

Prof. Marcus Ennes

Prof. Felipe Garcia

Química Orgânica

UNIDADE 69: Reações orgânicas – Oxirredução

Nas ligações iônicas ocorre a transferência de elétrons, o que dá origem a cargas reais, chamadas de íons. Nas ligações covalentes os átomos compartilham elétrons, entretanto quando átomos diferentes ligam-se dessa forma os elétrons ficam mais próximos de um átomo em relação ao outro. Isto ocorre pela diferença de eletronegatividade entre os átomos, e o átomo que apresentar maior eletronegatividade terá os elétrons da ligação covalente mais próximos. A consequência disso é que pode-se atribuir um número de oxidação para cada elemento em uma ligação covalente.

A variação no número de oxidação de um elemento que faz uma ligação covalente se dá então por uma alteração nessa ligação. Com isso surgem novas formas de interpretar a oxirredução, nas quais não ocorre uma maior ou menor transferências de elétrons, mas sim um aumento ou diminuição da quantidade de ligações covalentes com os demais elementos.

Um exemplo de oxirredução utilizada na química orgânica é a reação que transforma o álcool salicilado no ácido salicílico, que é o precursor do ácido acetilsalicílico, princípio ativo de analgésicos e antitérmicos.

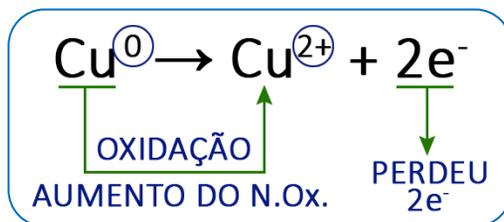


Reações de oxirredução

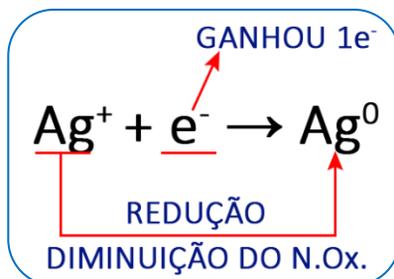
Nas reações de oxirredução acontecem dois tipos de reações ao mesmo tempo, as reações de oxidação e de redução. Ou seja, ocorre o deslocamento de elétrons. Na química orgânica, porém, quando falamos de oxidação ou de redução de maneira isolada, estamos focando no que ocorre de fato com um dos carbonos do composto orgânico que reage. De maneira geral: se o carbono do composto orgânico aumenta a quantidade de ligações com um ou mais oxigênios, ocorre uma reação de oxidação. Caso o número de ligações com o oxigênio diminua, dando lugar a hidrogênios, ocorre uma reação de redução. Vamos lembrar o que são as reações de oxidação e redução:

QUÍMICA DO MONSTRO

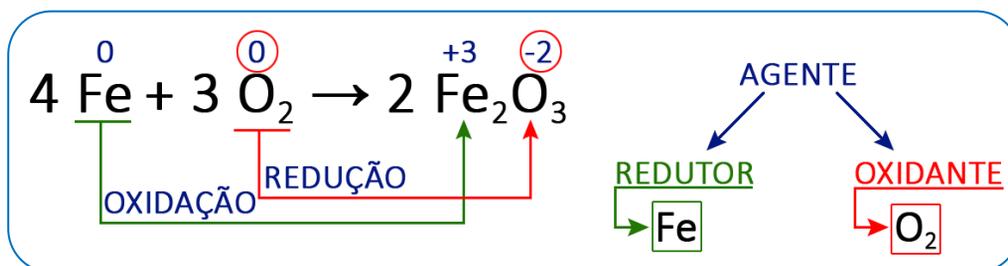
- **Reação de Oxidação:** Ocorre um aumento no valor do N.Ox. (número de oxidação), e o elemento que sofre a oxidação está contido nos reagentes, no agente redutor.



- **Reação de Redução:** Ocorre uma diminuição no valor do NOX, e quem sofre a redução está contido nos reagentes, no agente oxidante.



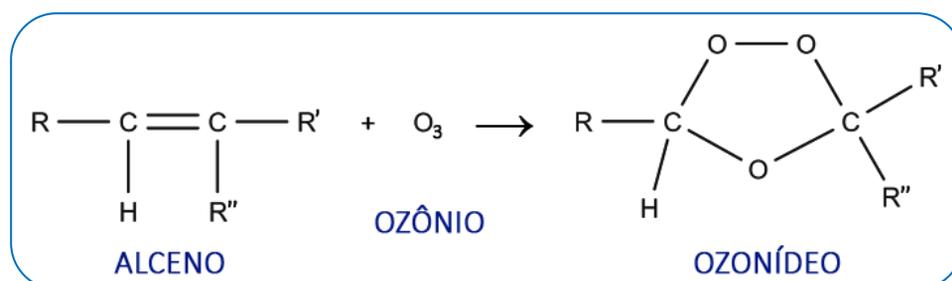
- **Reação de Oxirredução:** Reação que ocorre mediante a transferência de elétrons do composto que oxida para o que reduz.



Reações de oxidação

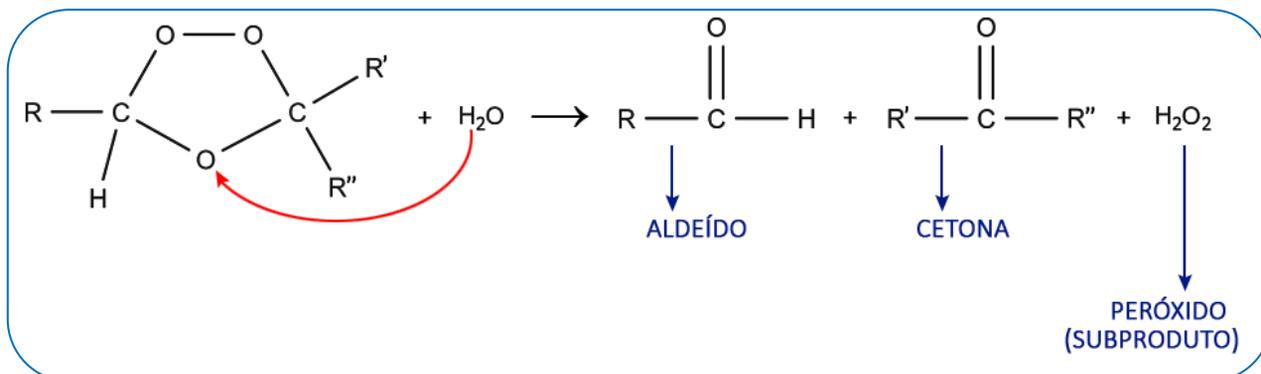
Oxidação de alcenos - Ozonólise

Como o nome já diz, é uma reação que utiliza como reagente a molécula de ozônio (O₃). Essa reação acontece na presença de água e zinco. O zinco é usado para evitar que o oxigênio, que pode ser produzido pela decomposição da água oxigenada, oxide possíveis aldeídos formados a ácido carboxílico. Já a água faz com que, por meio de uma reação de hidrólise, o intermediário da reação se transforme nos produtos finais. Os átomos de oxigênio do ozônio ligam-se aos carbonos da dupla ligação do alceno, produzindo um composto intermediário instável, denominado ozoneto, ozonida ou até mesmo ozonídeo.

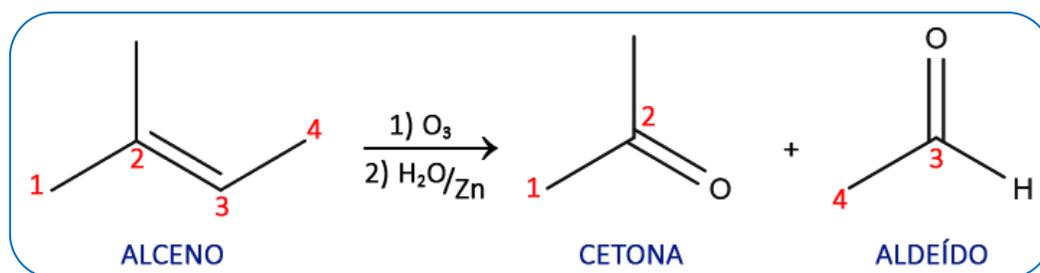


QUÍMICA DO MONSTRO

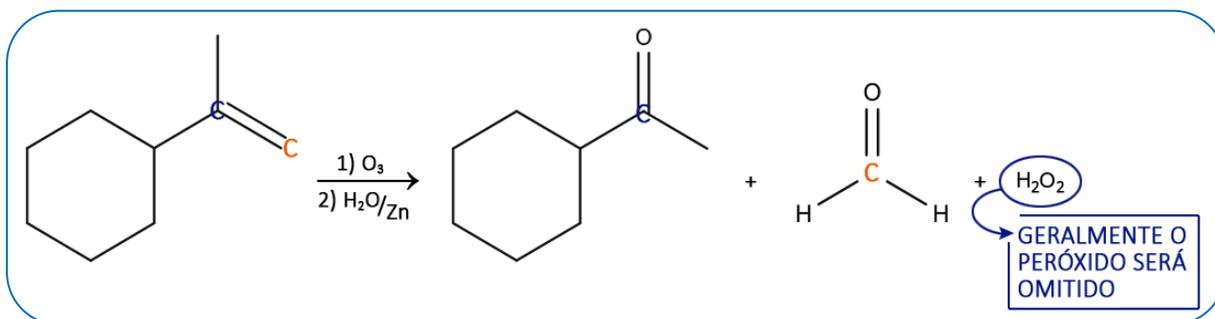
Logo na sequência, o ozonídeo será hidrolisado, dando origem aos produtos finais da reação. O oxigênio presente no peróxido formado irá tentar oxidar os possíveis aldeídos formados, porém sem sucesso, já que o zinco se oxidará, impedindo assim a oxidação do(s) aldeído(s). Cetonas não tem como ser oxidadas, pois não há como remover hidrogênios do carbono da carbonila, visto que este não se ligará à átomos de hidrogênio.



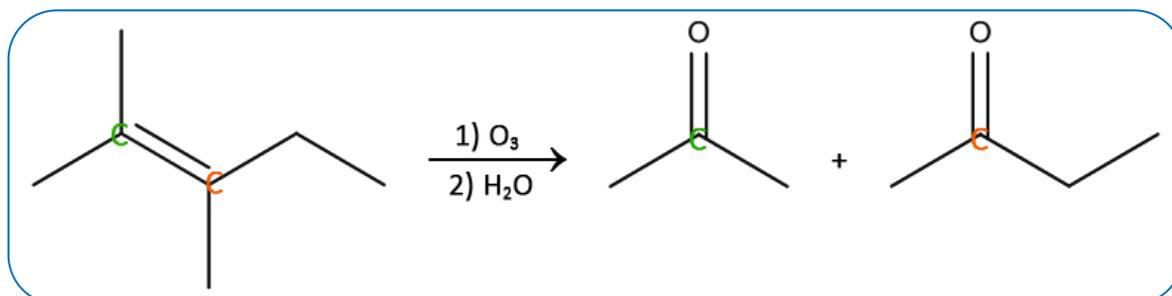
Exemplo de ozonólise:



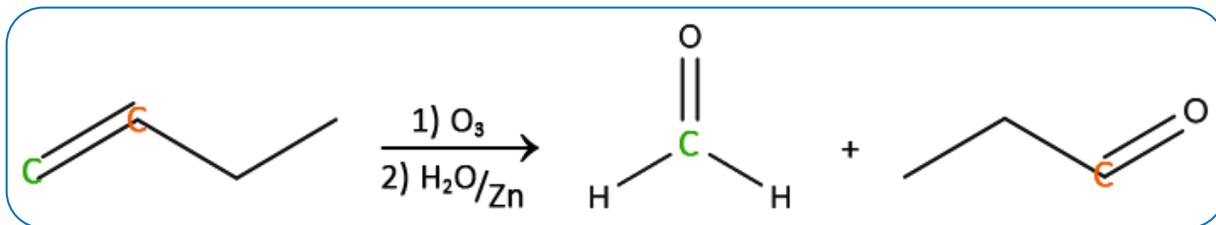
No exemplo que foi dado acima podemos observar que entre os produtos formados temos uma molécula de aldeído e outra de cetona, mas não é sempre que teremos a formação dos dois juntos. A formação do produto é determinada através da existência ou não de ramificações nos carbonos da dupla ligação. Nesse caso o alceno apresentado tem um carbono ramificado (gera cetona) e um não ramificado (gera aldeído). Isso faz com que haja a possibilidade cabonosda formação das duas funções orgânicas. Observe mais um exemplo:



Abaixo temos um exemplo contendo dupla entre carbonos ramificados, e portanto gera somente cetonas:

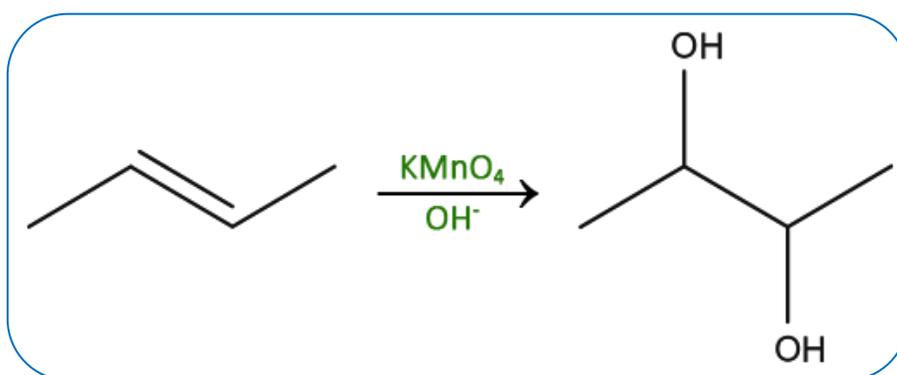


A seguir temos um exemplo contendo dupla entre carbonos não ramificados, gerando somente aldeídos:



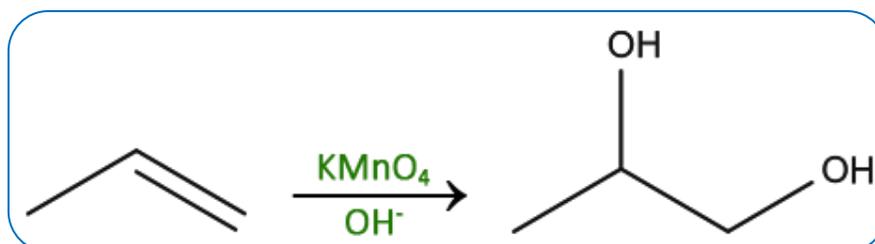
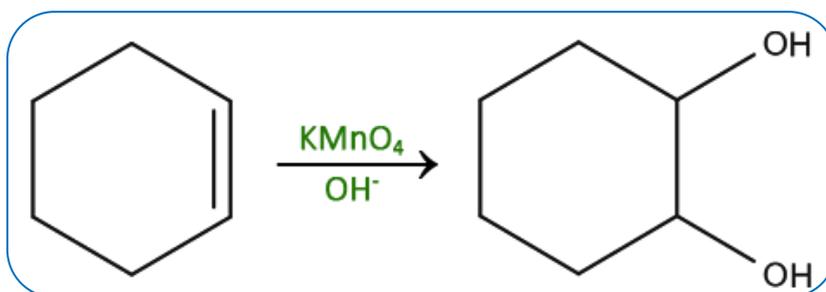
Oxidação branda de alcenos

Neste tipo de oxidação o reativo de Baeyer (que é uma solução de permanganato de potássio - KMnO_4) produz oxigênios chamados nascentes que oxidam o hidrocarboneto insaturado em meio básico ou neutro, geralmente a frio.



Podemos observar que não houve a quebra da ligação sigma entre os carbonos insaturados da molécula, apenas a quebra da ligação pi e a formação de um diálcool vicinal, ou seja, um álcool que possui as duas hidroxilas em carbonos vizinhos, que é chamado também de glicol.

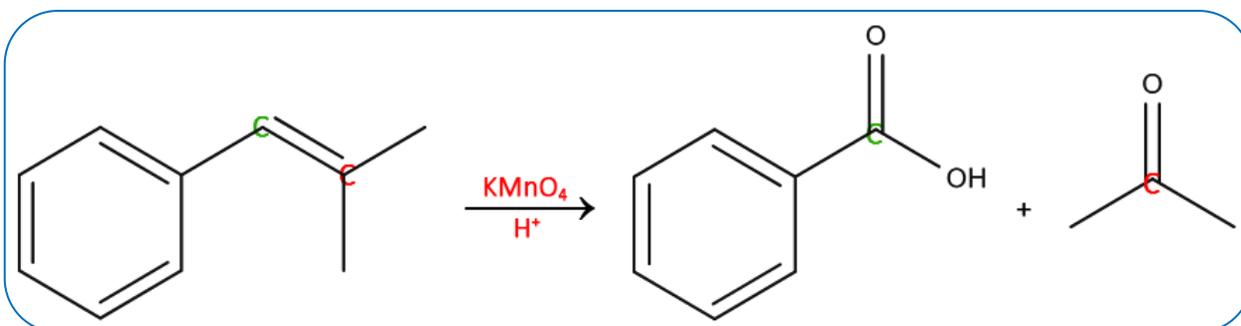
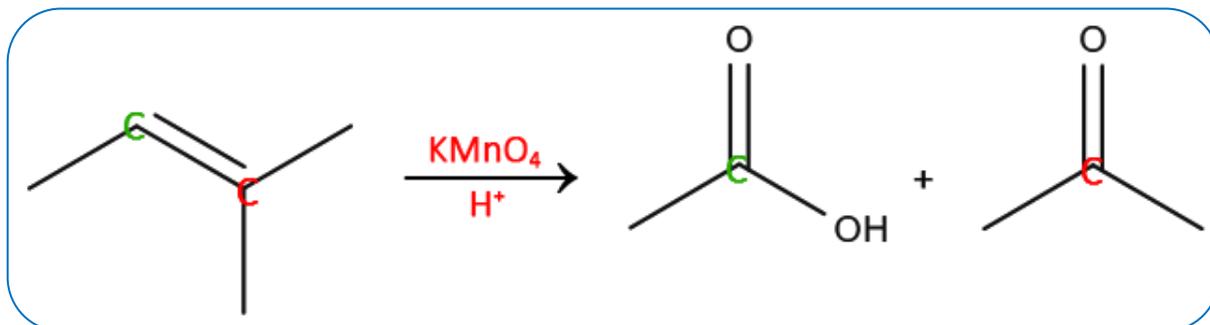
A principal aplicação é para diferenciar alcenos e cicloalcanos que são isômeros de cadeia (compostos que possuem a mesma fórmula molecular, porém, diferenciam-se no tipo de estrutura apresentada). O alceno reage com o permanganato de potássio e a solução sofre mudança de coloração, de violeta para incolor e ocorre o surgimento de um precipitado marrom (MnO_2). Apenas os alcenos sofrerão esse tipo de reação por causa da existência de uma ligação π . Veja os exemplos abaixo:



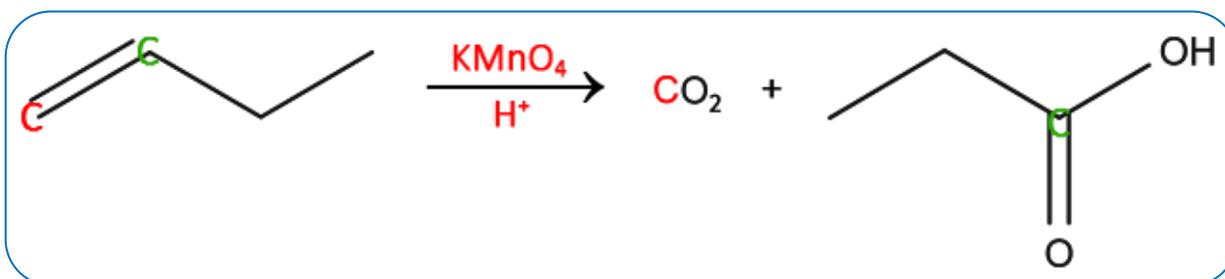
Oxidação enérgica ou energética de alenos

Diferente da oxidação branda, nesse caso ocorre à quebra completa da ligação entre os carbonos e a formação de ácidos carboxílicos e/ou cetonas. Uma diferença importante também é que na oxidação enérgica a reação ocorre em meio ácido a quente.

Se o carbono da dupla ligação for ramificado formará uma cetona, se não houver ramificação, formará um aldeído que será imediatamente oxidado à ácido carboxílico. Os principais agentes oxidantes utilizados são KMnO_4 (permanganato de potássio) e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio).

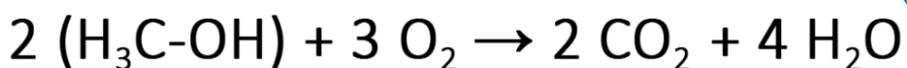


Se no carbono da dupla ligação houver dois hidrogênios, ambos serão transformados em hidroxila, originando um ácido carbônico (H_2CO_3) que se decompõe produzindo CO_2 e H_2O .

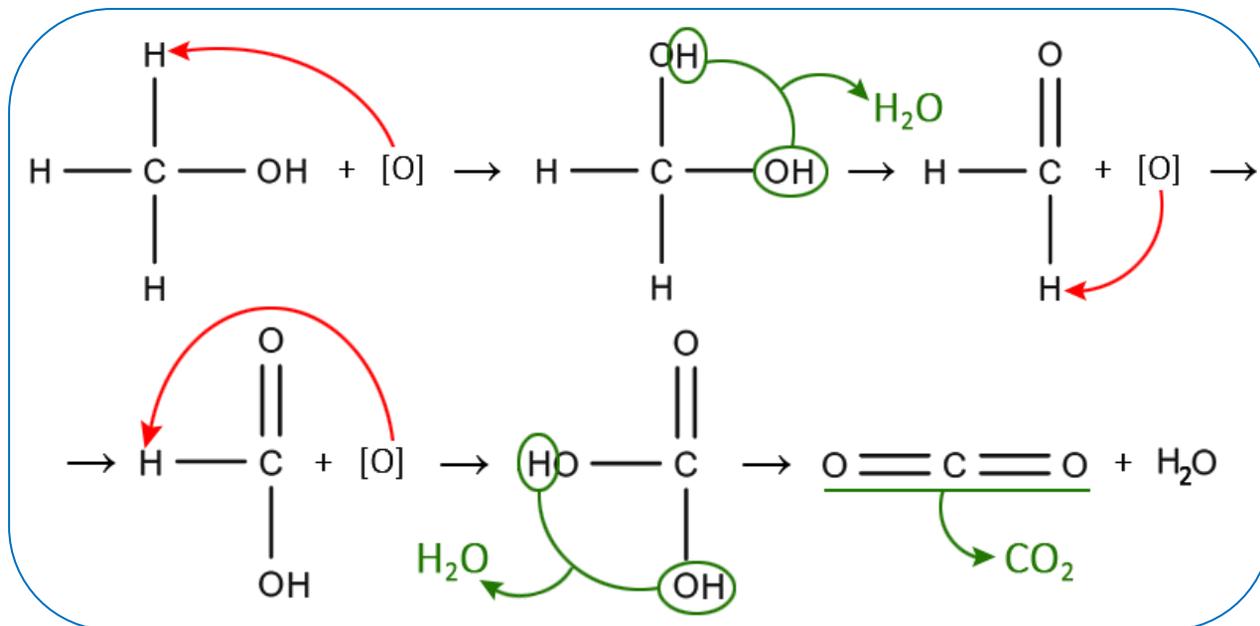


Oxidação de álcoois - Combustão

Álcoois, quando submetidos ao processo de combustão completa, assim como os hidrocarbonetos, formam CO_2 e H_2O . Isso ocorre devido à instabilidade da molécula com a adição o oxigênio nascente. Por exemplo, o metanol. Seu único carbono possui três ligações com moléculas de hidrogênio que vão receber os oxigênios nascentes desestabilizando a molécula.

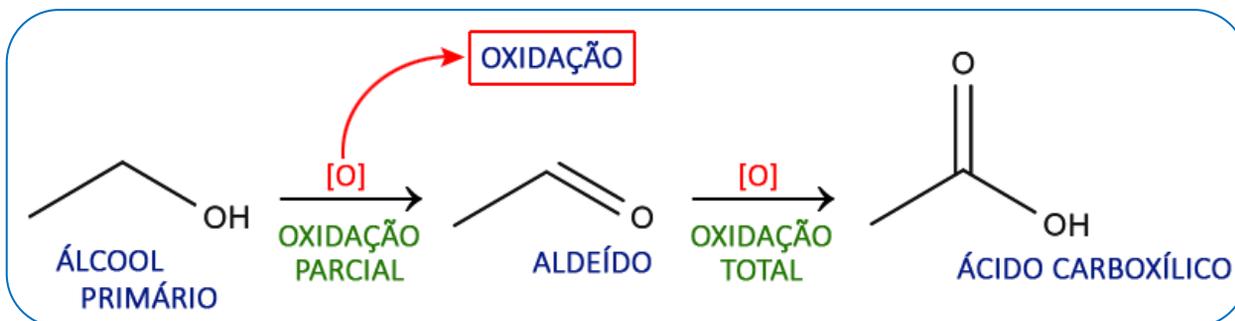


Demonstração:



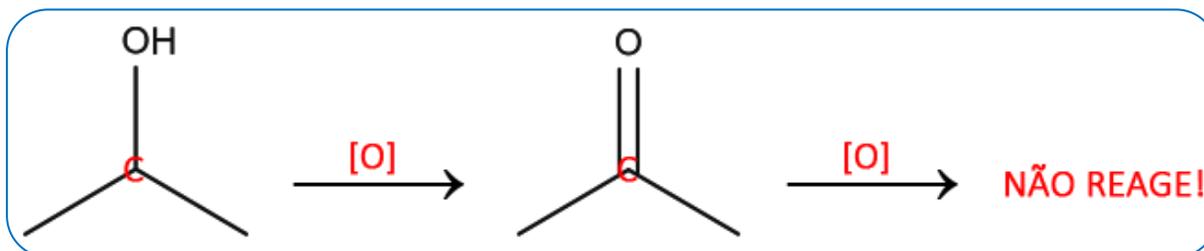
Oxidação de álcool primário

Pode ser total ou parcial. Na oxidação parcial o produto principal obtido é um aldeído, já na oxidação total o produto obtido é um ácido carboxílico.



Oxidação de álcool secundário

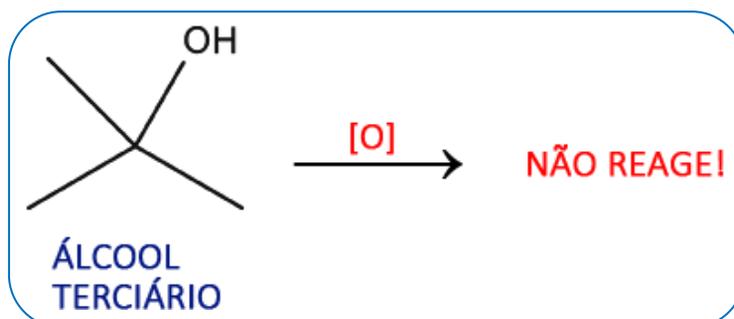
Os produtos obtidos são cetona e água. Esse tipo de álcool não tem uma oxidação parcial, pois, possui apenas um hidrogênio para reagir com o oxigênio nascente.



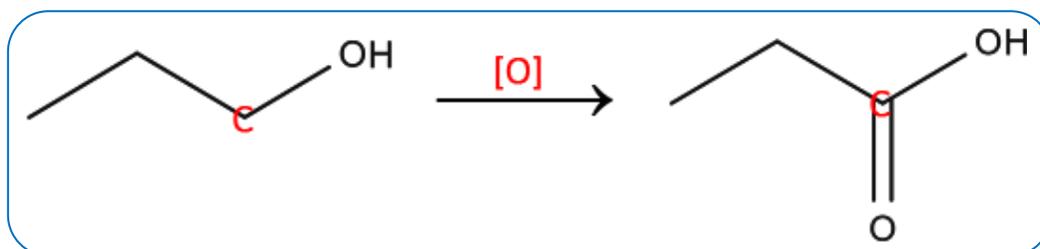
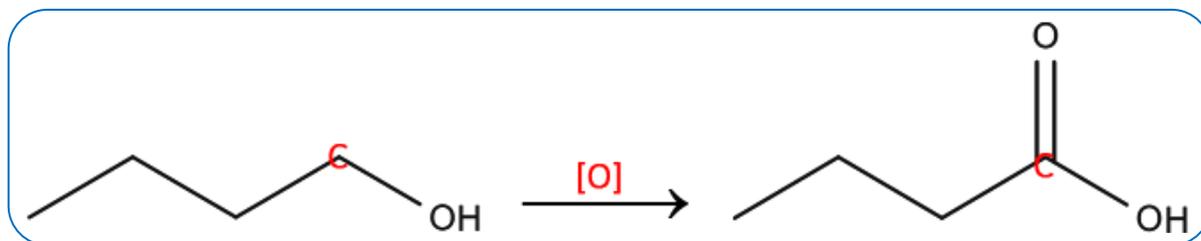
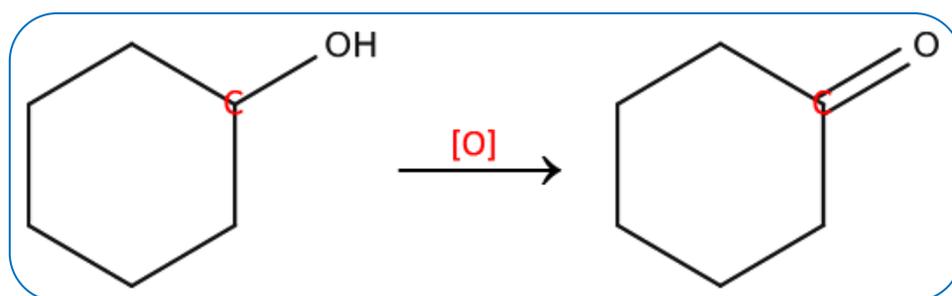
Como podemos ver a molécula não pode continuar reagindo porque não há hidrogênio disponível ligado ao carbono da carbonila.

Oxidação de álcool terciário

Álcoois terciários não reagem, pois, no carbono ligado à hidroxila, não há nenhum hidrogênio disponível para a reação com o oxigênio nascente.



Exemplos de oxidação de álcoois:

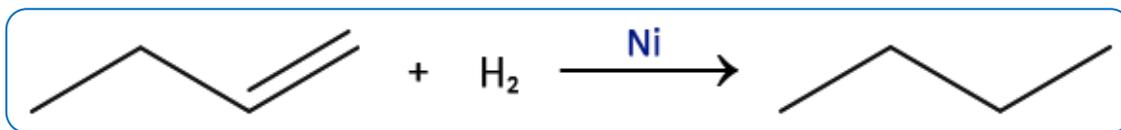


Reações de redução

Basicamente, as reações de redução serão as que ocorrerão no sentido oposto às reações de oxidação. Geralmente, carbonilas e carboxilas, por ação de um agente redutor, irão ser removidas da molécula reagente, dando lugar à átomos de hidrogênio no composto formado. Exemplos de compostos que podem atuar como agentes redutores são o Hidrogênio gasoso (H_2), o hidreto de lítio e alumínio ($LiAlH_4$) e o borohidreto de sódio ($NaBH_4$).

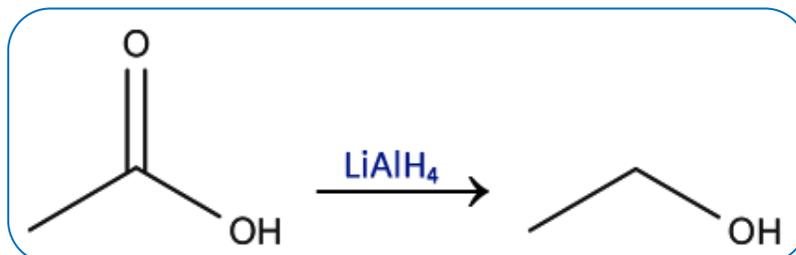
Hidrogenação catalítica (Sabatier-Senderens)

Trata-se de uma reação já estudada anteriormente no capítulo de reações de adição, onde ocorre a adição de hidrogênios catalisada por níquel ou paládio, mediante a quebra de uma ligação pi.



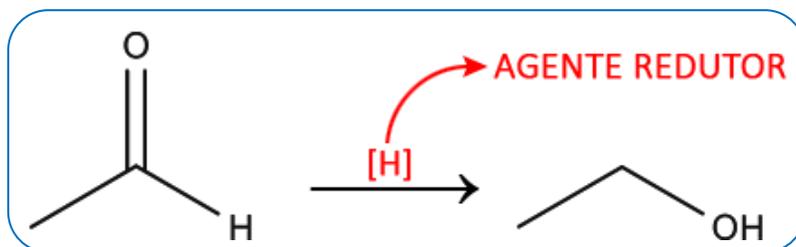
Redução de ácidos carboxílicos

Ácidos carboxílicos geralmente reduzem transformando-se em álcoois.



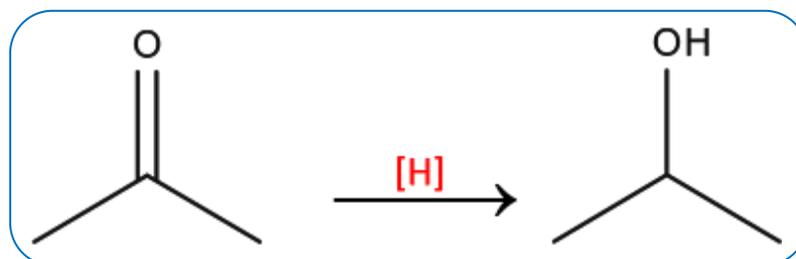
Redução de aldeídos

Aldeídos sofrem reações de redução transformando-se em álcoois primários.



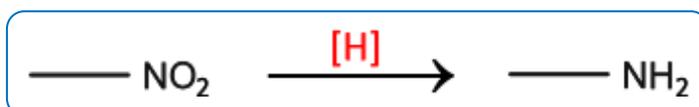
Redução de cetonas

Cetonas são reduzidas à álcoois secundários.



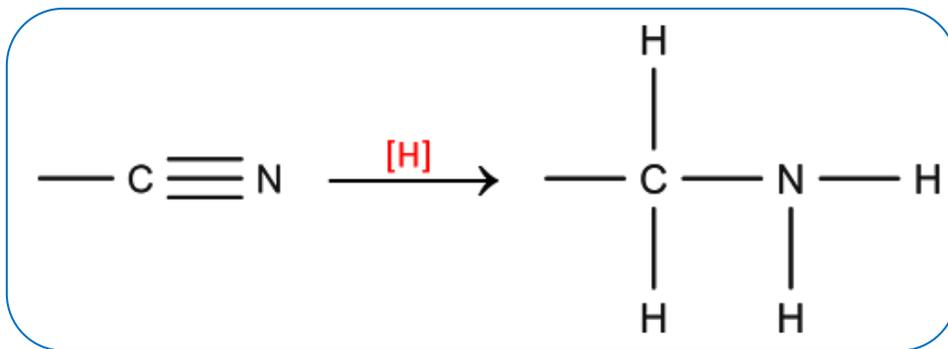
Redução de nitrocompostos

Grupos nitro são reduzidos transformando-se em grupos amino, isto é, nitrocompostos, ao serem reduzidos, transformam-se em aminas primárias.



Redução de nitrilas

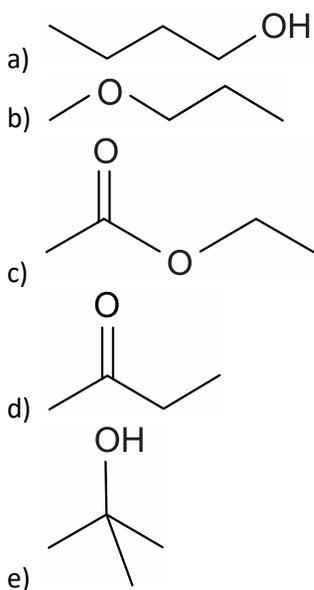
Nitrilas sofrem reação de redução transformando-se em grupos amino, ou seja, assim como os nitrocompostos, dão origem à aminas primárias.



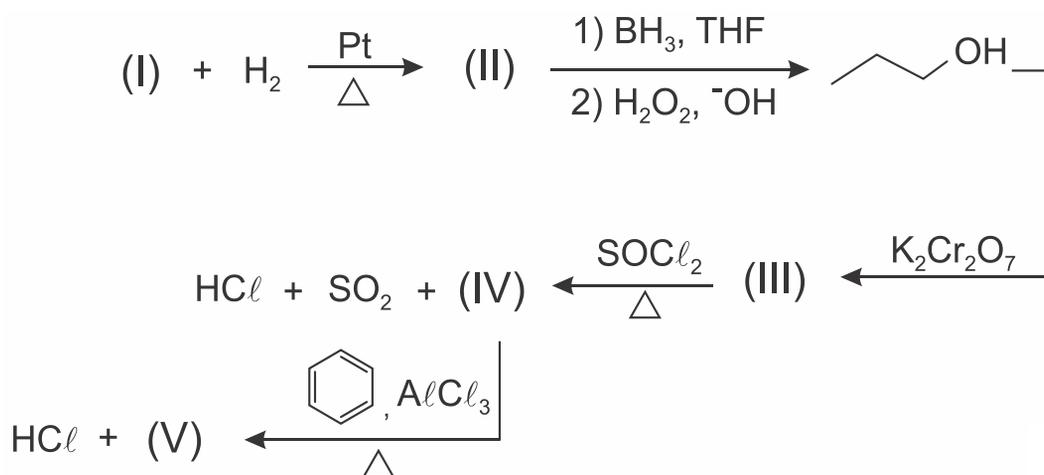
NOTAS:



1) Um ácido orgânico com fórmula molecular $C_4H_8O_2$ pode ser obtido pela reação de oxidação da substância cuja fórmula estrutural é representada por



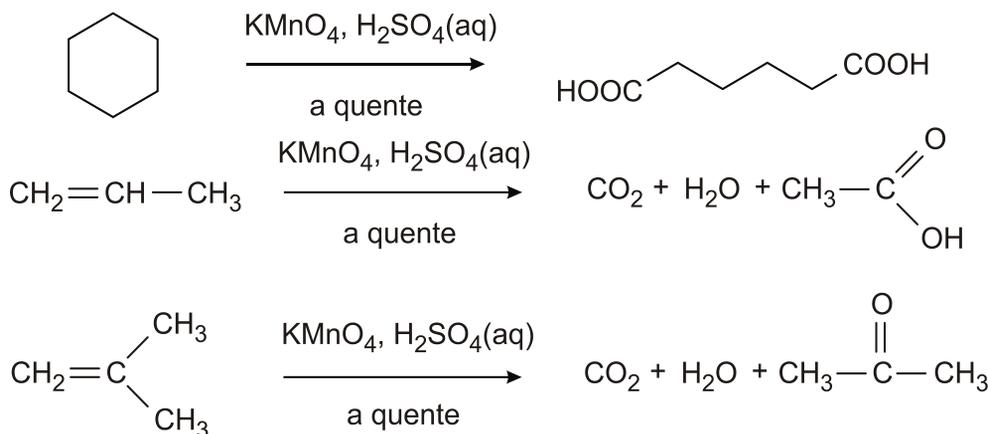
2) Considere a sequência de reações orgânicas abaixo:



A opção que corresponde aos compostos de (I) a (V), respectivamente, é:

- a) alquino, alqueno, ácido carboxílico, cloreto de ácido, cetona.
- b) alquino, alqueno, ácido carboxílico, haleto de alquila, cetona.
- c) alqueno, alquino, ácido carboxílico, cloreto de ácido, cetona.
- d) alquino, alqueno, ácido carboxílico, cloreto de ácido, fenol.
- e) alquino, alqueno, éster, cloreto de ácido, cetona.

3) Observe alguns exemplos de oxidações enérgicas de alcenos e cicloalcanos na presença de KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico a quente.



As amostras X, Y e Z são formadas por substâncias puras de fórmula C_5H_{10} . Utilizando-se KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico a quente, foi realizada a oxidação enérgica de alíquotas de cada amostra. A substância X formou o ácido pentanodioico, a substância Y gerou o ácido acético e a propanona, enquanto que a substância Z produziu gás carbônico, água e ácido butanoico. As amostras X, Y e Z contêm, respectivamente,

- ciclopentano, metilbut-2-eno e pent-1-eno.
- pent-1-eno, pent-2-eno e 2-metilbut-1-eno.
- ciclopentano, 2-metilbut-1-eno e metilbut-2-eno.
- pent-2-eno, ciclopentano e pent-1-eno.
- pentano, metilbutano e dimetilpropano.

4) Considere as seguintes transformações:

- Conversão de propanol em propanal;
- Conversão de bromometano em metanol;
- Conversão de etino em eteno;
- Reação de propanal em presença de íons prata;
- Conversão de metano em bromometano.

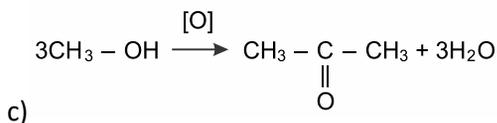
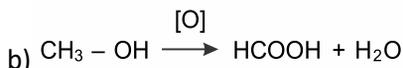
As reações envolvidas em cada uma das transformações de I a V podem ser classificadas como de oxidação, redução, ou outra. Assinale a opção que contém corretamente o tipo de reação envolvida, do ponto de vista da molécula orgânica, em cada uma das transformações de I a V, respectivamente.

- Oxidação, redução, oxidação, oxidação, outra.
- Redução, outra, redução, outra, outra.
- Oxidação, outra, redução, oxidação, outra.
- Redução, oxidação, outra, outra, oxidação.
- Oxidação, oxidação, redução, oxidação, outra.

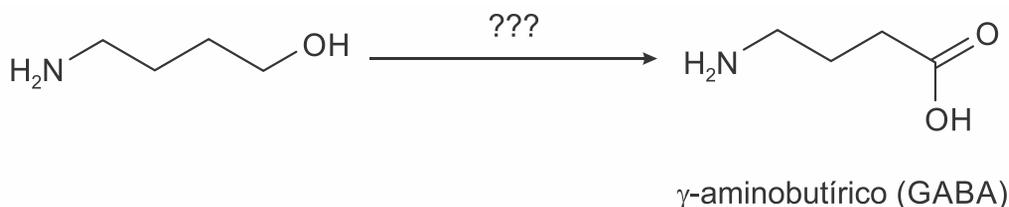
5) Assinale a alternativa correta.

- A adição de brometo de hidrogênio ao propeno, em presença de peróxidos, gera o 2-bromo-propeno.
- O ciclopropano é um composto pouco reativo em virtude da estabilidade proporcionada por sua estrutura triangular.
- Como possui três duplas ligações, o benzeno é altamente suscetível a adições eletrofilicas aromáticas.
- A adição de cloro em excesso ao metano gera exclusivamente o clorometano.
- Tanto o cis-3-octeno quanto o trans-3-octeno, ao serem oxidados com permanganato de potássio em meio básico e posteriormente acidificados, geram os ácidos propanoico e pentanoico.

6) Bebidas alcoólicas, como licores artesanais, podem, algumas vezes, apresentar metanol, uma substância tóxica, imprópria para o consumo. Quando exposto a algum agente oxidante, o metanol sofre oxidação. A equação química dessa reação é



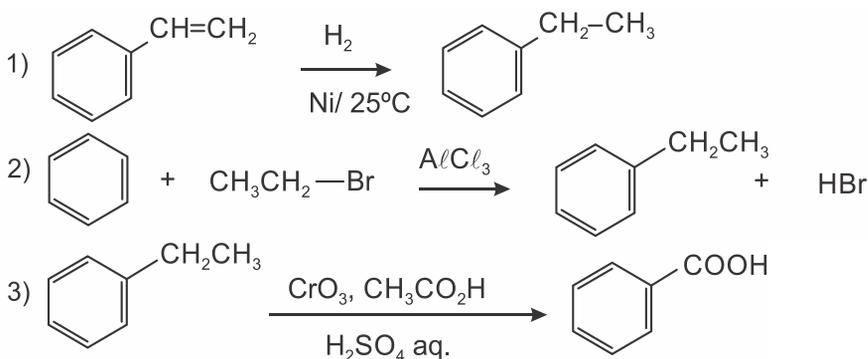
7) O ácido γ -aminobutírico (GABA) é um aminoácido que age no sistema nervoso central. Distúrbios na biossíntese ou metabolização deste ácido podem levar ao desenvolvimento de epilepsia. A última etapa da síntese química do GABA utiliza reação de oxidação de álcool.



Qual reagente oxidante deve ser utilizado para realizar esta síntese?

- a) NaCl / H₂O
- b) H₂ / Pt
- c) K₂Cr₂O₇ / H₂SO₄
- d) Cl₂ / FeCl₃
- e) H₂O / NaOH

8) Analise as reações e seus produtos orgânicos abaixo, para responder à questão.



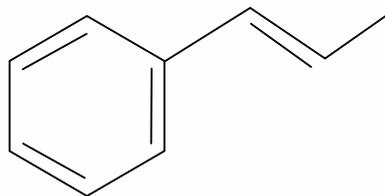
Quanto à classificação das reações acima, é correto afirmar que as mesmas são, respectivamente:

- a) reação de substituição, reação de adição e reação de oxidação.
- b) reação de hidrogenação, reação de alquilação e reação de oxidação.
- c) reação de substituição, reação de eliminação e reação de oxidação.

d) reação de hidrogenação, reação de alquilação e reação de combustão.

e) reação de hidrogenação, reação de alquilação e reação de eliminação.

9) O permanganato de potássio (KMnO_4) é um agente oxidante forte muito empregado tanto em nível laboratorial quanto industrial. Na oxidação de alcenos de cadeia normal, como o 1-fenil-1-propeno, ilustrado na figura, o KMnO_4 é utilizado para a produção de ácidos carboxílicos.



1-fenil-1-propeno

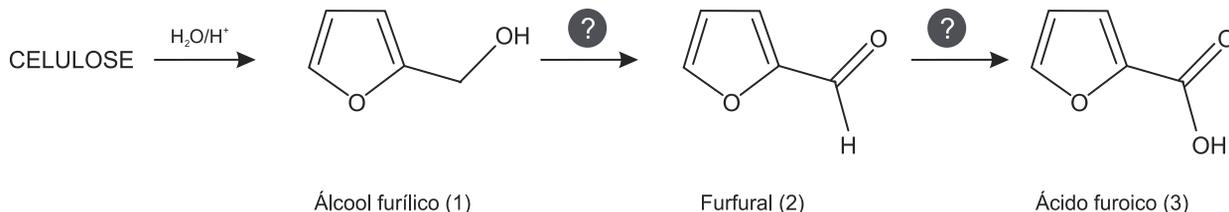
Os produtos obtidos na oxidação do alceno representado, em solução aquosa de KMnO_4 , são:

- a) Ácido benzoico e ácido etanoico.
- b) Ácido benzoico e ácido propanoico.
- c) Ácido etanoico e ácido 2-feniletanoico.
- d) Ácido 2-feniletanoico e ácido metanoico.
- e) Ácido 2-feniletanoico e ácido propanoico.

10) As lavouras brasileiras são sinônimo de alimentos que vão parar nas mesas das famílias brasileiras e do exterior. Cada vez mais, no entanto, com o avanço da tecnologia química, a produção agropecuária tem sido vista também como fonte de biomassa que pode substituir o petróleo como matéria-prima para diversos produtos, tais como etanol, biogás, biodiesel, bioquerosene, substâncias aromáticas, biopesticidas, polímeros e adesivos.

Por exemplo, a hidrólise ácida da celulose de plantas e materiais residuais resulta na produção de hidroximetilfurfural e furfural. Esses produtos são utilizados na geração de outros insumos, também de alto valor agregado, usados na indústria química.

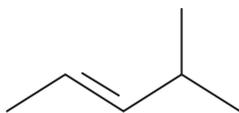
O esquema de reações mostra a transformação da celulose no álcool furílico e a conversão deste em outros derivados.



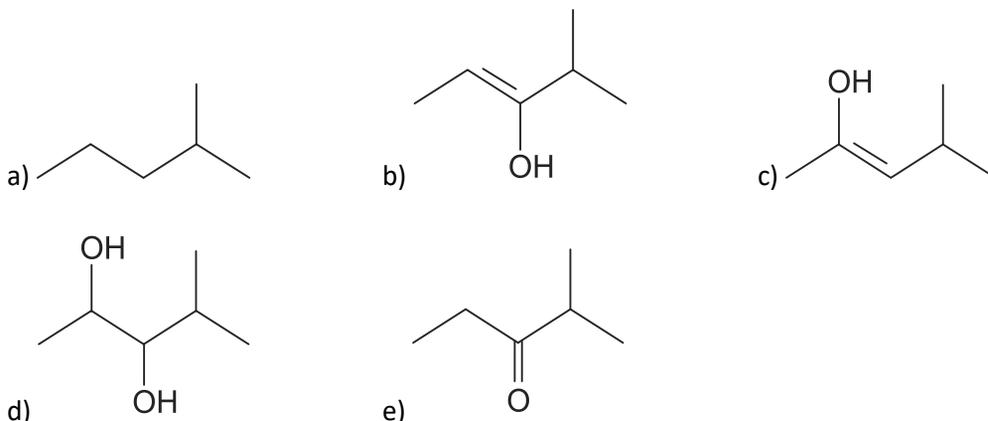
Observando o esquema de reações, é correto afirmar que a transformação de 1 em 2 e a de 2 em 3 envolvem, respectivamente, reações de

- a) hidrólise e oxidação.
- b) redução e oxidação.
- c) oxidação e oxidação.
- d) redução e hidrólise.
- e) redução e redução.

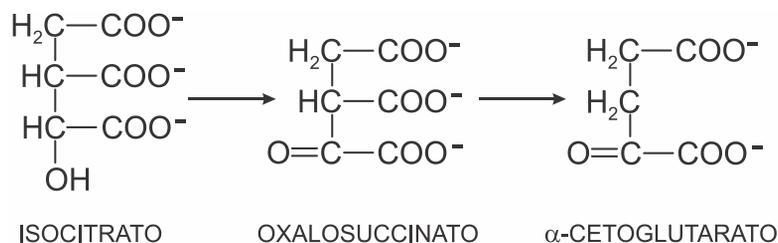
11) Considere a substância a seguir sofrendo oxidação na presença de uma solução diluída de permanganato de potássio (KMnO_4) em meio levemente alcalino.



Nestas condições, o produto orgânico da reação é:



12) No Ciclo do ácido cítrico, a conversão do isocitrato em α -cetoglutarato ocorre em duas etapas, como mostrado no esquema abaixo.

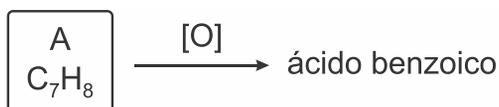


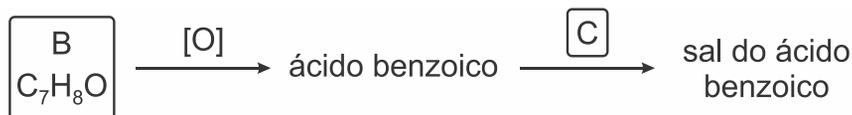
Verifica-se que, na conversão do isocitrato em oxalosuccinato e na conversão do oxalosuccinato em α -cetoglutarato ocorrem, respectivamente,

- uma redução e uma descarboxilação.
- uma oxidação e uma desidratação.
- uma redução e uma desidratação.
- uma desidratação e uma descarboxilação.
- uma oxidação e uma descarboxilação.

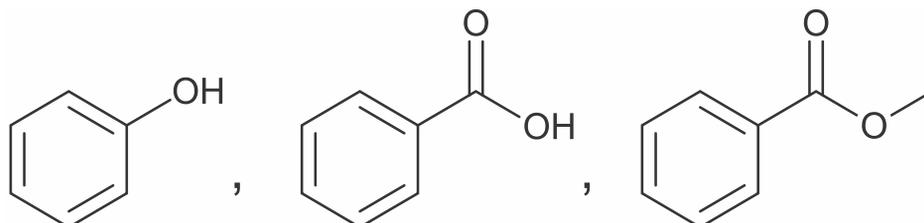
13) O ácido benzoico é um composto aromático e seu sal (benzoato de sódio) pode ser usado como conservante de alimentos. O ácido benzoico é barato e facilmente disponível. Ele é produzido comercialmente por oxidação parcial do tolueno (composto A) ou pode ser obtido a partir da oxidação do álcool benzílico (composto B), sendo essa última preparação muito comum nos laboratórios de graduação em química.

Considere as reações representadas a seguir e assinale a opção CORRETA:

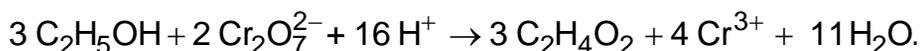




- a) Considerando as regras de nomenclatura IUPAC, o nome do tolueno (composto A) é etilbenzeno.
 b) O ácido benzoico deve ser tratado com uma base (composto C) para a formação do seu respectivo sal.
 c) O composto B é o agente oxidante na reação de oxidação para a obtenção do ácido benzoico.
 d) O cátion que forma o sal do ácido benzoico recebe o nome de benzoato.
 e) As fórmulas estruturais para o álcool benzílico (composto B), ácido benzoico e seu respectivo sal são:



- 14) Um tipo de “bafômetro” tem seu funcionamento baseado na reação representada por:



O produto orgânico que se forma nessa reação é um(a)

- a) ácido carboxílico.
 b) álcool.
 c) aldeído.
 d) cetona.

- 15) Leia atentamente as seguintes informações referentes a três substâncias denominadas de E, G e J.

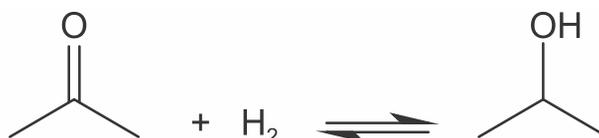
- I. O ácido propanoico é obtido a partir da oxidação da substância E.
 II. A substância G é isômero de posição do propanol.
 III. A substância J é isômero de função da substância G.

Considerando as informações a respeito das substâncias E, G e J, é correto afirmar que a substância

- a) E é uma cetona.
 b) J apresenta um heteroátomo.
 c) G é um éter.
 d) J apresenta cadeia carbônica ramificada.

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

O isopropanol (massa molar = 60 g/mol) é um álcool muito utilizado como solvente para limpeza de circuitos eletrônicos. A produção mundial desse álcool chega a 2,7 milhões de toneladas por ano. A indústria química dispõe de diversos processos para a obtenção de isopropanol, entre eles, o que envolve a reação de acetona (massa molar = 58 g/mol) com hidrogênio. A equação dessa reação é



16) A transformação de acetona em isopropanol é uma reação orgânica em que a acetona sofre

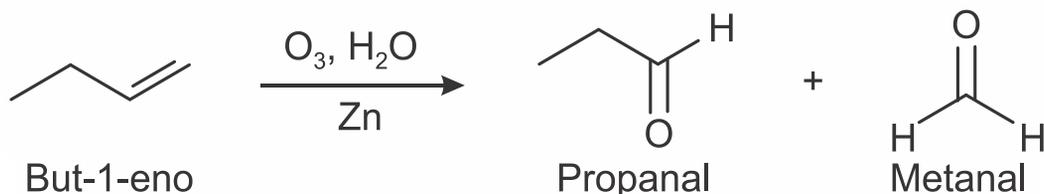
- a) hidrólise.
- b) substituição.
- c) hidratação.
- d) redução.
- e) esterificação.

17) Quando se abre uma garrafa de vinho, recomenda-se que seu consumo não demande muito tempo. À medida que os dias ou semanas se passam, o vinho pode se tornar azedo, pois o etanol presente sofre oxidação e se transforma em ácido acético.

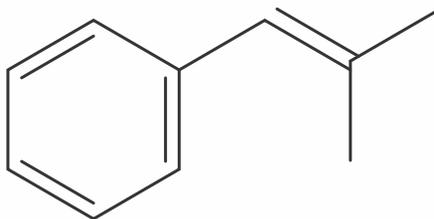
Para conservar as propriedades originais do vinho, depois de aberto, é recomendável

- a) colocar a garrafa ao abrigo de luz e umidade.
- b) aquecer a garrafa e guardá-la aberta na geladeira.
- c) verter o vinho para uma garrafa maior e esterilizada.
- d) fechar a garrafa, envolvê-la em papel alumínio e guardá-la na geladeira.
- e) transferir o vinho para uma garrafa menor, tampá-la e guardá-la na geladeira.

18) A ozonólise, reação utilizada na indústria madeireira para a produção de papel, é também utilizada em escala de laboratório na síntese de aldeídos e cetonas. As duplas ligações dos alcenos são clivadas pela oxidação com o ozônio (O_3), em presença de água e zinco metálico, e a reação produz aldeídos e/ou cetonas, dependendo do grau de substituição da ligação dupla. Ligações duplas dissustituídas geram cetonas, enquanto as ligações duplas terminais ou monossustituídas dão origem a aldeídos, como mostra o esquema.



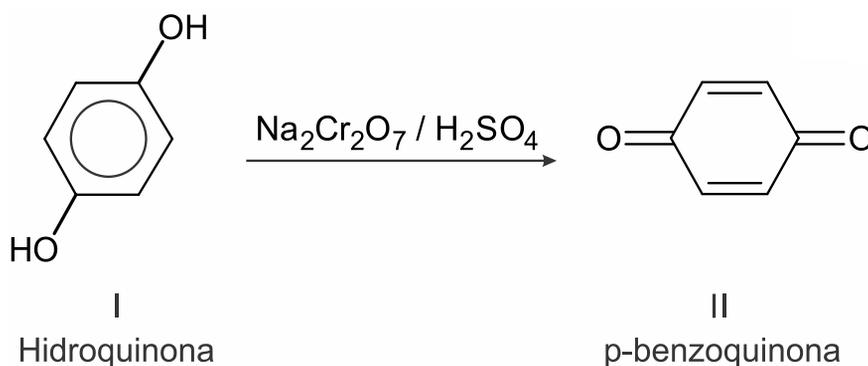
Considere a ozonólise do composto 1-fenil-2-metilprop-1-eno:



Quais são os produtos formados nessa reação?

- a) Benzaldeído e propanona.
- b) Propanal e benzaldeído.
- c) 2-fenil-etanal e metanal.
- d) Benzeno e propanona.
- e) Benzaldeído e etanal.

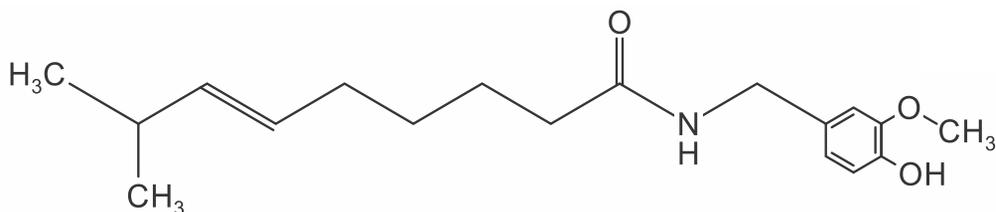
19) Os fenóis podem ser oxidados a derivados carbonilados com formação de benzoquinonas, conforme a equação abaixo.



O poder oxidante de II é usado por alguns artrópodes, como besouros, como agente químico de defesa. Analisando a equação e os compostos nela envolvidos, pode-se afirmar, EXCETO:

- a) O número de oxidação do carbono-1 aumenta durante o processo.
- b) O número de ligações duplas conjugadas é maior em II do que em I.
- c) Os compostos I e II são isômeros funcionais, sendo apenas I aromático.
- d) Os grupos funcionais presentes em I e II são hidroxilas fenólicas e carbonilas.

20) O spray de pimenta é um tipo de agente lacrimogêneo que possui a capsaicina como princípio ativo.



Fórmula estrutural da capsaicina

Baseado nas informações fornecidas e nos conceitos químicos é correto afirmar, exceto:

- a) A capsaicina possui os grupos funcionais amida, fenol e éter.
- b) A oxidação energética ($K_2Cr_2O_7$ ou $KMnO_4$ em meio ácido e quente) da capsaicina tem como produto majoritário um composto contendo o grupo funcional aldeído.
- c) Sob condições apropriadas a capsaicina pode sofrer ozonólise, formando compostos que apresentam a função química aldeído.
- d) Sob condições apropriadas, a capsaicina pode reagir com Br_2 em uma reação de adição.



GABARITOS

1) A

2) A

3) A

4) C

5) E

6) A

7) C

8) B

9) A

10) C

11) D

12) E

13) B

14) A

15) B

16) D

17) E

18) A

19) C

20) B