

NÚMEROS DE OXIDAÇÃO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Maria Joselice e Silva^a, Alex France Messias Monteiro^b, Bogdan Doboszewski^{*,b}

^aDepartamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59010-180 Natal-RN, Brasil; ^bDepartamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife-PE, Brasil

*bdoboszewski@dq.ufrpe.br

Oxidation numbers in organic compounds – *Considering the fact that didactic textbooks almost do not discuss this topic, a method of evaluation of the oxidation numbers of carbon atoms in organic compounds is presented here. This method is applied to different types of reactions including biochemical processes to illustrate the sites of oxidation, reduction or disproportionation. Potential confusion between the oxidation numbers and the charges or formal charges is also discussed in this article.*

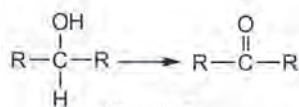
Neste artigo é apresentado um método de avaliação dos números de oxidação dos átomos de carbono em compostos orgânicos, uma vez que os livros didáticos na área praticamente não discutem este tópico. Este método é aplicado a diferentes tipos de reações, incluindo processos bioquímicos, para ilustrar os locais de oxidação, redução ou dismutação. A confusão que é feita entre o número de oxidação e o conceito de carga formal é também discutida.

INTRODUÇÃO

Oxidação e redução são dois dos processos químicos mais frequentes que ocorrem na química. Estes dois processos foram inicialmente desenvolvidos na área de química inorgânica, que evoluiu muito antes da química orgânica. Oxidação significa a perda (diminuição) de elétrons, e redução o ganho (aumento) de elétrons. O conceito de números de oxidação (n.ox.) transmite o sentido da quantidade de elétrons perdidos ou ganhos (total ou parcialmente) por um determinado átomo durante uma reação, e reflete a capacidade deste átomo de perder ou atrair os elétrons conforme a sua eletronegatividade. Obviamente, os átomos mais eletronegativos mostram maior tendência para atrair os elétrons de átomos vizinhos do que os átomos menos eletronegativos. Uma vez que o número de compostos orgânicos supera, e muito, o número de compostos inorgânicos e que os conceitos de oxidação/redução são amplamente usados para descrição das mudanças de distribuição de elétrons durante as reações orgânicas, coloca-se a questão de como avaliar os números de oxidação de átomos de carbono nos compostos orgânicos. Por exemplo, os processos mostrados abaixo são apresentados nos textos didáticos como redução (reação 1) e oxidação (reação 2) sem explicação ou comentário sobre as mudanças dos números de oxidação em substratos e produtos.



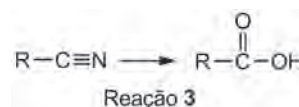
Reação 1



Reação 2

Em geral, em química orgânica, apenas os critérios de aumento ou diminuição de átomos de hidrogênio e oxigênio

na molécula são utilizados para denominar redução e oxidação. Estes critérios não são gerais, pois existem reações onde se aumenta o número de átomos de oxigênio ligados a um átomo de carbono na molécula (reação 3), e não se altera o número de oxidação deste carbono (*vide infra*).



Dos livros correntes de química orgânica para os cursos de graduação que foram consultados [1-7], nenhum apresenta um capítulo sobre a determinação dos números de oxidação nos compostos orgânicos, inclusive num dos livros mais abrangentes na área, acessível apenas em inglês [4]. O livro de Carey [7] tem um capítulo curto sobre os números de oxidação, mas o tratamento é muito superficial, além de corresponder a uma situação pouco comum: usam-se os conceitos de oxidação/redução em química orgânica sem uma explicação didática clara de como efetivamente se devem calcular os números de oxidação, ou seja, de como realizar a avaliação de mudanças destes números e decidir onde ocorrem as perdas (oxidação) ou ganhos (redução) de elétrons, que se traduzem no aumento e diminuição dos números de oxidação. Esta situação torna-se ainda mais bizarra atendendo a diversos artigos da literatura dedicados ao tópico de ‘números de oxidação’, com predominância para o *Journal of Chemical Education* [8-25]. Pode-se até concluir que os autores dos livros didáticos têm um certo receio em discutir sobre este tópico, provavelmente para evitar as críticas considerando algumas consequências de avaliação de n.ox., uma delas sendo a formação de “átomos iônicos” [18] (*vide infra*).

Então, o objetivo do presente artigo é mostrar aos estudantes o modo de calcular os números de oxidação (n.ox.) em compostos orgânicos, a partir das fórmulas de estrutura.

Este método é a simples aplicação de regras de redistribuição de elétrons como consequência de diferenças de eletronegatividades entre os átomos envolvidos, segundo as ideias originais de Pauling [26].

NÚMEROS DE OXIDAÇÃO E CARGAS FORMAIS

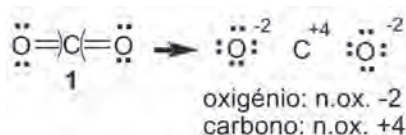
Em química orgânica, o conceito básico de oxidação-redução é o mesmo que na química inorgânica: qualquer ligação entre os átomos é tratada como se fosse iônica, de acordo com as eletronegatividades dos átomos que a compõem [26].

Número de oxidação de um átomo numa molécula é a carga que esse átomo adquiriria se os elétrons das suas ligações covalentes a outros átomos fossem atribuídos aos átomos mais eletronegativos. Em ligações entre átomos iguais os elétrons são divididos igualmente pelos dois átomos.

Este tratamento é meramente formal, pois as ligações em compostos orgânicos não são iônicas, são ligações covalentes, onde algumas são polarizadas. O átomo mais eletro-negativo desloca os elétrons completamente no seu sentido, independentemente do valor da diferença entre as suas eletronegatividades [26], formando os *átomos iônicos* [18] (ver abaixo). Percebe-se já neste momento que o conceito de número de oxidação é artificial, porém é mesmo assim muito útil.

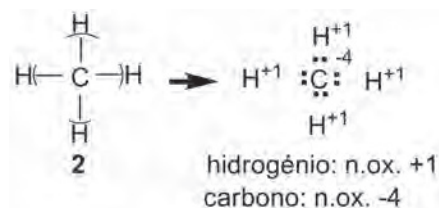
Vejam as eletronegatividades dos seguintes átomos (Escala de Pauling) [26-28]: **B** 2,04; **Br** 2,96; **C** 2,55; **Cl** 3,16; **Cu** 1,90; **F** 3,98; **H** 2,20; **I** 2,66; **Li** 0,98; **Mg** 1,31; **N** 3,04; **O** 3,44; **P** 2,19; **S** 2,58; **Si** 1,90; **Sn** 1,91.

Como primeiro exemplo, vamos avaliar a molécula de CO₂ **1**:

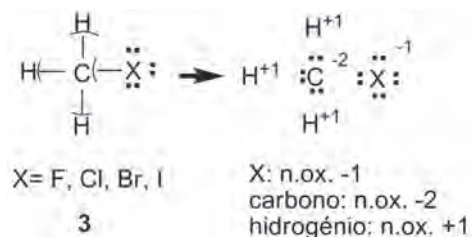


Considerando as eletronegatividades dos átomos de carbono e oxigénio em **1**, percebe-se que o átomo de carbono “perdeu” todos os seus quatro elétrons da camada externa, ou seja, mostra a falta de quatro elétrons, e tem o número de oxidação +4. Usamos o termo “perdeu” para reforçar a ideia que se trata apenas da contagem de elétrons e que não tem relação com caráter iônico no CO₂. Ao mesmo tempo, os dois átomos de oxigénio mostram a camada externa com dois elétrons a mais, e deve-se atribuir o número de oxidação -2 a cada um. É preciso perceber que a soma de todos os números de oxidação na molécula (neutra) deve ser zero. O tratamento apresentado aqui é mero formalismo, pois o CO₂ não é composto iônico. O mesmo comentário é válido para todos os exemplos mostrados abaixo. Pelo mesmo motivo, os números de oxidação não podem ser usados para discutir considerações mecanísticas, nem reatividades dos compostos orgânicos (*vide infra*).

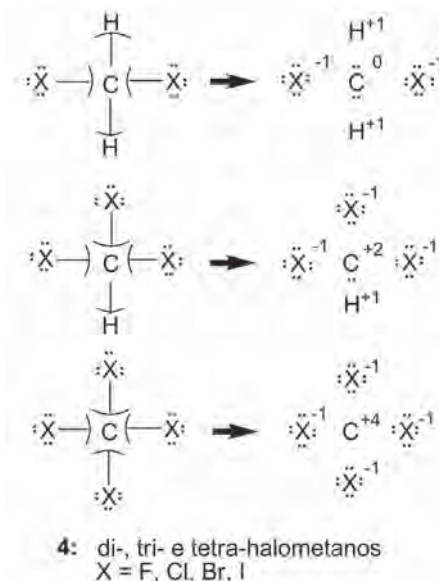
Outro exemplo é a molécula de metano **2**. Aqui, o átomo de carbono está ligado a átomos menos eletronegativos e, portanto, seguindo o mesmo critério de análise, chega-se à distribuição de elétrons, conforme mostrado abaixo. Neste caso, o átomo de carbono tem quatro elétrons a mais na sua camada externa, e atribui-se-lhe o n.ox. -4. Cada um dos átomos de hidrogénio “perdeu” o seu elétron, e tem o n.ox. +1. Como a molécula é neutra, ou seja, não tem carga elétrica, a soma de todos os n.ox. é zero.



Os números de oxidação dos átomos de carbono nos compostos orgânicos oscilam entre +4 e -4. Em haletos de metilo **3**, o átomo de halogénio (mais eletronegativo que o carbono) apresenta n.ox. -1, independentemente do valor da sua eletronegatividade, o carbono (menos eletronegativo que o halogénio) apresenta n.ox. -2, e o hidrogénio (menos eletronegativo que o carbono) apresenta n.ox. +1. Na maioria dos casos, os átomos de hidrogénio que “perdem” o seu elétron apresentam n.ox. +1, havendo exceções como o borano **30** (BH₃) ou hidretos de metais, onde o n.ox. do hidrogénio é -1 (*vide infra*).

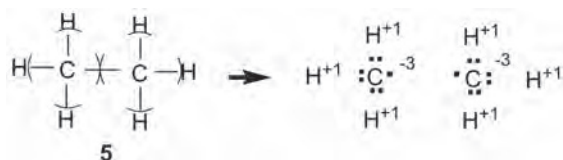


No caso de di-, tri- ou tetra-halometanos **4** os n.ox. dos átomos de halogénios permanecem os mesmos (-1), como os n.ox. dos átomos de hidrogénio (+1), mas há mudanças nos n.ox. dos átomos de carbono.

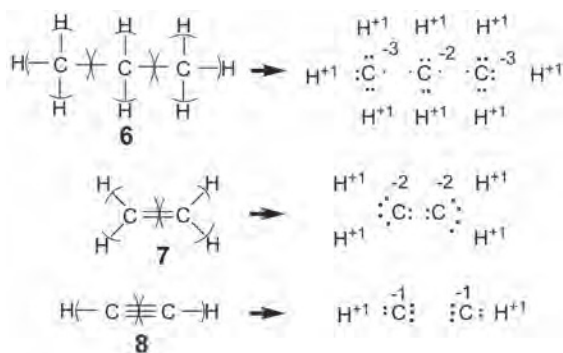


Percebe-se o aumento progressivo do n.ox. dos átomos de carbono na passagem de metano (n.ox. -4), via haletos de metilo (n.ox. -2), di-halometanos (n.ox. 0), tri-halometanos (n.ox. +2), a tetra-halometanos (n.ox. +4).

A molécula de etano **5** apresenta uma ligação entre dois átomos de carbono. Neste caso, dividem-se os dois eletrões que formam uma ligação entre os mesmos átomos de forma simétrica.



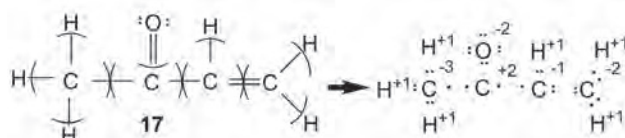
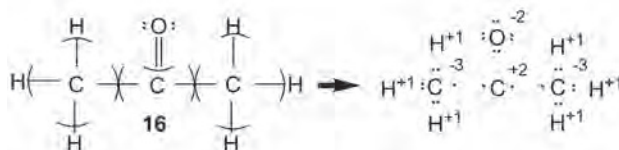
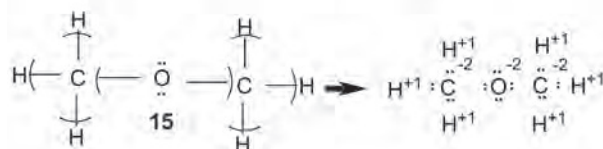
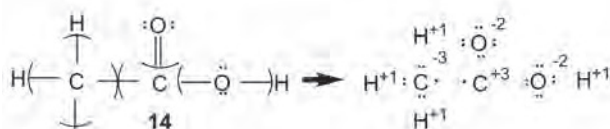
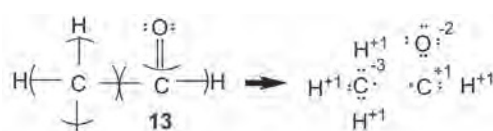
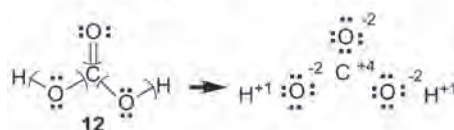
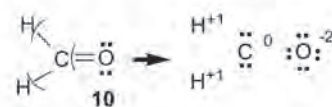
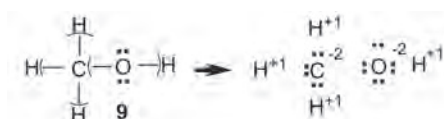
O mesmo deve ser feito para avaliar os n.ox. do propano **6**, etileno **7** e acetileno **8**, ou qualquer outro hidrocarbureto saturado ou insaturado. Em geral, as ligações entre os mesmos átomos não induzem mudanças nos números de oxidação dos átomos que as formam. Como já mencionado acima, os átomos de hidrogénio mostram n.ox. +1 por estarem ligados a átomos mais eletronegativos, e os átomos de carbono têm n.ox. em função da posição na molécula.



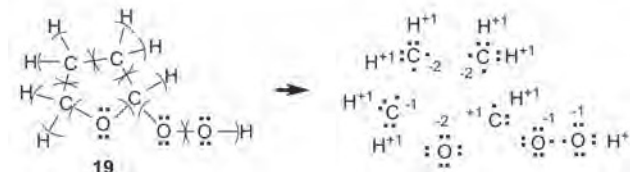
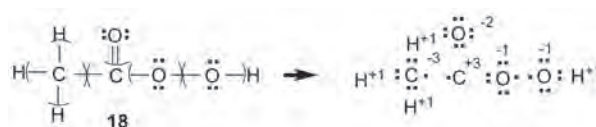
Considerando outros compostos, como metanol **9**, metanal **10**, ácido metanóico **11** e ácido carbónico **12**, percebe-se que os n.ox. dos átomos de carbono aumentam e, por este motivo, fala-se que o metanal é o produto da oxidação de metanol e que o ácido metanóico é resultado da oxidação de metanal ou metanol. O CO₂ (e sua forma instável hidratada **12**) é o composto mais oxidado de carbono, com n.ox. +4, o mesmo valor que em tetra-halometanos. O mesmo aumento de n.ox. acontece quando o metano é progressivamente halogenado (comparar n.ox. em **2**, **3** e **4**) e, portanto, a halogenação de metano (ou qualquer outro hidrocarbureto) é um processo oxidativo.

Para outros derivados oxigenados selecionados, como **13-17**, aplicando-se as mesmas regras de redistribuição de eletrões, chega-se aos n.ox. dos átomos de carbono, como mostrado a seguir.

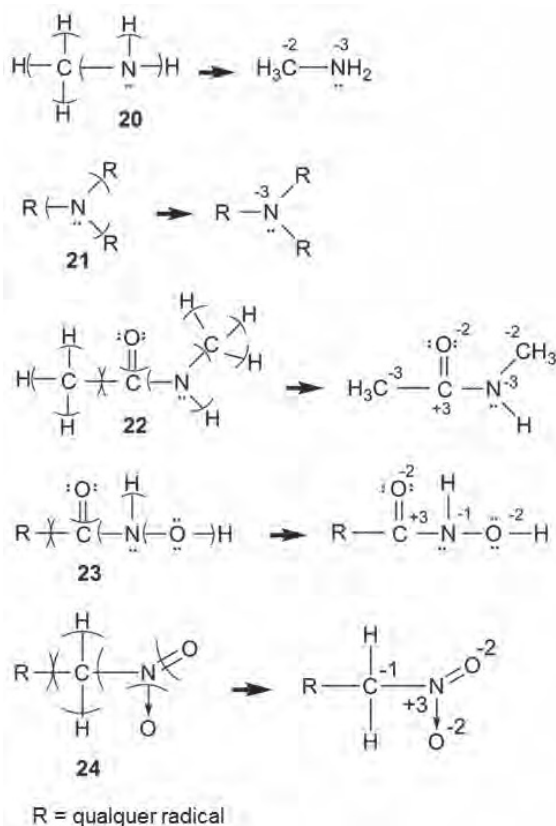
No ácido peroxiacético **18** e no peróxido de tetra-hidrofurano **19** existem ligações entre os átomos de oxigénio. Tal como no caso das ligações C-C, dividem-se os eletrões igualmente entre os átomos de oxigénio e chega-se aos n.ox. -1 para os átomos de oxigénio. Considerando o facto



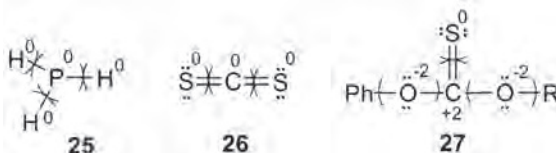
de que dois átomos de oxigénio em **18** apresentam n.ox. -1 (em vez de -2), eles têm forte tendência a remover eletrões dos outros compostos orgânicos, isto é, a oxidá-los.



Os casos das aminas **20** e **21**, da amida **22**, do ácido hidroxâmico **23** e dos nitrocompostos, **24** são mostrados abaixo. Percebe-se que, quando o átomo de nitrogénio está ligado a átomos de carbono ou de hidrogénio (compostos **20-22**), o seu n.ox. é de -3; em caso de ligação com o oxigénio como em **23** e **24** o n.ox é -1 e +3 por causa da “perda” de eletrões para o oxigénio, elemento mais eletronegativo.



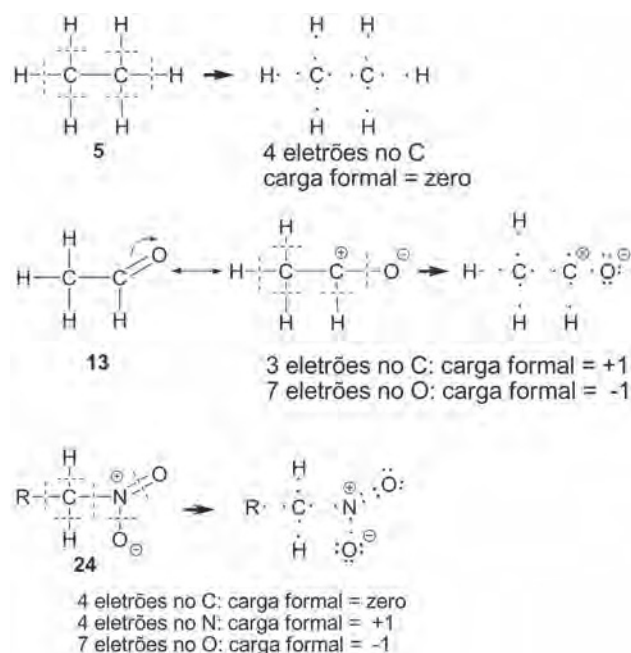
Em certos casos, como em PH_3 **25** (e outros compostos onde se encontra uma ligação P-H) ou CS_2 **26** (ou em geral, onde há uma ligação C-S ou C=S, como por exemplo no tiocarbonato **27**), enfrentam-se problemas na avaliação dos n.ox., pois as eletronegatividades de fósforo e hidrogénio, e de carbono e enxofre, são praticamente as mesmas e as diferenças de valor encontram-se apenas na segunda casa decimal. De facto, alguns livros mostram as eletronegatividades de H e P como iguais (2,2), e o mesmo acontece para C e S (2,6). Nestes casos, tratam-se as ligações P-H e C-S como covalentes não polarizadas e dividem-se os eletrões de forma simétrica, e não ocorre, portanto, nenhuma redistribuição dos respectivos eletrões.



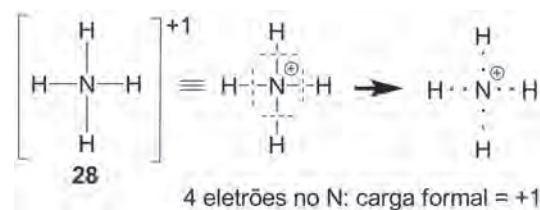
Um outro conceito que deixa os estudantes confusos é a atribuição de cargas formais a um átomo dentro de uma molécula, e diferenciá-la da atribuição do número de oxidação. Os livros correntes tratam este conceito através de fórmulas matemáticas, sem apresentarem o verdadeiro significado de carga formal:

Carga formal = n.º de eletrões de valência do átomo neutro – n.º total de eletrões não ligantes – $\frac{1}{2}$ n.º de eletrões ligantes

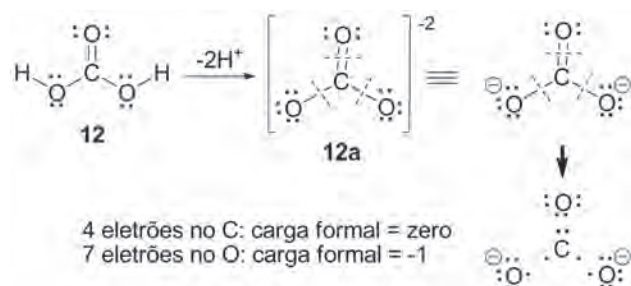
Porém, se os estudantes souberem que a carga formal de um átomo numa molécula é a carga que esse átomo adquiriria se os eletrões das suas ligações covalentes a outros átomos fossem divididos igualmente pelos dois átomos ligados, a atribuição da carga formal aos átomos pode ser feita sem o uso daquelas fórmulas. Como exemplo, os compostos **5**, **13** e **24** já discutidos anteriormente.



Os compostos **5**, **13** e **24** são moléculas neutras sendo que **13** e **24** são neutras polarizadas, onde os átomos de carbono, oxigénio e nitrogénio apresentam cargas. O átomo de nitrogénio de espécies com carácter iónico como o ião amónio **28** apresenta a seguinte carga formal.



Já no caso do ião carbonato **12a**, cuja carga é -2, a carga formal de cada átomo de oxigénio ionizado é -1.



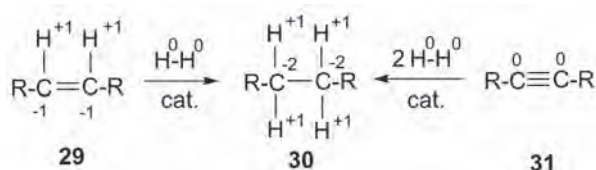
Então, *carga formal de um átomo é a carga que o átomo adquiriria quando as ligações que faz com outros átomos são quebradas homoliticamente* [29]. Compara-se o número de elétrons de valência do átomo na molécula com o número de elétrons de valência no átomo neutro.

É muito útil saber identificar corretamente as cargas formais nos átomos (falta ou excesso de elétrons) e não confundi-las com a atribuição dos números de oxidação destes átomos (redistribuição de elétrons seguindo as eletronegatividades). Os n.ox. de 5, 12, 13, 21 e 24 já foram discutidos anteriormente.

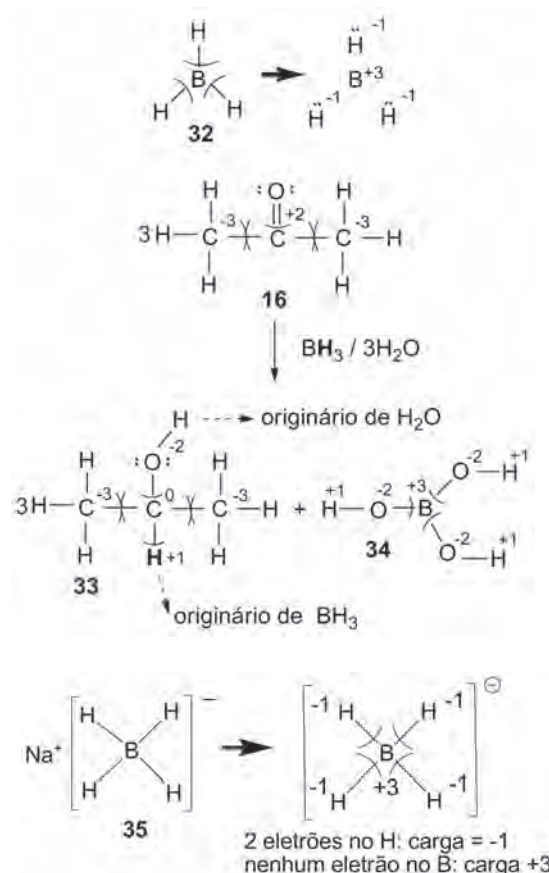
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: VARIAÇÃO DOS NÚMEROS DE OXIDAÇÃO DURANTE AS REAÇÕES ORGÂNICAS

Outro objetivo do presente artigo é mostrar a aplicação das regras de avaliação dos números de oxidação para algumas reações orgânicas, para verificar se o processo é uma reação de oxidação ou de redução. Este tópico já foi brevemente levantado na análise dos n.ox. para o metano, o metanol, o metanal, o ácido metanóico e o dióxido de carbono.

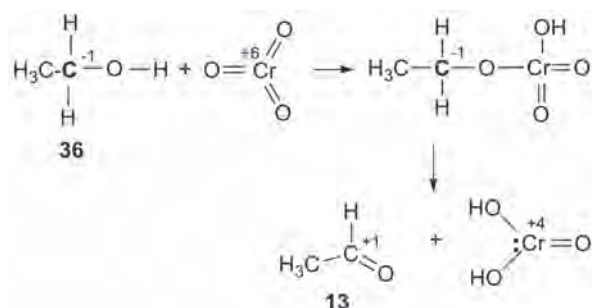
Como primeiro exemplo, veja-se a hidrogenação de alcenos **29** e alcinos **31**. Considerando os n.ox. no substrato **29** e no produto **30**, percebe-se que ocorreu diminuição do n.ox. nos dois átomos de carbono durante a adição de hidrogênio, isto é, que ocorreu redução (mudança de n.ox. de -1 para -2). O mesmo tipo de reação ocorreu durante a hidrogenação do alcino **31** (mudança de n.ox. no carbono de 0 para -2). Por este motivo, o processo em questão é alternativamente chamado de ‘redução catalítica’. É preciso perceber que o termo “redução” se refere às mudanças de n.ox. dos átomos de carbono. Porém, do ponto de vista dos átomos de hidrogênio que se adicionaram às ligações múltiplas, o processo deveria ser chamado de “oxidação”, pois eles sofreram oxidação (mudança de n.ox. 0, na molécula de H_2 , para n.ox. +1 nos produtos).



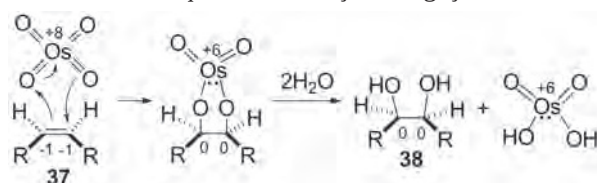
Outro exemplo é a redução de acetona **16**, usando borano **32**, como mostrado a seguir: A molécula de borano **32** é um dos raros exemplos onde os átomos de hidrogênio mostram o n.ox. -1, pois o boro é levemente menos eletronegativo que o hidrogênio. O borano serve como doador de três aniões H^- que se ligam aos átomos de carbono dos grupos carbonilo. As mudanças no n.ox. destes átomos de carbono (de +2 para 0) mostram que ocorreu redução. O uso de borano (gás) é muito inconveniente. Na prática utiliza-se o seu equivalente sólido, $NaBH_4$ **35**. Neste, cada hidrogênio tem dois elétrons à sua volta (n.ox. -1) e o boro não tem nenhum elétron (n.ox. +3). Por esta razão, o anião BH_4^- tem carga menos um.



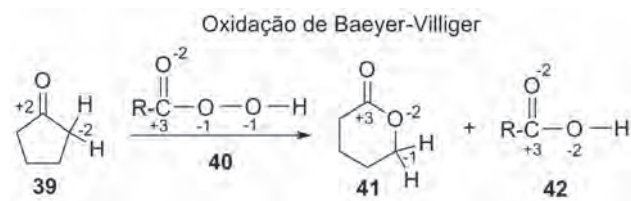
Considerando agora a oxidação de um álcool usando, por exemplo, CrO_3 percebe-se que o átomo de carbono aumentou o seu n.ox. de -1, no substrato **36**, para +1, no produto **13**, ou seja, ocorreu oxidação deste átomo de carbono, acompanhada pela redução do átomo de crômio, que atuou como oxidante. Note-se que o número de oxidação do crômio se determina do mesmo modo, a partir da fórmula de estrutura do óxido de crômio(III).



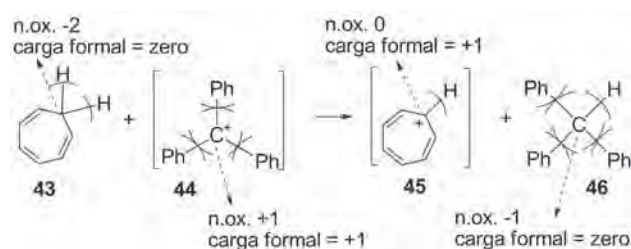
Outro exemplo é a *cis*-hidroxilação de alceno **37** usando OsO_4 . Este processo é uma oxidação, considerando o aumento dos n.ox. dos dois átomos de carbono. A figura abaixo não mostra o mecanismo exato da reação. A ideia é apenas enfatizar o movimento dos elétrons que acompanham as reações. Em química orgânica os elétrons passam de um átomo a outro através da quebra e formação de ligações covalentes.



Outro processo de oxidação é a reação de Baeyer-Villiger. Como no caso da *cis*-hidroxilação, os dois átomos de carbono assinalados na cetona **39** aumentaram o seu n.ox., isto é, foram oxidados para formar a lactona **41**. Os dois átomos de oxigênio que mostram n.ox. -1 no peroxiácido **40** sofreram redução, pois o seu n.ox. diminuiu para -2.



As mudanças dos n.ox. durante a oxidação usando um carbocátion como Ph_3C^+ presente em **44** são confusas, pois têm que se usar os dois conceitos: o número de oxidação e a carga formal. Por exemplo, o catião do sal **44** pode receber um anião H^- dos hidrocarbonetos, como ciclo-heptatrieno **43**, e formar um catião tropílio **45**.



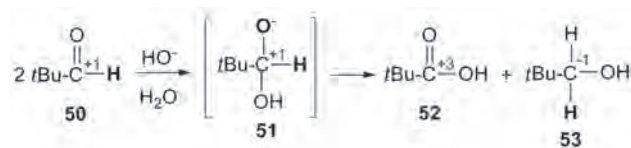
O átomo de carbono em **44** passou de n.ox. +1 a -1 em **46**, foi reduzido. Ph_3C^+ atuou como oxidante. Neste exemplo pode ver-se a atribuição do conceito de número de oxidação (redistribuição de elétrons seguindo as eletronegatividades) e da carga formal (falta ou excesso de elétrons de valência) no mesmo átomo de carbono.

A mesma problemática existe para os sais de amônio **47**, ou de fosfônio **49**.

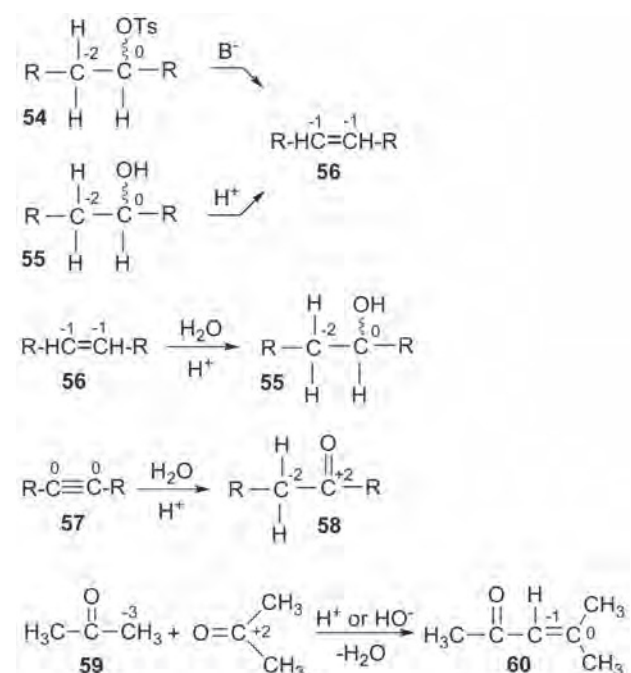


Outra manifestação de mudanças de n.ox. é a reação de Cannizzaro, reação de dismutação, onde uma molécula de aldeído sem hidrogênio na posição α , por exemplo **50** se oxida (a **52**) e a outra se reduz (a **53**) em meio alcalino. O processo é intermolecular, e quem transfere os dois elétrons entre as duas moléculas é o anião hidreto (H^-), que

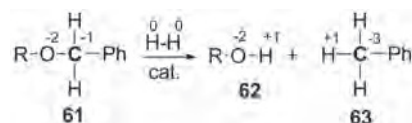
sai do intermediário (**51**). Não é objetivo aqui discutir o mecanismo deste processo, e sim observar as mudanças de n.ox. em um exemplo de reação de dismutação.



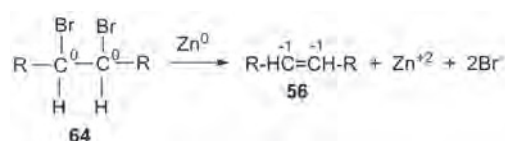
Muitas outras reações em que diferentes átomos de carbono variam diferentemente os seus números de oxidação, como durante obtenção de alcenos (**56**) partindo-se de tosilato (ou mesilato, triflato, etc.) **54** ou de álcoois **55**, ou durante adição de água às ligações duplas (**56** → **55**) ou triplas (**57** → **58**), ou durante a condensação aldólica usando acetona (**59** → **60**), são apresentadas abaixo.



O processo de quebra de éter alcoxifenilmetílico é mostrado abaixo. Percebe-se que esta reação é de redução comparando os n.ox. do átomo de carbono em **61** e em **63**.

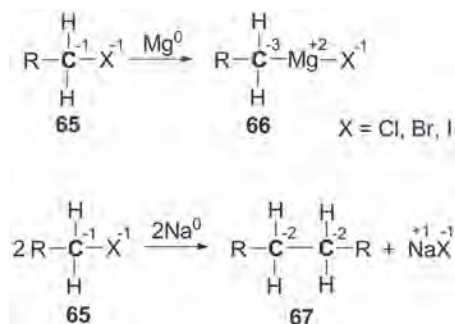


Os alcenos podem ser obtidos partindo-se de brometos vicinais **64** usando zinco, que é uma das reações padrão usada durante as disciplinas de química orgânica:



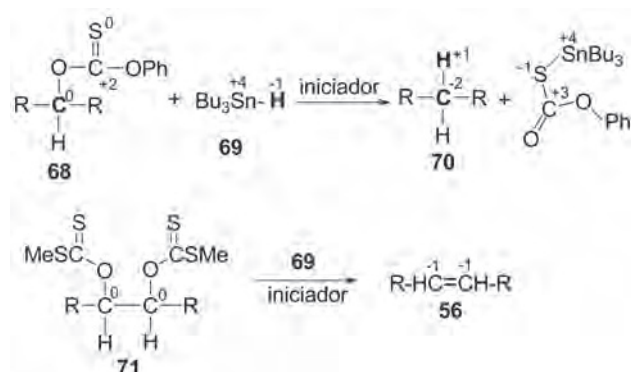
Considerando os n.ox. dos átomos de carbono no substrato **64** e no produto **56**, é claramente possível ver que ocorreu redução acompanhada pela oxidação de zinco. Percebe-se

que o número dos átomos de hidrogénio no substrato e no produto permanece o mesmo; porém, os n.ox. dos dois átomos de carbono diminuíram, quer dizer, ocorreu redução. Para a reação no sentido oposto, de adição de Br_2 à ligação $\text{C}=\text{C}$, ocorreu oxidação. A redução do átomo de carbono em **65** ocorre também durante a formação de reagentes de Grignard. Durante este processo, o átomo de Mg funciona como doador de elétrons e oxida-se. O processo é chamado genericamente de “inserção oxidativa” (poderia ser chamado de “inserção redutiva” considerando o átomo de carbono). Durante a reação de Wurtz (**65** → **67**) ocorre também uma redução e o número de átomos de hidrogénios ligados ao carbono é o mesmo.

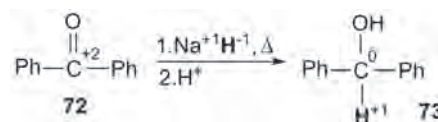


Em geral, nos compostos organometálicos encontra-se o metal como catião. Em raros casos, porém, podem estar presentes os aniões de metais [30,31], mas nestes casos não há ligações carbono-metal.

A desoxigenação de álcoois via seus tiocarbonatos **68**, para formar hidrocarbonetos **70**, é frequentemente usada em investigação e é conhecida como reação de Barton-McCombie (existem muitas variedades deste processo). Esta reação necessita do uso de doadores de hidrogénio como **69** e segue o mecanismo radicalar. Considerando a mudança de n.ox. do átomo de carbono no substrato **68** e no produto **70**, percebe-se que a reação é uma redução. O mesmo se passa na transformação do bis-xantato **71** para formar o alceno **56**, usando hidreto de tributilestano **69**.

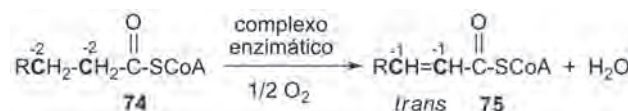


Em casos raros, o hidreto de sódio (normalmente usado como agente básico) pode funcionar como redutor para cetonas que não têm átomos de hidrogénio na posição α e que não são capazes de formar iões enolato, como a benzofenona **72**, e formar um álcool, neste caso **73** [32].

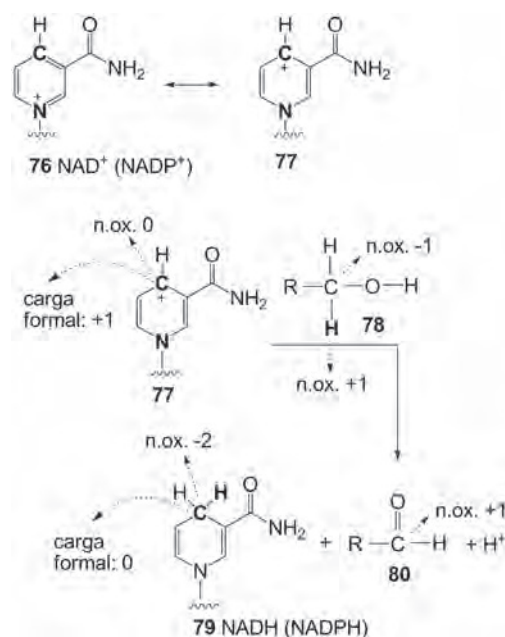


EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

A β -oxidação é uma reação importante do catabolismo de ácidos gordos [33]. Este processo enzimático transforma ácido gordo na sua forma de tioéster com co-enzima A (SCoA) **74** em produto α,β -insaturado **75**. Aplicando a definição, que oxidação implica na perda de átomos de hidrogénio, o produto **75** seria mais oxidado que seu substrato **74**. Usando o formalismo da variação do número de oxidação também se percebe ser uma oxidação, pois a mudança dos n.ox. em **74** e em **75** é de -2 para -1.

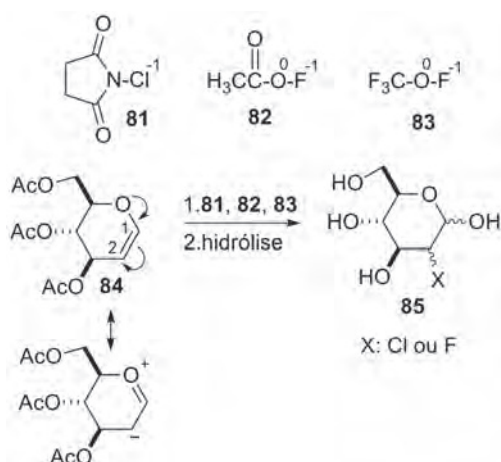


Os oxidantes biológicos $\text{NAD}^+(\text{NADP}^+)$ **76** transformam os substratos **78** em produtos **80** [33-35]. (Ignoramos aqui os aspetos estereoquímicos: qual o átomo de hidrogénio *pró-R* ou *pró-S* que é removido em **78** e qual é o lado *re* ou *si* do átomo pró-quiral **C** que é atacado em **76/77**). É mais fácil visualizar esta reação usando a estrutura de ressonância **77**.



Percebe-se que ocorreu remoção de um anião H^- (transferência de hidreto) da molécula de **78** e que o produto formado **80** é mais oxidado. Esta situação já foi considerada anteriormente (**35** → **36**). Analisando as mudanças dos n.ox. acima apresentadas, poder-se-ia concluir que a fonte dos elétrons para reduzir o átomo de C em **77** é o átomo de C em **78** que mostra n.ox. -1, e perdeu dois elétrons. Na realidade, é o átomo de H em **78** que sai da molécula do substrato sob a forma de hidreto. Ironicamente, o n.ox. des-

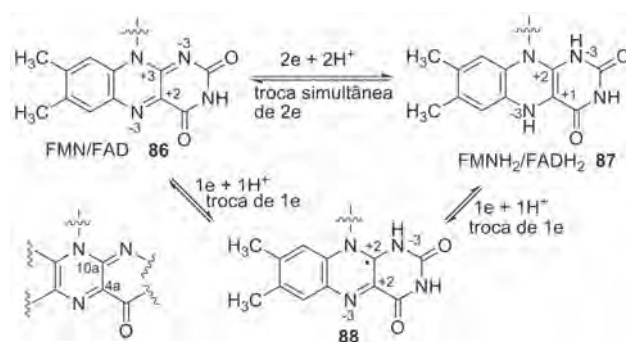
te átomo em **78** é +1. Este exemplo evidencia que não se podem aplicar os conceitos dos números de oxidação para discutir os mecanismos de reação. Para ampliar este último ponto considere-se os compostos **81-83**, nos quais têm que se atribuir os n.ox. -1 aos átomos de cloro e flúor e, portanto, poder-se-ia pensar que os três funcionariam como os doadores dos aniões Cl^- ou F^- . Na realidade, **81**, **82** e **83** reagem com os sistemas ricos em elétrons, como enol éter **84**, com regiosseletividade total, formando os derivados **85** [36,37], tendo ocorrido um ataque eletrofílico no átomo rico em elétrons.



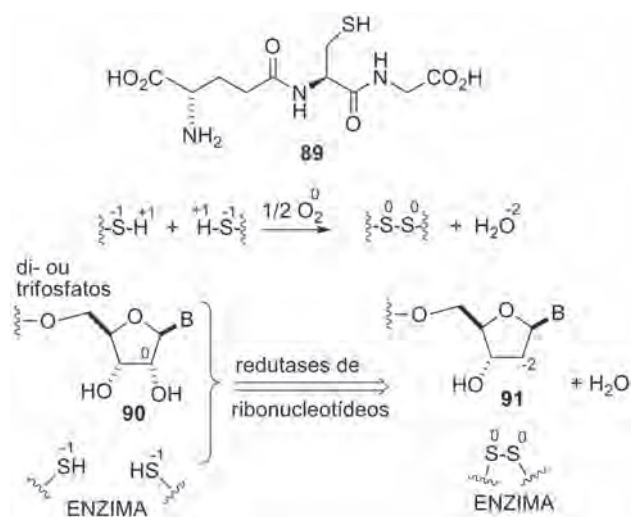
Isto significa que os três compostos **81-83** funcionam como se fossem os doadores de catiões Cl^+ ou F^+ . Outros doadores de catião F^+ são discutidos num artigo de revisão especializada [37]. Percebe-se a falta de correlação entre os n.ox. dos haletos em **81-83** e a sua reatividade em termos de regiosseletividade, que outra vez reforça o ponto de que o conceito de n.ox. é artificial e que não pode ser usado em discussões sobre os mecanismos das reações, como já mencionado anteriormente. A mesma observação pode ser feita comparando as moléculas de formaldeído **10** e acetona **16**: o n.ox. do átomo C2 da acetona é +2, o que poderia implicar no seu maior caráter eletrofílico em relação ao formaldeído (n.ox. 0). Na realidade, **10** é muito mais reativo como eletrófilo do que **16**.

Outro exemplo de oxidante/redutor biológico é o dinucleotídeo de flavina adenina (FAD) e o mononucleotídeo de flavina (FMN), nas suas formas oxidadas e $\text{FADH}_2/\text{FMNH}_2$ nas formas reduzidas [33-35]. As flavinas podem doar/aceitar um par de elétrons simultaneamente, isto é, atuar como redutores/oxidantes de dois elétrons, ou doar/aceitar um elétron num passo e repetir esta ação outra vez, e desta forma funcionar como os redutores/oxidantes de um elétron. Este último aspeto é fundamental, pois a neutralização de radicais livres (como, por exemplo, de radical $\cdot\text{OH}$) exige transferência de apenas um elétron. Observando o equilíbrio $\mathbf{86} \rightleftharpoons \mathbf{87}$, percebe-se que ocorreu redução/oxidação dos átomos 10a e 4a, com a troca de dois elétrons. Porém, os equilíbrios $\mathbf{86} \rightleftharpoons \mathbf{88}$ e $\mathbf{88} \rightleftharpoons \mathbf{87}$ implicam a troca de um elétron por passo e apenas estes processos são importantes durante a neutralização de radicais livres. É preciso mencionar que os sistemas NAD/NADH e NADP/

NADPH são capazes de trocar exclusivamente um par de elétrons. Outros sistemas de redução/oxidação em sistemas vivos são discutidos na literatura especializada [33-35].



Glutathiona **89** [33,35], um tripeptídeo que atua como antioxidante, tem um grupo $-\text{SH}$ na sua composição. Dois grupos $-\text{SH}$ de duas moléculas de glutathiona cedem dois átomos de hidrogénio para se ligarem a um átomo de oxigénio e sofrem oxidação. Da mesma forma, as redutases de ribonucleotídeos [33,35] usam os seus dois grupos $-\text{SH}$ presentes em um dos centros ativos para promover remoção de grupo $-\text{OH}$ da posição 2' de ribonucleotídeos **90** e formar 2'-desoxirribonucleotídeos **91**, os componentes dos ácidos desoxirribonucleicos.



CONCLUSÕES

Os números de oxidação aplicados aos compostos orgânicos são úteis para mostrar a ocorrência de reações de oxidação ou redução e revelar os átomos que intervêm na transferência dos elétrons. Estranhamente, a utilização destes números recebe tratamento muito superficial nos textos básicos de química orgânica. De facto, a maior parte da literatura consultada nem menciona os números de oxidação em compostos orgânicos. É preciso enfatizar fortemente o facto de que o conceito de número de oxidação é artificial e não pode ser usado para racionalizar as reatividades de compostos orgânicos, pois não reflete necessariamente a distribuição real de elétrons. Adicionalmente, é preciso fazer uma cuidadosa distinção quando se faz a comparação entre os números de oxidação e as cargas formais.

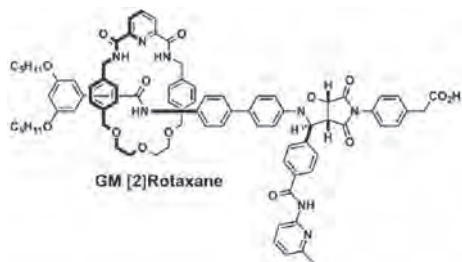
REFERÊNCIAS

- [1] R. Morrison, R. Boyd, “Química Orgânica”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2009
- [2] J. McMurry, “Química Orgânica Combo”, Cengage Learning, São Paulo, 2012
- [3] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens, “Química Orgânica”, LTC Editora, Rio de Janeiro, 1976
- [4] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, “Organic Chemistry”, Oxford University Press, Oxford, 2008
- [5] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, “Química Orgânica”, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2009
- [6] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, “Química Orgânica”, Bookman, Porto Alegre, 2013
- [7] F.A. Carey, “Química Orgânica”, Bookman, Porto Alegre, 2011
- [8] J.P. Birk, *J. Chem. Educ.* **69** (1992) 294-295
- [9] A. Eggert, C. Middlecamp, E. Kean, *J. Chem. Educ.* **68** (1991) 403-407
- [10] J.E. Packer, S.D. Woodgate, *J. Chem. Educ.* **70** (1993) 691-691
- [11] A.A. Woolf, *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 45-46
- [12] J.M. Kauffman, *J. Chem. Educ.* **63** (1986) 474-475
- [13] R.H. Stonestreet, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 300-308
- [14] C.J. Halkides, *J. Chem. Educ.* **77** (2000) 1428-1432
- [15] D.A. Holder, B.G. Johnson, P.J. Karol, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 465-467
- [16] D. Steinborn, *J. Chem. Educ.* **81** (2004) 1148-1154
- [17] P.J. Chirik, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 9737-9740
- [18] H.-P. Looock, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 282-283
- [19] I.A. Shibley, K.E. Amaral, D.J. Aurentz, R.J. McCauly, *J. Chem. Educ.* **87** (2010) 1351-1354
- [20] G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 791-799
- [21] A.L. Cox, J.R. Cox, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 965-967
- [22] A. Menzek, *J. Chem. Educ.* **79** (2002) 700-702
- [23] A.A. Woolf, *J. Chem. Educ.* **70** (1993) 691-691
- [24] G. Calzaferri, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 362-363
- [25] V. Gupta, H. Ganegoda, M.H. Engelhard, J. Terry, M.R. Linford, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 232-238
- [26] L. Pauling, “General Chemistry; an introduction to descriptive chemistry and modern chemical theory”, W. H. Freeman, San Francisco, 1970
- [27] P.W. Atkins, T.L. Overton, J. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, “Química Inorgânica”, Bookman, Porto Alegre, 2008 (citam estes valores ligeiramente diferentes)
- [28] M.B. Smith, J. March, “March’s Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure”, Wiley: Hoboken, New Jersey, 2007 (citam estes valores ligeiramente diferentes)
- [29] C. Corrêa, *Química (Boletim da SPQ)*, **97** (2005) 37-38
- [30] G.W. Gokel, W.M. Leevy, M.E. Weber, *Chem. Rev.* **104** (2004) 2723-2750
- [31] M.J. Wagner, J.L. Dye, *Ann. Rev. Material Sci.* **23** (1993) 223-253
- [32] F.W. Swamer, C.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 2647-2649
- [33] D. Voet, J.G. Voet, “Bioquímica”, Artmed Editora, Porto Alegre, 2013
- [34] L.C. Junqueira, J. Carneiro, “Biologia Celular e Molecular”, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2005
- [35] T.M. Devlin, “Manual de Bioquímica com Correlações Clínicas”, Editora Blücher, São Paulo, 2007
- [36] P.M. Collins, R.J. Ferrier, “Monosaccharides. Their Chemistry and Their Roles in Natural Products”, John Wiley & Sons, Chichester, 1995
- [37] S.D. Taylor, C.C. Kotoris, G. Hum, *Tetrahedron* **55** (1999) 12431-12477

ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

ROTAXANO COM CAPACIDADE DE AUTO-REPLICAÇÃO

Investigadores do Reino Unido e Malásia criaram um sistema supramolecular baseado num rotaxano com capacidade de auto-replicação. A auto-replicação molecular é um tema estudado por vários grupos de investigação que tentam sintetizar moléculas em laboratório com a capacidade que moléculas como o ADN possuem para o fazer. No entanto, a tarefa tem sido particularmente difícil. Recentemente um grupo de investigadores usou um rotaxano com esse fim. A solução passou por tornar reactiva uma das extremidades do rotaxano para que a auto-replicação pudesse ocorrer. Na prática, foi criado um pseudo-rotaxano que mostrou ter essa capacidade. O resultado pode levar ao desenvolvimento de sistemas químicos que possam mimetizar processos celulares.



(Fontes: “Rotaxane raises the bar for self-replicating chemical systems”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/11/self-replicating-assembly-rotaxane-dna-1> e T. Kosikova, N.I. Hassan, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, D. Philp, “Orthogonal Recognition Processes Drive the Assembly and Replication of a [2]Rotaxane”. *J. Am. Chem. Soc.* (2015), DOI:10.1021/jacs.5b09738)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

ChemistryViews

Alerts & Events Videos & Blogs News & Articles

Join – register – benefit

with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting

updated every day for you and
your work!

Spot your favorite content:

ChemistryViews.org



**ChemPubSoc
Europe**



WILEY-VCH