

## Reação orgânica: reação de oxidação

Professor: xxxxxx

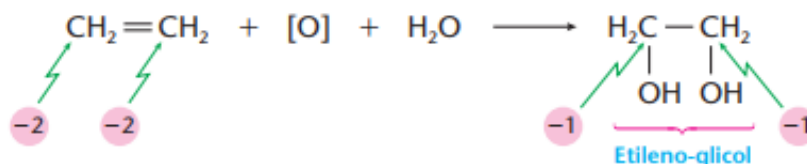
### Resumo

#### Reações de Oxidação

##### Oxidação em Alcenos (ligações duplas)

###### a) Oxidação branda

É feita oxidante em uma solução aquosa diluída, neutra ou levemente alcalina, geralmente, de permanganato de potássio. Indicamos o agente oxidante por [O] e temos a formação de um diálcool, também chamado de diol ou glicol:



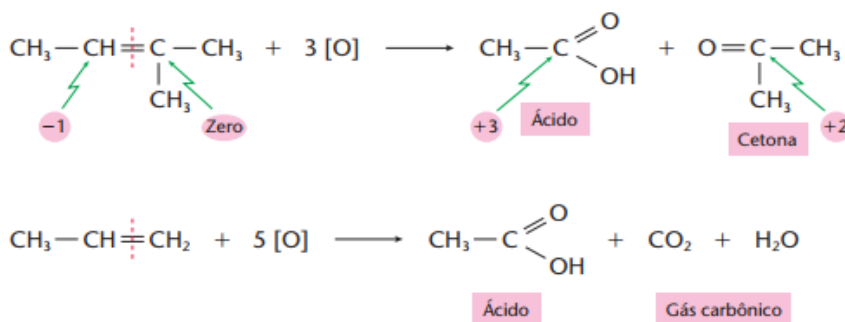
Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

**Obs.:** Reparem no aumento do nox do carbono, ou seja, perda de elétrons, caracterizando uma oxidação.

###### b) Oxidação enérgica

É feita usando-se como oxidante, uma solução aquosa de permanganato ou dicromato de potássio em meio ácido (em geral  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

O agente oxidante formado atacará o alceno, quebrando a molécula na ligação dupla e produzindo ácido carboxílico e/ou cetona e/ou gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ):

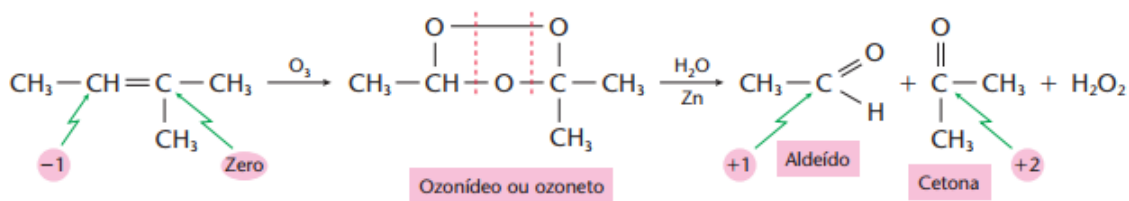


Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

O tipo de produto obtido depende da posição da ligação dupla:

- **Se • carbono for primário produz  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ;**
- **Se • carbono for secundário produz ácido carboxílico;**
- **Se • carbono for terciário produz cetona.**

###### c) Ozonólise



Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

Aqui, o zinco é utilizado para quebra da água oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), impedindo que ela oxide o aldeído para ácido carboxílico.

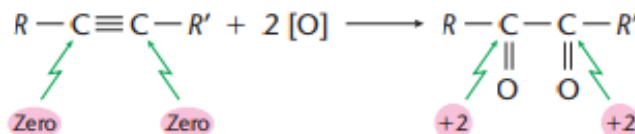
Podemos perceber que:

- O carbono primário ou secundário da ligação dupla produz aldeídos;
- O carbono terciário produz cetona.

### Oxidação em Alcinos (ligações triplas)

#### a) Oxidação branda

Utilizando o permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) em solução aquosa neutra ou levemente alcalina, os alcinos produzem dicetonas, compostos orgânicos com duas carbonilas secundárias:

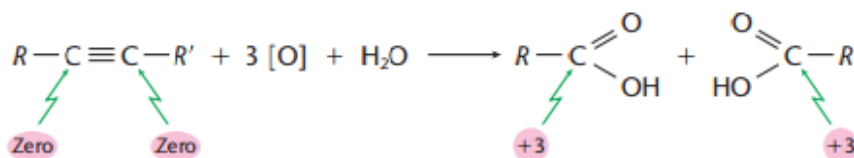


Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

Obs.: Caso R ou R' for o hidrogênio, nessa extremidade, ocorrerá formação de um aldeído.

#### b) Oxidação enérgica

Essa oxidação é feita com aquecimento, de solução ácida de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>). Há quebra da cadeia por completo, diferente da oxidação branda, onde somente as ligações Pi(π) são quebradas, e por fim, forma-se ácidos carboxílicos.



Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004

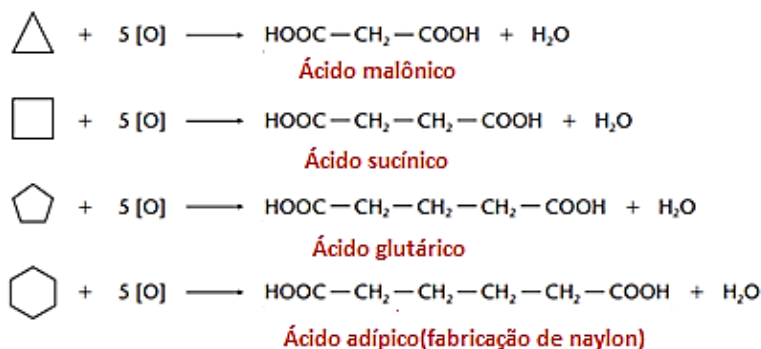
Obs.: Caso R ou R' for o hidrogênio, ao invés da formação dos ácidos, teremos CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### Oxidação de ciclanos

A teoria das tensões dos anéis de Baeyer diz, resumidamente, que:

“Nos ciclanos, as valências devem ser entortadas ou flexionadas para fechar o anel, e isso cria uma tensão que torna o anel instável (ou seja, de fácil ruptura).”

Anéis de 3 e 4 carbonos são quebrados com maior facilidade por conta dessa tensão. Oxidantes mais fortes como HNO<sub>3</sub> concentrado, KMnO<sub>4</sub> em solução ácida, conseguem quebrar também os anéis de 5 e 6 carbonos. Na quebra desses anéis, são produzidos ácidos dicarboxílicos (diácidos):

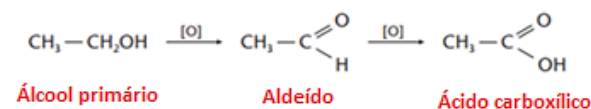


**Obs.:** Uma importante diferenciação em relação aos alcenos, é que o  $\text{KMnO}_4$ , em solução aquosa neutra, não reage com os ciclanos.

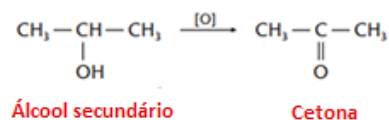
### Oxidação de álcoois

Os oxidantes enérgicos, como  $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em meio ácido, serão usados na oxidação de álcoois, e seus produtos se diferenciam pelo tipo de álcool que será oxidado: Primário, secundário ou terciário.

**Primário:**



**Secundário:**



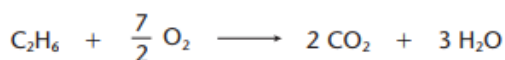
**Obs.:** Álcoois terciários não se oxidam, caso as condições de oxidação sejam extremas, a molécula irá quebra-se.

### Combustão

Em geral, os compostos orgânicos sofrem combustão. Essa reação é uma oxidação acontece com o rompimento da cadeia carbônica, liberando grande quantidade de energia e gerando como produto  $\text{CO}$  (se a reação for incompleta) ou  $\text{CO}_2$  (se a reação for completa). O hidrogênio produz  $\text{H}_2\text{O}$ , o nitrogênio produz  $\text{NO}$  ou  $\text{NO}_2$ ; e assim por diante.

Veja os exemplos:

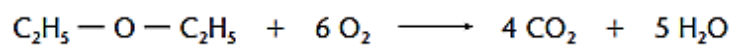
Combustão completa



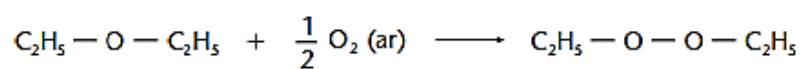
Combustão incompleta



O éter mais comum, o dietílico, é muito inflamável e até explosivo. Sua combustão completa segue o padrão de combustão e tem com produtos os mesmos das combustões orgânicas:  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

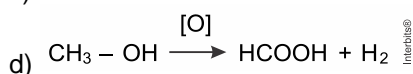
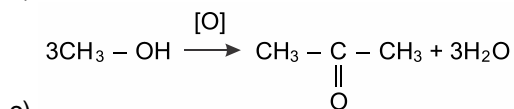
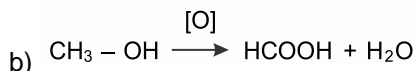
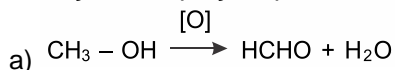


Obs.: Os éteres (especialmente o éter dietílico) quando oxidados lentamente pelo oxigênio do ar, dão origem a peróxidos:

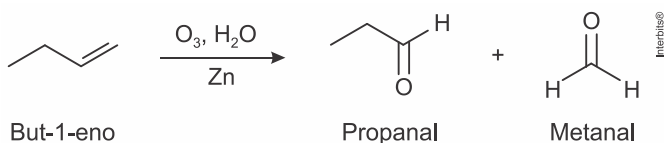


Exercícios

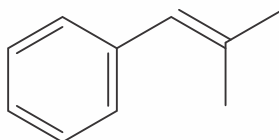
1. Bebidas alcóolicas, como licores artesanais, podem, algumas vezes, apresentar metanol, uma substância tóxica, imprópria para o consumo. Quando exposto a algum agente oxidante, o metanol sofre oxidação. A equação química dessa reação é



2. 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 ( $\text{O}_3$ ), 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:



1-fenil-2-metilprop-1-eno

MARTINO, A. *Química, a ciência global*. Goiânia: Editora W, 2014 (adaptado).

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.

3. 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

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

4. A análise de um composto orgânico oxigenado de fórmula geral  $C_xH_yO_z$  permitiu uma série de informações sobre o comportamento químico da substância.

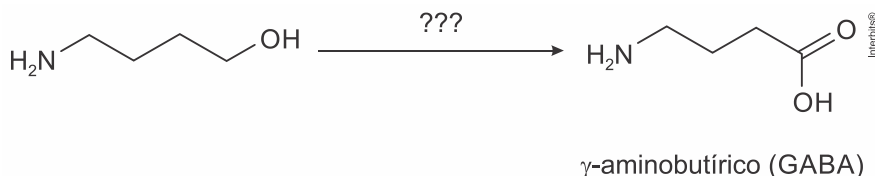
- A combustão completa de uma amostra contendo 0,01 mol desse composto forneceu 1,76 g de  $CO_2$  e 0,72 g de água.
- Esse composto não sofre oxidação em solução de  $KMnO_4$  em meio ácido.
- A redução desse composto fornece um álcool.

Dados: C = 12; H = 1; O = 16.

Com base nessas afirmações é possível deduzir que o nome do composto é

- etoxi etano.
- butanal.
- butan-2-ol.
- butanona.

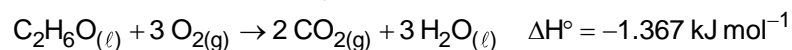
5. O ácido  $\gamma$ -aminobutírico (GABA) é um aminoácido que age no sistema nervoso central. Distúrbios na biossíntese ou metabolização deste ácido podem levar ao desenvolvimento de epilepsia. A última etapa da síntese química do GABA utiliza reação de oxidação de álcool.



Qual reagente oxidante deve ser utilizado para realizar esta síntese?

- $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2/\text{Pt}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$
- $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

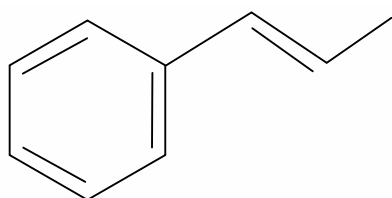


O etanol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\ell)}$ , densidade de  $0,80 \text{ g mL}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , é utilizado na obtenção de energia, de acordo com a reação química representada pela equação, e na produção de bebidas alcoólicas. O etanol, ao ser ingerido, é parcialmente oxidado no organismo, o que leva à produção de etanal, substância química que pode provocar enjoo e dor de cabeça.

6. Considerando-se a estrutura das substâncias químicas citadas no texto e que a oxidação parcial do etanol leva à produção do etanal, é correto afirmar:

- a) A cadeia carbônica do etanol é constituída por um carbono primário e um carbono secundário.
- b) O etanal é uma substância química da classe dos aldeídos, representada pela fórmula molecular  $C_2H_4O$ .
- c) O etanal é um composto orgânico que apresenta um grupo hidroxila,  $-OH$ , ligado a carbono insaturado.
- d) A oxidação parcial do etanol indica que um dos átomos de carbono da estrutura do álcool recebeu elétrons.
- e) O etanol e o etanal são compostos isômeros porque apresentam a mesma fórmula molecular e diferentes fórmulas estruturais.

7. 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.



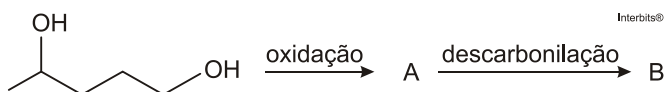
1-fenil-1-propeno

Interbits®

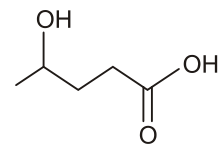
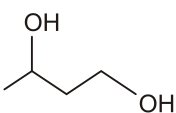
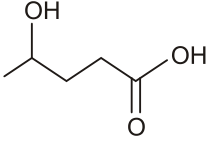
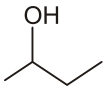
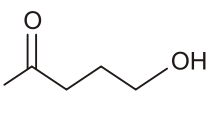
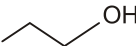
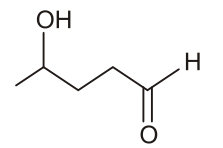
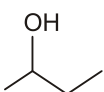
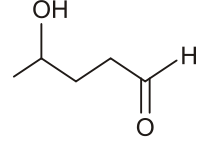
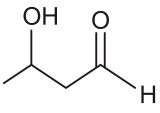
Os produtos obtidos na oxidação do alceno representado, em solução aquosa de  $KMnO_4$ , são:

- 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.

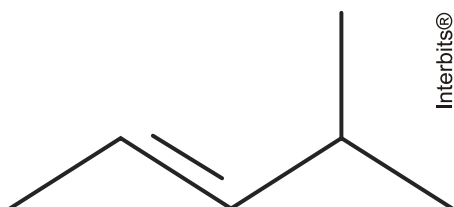
8. O 1,4-pentanodiol pode sofrer reação de oxidação em condições controladas, com formação de um aldeído A, mantendo o número de átomos de carbono da cadeia. O composto A formado pode, em certas condições, sofrer reação de descarboxilação, isto é, cada uma de suas moléculas perde  $CO$ , formando o composto B. O esquema a seguir representa essa sequência de reações:



Os produtos A e B dessas reações são:

	A	B
a)		
b)		
c)		
d)		
e)		

9. Considere a substância a seguir sofrendo oxidação na presença de uma solução diluída de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em meio levemente alcalino.



Nestas condições, o produto orgânico da reação é:



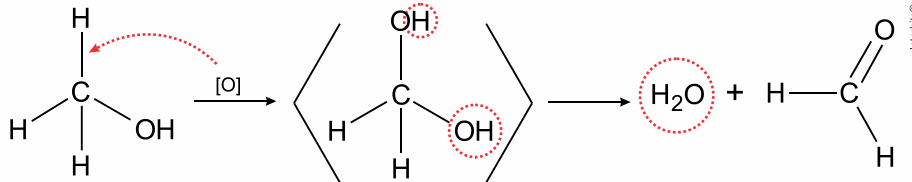


Gabarito

Resposta da questão 1:

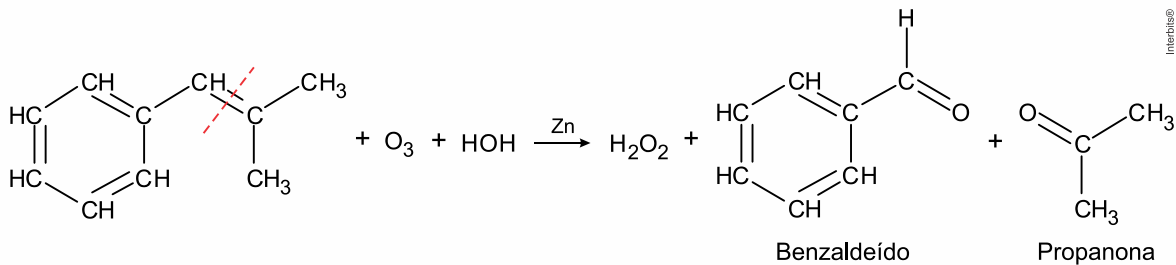
[A]

Esquema reacional da oxidação parcial do metanol (que pode ocorrer em maior escala nas bebidas contaminadas por este álcool):



Resposta da questão 2:

[A]



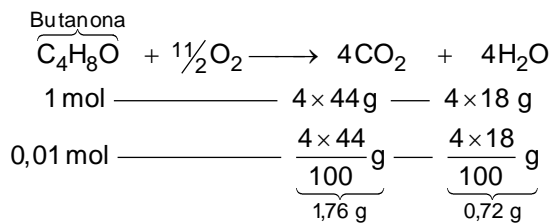
Resposta da questão 3:

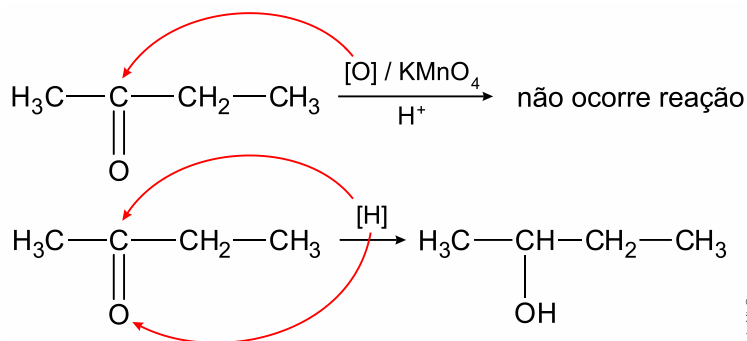
[E]

É recomendável transferir o vinho para uma garrafa menor, tampá-la e guardá-la na geladeira para evitar a oxidação (contato com o oxigênio do ar) e diminuir a velocidade das reações envolvidas neste processo.

Resposta da questão 14:

[D]





Resposta da questão 5:

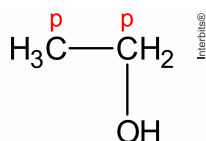
[C]

Os alcoóis primários quando expostos a um agente oxidante como o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ou permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em meio ácido podem sofrer oxidação a aldeído e finalmente em ácido carboxílico.

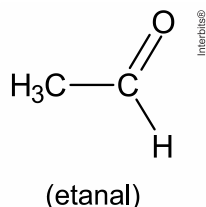
Resposta da questão 6:

[B]

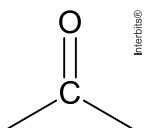
[A] Incorreta. A cadeia carbônica do etanol é constituída por dois carbonos primários (carbonos ligados a um átomo de carbono).



[B] Correta.

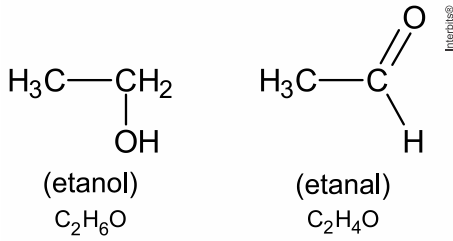


[C] Incorreta. O etanal é um composto orgânico que apresenta um grupo carbonila.



[D] Incorreta. A oxidação parcial do etanol indica que um dos átomos de carbono da estrutura do álcool apresentou aumento de Nox.

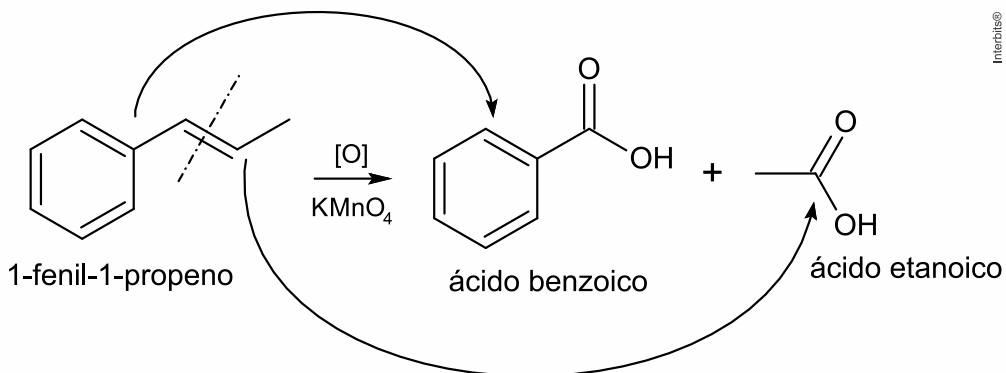
[E] Incorreta. O etanol e o etanal não são compostos isômeros, pois suas fórmulas moleculares são diferentes.



Resposta da questão 7:

[A]

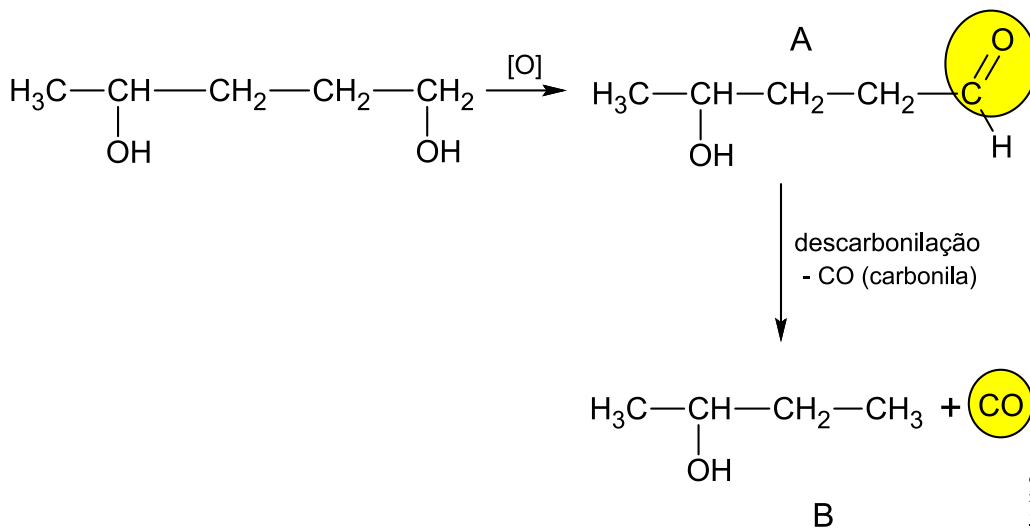
Teremos:



Resposta da questão 8:

[D]

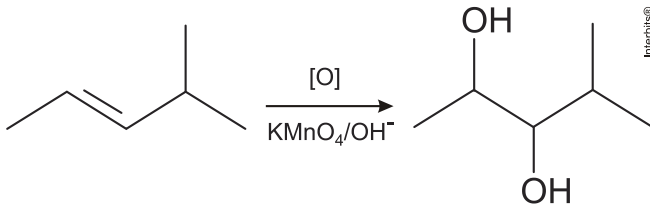
Teremos:



Resposta da questão 9:

[D]

Teremos:

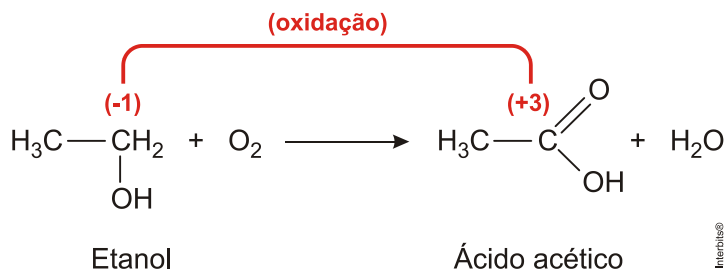


Resposta da questão 10:

[C]

Análise das afirmações:

[I] **Correta.** O etanol sofre oxidação.



[II] **Incorreta.** O Nox do carbono carboxílico do ácido acético é igual a +3.

[III] **Correta.** O gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ) atua como agente oxidante (provoca a oxidação do carbono do grupo funcional).

[IV] **Incorreta.** O Nox do carbono que possui o grupo funcional no etanol é igual a -1.