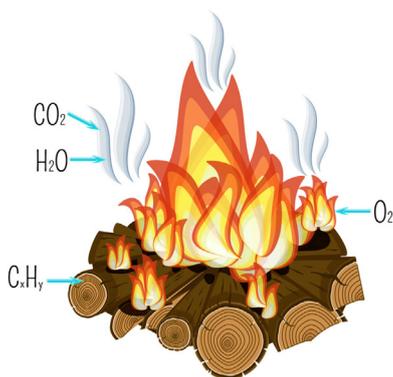




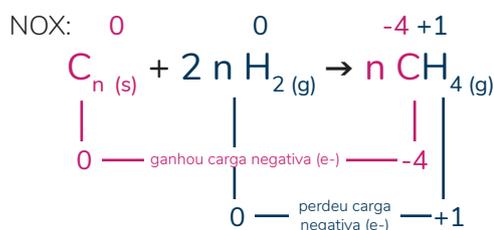
# REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Você sabia que as reações de combustão também são reações de oxirredução?



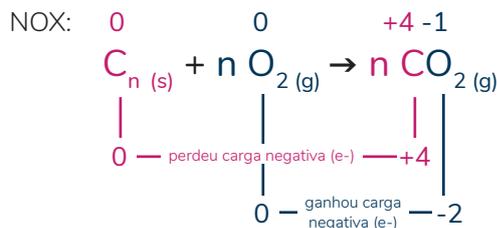
Representação esquemática da queima da madeira com equações químicas de sua combustão

Quando em um reação química um mesmo elemento químico perde ou ganha elétrons, essa reação é uma reação redox. A perda e ganho de elétrons, pode ser de forma efetiva ou de forma aparente, como é o caso da maioria dos compostos orgânicos.



Na reação entre o carbono e o gás hidrogênio formando  $CH_4$  representada acima, temos uma transferência aparente de elétrons. Não há a formação de íons, mas o carbono, por ser mais eletronegativo que o H, tem seu NOX reduzido. A substância que causou a redução do carbono nesse caso é o gás hidrogênio - o agente redutor.

No exemplo abaixo, o número de oxidação do carbono aumentou para +4, seu nox máximo! Nas reações orgânicas, a oxidação do C só é completa quando há a formação de  $CO_2$ .



Na química orgânica, podemos simplificar a **oxidação** entendendo-a como o aumento do número de ligações C-O.

A **redução**, ao contrário, seria o aumento do número de ligações C-H.

Vamos estudar mais a fundo algumas reações de oxidação e redução, que não são tão óbvias quanto as combustões!



Resumo:

- ▶ Substâncias orgânicas também sofrem reações redox.
- ▶ Como são substâncias covalentes, esse “nox” é aparente: a carga formal.
- ▶ C oxidar: aumentar o número de ligações C-O.
- ▶ C reduzir: aumentar o número de ligações C-H.

## AGENTES OXIDANTES

Nas reações orgânicas, são utilizados alguns agentes oxidantes mais comuns. O agente oxidante é aquele que vai *promover a oxidação* do substrato, ele mesmo sofrendo a redução.

*Agente oxidante ⇒ retira elétrons do substrato ⇒ recebe elétrons ⇒ sofre redução*

*Agente redutor ⇒ doa elétrons para o reagente ⇒ perde elétrons ⇒ sofre oxidação*

Os **agentes oxidantes são espécies eletrofílicas** (deficientes em elétrons), e atuam como **Ácidos de Lewis**, recebendo os elétrons do substrato.

Os oxidantes mais comuns são permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), Cromato de Potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) E Dicromato de Potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), sendo o Permanganato o agente oxidante mais comum.



## Permanganato de Potássio

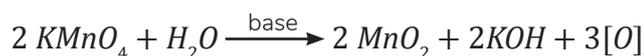
O permanganato é um bom agente oxidante porque o átomo central está em um alto estado de oxidação. Neste composto, o Manganês tem nox +7, seu estado de oxidação máximo!

Por isso, ele não pode mais oxidar e está extremamente deficiente em elétrons, e sua única opção é se reduzir. A redução deste composto libera vários átomos de oxigênio, que por sua vez atacam o substrato, oxidando a molécula.

Uma solução de permanganato em meio básico é chamada de **Reagente de Bayer**. Em meio alcalino, ele se decompõe, produzindo três átomos de oxigênio, chamados de oxigênios nascentes.



Reagente de Bayer



Essa reação dá origem a uma **oxidação branda** do substrato, pois há pouco oxigênio no meio, e o substrato não é completamente oxidado.

Quando o Permanganato está em meio ácido e sob aquecimento, são produzidos 5 oxigênios nascentes. Por isso, a reação é mais intensa, e a oxidação é chamada de **oxidação enérgica**.



O que muda da oxidação branda para enérgica é a capacidade do meio de oxidar os carbonos. Na oxidação branda, será produzido um álcool a partir de um alceno. Na oxidação enérgica, as espécies formadas possuem um carbono mais oxidado do que um carbono de álcool. Esse carbono faz mais ligações C-O, podendo ser uma carbonila (C=O) ou carboxila (-COOH).

A oxidação completa de um hidrocarboneto ou qualquer função orgânica acontece quando o carbono está em seu nox máximo +4, na molécula de CO<sub>2</sub>.

Resumo:

- ▶ Precisamos de um agente oxidante nas reações redox.
- ▶ Os agentes oxidantes são eletrofílicos e atuam como ácidos de Lewis.
- ▶ O agente mais comum é o permanganato de potássio: KMnO<sub>4</sub>.
  - » Nesse composto, Mn tem seu nox máximo +7.
- ▶ O KMnO<sub>4</sub> produz oxigênios nascentes.
  - » Oxigênios nascentes são átomos de oxigênio livres (radicais) com alto poder oxidantes.
- ▶ Permanganato em meio básico
  - » Reagente de Bayer
  - » Oxidação Branda
  - » Produz um álcool a partir de um alceno
- ▶ Permanganato em meio ácido
  - » Sob aquecimento
  - » Oxidação Enérgica
  - » Produz cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos

## OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Vamos estudar nesta apostila as oxidações de Alcanos, alcenos e alcinos. Mais pra frente estudaremos as reações hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos.

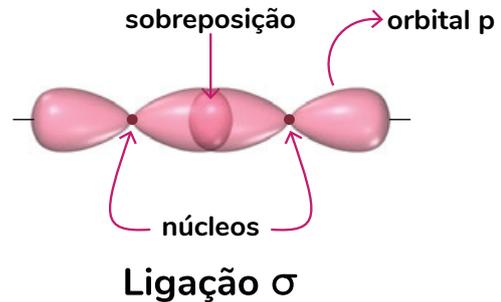
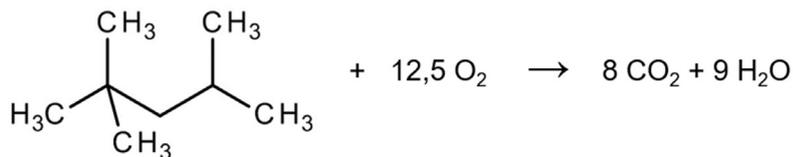


## Oxidação de Alcanos

Os alcanos são, de longe, os hidrocarbonetos mais estáveis. As ligações sigma C-C são muito fortes, então são necessárias condições extremamente energéticas para que essas ligações sejam rompidas.

Uma reação que atende a esses requisitos é a **combustão**. Por isso, hidrocarbonetos são bons combustíveis: muito estáveis à temperatura ambiente, mas sofrem combustões extremamente energéticas.

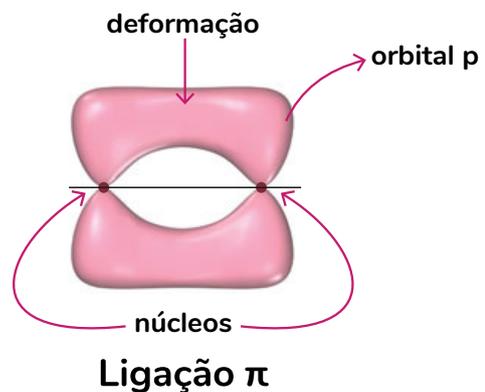
Um exemplo de oxidação de alcanos é a combustão do isooctano, principal componente da gasolina. Como são muito energéticas, em presença de oxigênio suficiente todas as ligações C-C são rompidas, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Se a combustão for incompleta, podem se formar produtos menos oxidados.



## Oxidação de Alcenos

Os alcenos são mais suscetíveis à oxidação porque possuem ligações pi. As ligações pi são bem mais fracas do que as ligações sigma, porque acontecem com a deformação do orbital p, e não com a sobreposição.

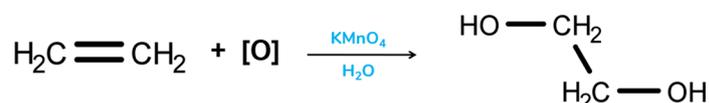
**Por isso, é a ligação pi dos alcenos que vai ser rompida pelo átomo de oxigênio nas oxidações.** Temos que prestar atenção nos átomos de Carbono que fazem ligações duplas!



### 1. Oxidação Branda de Alcenos

A oxidação branda de alcenos acontece quando temos um alceno e o **Reagente de Bayer** ( $\text{KMnO}_4$  em meio levemente básico).

Nessas reações, o temos poucos oxigênios nascentes. Por isso, o alceno não é totalmente oxidado. Os oxigênios atacam a ligação pi, que é rompida. Novas ligações são formadas com o oxigênio.





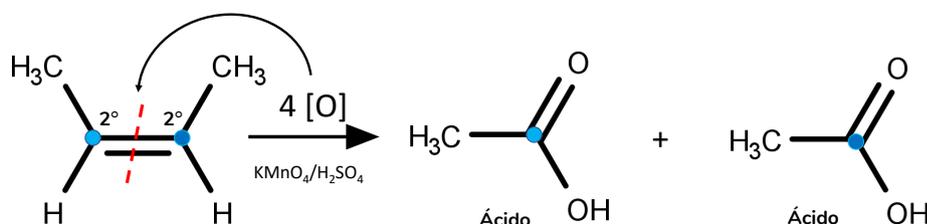
## 2. Oxidação Energética de Alcenos

Na oxidação energética, **a cadeia carbônica é rompida na ligação dupla!**

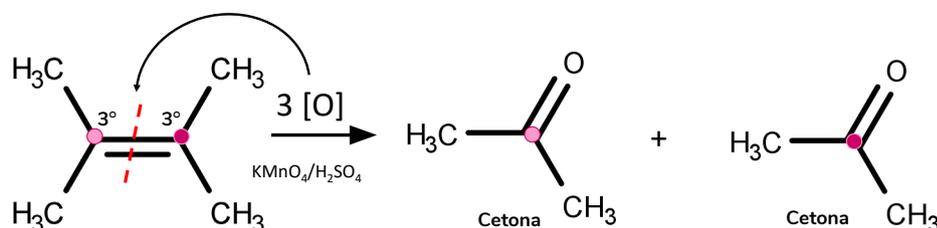
Os carbonos cuja ligação foi rompida são muito mais oxidados, formando produtos com pelo menos duas ligações C-O. O tipo de produto vai depender se o carbono é primário, secundário ou terciário.

Tipo de Carbono	Função do produto
Primário	CO <sub>2</sub>
Secundário	Ácido Carboxílico
Terciário	Cetona

► **Carbono secundário:** Caso a ligação dupla esteja entre dois carbonos não ramificados (secundários), os produtos obtidos são ácidos carboxílicos.

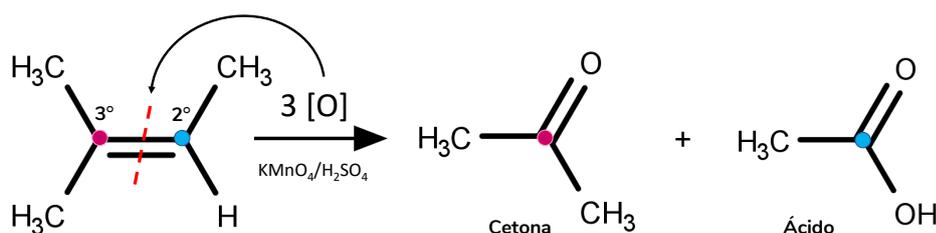


► **Carbono terciário:** obtém-se como produtos apenas cetonas.



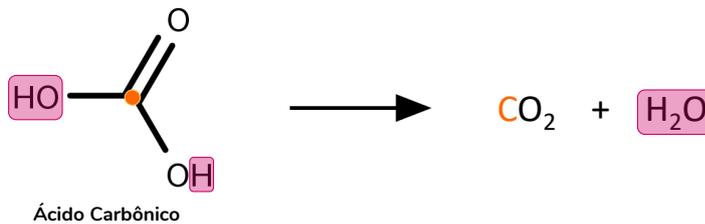
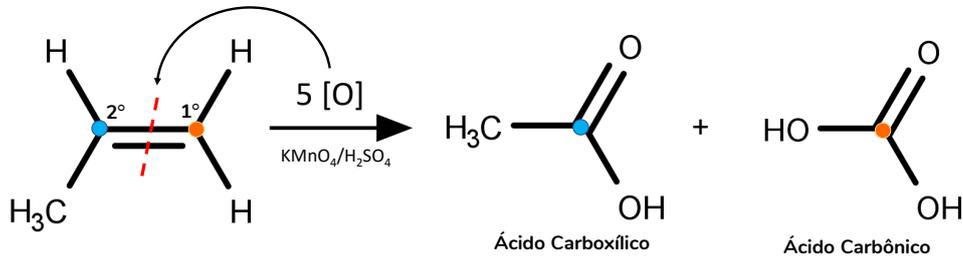
► **Mais de um tipo de carbono:** Se a ligação dupla se encontra entre dois carbonos diferentes, obtém-se como produto orgânico uma mistura de funções, de acordo com cada tipo de carbono.

» **Carbono secundário e terciário:** o produto será uma cetona (vinda do carbono terciário) e um ácido (do carbono secundário).

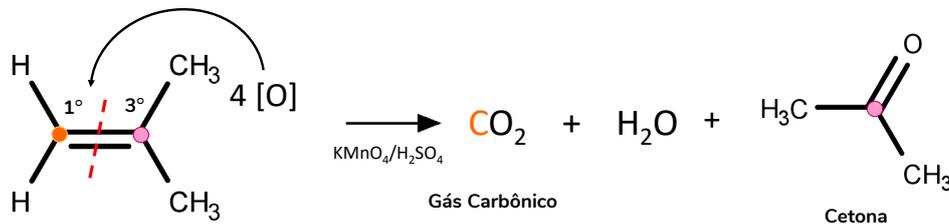




» **Carbono secundário e primário:** Se a ligação dupla estiver localizada na extremidade da cadeia carbônica (em carbono primário), obtêm-se ácido carbônico, que se decompõe em  $\text{CO}_2$ . O carbono secundário vai dar origem a um ácido carboxílico.



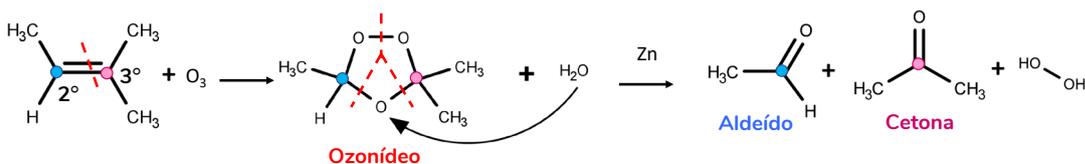
» **Carbono primário e terciário:** o carbono primário vai produzir  $\text{CO}_2$ , e o carbono terciário, uma cetona.



### 3. Reações de Ozonólise

O prefixo -lise, na química, significa quebra. Assim, a ozonólise é uma quebra de uma ligação química pela ação do ozônio.

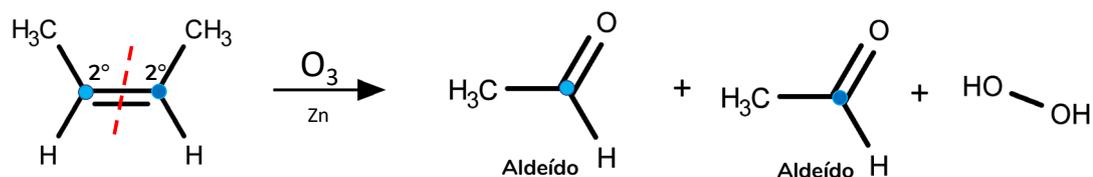
Ela acontece com alcenos na presença de ozônio ( $\text{O}_{3(g)}$ ) e água, catalisada por zinco metálico,  $\text{Zn}_{(s)}$ . Essa reação forma aldeídos ou cetonas, e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



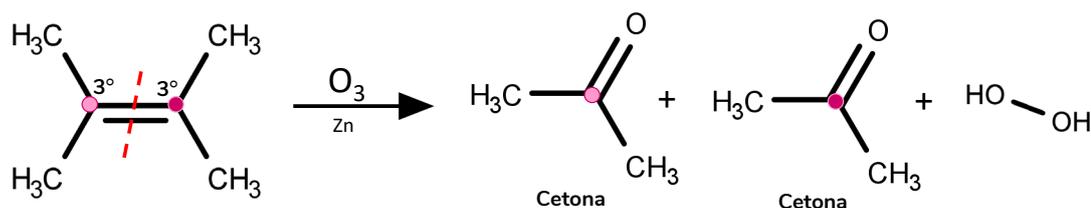
Dependendo da localização da ligação dupla no alceno, podemos obter diferentes produtos.



» **Carbono Secundário:** Caso a ligação dupla esteja entre dois carbonos não ramificados, o produto obtido é um aldeído.



» **Carbono Terciário:** Caso a ligação esteja entre dois carbonos ramificados, os produtos orgânicos obtidos são cetonas:



» **Carbonos mistos:** Agora, quando a ligação dupla estiver entre um carbono não ramificado (primário ou secundário) e outro ramificado (terciário), obtém-se como produto orgânico uma mistura de aldeídos e cetonas.

Resumo:

- ▶ **Oxidação branda** de alcenos sempre produz um diálcool.
- ▶ **Oxidação enérgica** quebra a ligação dupla.
- ▶ O produto da oxidação enérgica depende do tipo de carbono.
  - » **Primário:** forma ácido carbônico, que se decompõe imediatamente em  $\text{CO}_2$  e água.
  - » **Secundário:** ácido carboxílico.
  - » **Terciário:** cetona.
- ▶ **Ozonólise é a quebra pela molécula de ozônio.**
- ▶ A ozonólise rompe a cadeia carbônica e forma peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- ▶ O produto da ozonólise depende do tipo de carbono.
  - » **Primário:** metanal.
  - » **Secundário:** aldeído e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
  - » **Terciário:** cetonas.



## Oxidação de Alcinos

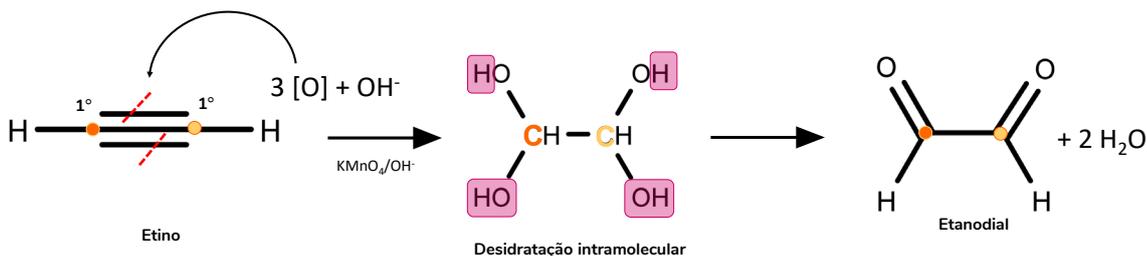
Assim como nos alcenos, a Oxidação Enérgica rompe todas as ligações. A oxidação branda não rompe a cadeia, mas produz moléculas diferentes a depender do tipo de carbono.

### 1. Oxidação Branda de Alcinos

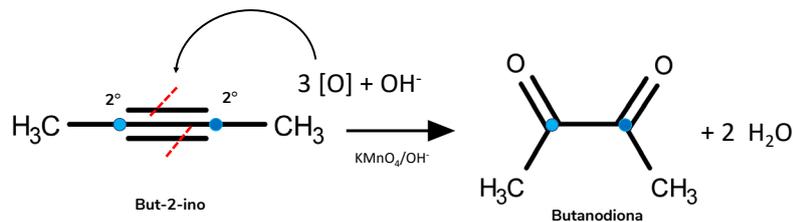
Nesse tipo de oxidação, as duas ligações pi são quebradas, pois serem as ligações mais fracas. A ligação sigma é mantida, gerando produtos com dois átomos de oxigênio.

Como acontece nos alcenos, o primeiro produto formado é um álcool. Ambas as ligações pi são quebradas, inserindo 2 OH em cada carbono. Como um **mesmo carbono com dois grupos OH é extremamente instável**, ocorre uma **desidratação intramolecular**, produzindo duas moléculas de água. São formados então cetonas ou aldeídos, dependendo do tipo de carbono.

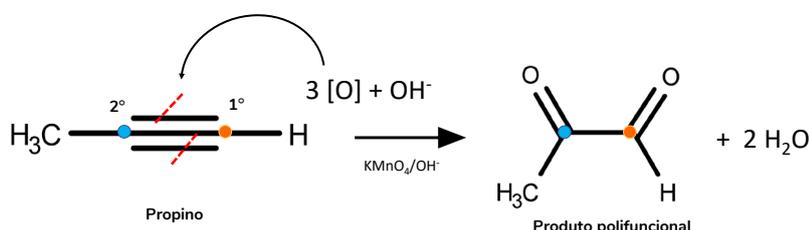
» **Carbonos primários:** nesse caso, são produzidos dialdeídos. Os oxigênios rompem as ligações pi, formando um poliálcool intermediário, que imediatamente sofre desidratação intramolecular. São produzidas duas moléculas de água e um dialdeído.



» **Carbono secundário:** o produto é uma dicetona. O mesmo processo acontece, um intermediário alcóolico é formado, sofrendo desidratação, produzindo água como subproduto.



» **Carbonos mistos:** quando existem carbonos secundários e primários, o produto da oxidação branda do alcino é uma molécula polifuncional, com um aldeído e uma cetona. O intermediário alcóolico também é formado, sofrendo desidratação intramolecular.

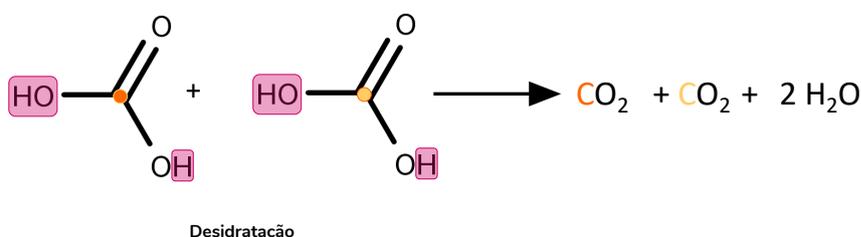
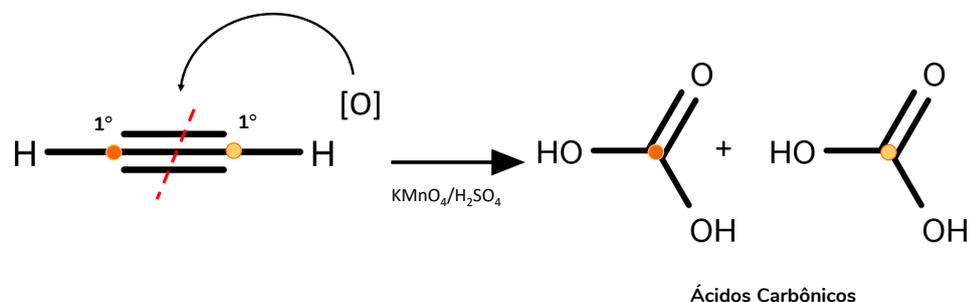




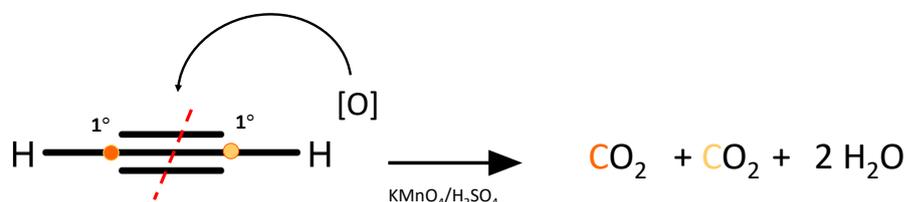
## 2. Oxidação Energica de Alcinos

Na oxidação energética, a cadeia carbônica é quebrada. O tipo de produto, novamente, depende do tipo de carbono que está sofrendo a oxidação.

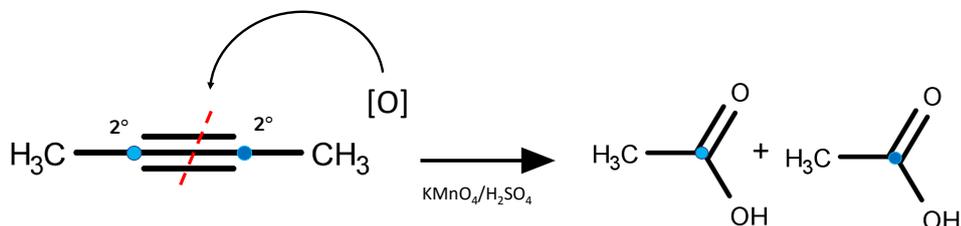
» **Carbonos primários:** nesse caso, serão produzidos ácidos carbônicos, que se decompõem em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .



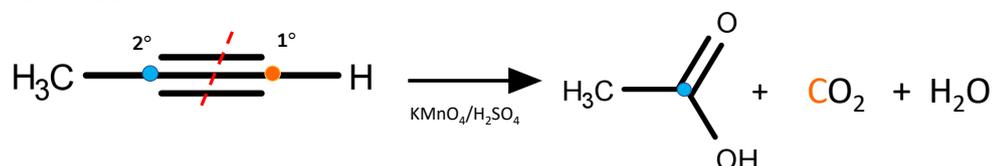
Ou seja:



» **Carbonos secundários:** os carbonos secundários darão origem a ácidos carboxílicos.



» **Carbonos mistos:** quando houver um carbono primário e um secundário, os produtos serão  $\text{CO}_2$  e um ácido carboxílico. O Carbono Primário produz  $\text{CO}_2$  pela decomposição do ácido carbônico, e o carbono secundário produz o ácido carboxílico.





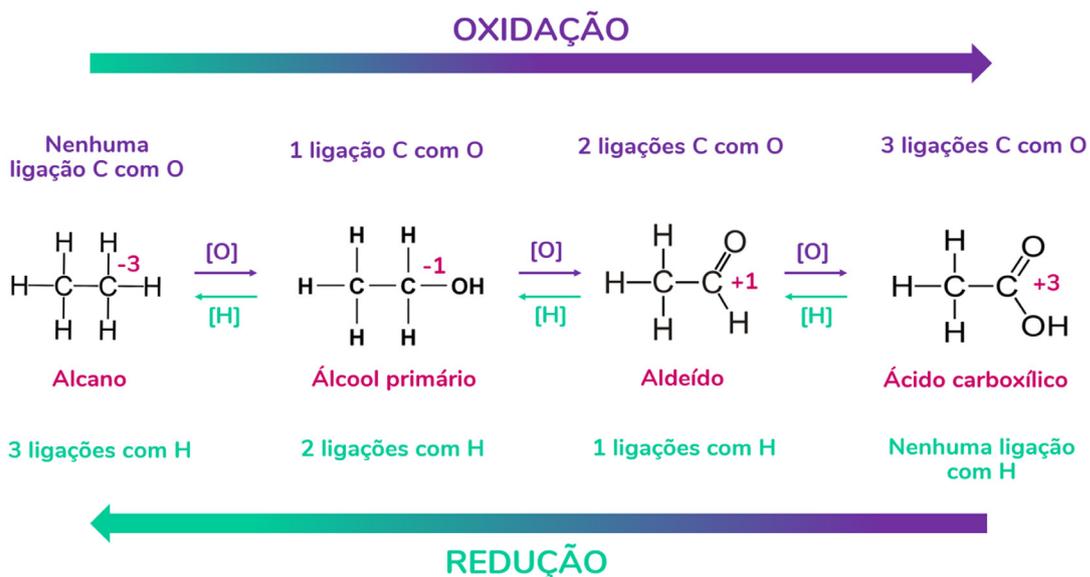
Resumo:

- ▶ Oxidação branda de alcinos rompe todas as ligações pi, mas não a sigma.
- ▶ A **oxidação branda** produz uma molécula com dois oxigênios, dependendo do tipo de carbono.
  - » **Primário:** aldeído.
  - » **Secundário:** cetona.
- ▶ **Oxidação energética** de alcinos rompe a cadeia carbônica.
- ▶ O produto formado depende do tipo de carbono:
  - » **Primário:** formam ácidos carbônicos, que se decompõem em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.
  - » **Secundário:** ácidos carboxílicos.

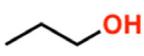
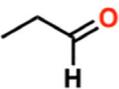
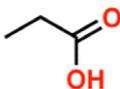
## Reações de Oxidação de Álcoois

A oxidação sempre acontece no carbono ligado à hidroxila, com carbonos primários e secundários. Eles podem ser oxidados a aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, como na oxidação energética. A oxidação energética é um passo a mais da oxidação branda.

A oxidação de álcoois não acontece com álcoois terciários, porque o oxigênio não rompe as ligações C-C, somente retira o H do álcool.





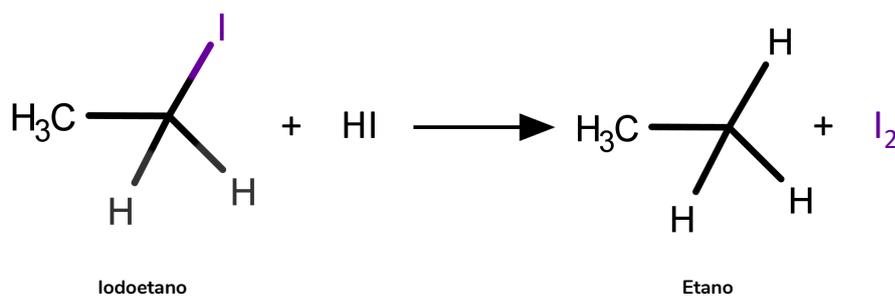
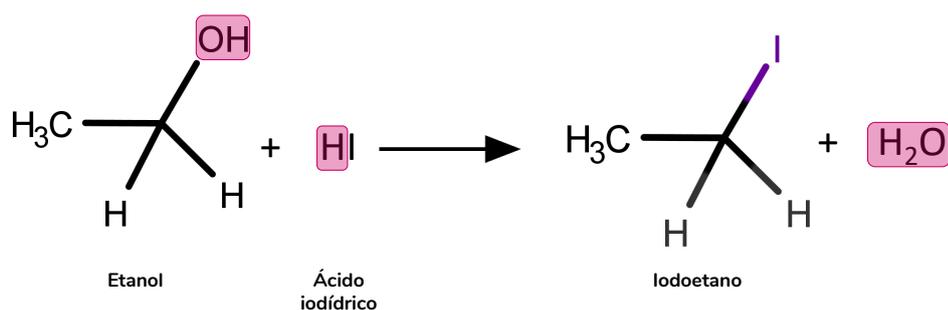
Substrato de partida	Oxidante fraco (parcial)	Oxidante forte $KMnO_4, H_2CrO_4$
 Álcool Primário	 Aldeído	 Ácido Carboxílico
 Álcool Secundário	 Cetona	 Cetona
 Álcool Terciário	Não reage	Não reage

## Reações de Redução

A redução de um composto orgânico é feita pela reação com hidrogênio, na presença de catalisador. Por exemplo, temos por meio da ação catalítica no níquel metálico sobre moléculas de gás hidrogênio. As reações de adição alcenos e alcinos são reações de redução.

### 1. Redução de álcoois

Os álcoois, quando reagem com ácido iodídrico (HI) concentrado e a quente, formam haletos de alquila, e o -OH é eliminado. Depois, o lodo é eliminado e substituído por um hidrogênio, e o álcool é reduzido a um alcano.

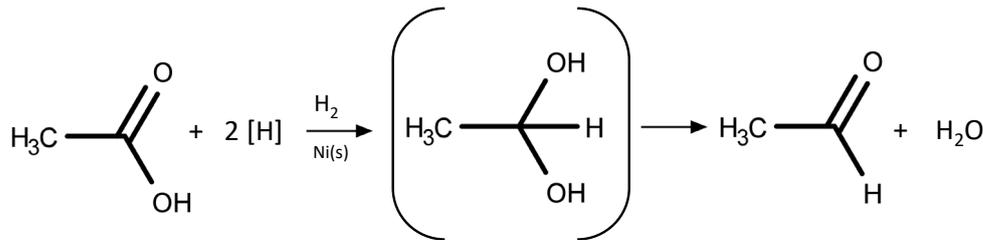




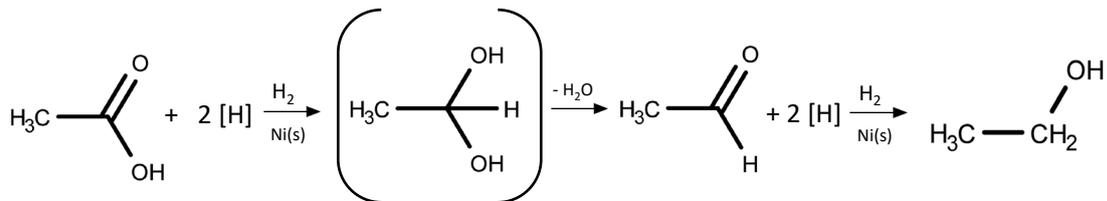
## 2. Redução de ácidos carboxílicos

Nesses compostos orgânicos, a redução parcial produz aldeídos, e a redução total para produzir álcoois primários. É possível continuar reduzindo os álcoois à alcanos, como vimos no exemplo anterior.

- ▶ **Redução parcial:** Inicialmente ocorre o rompimento de uma das ligações duplas entre o carbono e o oxigênio e o preenchimento das valências livres com átomos de hidrogênio.

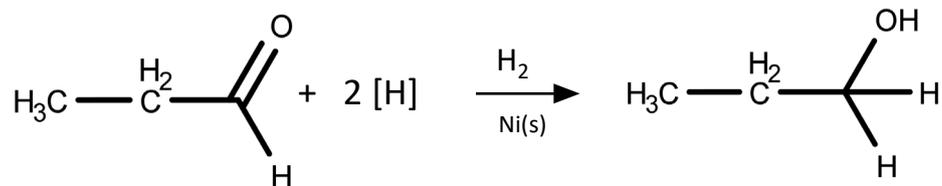


- ▶ **Redução total:** Formam-se álcoois primários.

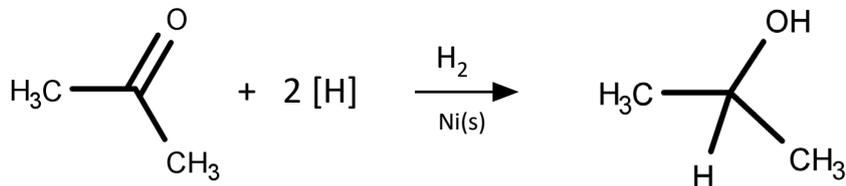


## 3. Redução de aldeídos e cetonas

O produto formado são álcoois primários para a redução de aldeídos.



Para as cetonas, temos a formação de álcoois secundários.



### ANOTAÇÕES

---

---

---