

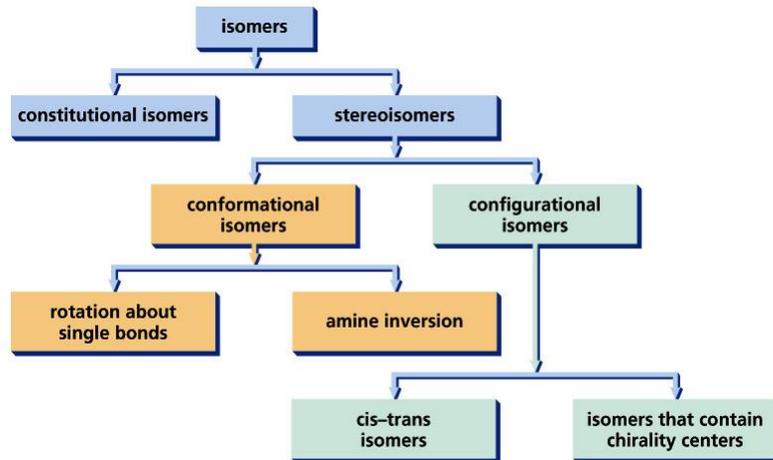
Estereoquímica

Arranjo espacial dos átomos
Estereoquímica de Reações Orgânicas

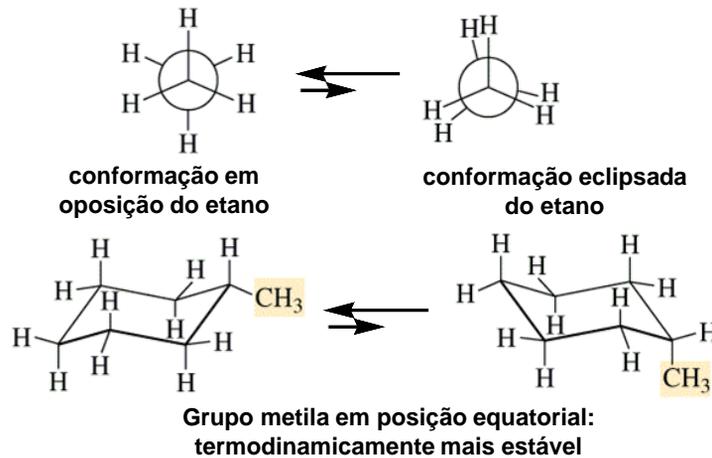
Tópicos

- Isômeros Configuracionais e Conformacionais
- Centros Quirais e Enantiômeros
- Rotação Óptica e Pureza Óptica
- Isômeros com mais de 1 centro quiral
- Separação de Enantiômeros
- Reações de Compostos Quirais
- Configuração Absoluta
- Estereoquímica de Reações

Tipos de Isômeros

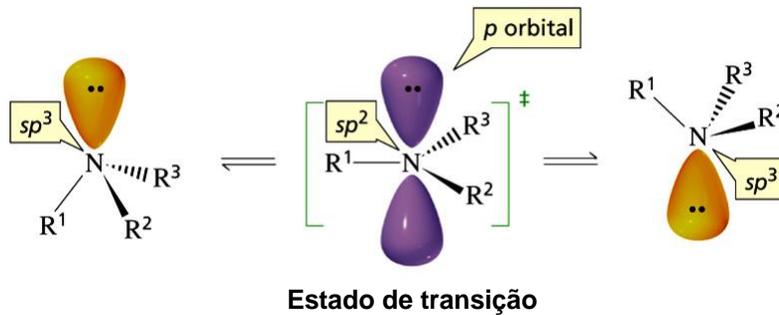


Isômeros conformacionais

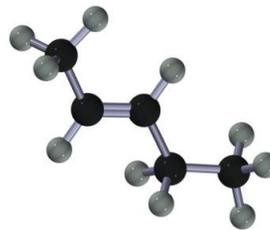
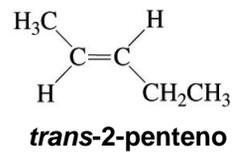
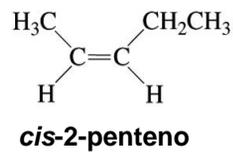


Isômeros conformacionais

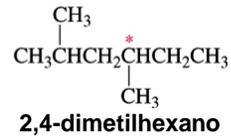
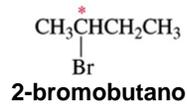
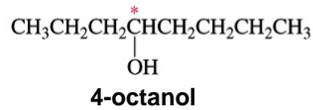
Inversão de orbital sp^3 em aminas terciárias



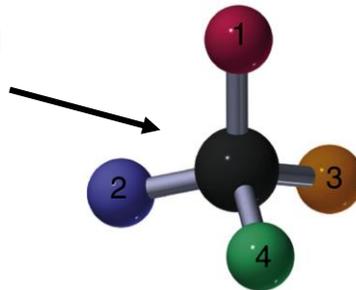
Isômeros configuracionais: Isômeros cis-trans



Isômeros com 1 centro quiral

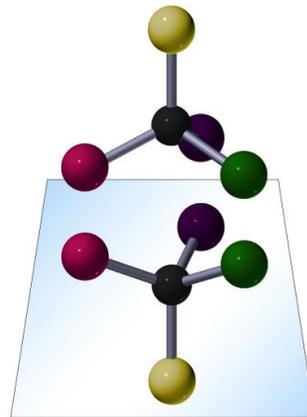


Um átomo de carbono é quiral quando apresenta quatro substituintes diferentes



Quiralidade

- 2 enantiômeros são imagens especulares não superponíveis entre si.



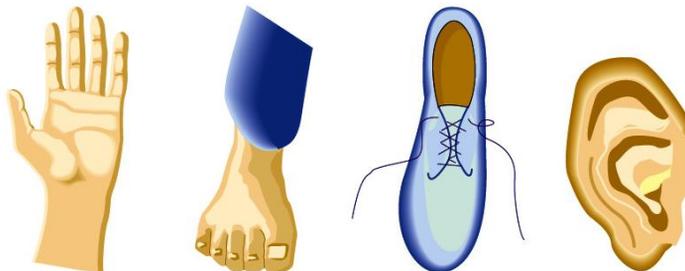
Quiralidade

- Se um objeto apresenta um plano de simetria, é denominado **aquiral**.

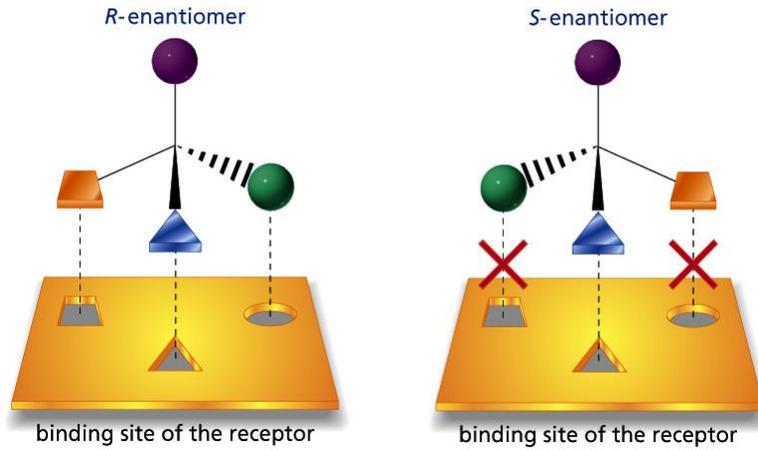


Quiralidade

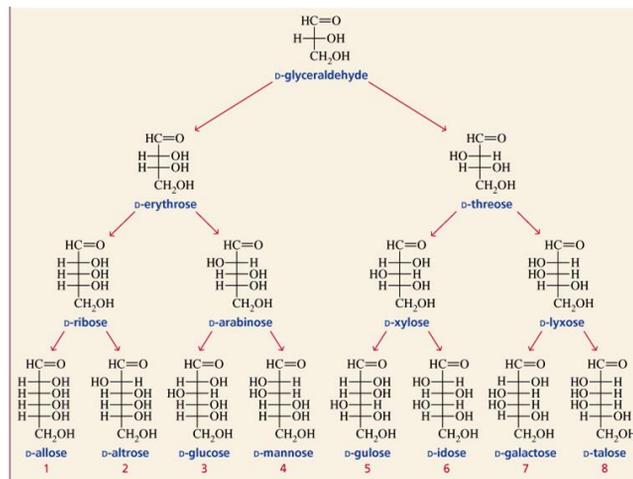
- Se um objeto (p. ex., um sapato ou uma molécula) é quiral, não deve apresentar um plano de simetria.



Receptores Quirais



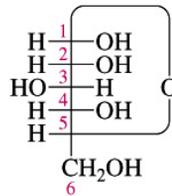
Moléculas Biológicas: Quirais



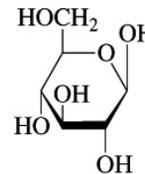
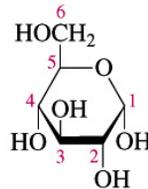
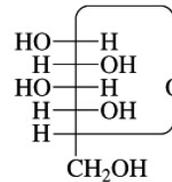
Moléculas Biológicas: Quirais

- Açúcares com anéis de 6 membros são denominados piranoses

α -D-glucopyranose



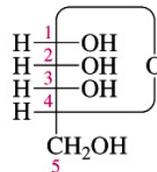
β -D-glucopyranose



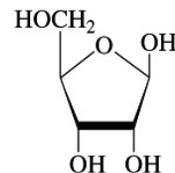
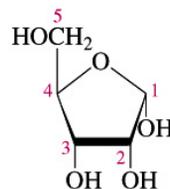
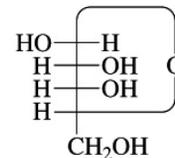
Moléculas Biológicas: Quirais

- Açúcares com anéis de 5 membros são chamados furanoses

α -D-ribofuranose

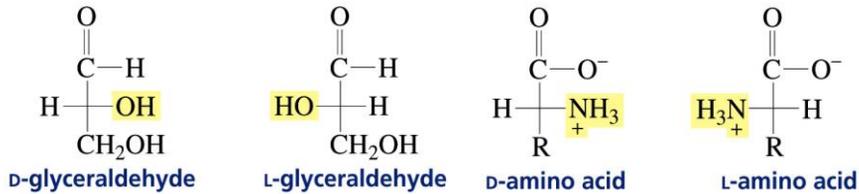


β -D-ribofuranose



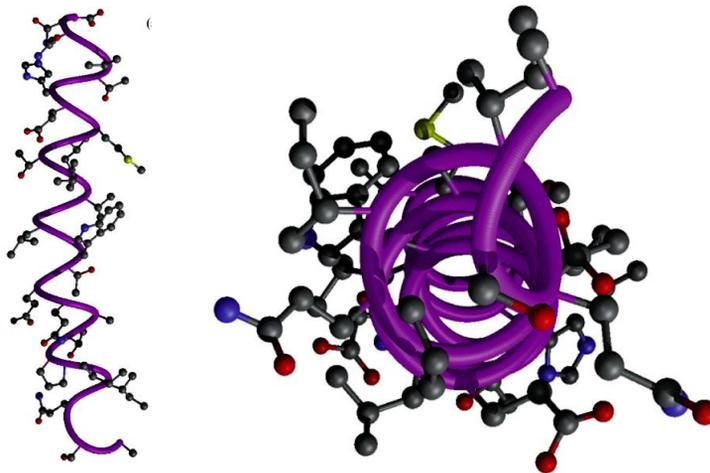
Moléculas Biológicas: Quirais

- O carbono α de todos os aminoácidos com exceção da glicina é um centro quiral



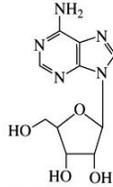
- Todos os aminoácidos comuns têm configuração L

Moléculas Biológicas: Quirais

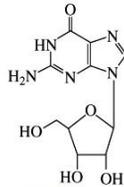


Moléculas Biológicas: Quirais

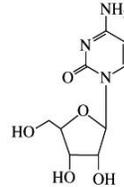
nucleosides



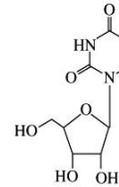
adenosine



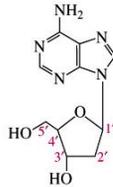
guanosine



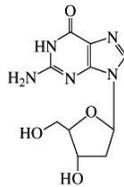
cytidine



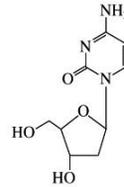
uridine



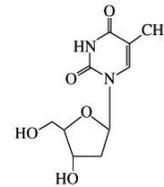
2'-deoxyadenosine



2'-deoxyguanosine

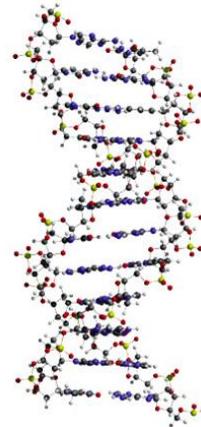
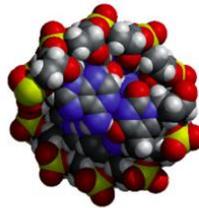
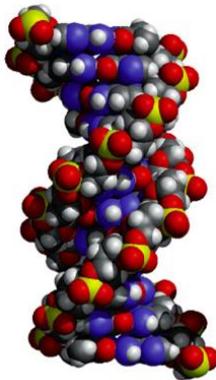


2'-deoxycytidine

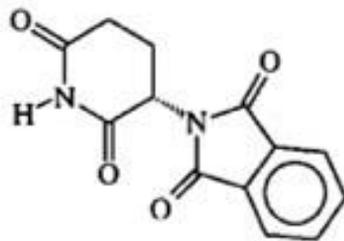
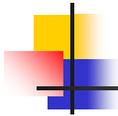


thymidine

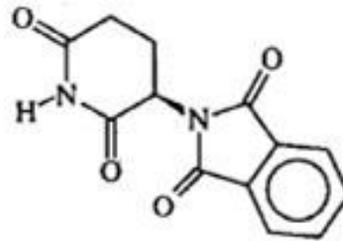
Moléculas Biológicas: Quirais



CASO DA TALIDOMIDA



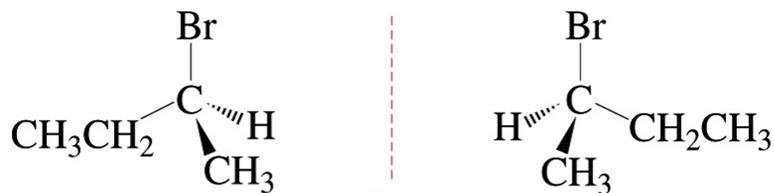
(S)-Talidomida
Teratogênico



(R)-Talidomida
Sedativo e hipnótico

Desenhando enantiômeros

Fórmulas em perspectiva

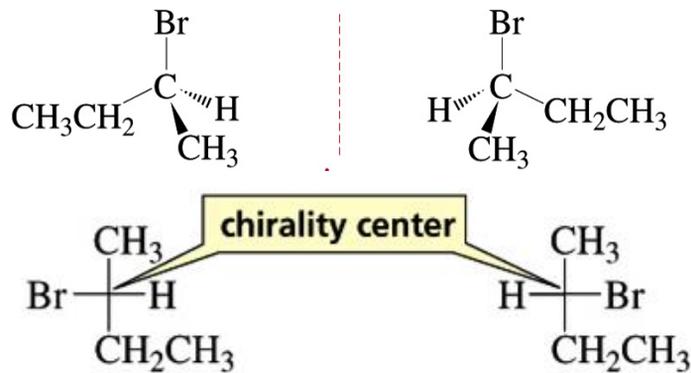


Espelho

Os dois isômeros do 2-bromobutano
constituem um par de enantiômeros

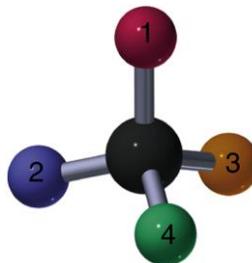
Desenhando enantiômeros

Projeções de Fischer



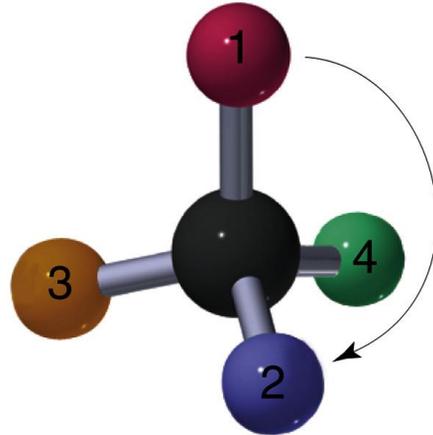
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

1. Classifique os grupos ligados ao átomo de carbono quiral de acordo com seu número atômico (ou massa atômica). Maior massa menor número (ordem de prioridade).



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

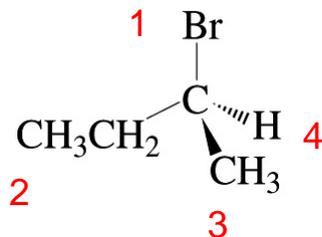
2. Oriente a molécula de tal maneira que o grupo (ou átomo) de menor massa permaneça atrás.
 Desenhe uma curva com seta designando a ordem crescente de prioridade dos grupos (ou átomos) ligados ao carbono quiral.



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

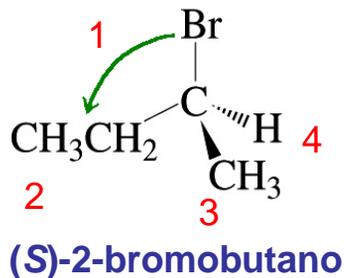
Por exemplo:

1. Classifique os grupos



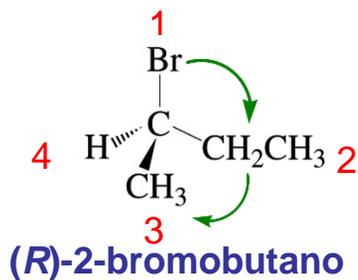
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

2. Desenhe a seta curva indicando a ordem de prioridade. Se a seta desenhada indica o sentido anti-horário, o enantiômero é designado “S”



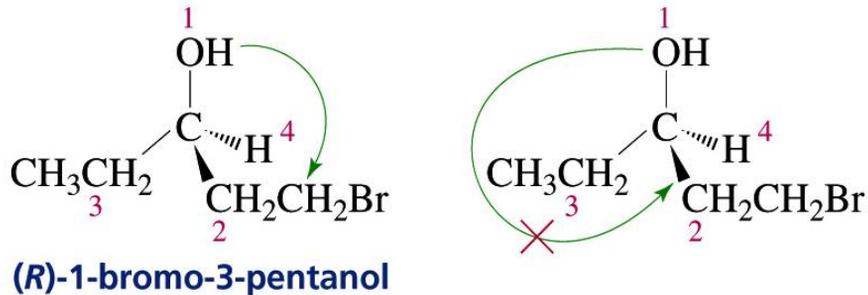
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

2. Desenhe a seta curva indicando a ordem de prioridade. Se a seta desenhada indica o sentido horário, o enantiômero é designado “R”



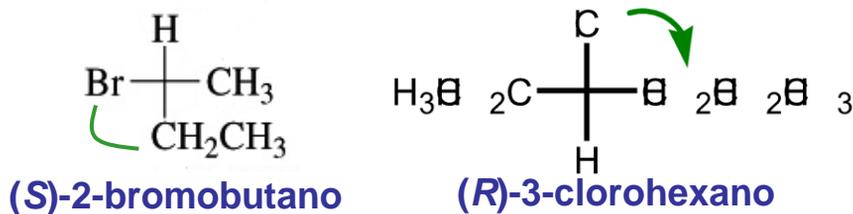
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

Outro exemplo



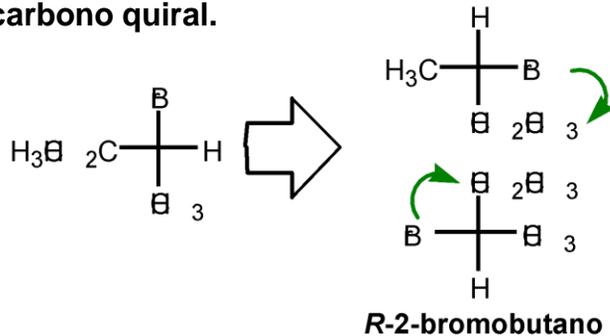
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

- Regras para a designação de carbonos quirais utilizando fórmulas de projeção de Fischer
- O grupo de menor prioridade (4) deve estar em posição vertical. Desenhe a seta curva, indicando a ordem de prioridade dos grupos ligados ao carbono quiral. Horário \square *R*; anti-horário \square *S*.



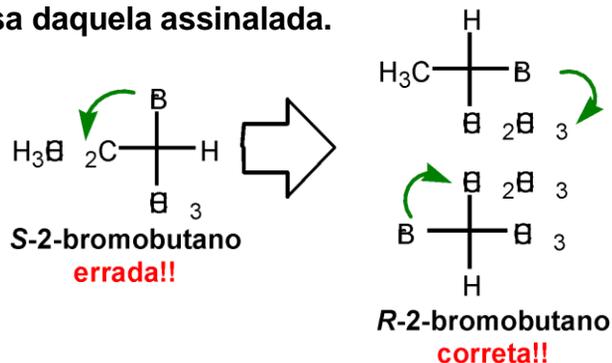
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

2. Se o grupo de menor prioridade estiver na horizontal, posicione-o na vertical realizando 2 trocas simultâneas dos grupos ligados ao carbono quiral.



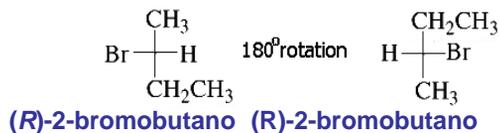
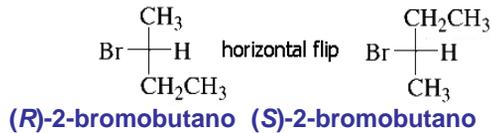
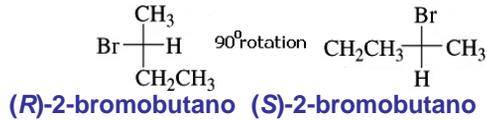
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

3. Alternativamente, pode-se atribuir a configuração do carbono quiral tendo-se o grupo de menor prioridade na horizontal. Neste caso, a configuração correta à a inversa daquela assinalada.



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

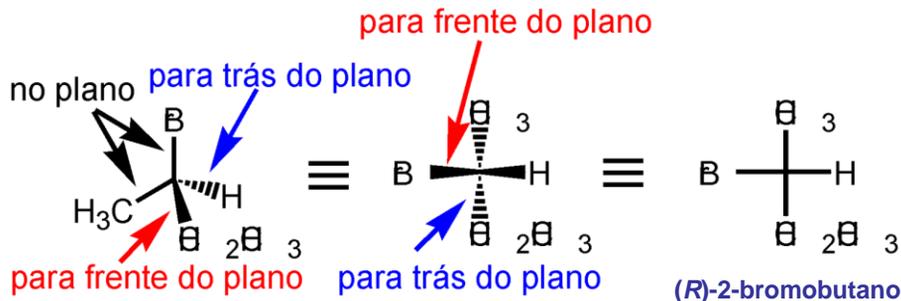
- Nas projeções de Fischer, uma rotação de 90° na molécula, ou sua inversão horizontal, inverterá a configuração do carbono quiral.
- Uma rotação de 180° não inverte a configuração do carbono quiral.



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

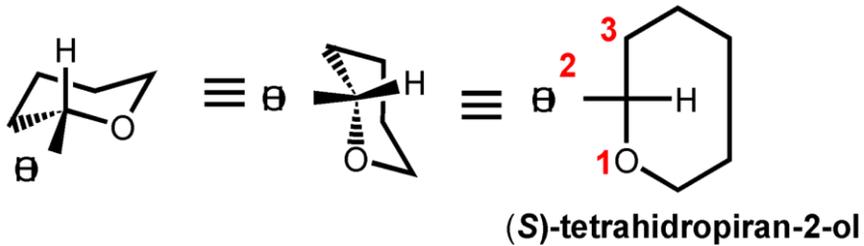
Transformando projeções tridimensionais em projeções de Fischer.

A cadeia principal deve estar na vertical.



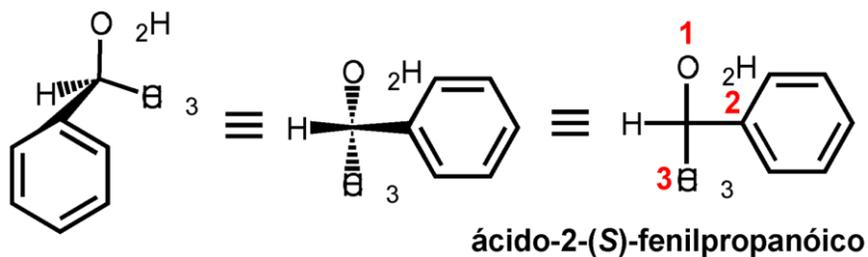
Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

Transformando projeções tridimensionais em projeções de Fischer.



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

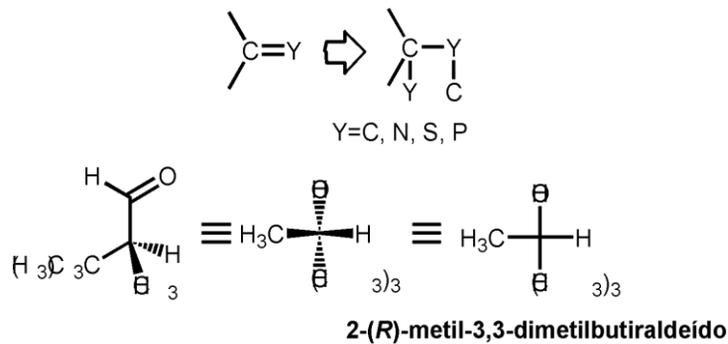
Transformando projeções tridimensionais em projeções de Fischer.



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

Estabelecendo a ordem de prioridades dos substituintes do carbono quiral

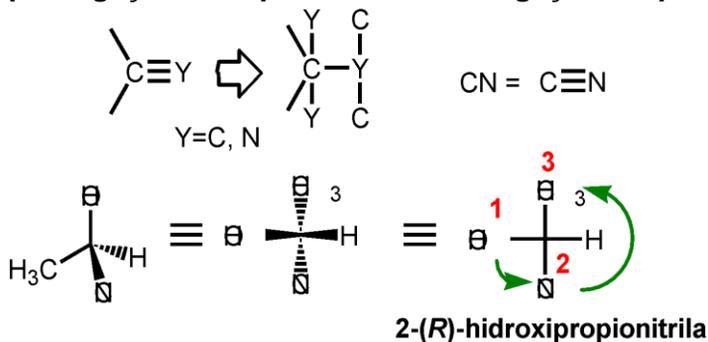
1. Duplas ligações têm prioridade sobre ligações simples.



Designando enantiômeros: o sistema Cahn-Ingold-Prelog de Nomenclatura

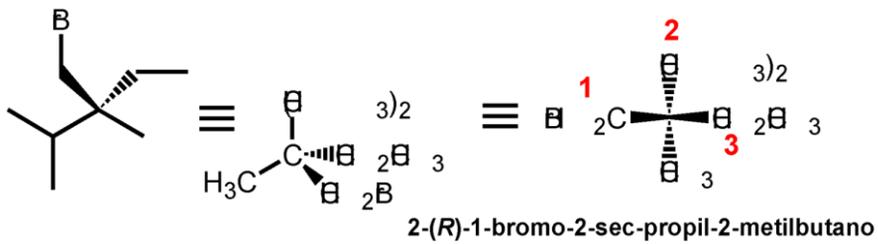
Estabelecendo a ordem de prioridades dos substituintes do carbono quiral

3. Triplas ligações têm prioridade sobre ligações duplas.



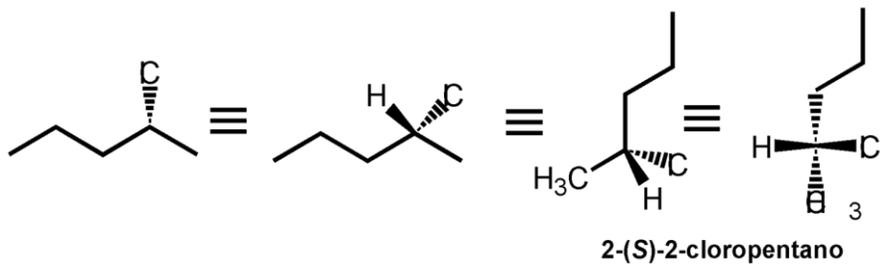
Exemplos

Indicar se o composto têm configuração R ou S



Exemplos

Indicar se o composto têm configuração R ou S



Rotação óptica

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lxc}$$

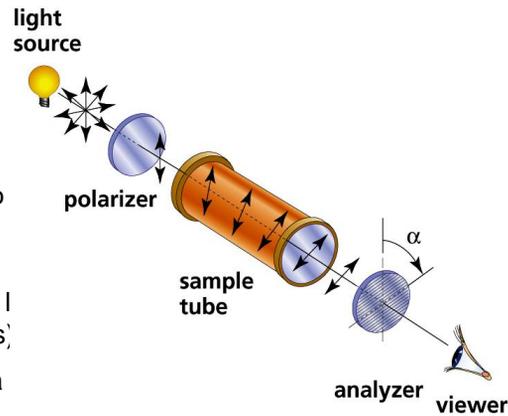
T temperatura °C

λ Comprimento de onda do feixe de luz

α é a rotação do desvio da I plano polarizada (em graus);

l o comprimento da cela da solução (em decímetros)

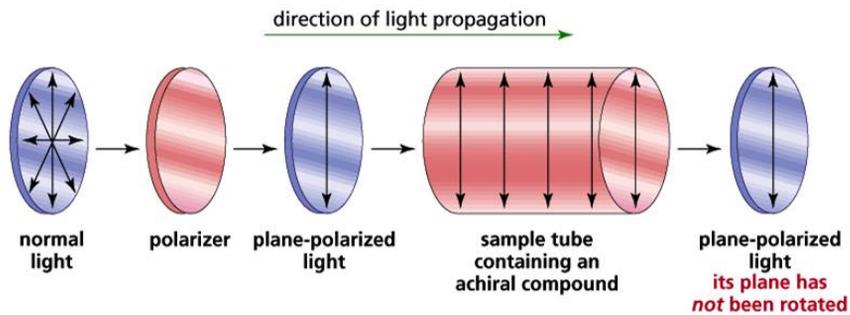
c concentração da solução (g/mL)



$$[\alpha]_{\lambda}^T = \text{rotaçãoespecífica}$$

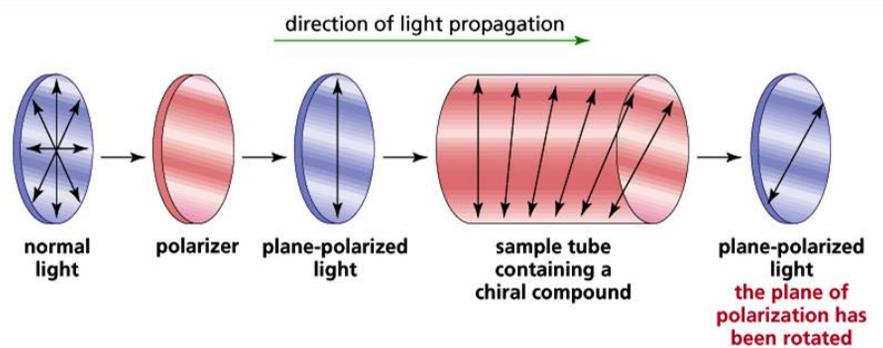
Rotação óptica

Compostos aquirais não desviam a luz plano polarizada



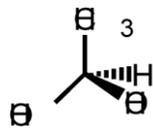
Rotação óptica

Compostos quirais desviam a luz plano polarizada

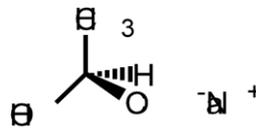


Rotação óptica e configuração absoluta

Não existe correlação entre a direção que um composto quiral desvia a luz plano polarizada (+) ou (-) e a sua configuração absoluta R ou S. As duas são medidas experimentais independentes.



Ácido-(S)-(+)-láctico



(S)-(-)-lactato de sódio

Misturas racêmicas ou racematos

Uma mistura de quantidades idênticas de dois enantiômeros é denominada uma mistura racêmica.

A rotação ótica de uma mistura racêmica é 0 (zero).

O comportamento físico-químico de uma mistura racêmica é idêntico àquele de um dos enantiômeros puros.

Como distinguir?

Pureza ótica

$$\text{pureza ótica} = \frac{[\alpha]_{\text{D}} \text{ da amostra}}{[\alpha]_{\text{D}} \text{ da amostra pura}}$$

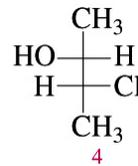
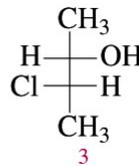
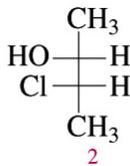
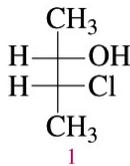
Por exemplo, se uma amostra de 2-bromobutano apresenta uma rotação específica de $+9.2^{\circ}$, e a rotação específica do enantiômero (S)-(+) é $+23.1^{\circ}$, logo

$$\text{pureza ótica} = \frac{+9,2^{\circ}}{+23,1^{\circ}} = 0,4 = 40\%$$

Compostos com mais de 1 carbono quiral



3-cloro-2-butanol



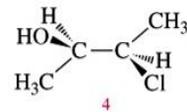
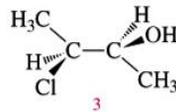
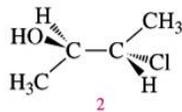
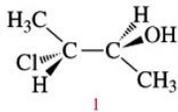
Enantiômeros eritro (erythro)

Enantiômeros treo (threo)

Compostos com mais de 1 carbono quiral



3-cloro-2-butanol

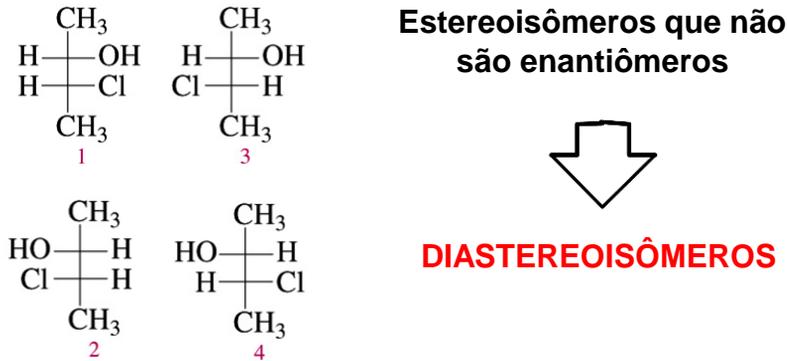


erythro enantiomers

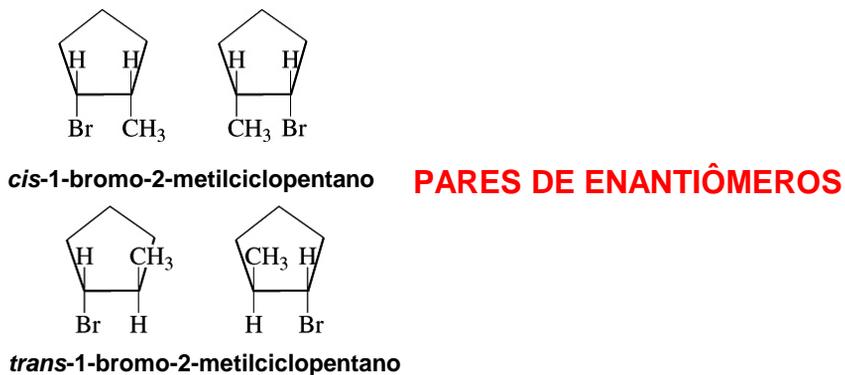
threo enantiomers

Fórmulas em perspectiva dos estereoisômeros do 3 cloro-2-butanol

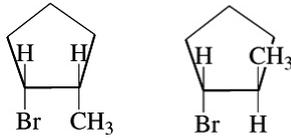
Compostos com mais de 1 carbono quiral



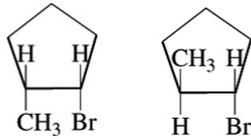
Compostos com mais de 1 carbono quiral



Compostos com mais de 1 carbono quiral

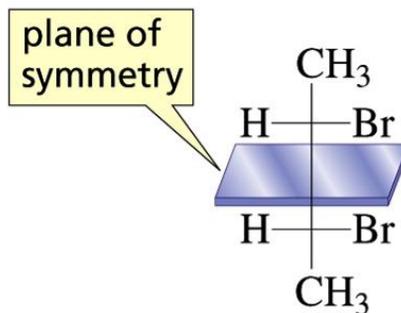


PARES DE DIASTEREISÔMEROS



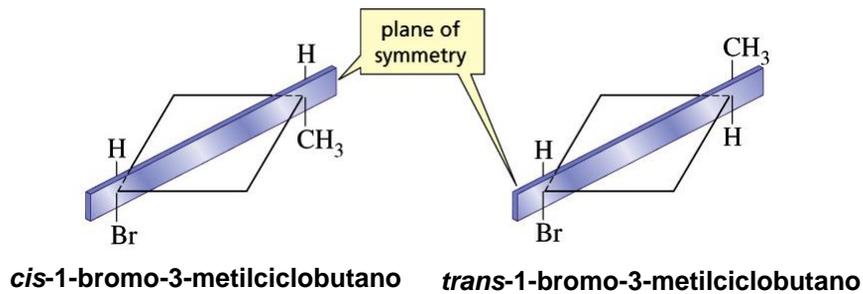
Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



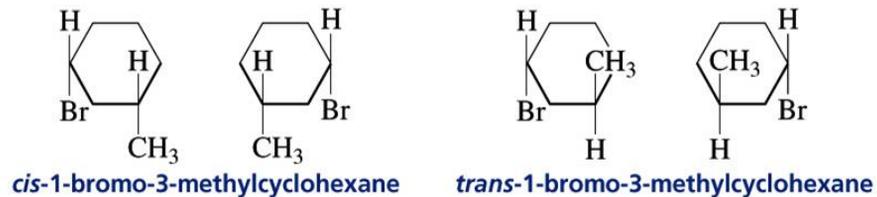
Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



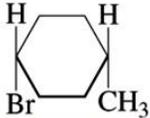
Compostos MESO

Pares de enantiômeros

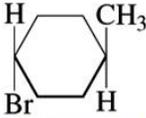


Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



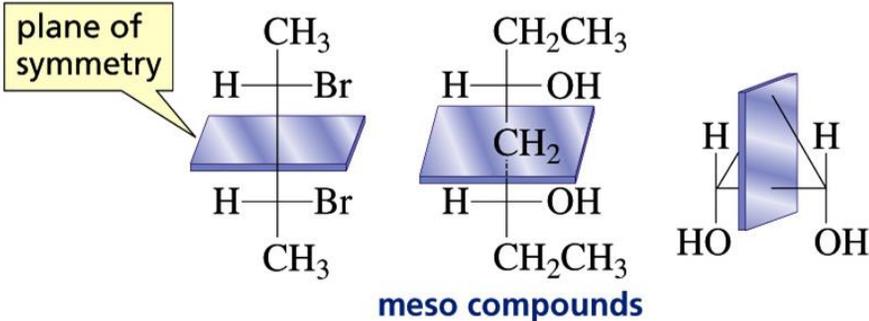
cis-1-bromo-4-methylcyclohexane



trans-1-bromo-4-methylcyclohexane

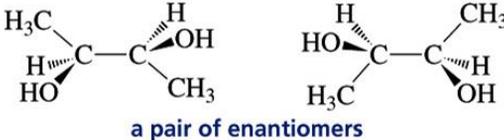
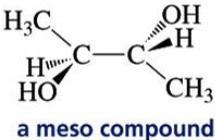
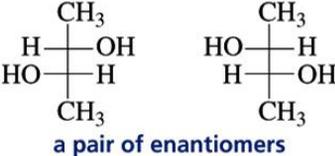
Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



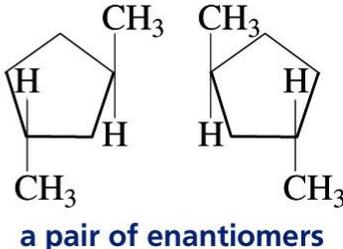
Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



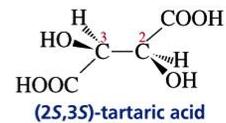
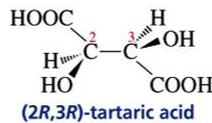
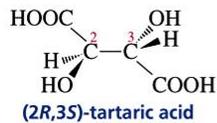
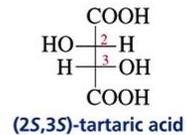
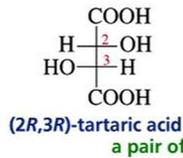
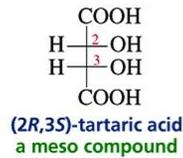
Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



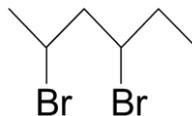
Compostos MESO

Compostos MESO são estereoisômeros com um plano de simetria intramolecular, e por isso são compostos aquirais.



Exemplos

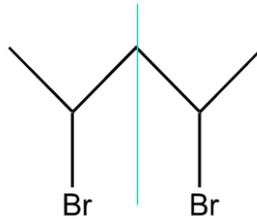
- O composto abaixo pode ter um estereoisômero MESO?



Não é possível se estabelecer um plano de simetria intramolecular
não existe estereoisômero MESO

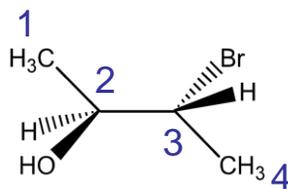
Exemplos

- O composto abaixo pode ter um estereoisômero MESO?



Plano de simetria
estereoisômero MESO possível

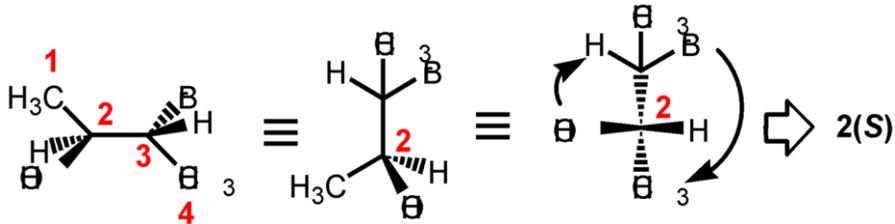
Configuração absoluta de compostos com mais de 1 carbono quiral



3-bromo-2-butanol

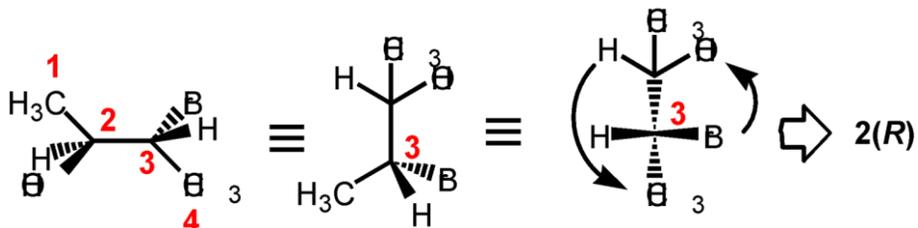
- Para moléculas com mais de 1 carbono quiral, a configuração absoluta de cada um deve ser determinada individualmente.

Configuração absoluta de compostos com mais de 1 carbono quiral



- Primeiro determine a configuração em C-2

Configuração absoluta de compostos com mais de 1 carbono quiral



- Depois determine a configuração em C-3

2(S),3(R)-3-bromo-2-butanol