

Reação orgânica: reação de oxidação

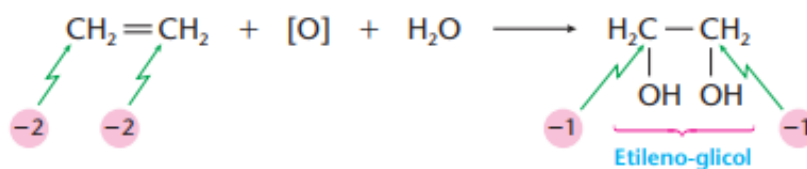
Resumo

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:



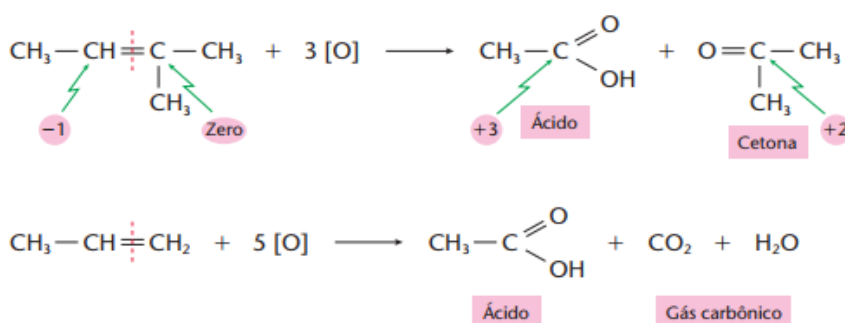
Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

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 H₂SO₄).

O agente oxidante formado atacará o alceno, quebrando a molécula na ligação dupla e produzindo ácido carboxílico e/ou cetona e/ou gás carbônico (CO₂):

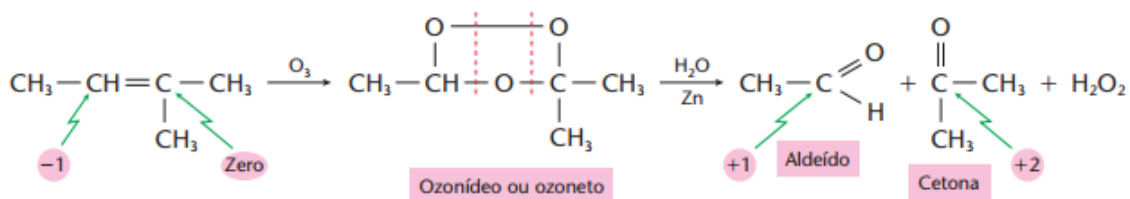


Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

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

- Se • carbono for primário produz CO₂ e H₂O;
- 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 (H₂O₂), impedindo que ela oxide o aldeído para ácido carboxílico.

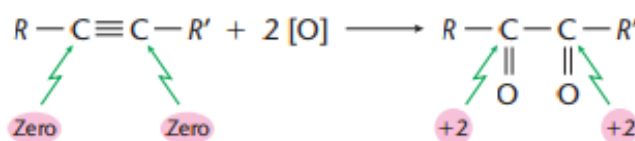
Podemos perceber que:

- 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 (KMnO₄) em solução aquosa neutra ou levemente alcalina, os alcinos produzem dicetonas, compostos orgânicos com duas carbonilas secundárias:

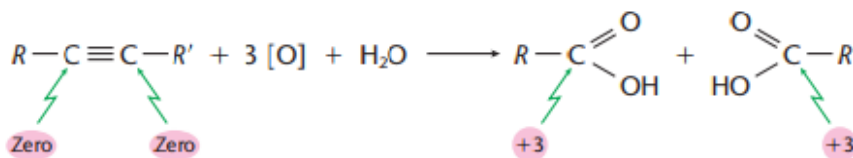


Ricardo Feltre, volume único, 6ª ed, 2004.

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 (KMnO₄). 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 CO₂ e H₂O.

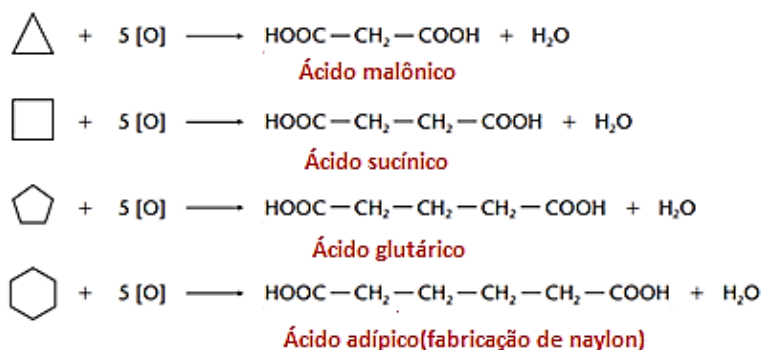
Oxidação de ciclanos

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 HNO₃ concentrado, KMnO₄ em solução ácida, conseguem quebrar também os anéis de 5 e 6 carbonos.

Na quebra desses anéis, são produzidos ácidos dicarboxílicos (diácidos):

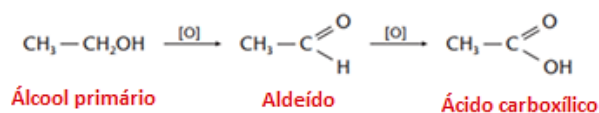


Obs.: Uma importante diferenciação em relação aos alcenos, é que o KMnO₄, em solução aquosa neutra, não reage com os ciclanos.

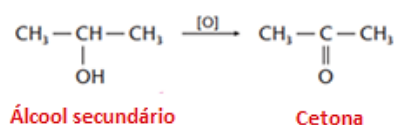
Oxidação de álcoois

Os oxidantes enérgicos, como KMnO₄ ou K₂Cr₂O₇ 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 CO (se a reação for incompleta) ou CO₂ (se a reação for completa). O hidrogênio produz H₂O, o nitrogênio produz NO ou NO₂; e assim por diante.

Veja os exemplos:

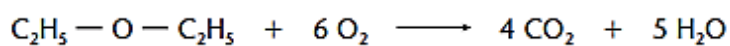
Combustão completa



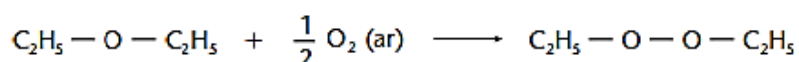
Combustão incompleta



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: CO₂ e H₂O.

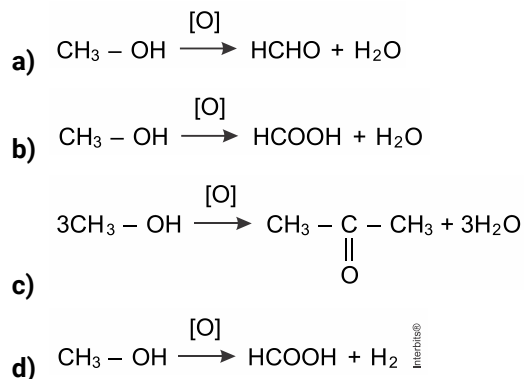


Obs.: Os éteres (especialmente o éter dietílico) quando oxidados lentamente pelo oxigênio do ar, dão origem a peróxidos:

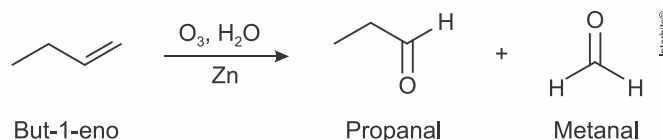


Exercícios

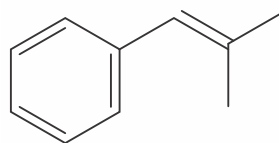
1. Bebidas alcóolicas, como licores artesanais, podem, algumas vezes, apresentar metanol, uma substância tóxica, imprópria para o consumo. Quando exposto a algum agente oxidante, o metanol sofre oxidação. A equação química dessa reação é



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 (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 dissubstituídas geram cetonas, enquanto as ligações duplas terminais ou monossubstituídas 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?

- Benzaldeído e propanona.
- Propanal e benzaldeído.
- 2-fenil-etanal e metanal.
- Benzeno e propanona.
- 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.

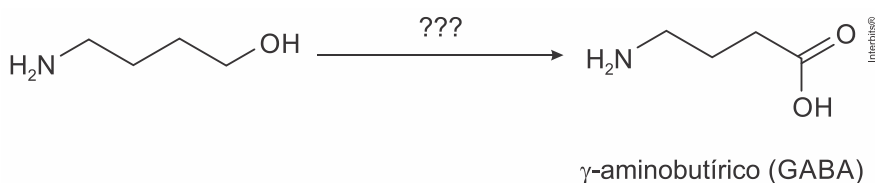
4. A análise de um composto orgânico oxigenado de fórmula geral $C_xH_yO_z$ permitiu uma série de informações sobre o comportamento químico da substância.

- 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

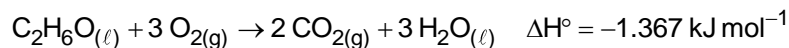
- etoxi etano.
 - butanal.
 - butan-2-ol.
 - butanona.
5. O ácido γ – aminobutírico (GABA) é um aminoácido que age no sistema nervoso central. Distúrbios na biossíntese ou metabolização deste ácido podem levar ao desenvolvimento de epilepsia. A última etapa da síntese química do GABA utiliza reação de oxidação de álcool.



Qual reagente oxidante deve ser utilizado para realizar esta síntese?

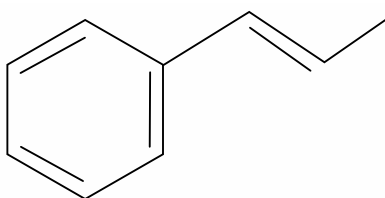
- $NaCl/H_2O$
- H_2/Pt
- $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$
- $Cl_2/FeCl_3$
- $H_2O/NaOH$

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°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 cadeia carbônica do etanol é constituída por um carbono primário e um carbono secundário.
 - O etanal é uma substância química da classe dos aldeídos, representada pela fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.
 - O etanal é um composto orgânico que apresenta um grupo hidroxila, $-\text{OH}$, ligado a carbono insaturado.
 - A oxidação parcial do etanol indica que um dos átomos de carbono da estrutura do álcool recebeu elétrons.
 - 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.



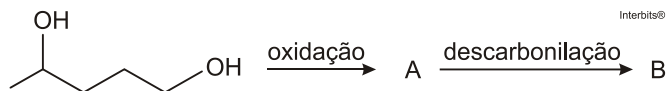
1-fenil-1-propeno

Intertise®

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

- Ácido benzoico e ácido etanoico.
- Ácido benzoico e ácido propanoico.
- Ácido etanoico e ácido 2-feniletanoico.
- Ácido 2-feniletanoico e ácido metanoico.
- Ácido 2-feniletanoico e ácido propanoico.

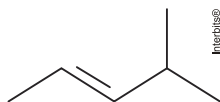
8. O 1,4-pentanodiol pode sofrer reação de oxidação em condições controladas, com formação de um aldeído A, mantendo o número de átomos de carbono da cadeia. O composto A formado pode, em certas condições, sofrer reação de descarbonilação, isto é, cada uma de suas moléculas perde CO, formando o composto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



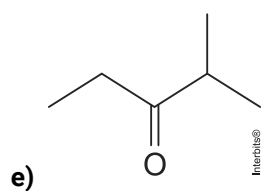
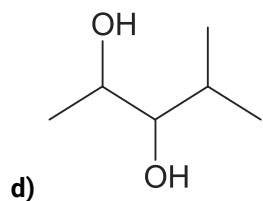
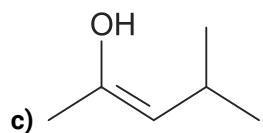
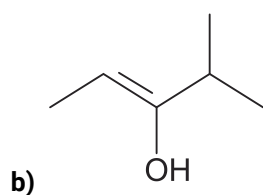
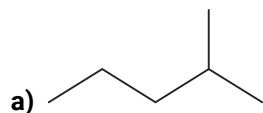
Os produtos A e B dessas reações são:

	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 (KMnO_4) em meio levemente alcalino.

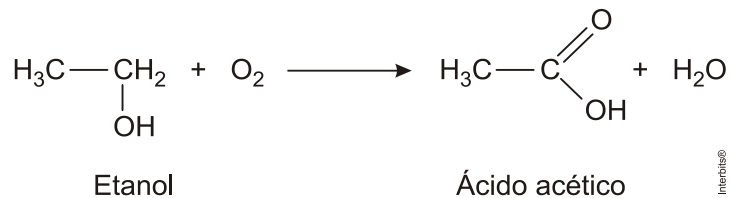


Nestas condições, o produto orgânico da reação é:



- 10.** A palavra vinagre vem do latim vinum, “vinho”, e acre, “azedo”. Desde a Antiguidade, a humanidade sabe fabricar vinagre; basta deixar o vinho azedar. Nessa reação, o etanol reage com o oxigênio (O₂) e transforma-se em ácido acético.

Química na abordagem do cotidiano. Tito e Canto Vol.3



De acordo com a equação da reação química acima, de obtenção do ácido acético (componente do vinagre), foram realizadas as seguintes afirmações:

- I. O etanol sofre oxidação.
- II. O Nox do carbono carboxílico do ácido acético é igual a -3.
- III. O gás oxigênio (O₂) atua como agente oxidante.
- IV. O Nox do carbono que possui o grupo funcional no etanol é igual a +1.

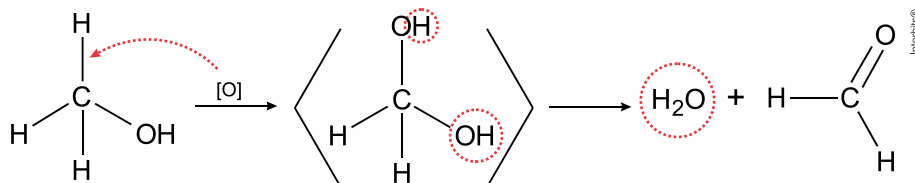
Estão corretas, somente,

- a) I, III e IV.
- b) II e IV.
- c) I e III.
- d) II, III e IV.
- e) I e II.

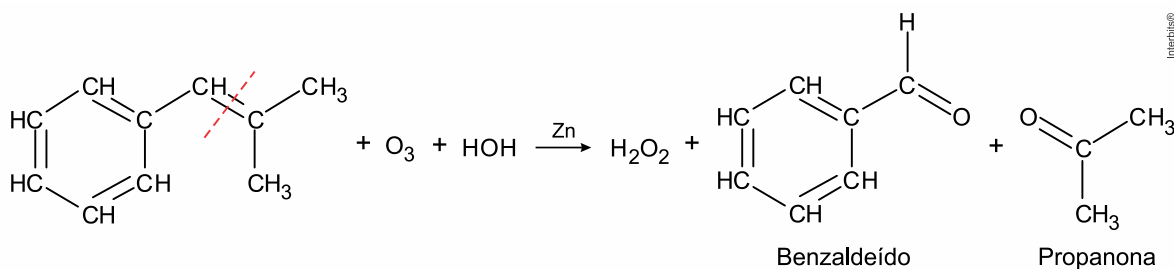
Gabarito

1. A

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



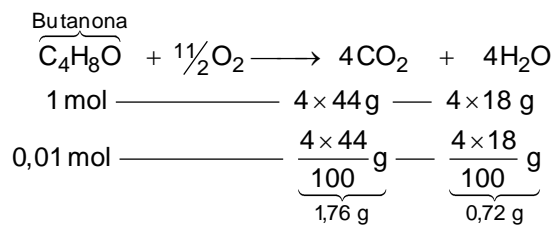
2. A



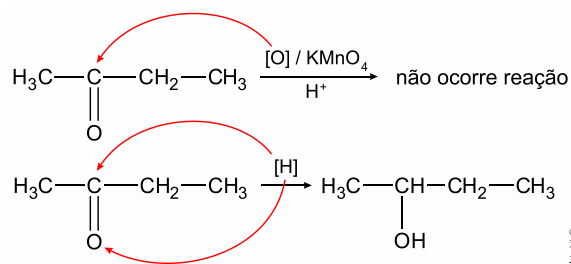
3. E

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.

4. D



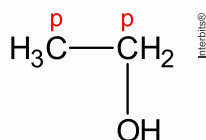
5. C



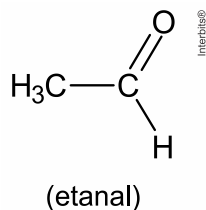
Os alcoóis primários quando expostos a um agente oxidante como o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ou permanganato de potássio (KMnO_4) em meio ácido podem sofrer oxidação a aldeído e finalmente em ácido carboxílico.

6. B

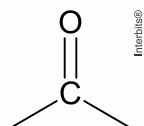
a) Incorreta. A cadeia carbônica do etanol é constituída por dois carbonos primários (carbonos ligados a um átomo de carbono).



b) Correta.

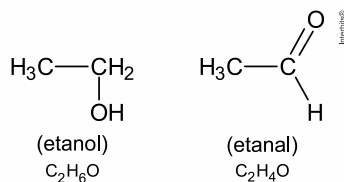


c) Incorreta. O etanal é um composto orgânico que apresenta um grupo carbonila.

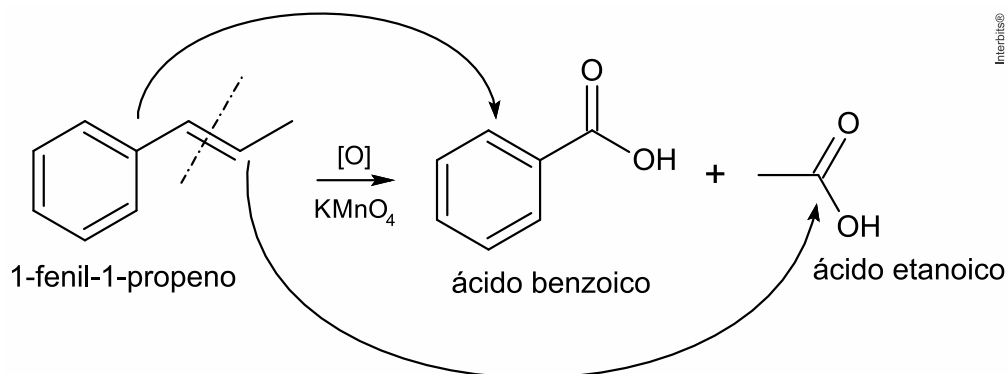


d) Incorreta. A oxidação parcial do etanol indica que um dos átomos de carbono da estrutura do álcool apresentou aumento de Nox.

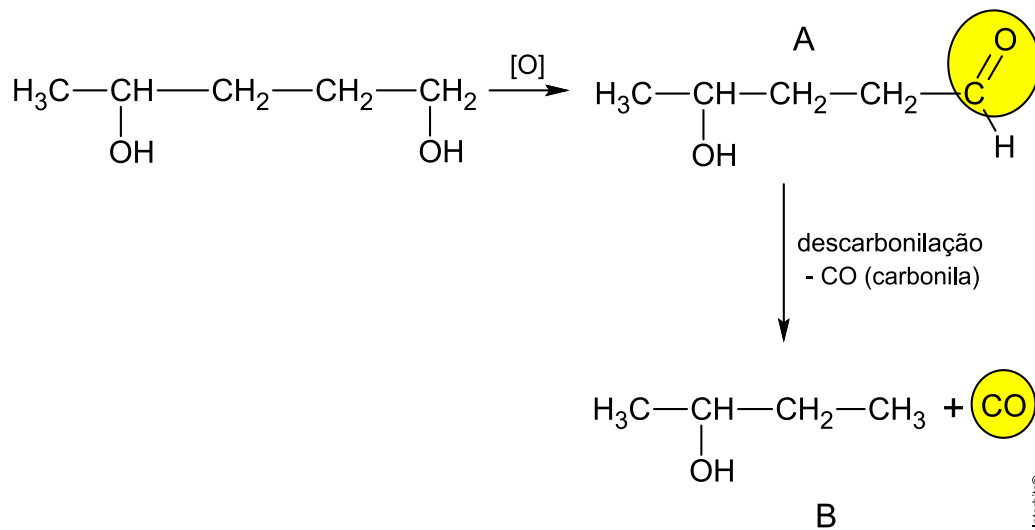
e) Incorreta. O etanol e o etanal não são compostos isômeros, pois suas fórmulas moleculares são diferentes.



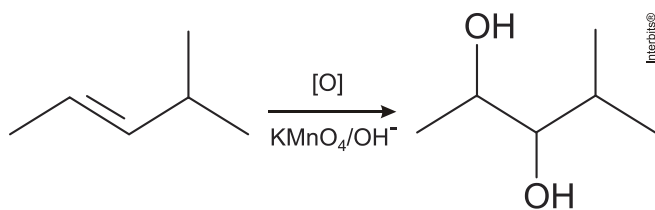
7. A
Teremos:



8. D
Teremos:



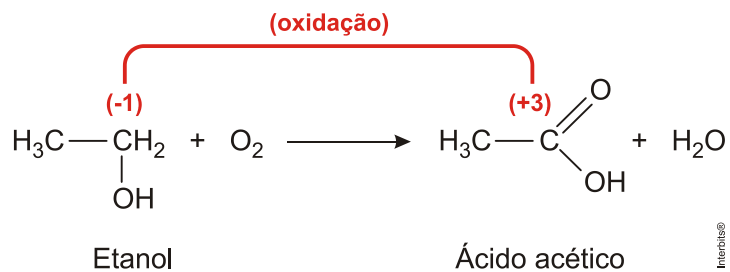
9. D
Teremos:



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 (O₂) 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.