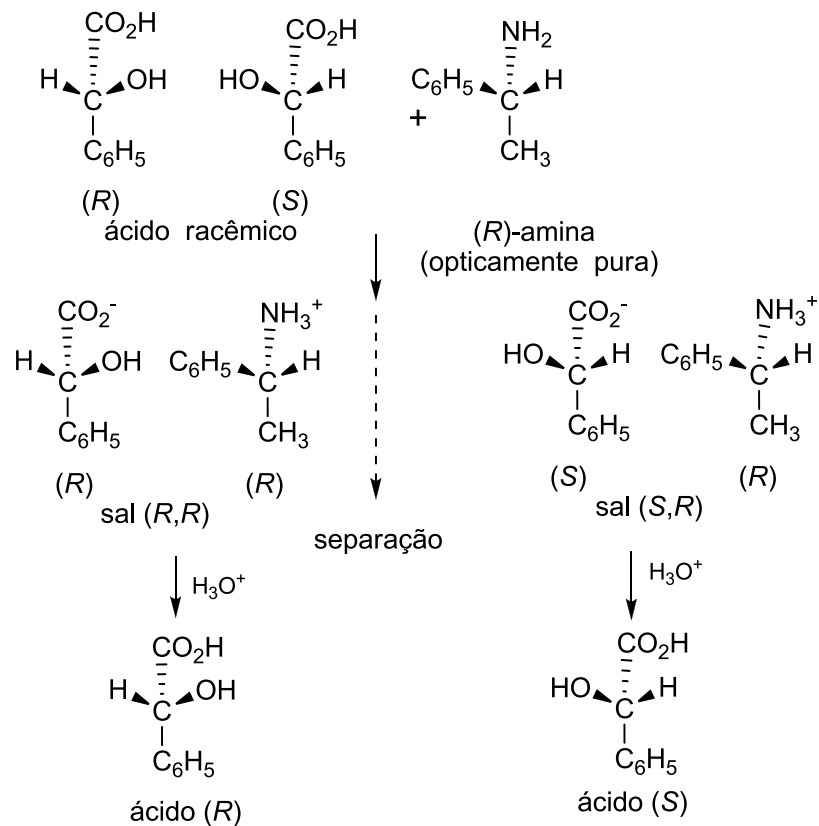
maleic acid

plane of symmetry in plane of page

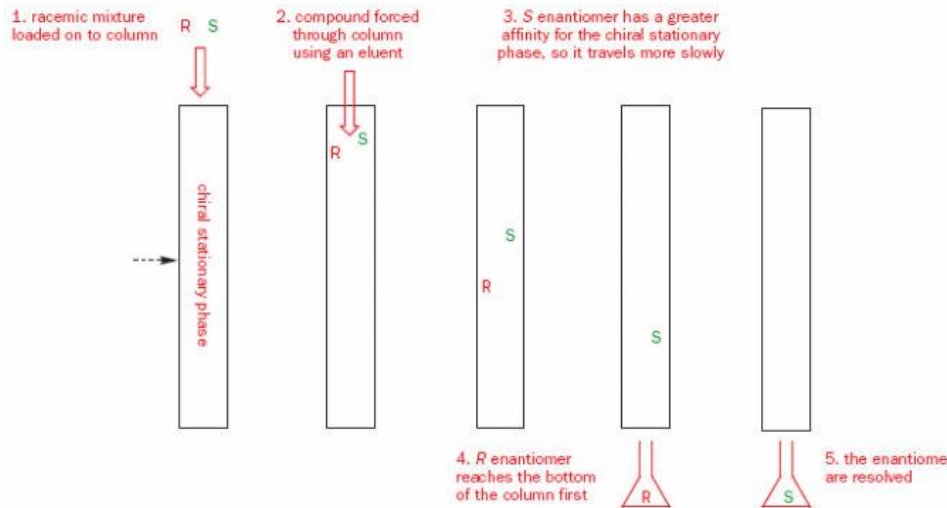
Resolução de Mistura Racêmica



Diastereômeros têm solubilidades diferentes.



Cromatografia:



Importância do estereoisomerismo

❑ Propriedades biológicas de muitas substâncias são muito dependentes das suas configurações absolutas. Indústrias: farmacêutica, defensivos agrícolas, flavours, etc.

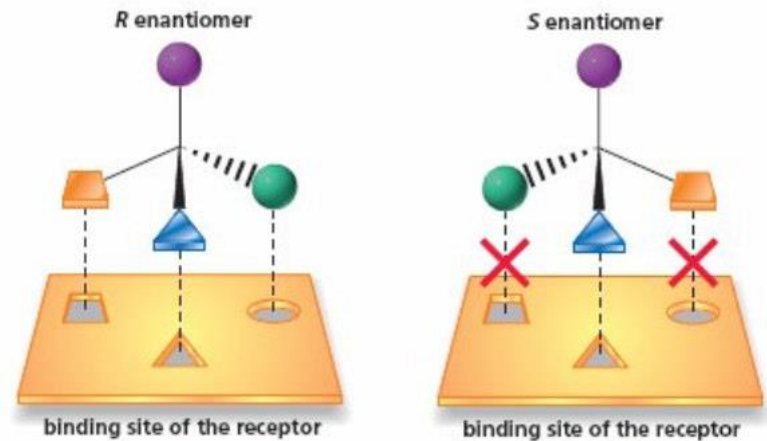
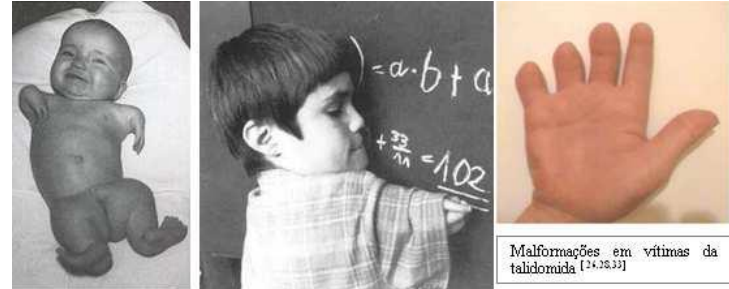
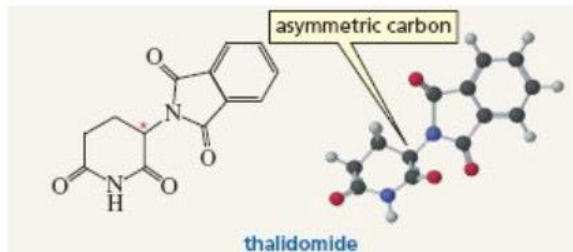
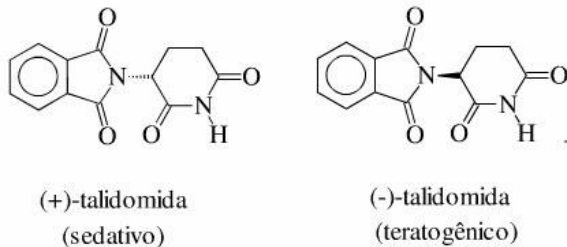
- ❑ A quiralidade está difundida em todo o universo;
- ❑ O corpo humano é estruturalmente QUIRAL;
- ❑ A maioria das moléculas dos seres vivos são quirais e, geralmente, somente um tipo é encontrado;
- ❑ Quase todos os aminoácidos que formam as proteínas são quirais e todos desviam a luz para a esquerda (levorotatórios);

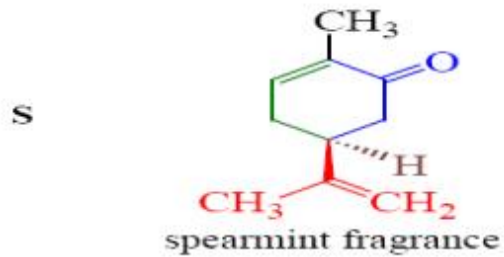
IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA DA QUIRALIDADE

O corpo humano é estruturalmente quiral.

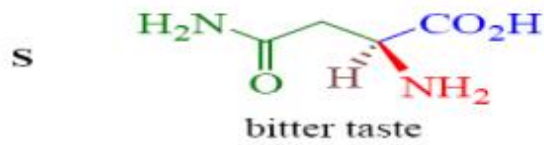
A variação de um centro de quiralidade muda as propriedades de uma substância

TRAGEDIA DA TALIDOMIDA

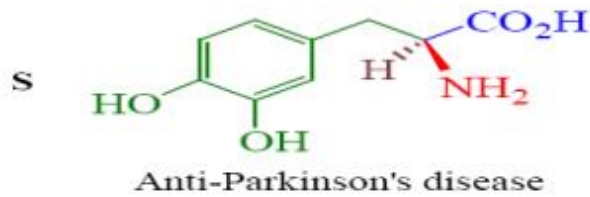
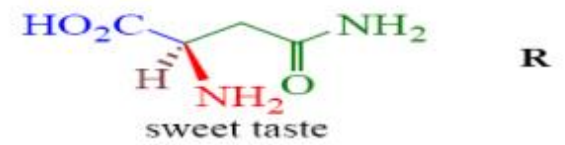




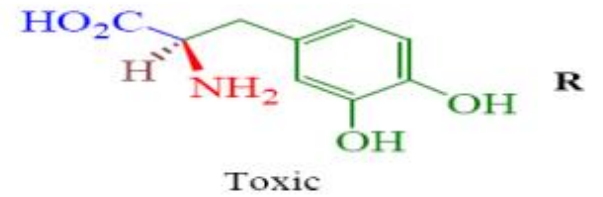
Carvone



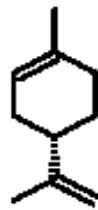
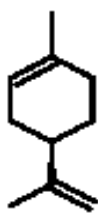
Asparagine



Dopa
(3,4-dihydroxyphenylalanine)



R-(+)-limoneno



S-(-)-limoneno

