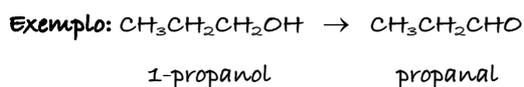


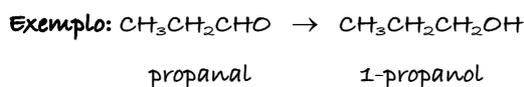
[O] Oxidação e Redução [H] em Química Orgânica

O presente material é um resumo de vários métodos de oxidação e redução que foram vistos em outros materiais.

A oxidação em química orgânica corresponde, normalmente, ao aumento do *grau de ligação* do carbono a um átomo eletronegativo. [O] é utilizado para indicar uma reação de oxidação, sem especificar os reagentes.

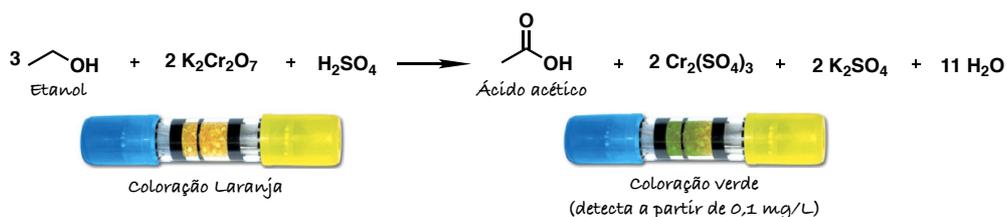


A redução em química orgânica corresponde, normalmente, à diminuição do *grau de ligação* do carbono a um átomo eletronegativo. [H] é utilizado para indicar uma reação de redução, sem especificar os reagentes.

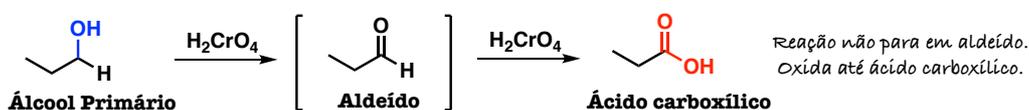


1. Oxidações

A oxidação de álcoois primários até o ácido carboxílico correspondente com reagentes de cromo é a base química do aparelho de bafômetro. No bafômetro, se utiliza, geralmente, o dicromato de potássio em meio ácido. Nesse reagente, o cromo (Cr) possui número de oxidação +6 e coloração laranja. Ao oxidar o álcool primário ao ácido carboxílico correspondente, no caso do bafômetro o etanol do hálito da pessoa que ingeriu bebida alcóolica, o cromo é reduzido a Cr^{+3} , que possui coloração verde.

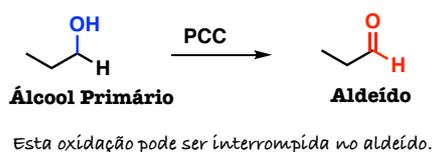


Na verdade, na oxidação de álcoois primários com reagentes de cromo, a primeira espécie oxidada formada é o aldeído. No entanto, o aldeído é bastante eletrofílico e reativo e se oxida novamente até o ácido carboxílico correspondente.

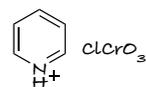


Devido a alta eletrofilicidade do aldeído, intermediário entre o álcool primário e o ácido carboxílico, somente métodos oxidativos mais brandos levam ao aldeído como produto final de oxidação. Reagentes mais brandos como PCC, podem oxidar álcoois primários até aldeídos em condições controladas.

Oxidação Seletiva de Álcoois primários para Aldeídos: PCC

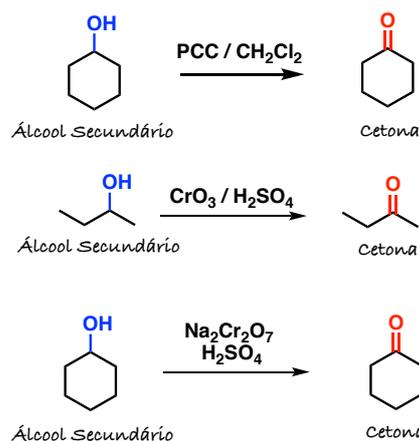


PCC = Clorocromato de piridínio



Oxidações de álcoois secundários só podem levar a cetonas, seja qual o for o reagente oxidante.

Cetonas a partir da oxidação de Álcoois Secundários

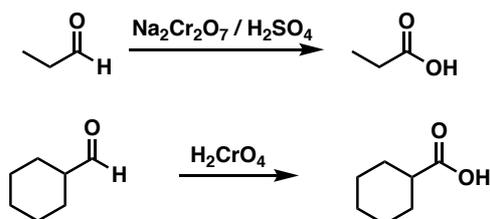


Qualquer dos seguintes agente oxidantes podem ser utilizados para oxidar um álcool secundário até uma cetona: PCC, CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 .

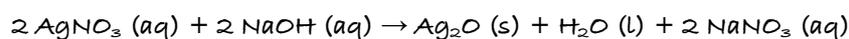
Álcoois terciários não podem ser oxidados, pois isso implicaria na quebra de uma das ligações C-C.

Já dentre os compostos carbonílicos, os aldeídos, por serem muito eletrofílicos, são facilmente oxidados a ácidos carboxílicos. Como foi comentado anteriormente, é difícil manter um aldeído intacto em um meio oxidante.

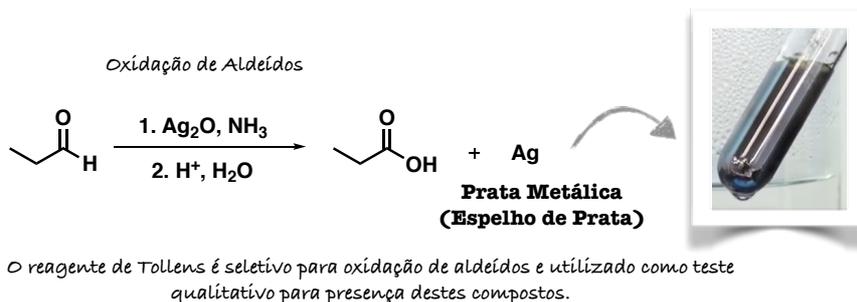
Oxidação de Aldeídos



Se a reação utilizar óxido de prata, ela é seletiva para aldeídos, não sendo eficaz em cetonas. O óxido de prata é obtido *in situ* através da reação abaixo. Essa solução é conhecida como reagente de Tollens.



Quando um aldeído é adicionado à solução, após alguns minutos em um banho maria, um precipitado prata metálico é observado.



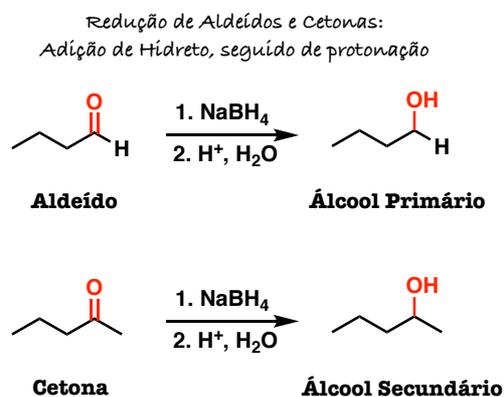
No entanto, se uma cetona for colocada na solução, nenhuma precipitação acontece, pois a cetona não é oxidada pelo reagente de Tollens.



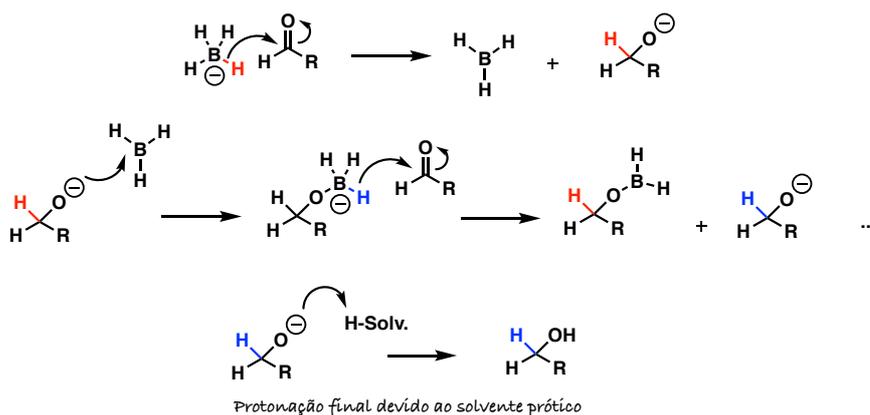
Teste negativo!

2. Reduções

Cetonas e aldeídos são reduzidos aos álcoois correspondentes através de transferidores de hidretos.

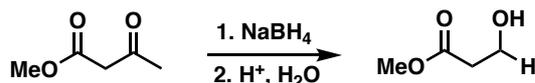


A reação é uma Adição Nucleofílica à Carbonila e o mecanismo pode ser observado abaixo.

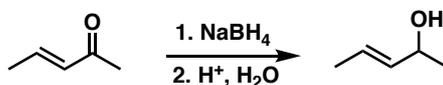


O reagente NaBH_4 (borohidreto de sódio) é um reagente mais brandos e pode ser utilizado até mesmo em água. Porém, não reage com carbonilas menos reativas como ésteres e amidas.

Redução Seletiva de Aldeídos e Cetonas:



Cetona/Aldeído na presença de ésteres, amidas e ácidos carboxílicos



Cetona/Aldeído na presença de ligação dupla $\text{C}=\text{C}$

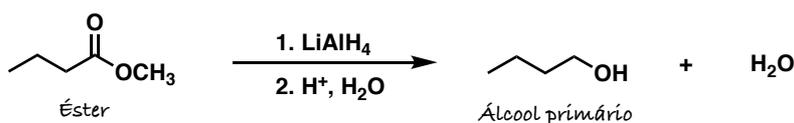
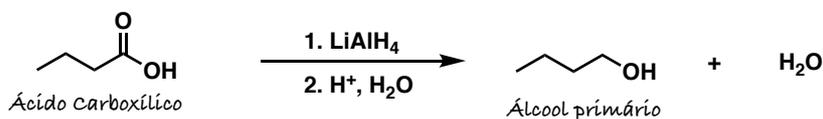
Ácidos carboxílicos e seus derivados (ésteres e cloretos) são, normalmente, reduzidos aos álcoois primários correspondentes, sendo que, sob condições especiais, se pode obter o aldeído intermediário.



Para esses grupos funcionais menos reativos, deve-se utilizar o LiAlH_4 (hidreto de lítio e alumínio). Esse reagente é mais potente, e deve ser utilizado em ambiente anidro e aprótico. Somente no

tratamento final deve-se adicionar solventes próticos, levando ao produto neutro.

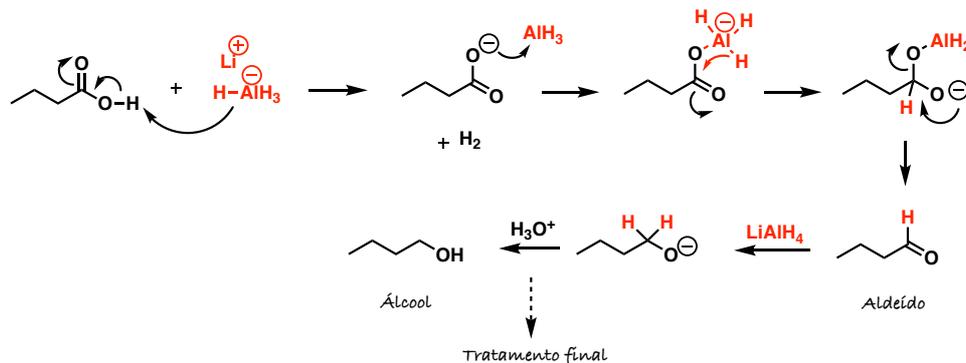
Redução de Compostos Carboxílicos: LiAlH_4



LiAlH_4 é um agente redutor mais forte que NaBH_4 .

É utilizado para reduzir compostos menos reativos.

O mecanismo da redução de ácidos carboxílicos com hidreto pode ser observado abaixo.

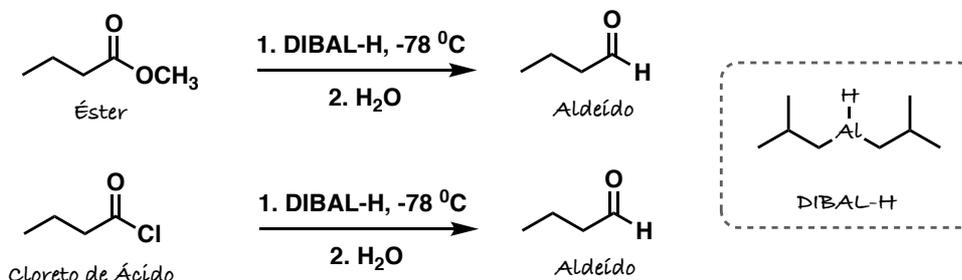


Para que ocorra a redução de ácido carboxílico até aldeído, o ácido carboxílico deve ser transformado em cloreto de ácido ou éster e reagido com DIBAL-H. **DIBAL-H é um reagente mais brando.** Esse reagente **não funciona em reações com ácidos carboxílicos**, pois o DIBAL-H provoca a desprotonação levando ao carboxilato. Nesse caso, o reagente não é nucleofílico o suficiente para continuar a reação.

Já na redução de ésteres, por exemplo, o **DIBAL-H**, redutor mais fraco, pode ser utilizado para **produzir o aldeído**. Utilizando-se LiAlH_4 , que é muito reativo, não há produção de aldeído como produto. O agente

reduzidor forte reage com o aldeído formado, levando ao álcool correspondente.

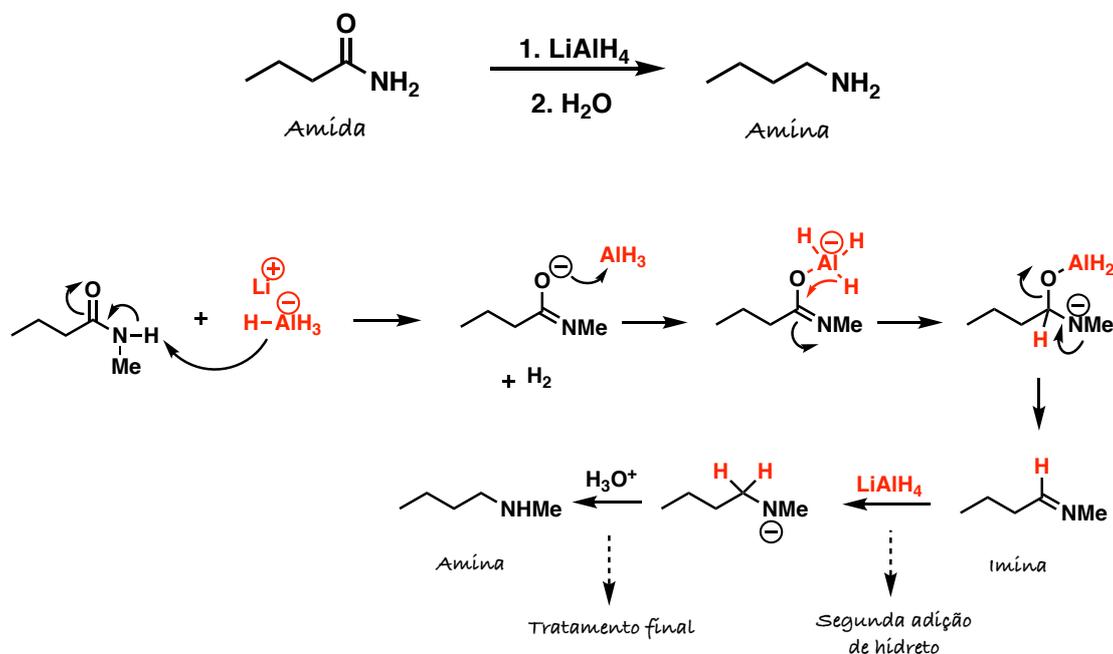
Redução de Ésteres e Cloretos de Ácido para o correspondente aldeído: DIBAL-H



DIBAL-H permite a adição somente de um hidreto. Isto ocorre por que a troca de substituintes por grupos R no $LiAlH_4$ diminui a reatividade deste reagente.

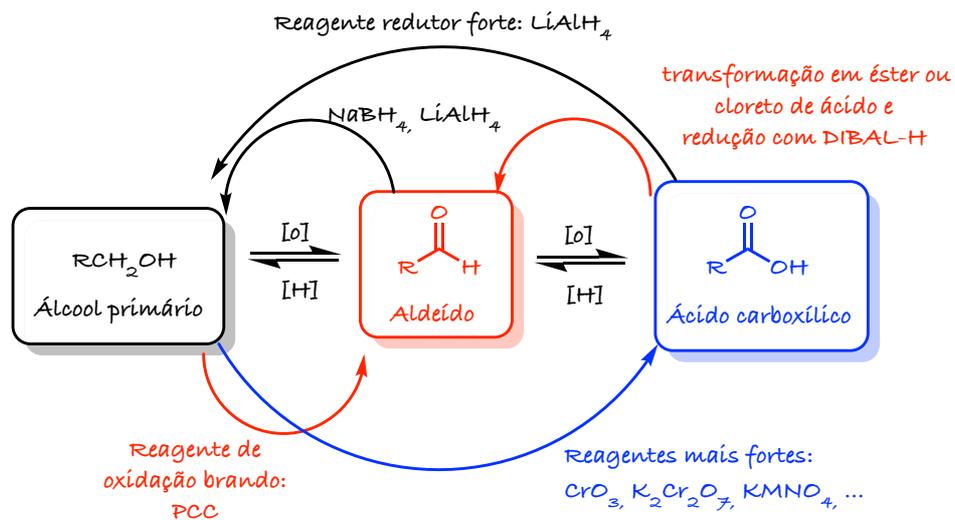
Quando amidas são reduzidas, obtém-se normalmente bons rendimentos das aminas correspondentes. A reação não para em imina, pois essa é reduzida à amina.

Formação de Aminas por redução

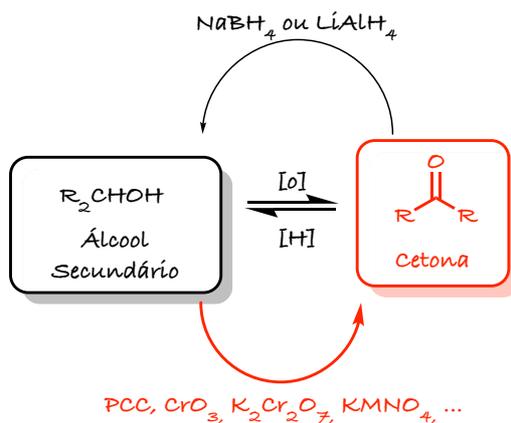


***Observação:** As reduções com hidretos foram abordadas em maiores detalhes nos materiais sobre Adição Nucleofílica à Carbonila e Substituição Acídica.

3. RESUMO



ATENÇÃO: Para que ocorra a redução de ácido até aldeído, o ácido carboxílico deve ser transformado em cloreto de ácido ou éster e reagido com DIBALH ou DIBAL-H.



4. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:

