

## 16.1 Oxidação e redução e organometálicos

### a. Identificações de oxidações e reduções

→ Cálculo do número de oxidações

→ Oxidações e reduções gerais

### b. Obtenção de álcoois por redução

→ Compostos carbonílicos

→ Redutores fracos e fortes

→ LiAlH<sub>4</sub> x NaBH<sub>4</sub> x DIBAL-H x LiAlH(Ot-Bu)<sub>3</sub>

### c. Oxidações de álcoois

→ Mecanismo geral

→ Oxidantes fracos e fortes

→ H<sub>2</sub>CnO<sub>4</sub> x PCC x KMnO<sub>4</sub> x Swern

### d. Organometálicos

→ Reações de Grignard

→ Organolithios

→ Reações de organometálicos

### 1a.) Identificações de oxidações e reduções

### 1a.1 Cálculo do número de oxidações

Para calcular o número de oxidações ( $Nox$ ) de espécies orgânicas, deve-se considerar que são espécies inorgânicas:

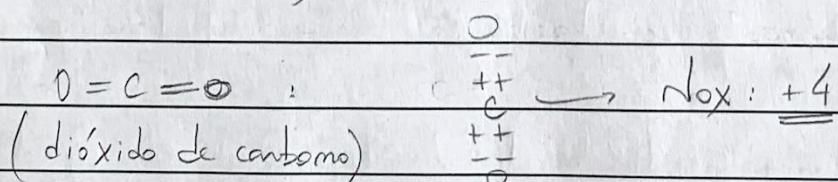
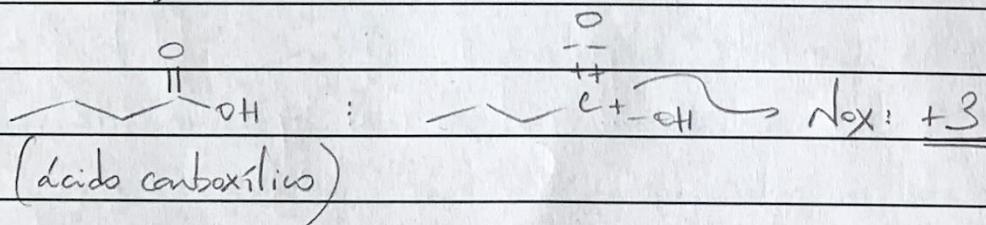
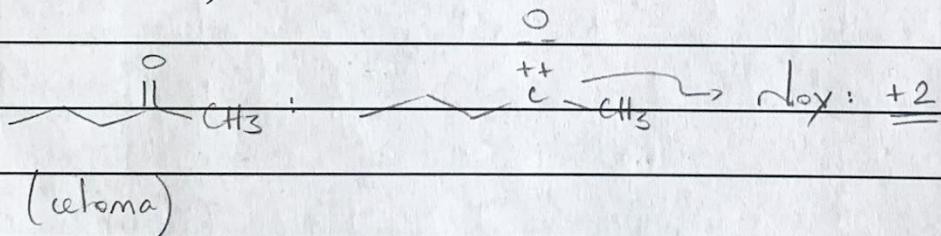
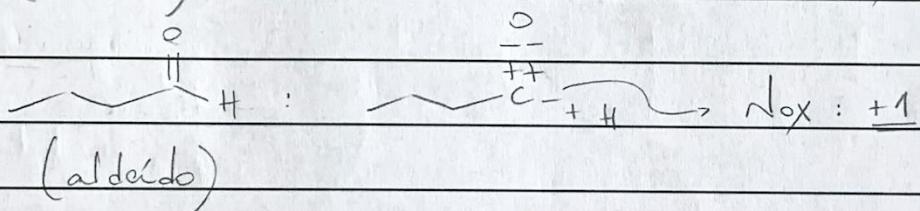
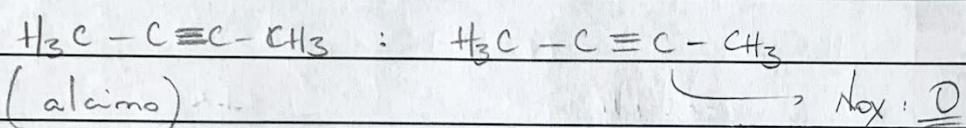
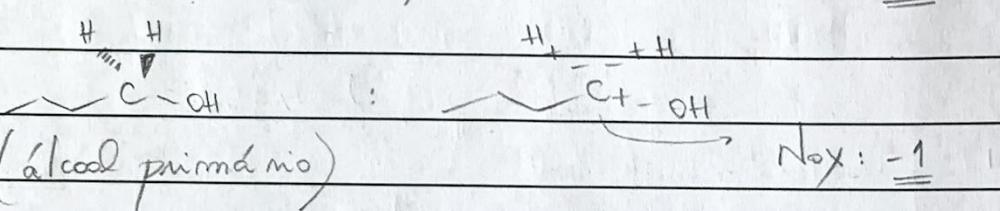
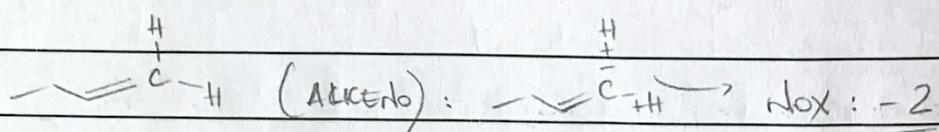
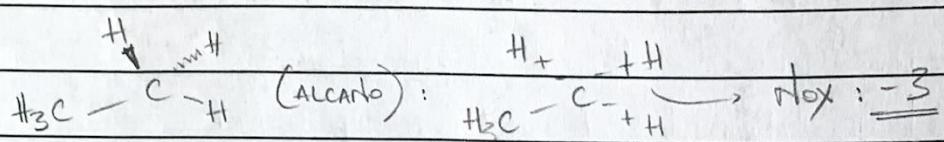
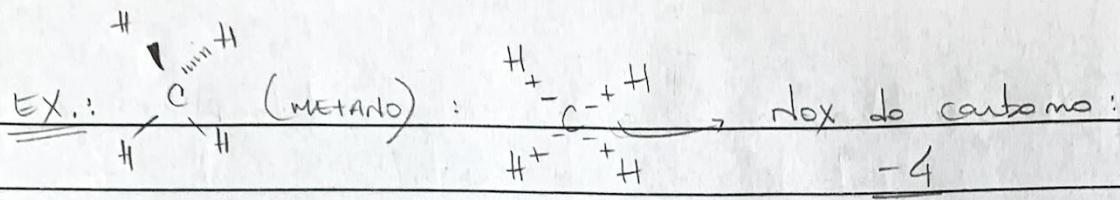
→ Todas as ligações químicas devem ser consideradas iônicas;

→ Elementos mais letivos negativos têm carga -1 e os menos, +1. Essa atribuição é cumulativa para as ligações químicas;

→ A soma dos  $Nox$  individuais deve ser igual à carga do composto.

→ Elementos iguais não geram separação de cargas, mesmo que tenham ligações diferentes;

(2)



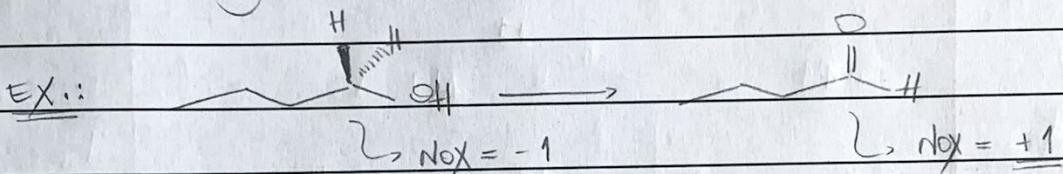
$\rightarrow$  É importante notar que a carga no carbono não será igual ao nox obtido acima. A obtenção do nox é apenas um artifício para nos ajudar a visualizar e identificar processos de oxidação e redução.

## Ta2.1 Oxidações e reduções gerais

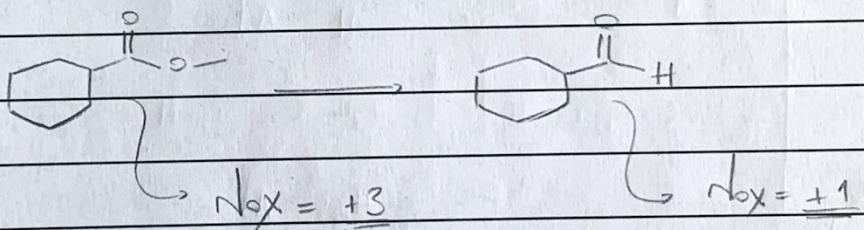
Oxidação: Perda de elétrons e aumento do nox

Redução: Ganho de elétrons e redução do nox

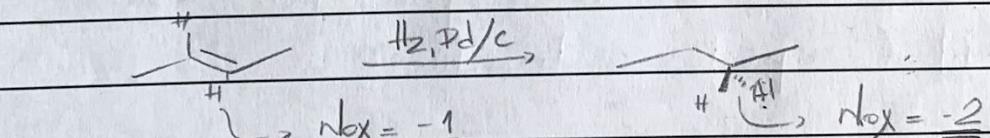
Em química orgânica, oxidações também podem ser identificadas pela introdução de ligações de canto com átomos mais eletronegativos - e.g., C-O, C-X, C-N. Reduções também podem ser identificadas pela introdução de ligações de canto com átomos menos eletronegativos - e.g., C-H, C-Metal, C-B.



⇒ Oxidação: formação de lig. C-O no ligan de C-H

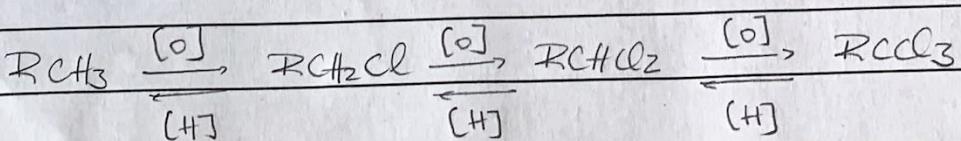
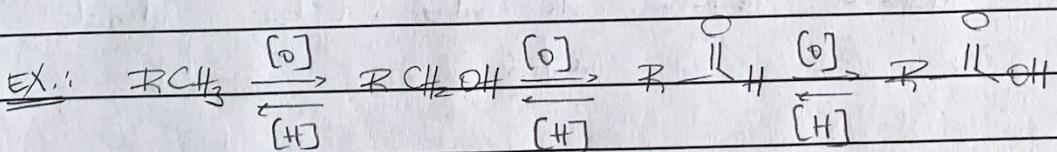


⇒ Redução: formação de lig. C-H no ligan de C-O



⇒ Redução: formação de lig. C-H no ligan de C-C

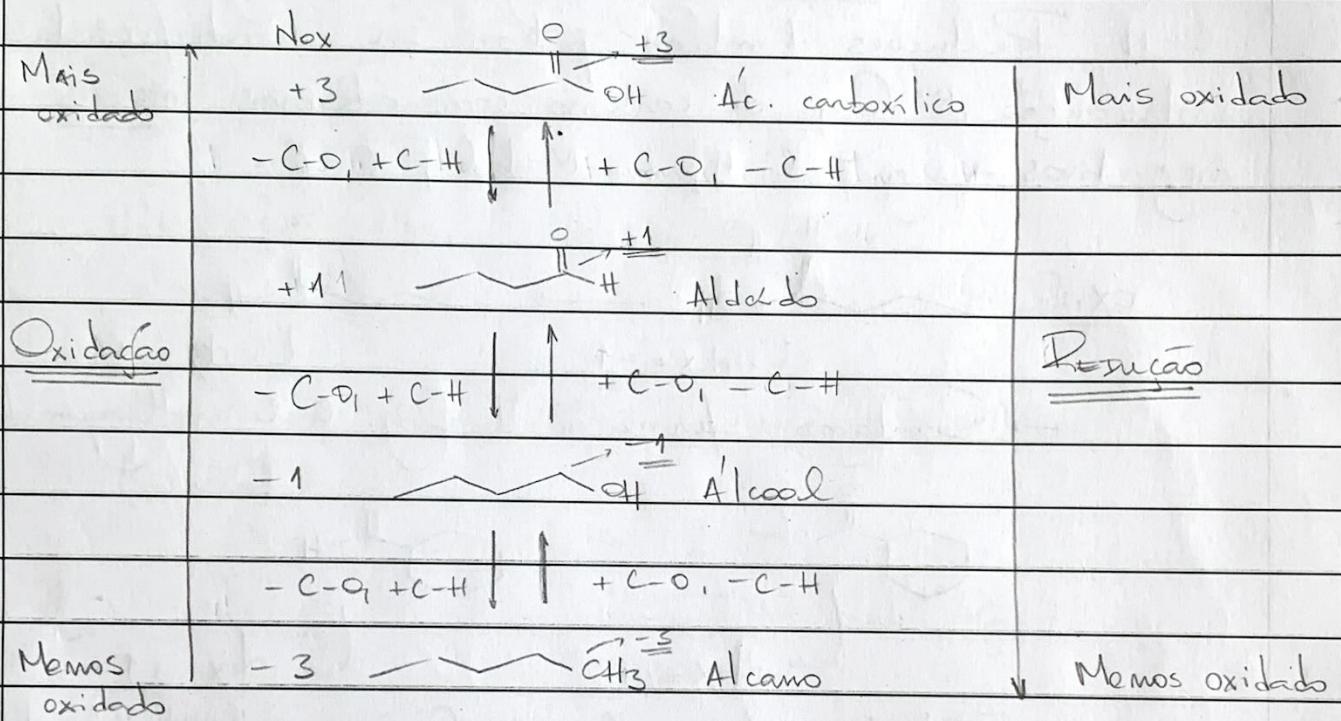
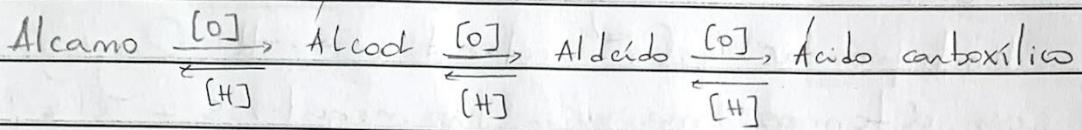
Oxidações e reduções também podem ser representadas em reações químicas como  $[O]$  e  $[H]$ , respectivamente



(4)

Muitas oxidações e reduções em Química orgânica acontecem em etapas, com um aumento ou uma redução gradual do Nox.

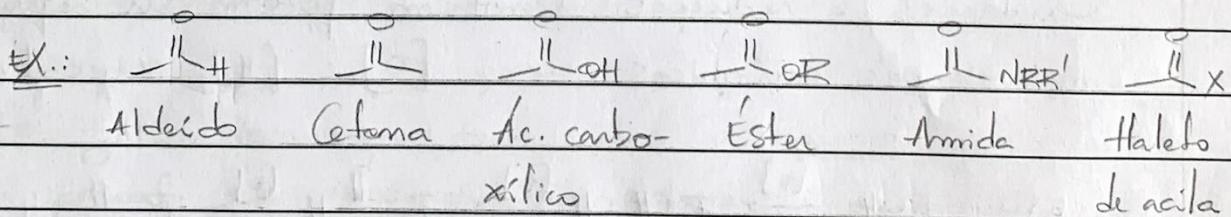
Ex.: A partir de um grupo  $\text{CH}_3$



b. Obtenção de álcoois por redução

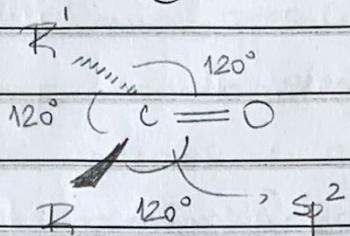
b1. Compostos carboxílicos

Os compostos carboxílicos representam uma extensa classe de compostos orgânicos.

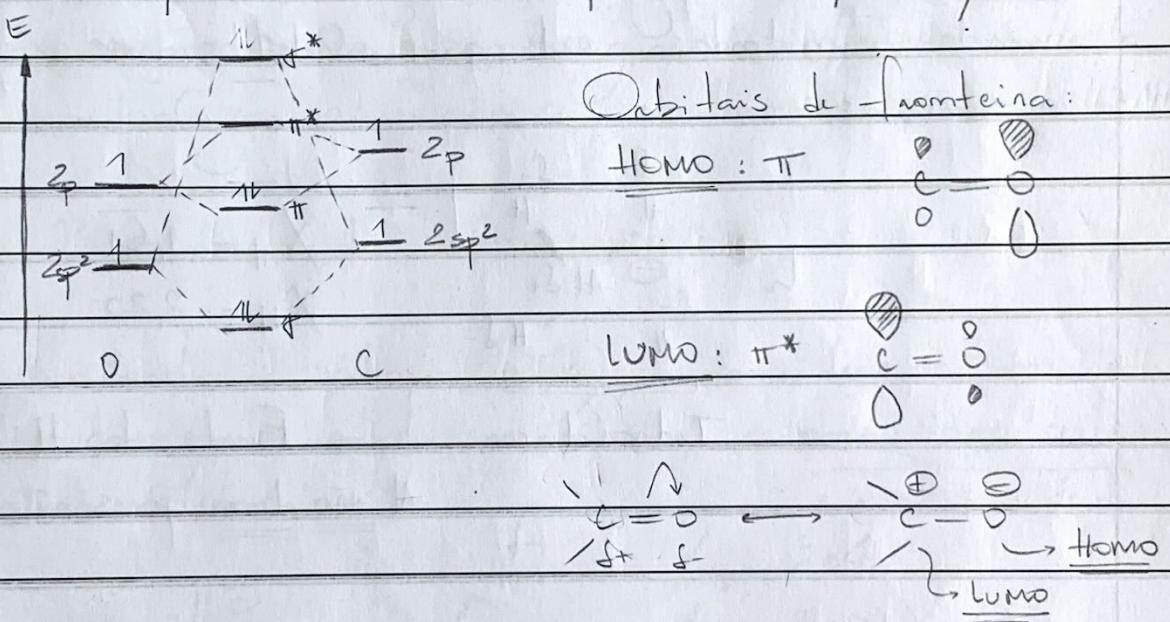


(5)

O átomo de carbono de compostos carbonílicos possui hibridações  $sp^2$  e geometria trigonal plana, com ângulos de ligação iguais a  $120^\circ$ .

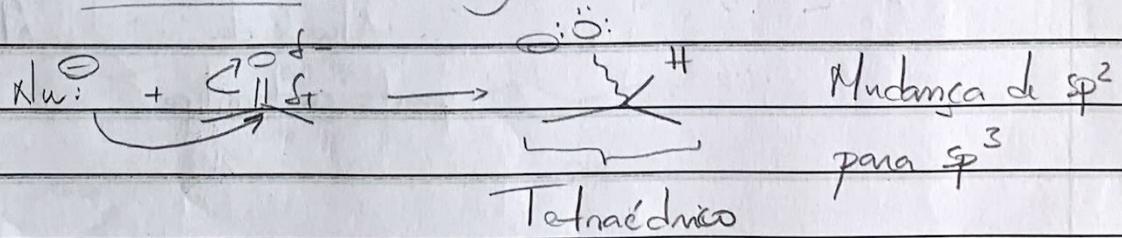


A ligação  $C=O$  consiste em uma ligação  $\sigma$  ( $C-O$ ) e  $\pi$  ( $C=O$ ), formadas por dois orbitais  $sp^2$  e dois  $p$ , respectivamente.



Quando carbonilas atuam como nucleófilos ou bases, o HOMO é utilizado e o oxigênio é o átomo mais reativo. Em contrapartida, a carbonila atua como eletrôfílo pelo LUMO, com maior coeficiente no átomo de carbono.

Isto é importante pois reações de REDUÇÃO envolvem ataques nucleofílicos à ligação  $C=O$ .



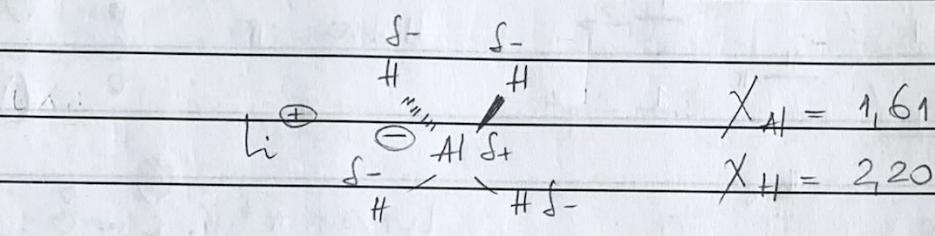
(6)

Dois tipos de nucleófilos importantes são hidretos ( $H^-$ ) e catânioms ( $C\ddot{O}^-$ ), ambos redutores, pois reduzem o ox do carbono.

### 16.2.1 Agentes redutores

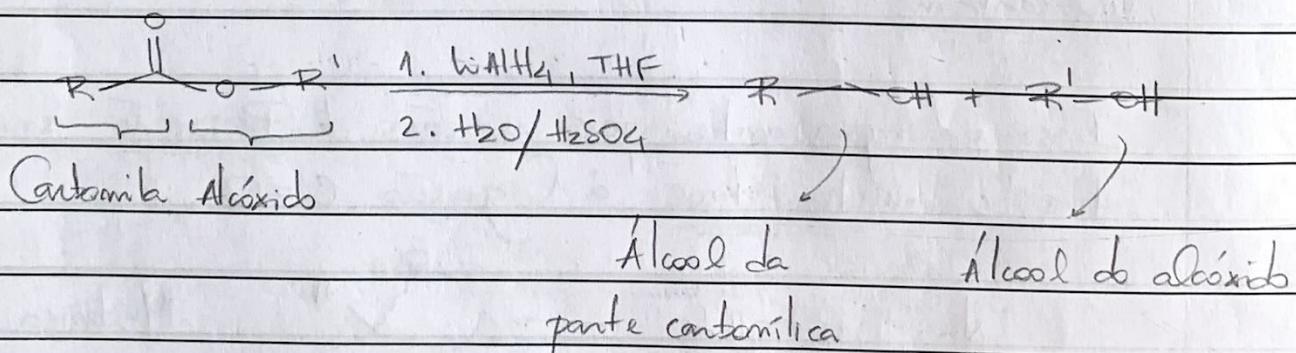
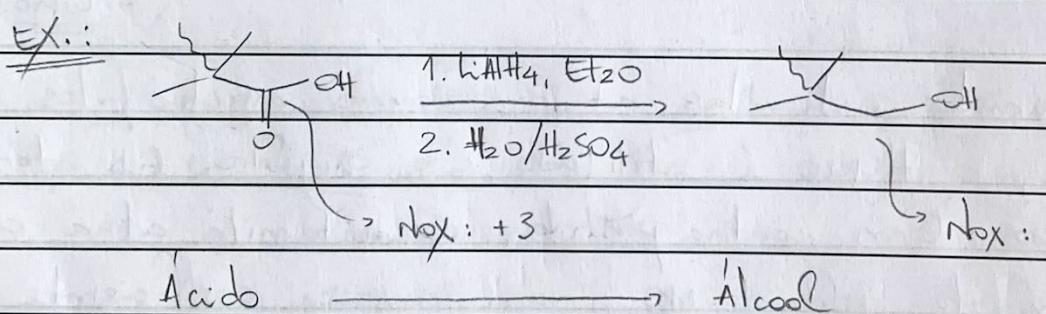
→ Hidreto de litio e alumínio:  $LiAlH_4$

O  $LiAlH_4$  (litio alumínio hidreto) é considerado um redutor FORTE, sendo capaz de reduzir ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, mitilas, cetonas e aldeídos aos respectivos álcoois e aminas.



Tetraédrica } , Fonte de  $H^-$

Al não têm pares não-ligantes!

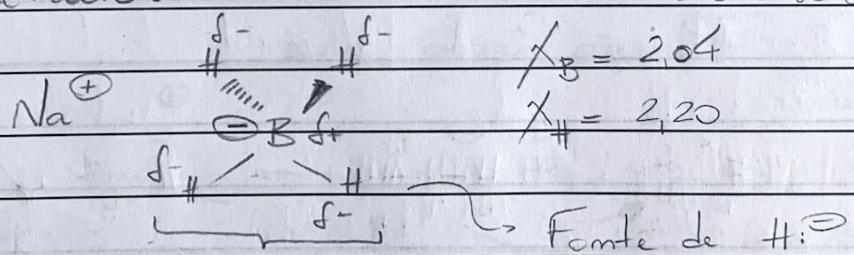


Como o  $\text{LiAlH}_4$  é um redutor FORTE, dois pontos merecem ser levantados:

- \* O  $\text{LiAlH}_4$  não possui químiosseletividade, ou seja, TODOS os grupos carbonílicos do sistema são reduzidos aos respectivos álcoois e amíns.
- \* Solventes com hidrogênios extremamente ácidos, como  $\text{H}_2\text{O}$  e álcoois, NÃO podem ser usados com  $\text{LiAlH}_4$ , pois a reação ácido-base é instantânea e violenta. Solventes apóticos, como  $\text{Et}_2\text{O}$  e  $\text{THF}$ , são comumente usados. Após a reação, a adição de água acidificada é feita para neutralizar as espécies, incluindo excesso de  $\text{LiAlH}_4$ .

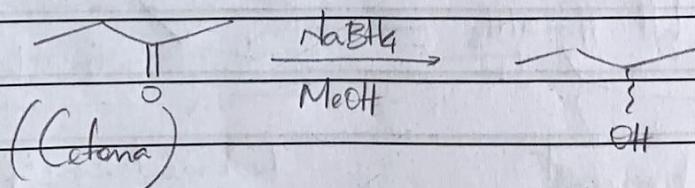
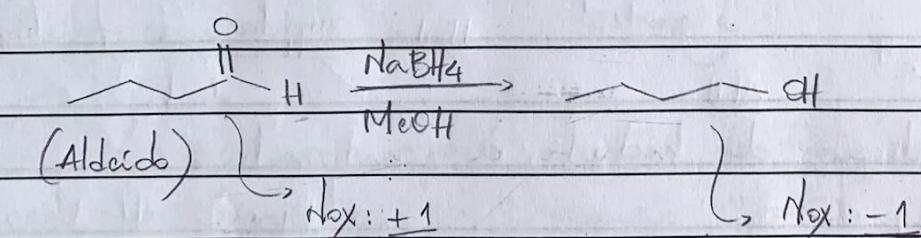
→ Borossilicato de sódio :  $\text{NaBH}_4$

O borossilicato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) é considerado um redutor fraco, capaz de reduzir aldeídos, cetonas aos seus respectivos álcoois.



Tetraédrico      B não tem pares não-ligantes

Ex.:



(8)

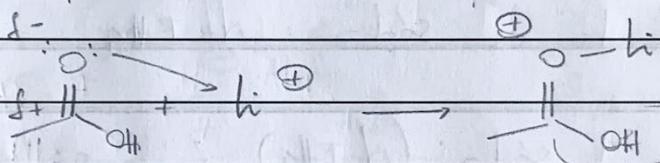
Percebe-se que, por ser mais fraco que o LiAlH<sub>4</sub>, o NaBH<sub>4</sub> possui duas diferenças principais:

- \* O NaBH<sub>4</sub> apenas reduzirá aldeídos e cetonas aos seus respectivos álcoois, mesmo na presença de outras carbonylicas!

- \* Solventes próticos, como H<sub>2</sub>O e MeOH, podem ser facilmente usados com o NaBH<sub>4</sub> à baixas temperaturas.

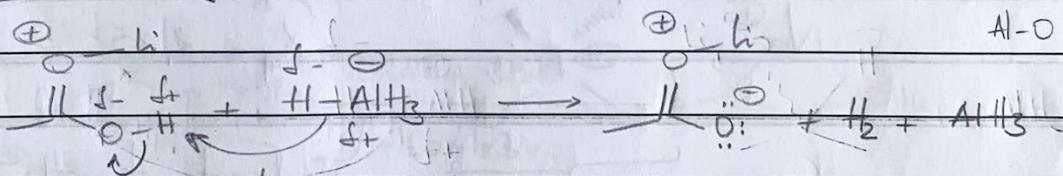
→ Mecanismo de redução com NaBH<sub>4</sub> de ácidos

### 1. Complexação da carbonyla com o metal:



Aumenta o caráter eletrófilico do C!

### 2. Reação ácido-base:



H não tem

pares não-

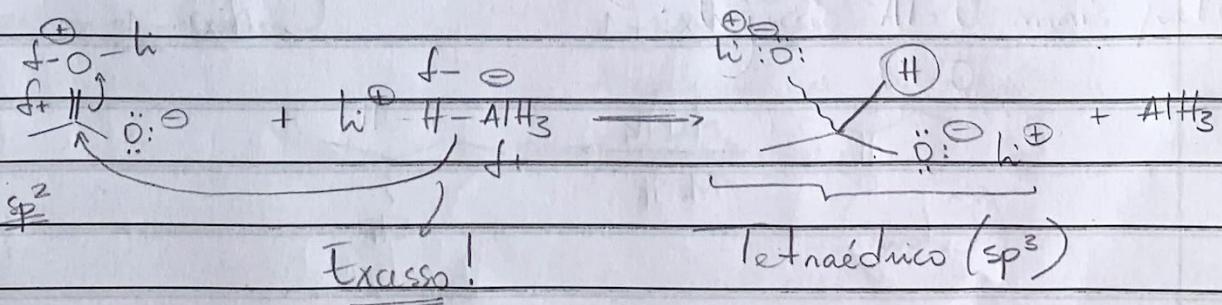
ligantes!

Li-O : BDE = 341

Al-O : BDE = 512

H do ácido carboxílico e de amidas é facilmente abstrato

### 3. Adição do hidreto à carbonyla:

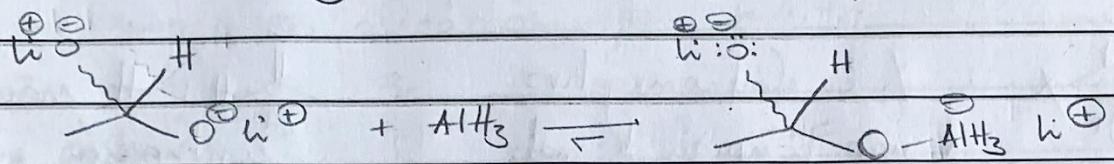


Excesso!

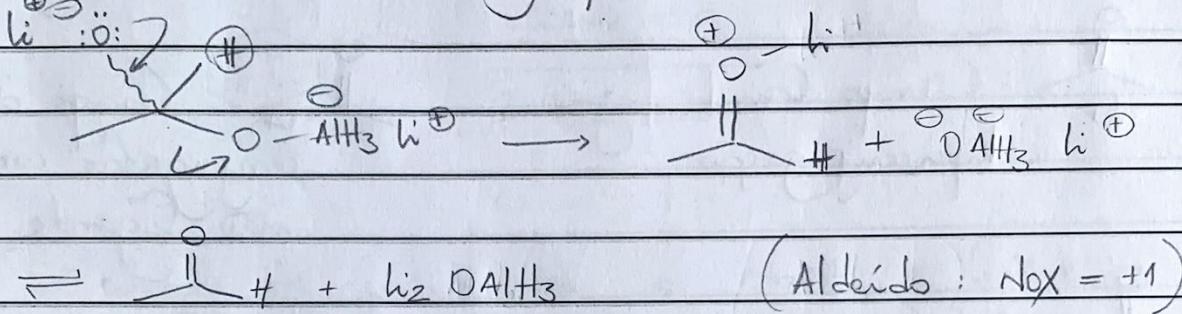
Tetraédrico (sp3)

(9)

Como a Oligação Al-O é mais fraca que  
Li-O ( $512 \text{ kJ/mol} \times 341 \text{ kJ/mol}$ ):



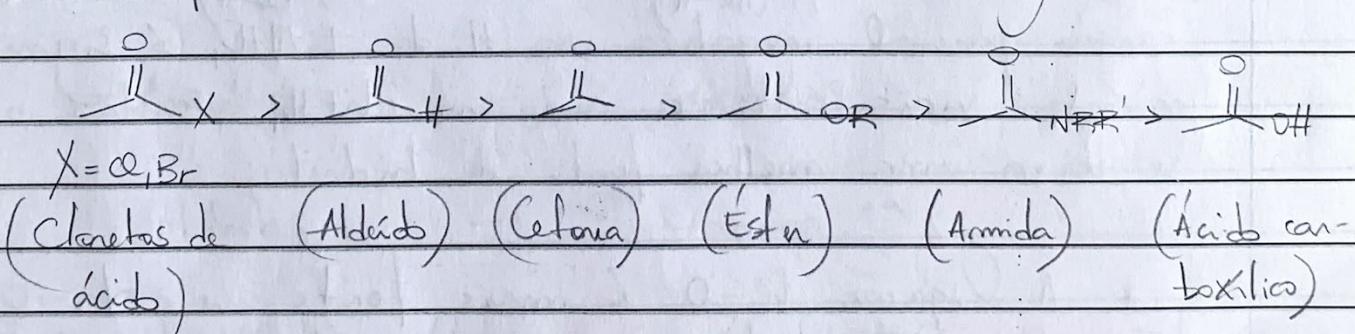
4. Eliminação do grupo de saída:



→ Como o  $\text{LiAlH}_4$  é um redutor muito forte, o aldeído é reduzido movimento até o álcool.

### [B3.] Agentes redutores fracos e fortes

Diferentes grupos carbonílicos possuem diferentes capacidades de redução de acordo com o seu eletronegativo é o carbono. De modo geral:

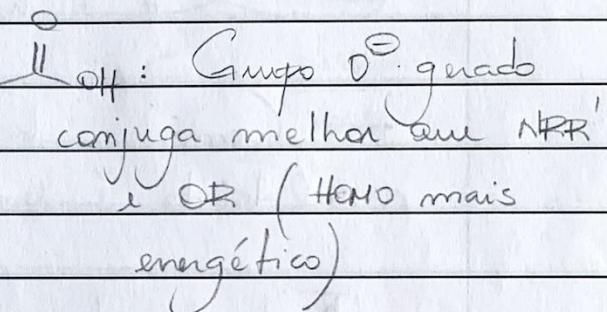
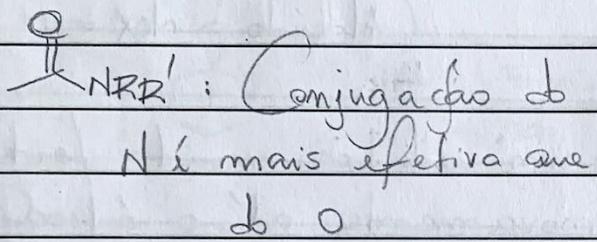
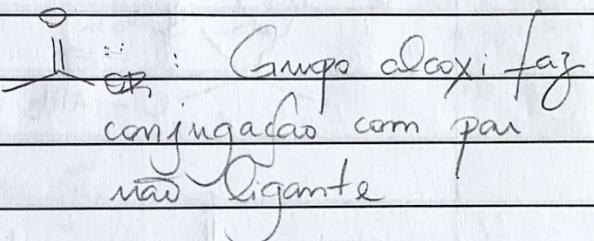
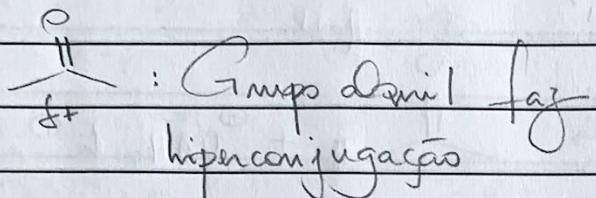
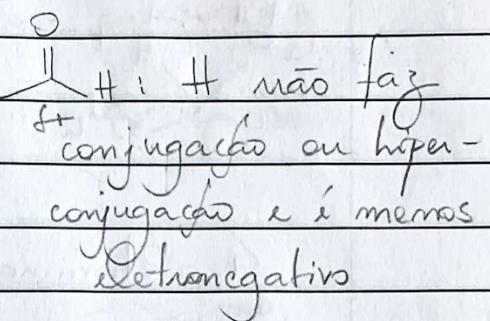
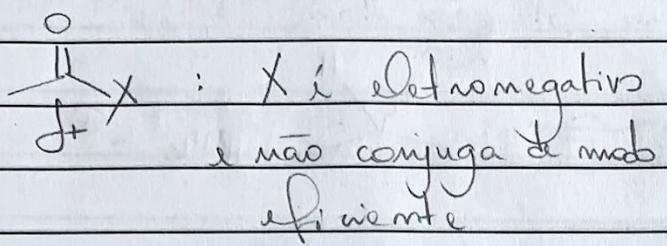


$\text{NaBH}_4$  reduz

$\text{LiAlH}_4$  reduz

(10)

A ordem de reatividade pode ser explicada por efeitos eletrostáticos:

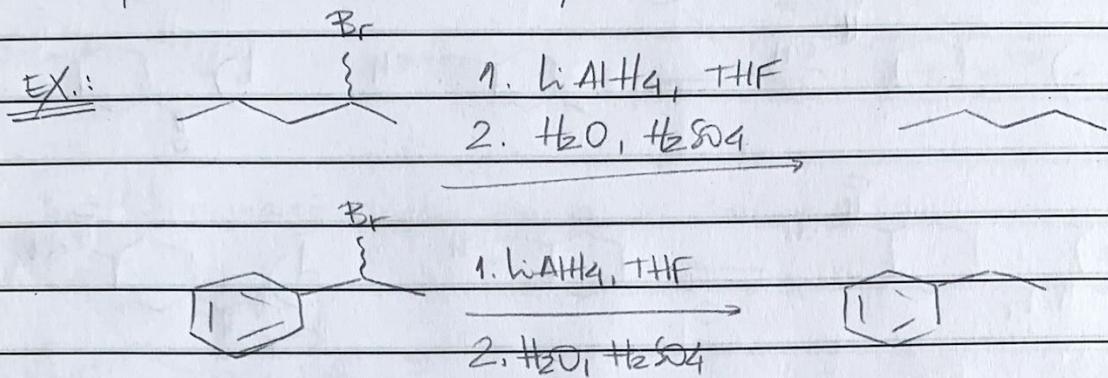


Além disso, o  $\text{LiAlH}_4$  é um redutor mais forte que o  $\text{NaBH}_4$  por dois motivos principais:

\* Como  $\Delta X_{(\text{Al}-\text{H})} = 0,59$  e  $\Delta X_{(\text{B}-\text{H})} = 0,16$ , a carga parcial negativa no H do  $\text{LiAlH}_4$  é significativamente mais intensa que no  $\text{NaBH}_4$ . Então, o  $\text{LiAlH}_4$  se torna uma melhor fonte de hidreto;

\* A ligação Li-O é mais forte que Na-O (341 kJ/mol x 257 kJ/mol), sendo ambas iônicas. logo, o cátion  $\text{Li}^+$  condensa mais facilmente e distrai o carbono mais eletrófilico e passível de ataque do hidreto.

De modo análogo aos compostos carbonílicos, halogênios de alquila também podem ser reduzidos aos respectivos alcanos por LiAlH<sub>4</sub>.



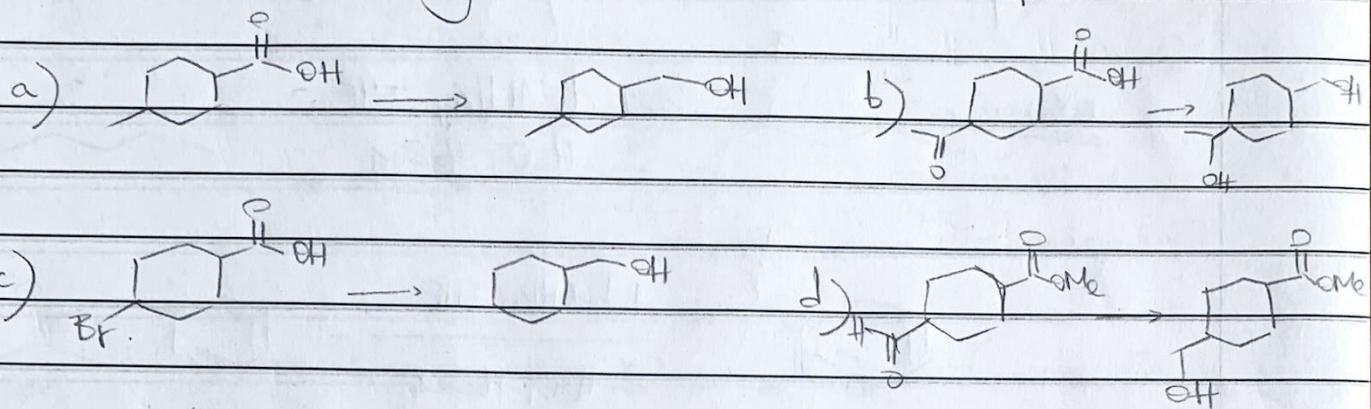
Resumo de reatividade do NaBH<sub>4</sub> e LiAlH<sub>4</sub>:

	NaBH <sub>4</sub>	LiAlH <sub>4</sub>
Aldéidos	Álcool 1°	Álcool 1°
Cetemas	Álcool 2°	Álcool 2°
Ésteres	—	2º Álcoois 1°
Ácidos carboxílicos	—	Álcool 1°
Amidas	—	Aminas
Nitrimas	—	Amina 1ª
Cloreto de ácido	Álcool 1°	Álcool 1°

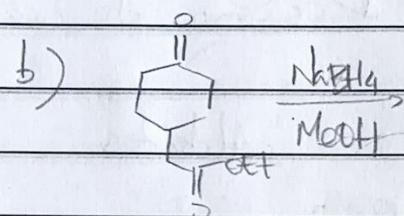
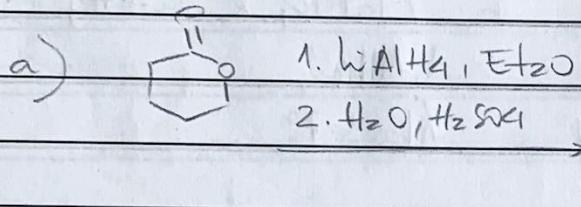
(12)

## Exercícios

① Mostre qual agente redutor seria adequado:

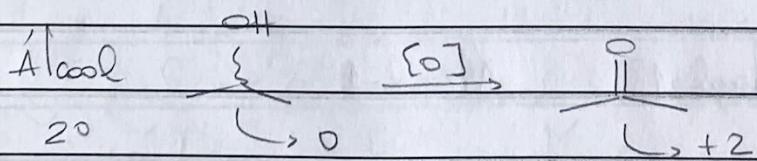
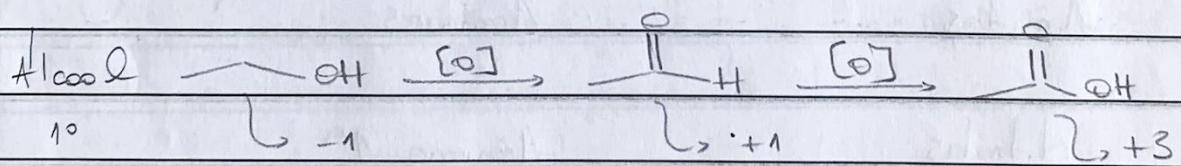


② Mostre os produtos das reações:



## C. Oxidação de álcoois

De modo inverso ao observado para reduções, principalmente para formar álcoois, as oxidações podem produzir aldeídos / cetonas e ácidos carboxílicos

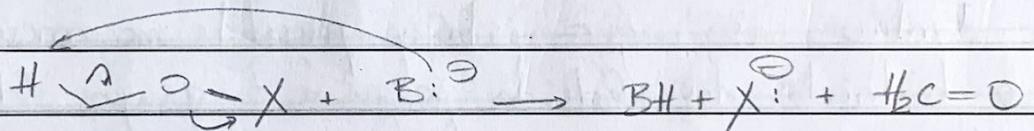
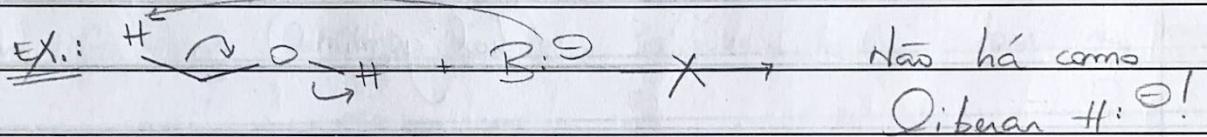


→ Álcoois terciários não podem ser oxidados em compostos carbonílicos.

Percebe-se, para cada oxidação, uma ligação C-H é trocada por uma C=O. Então, uma cetona não consegue ser mais oxidada, assim como álcoois-tencianos, pois seus carbonos não são hidrogemados.

### C1. Mecanismo geral

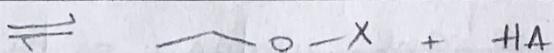
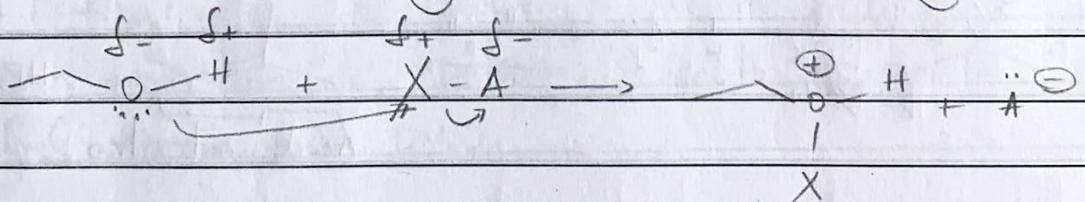
De modo geral, agentes oxidantes de álcoois fornecem bons grupos de saídas para que eliminações passem de uma ligação C-O para uma C=O.



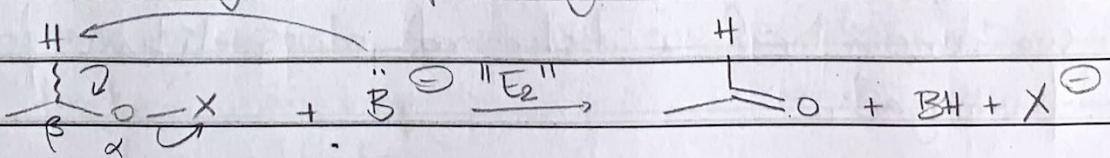
Mecanismo de oxidação  
da maioria dos álcoois

Bom grupo de saída

1. Instalação do grupo de saída no oxigênio:



2. Eliminação e formação da C=O:

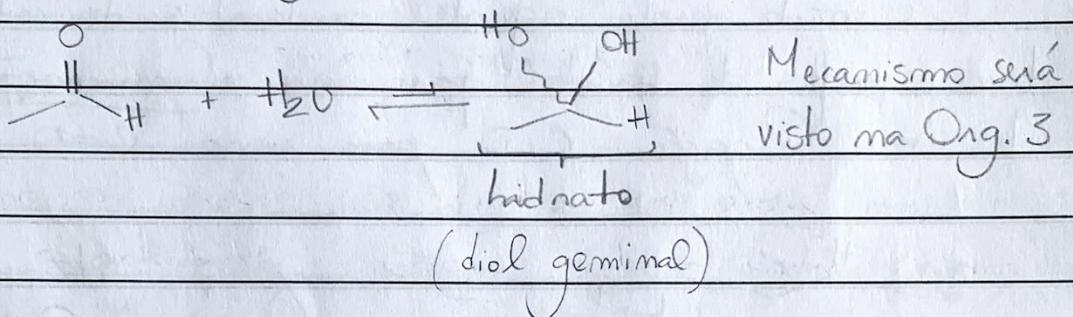


É necessário que o álcool possua hidrogênios β capazes

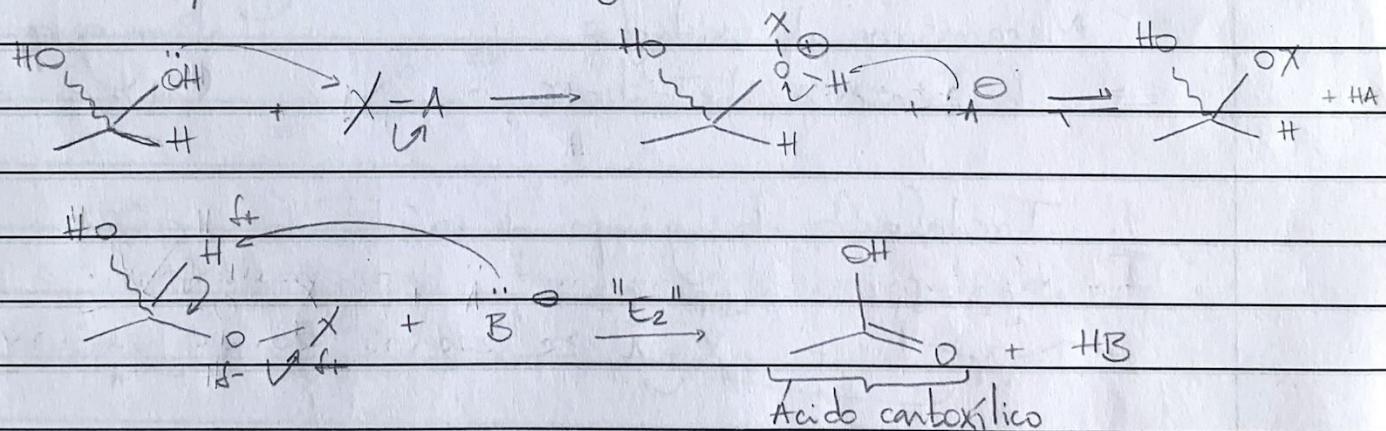
(14)

de fazer reações de Diminuição. logo, álcoois, áci-  
áios e cetonas não oxidam nas condições desse mó-  
dulo.

No caso de aldeídos, não há um grupo hidroxila capaz de fazer as etapas acima. No entanto, aldeídos SEMPRE estão em equilíbrio com o respectivo hidrônato na presença de  $\text{H}_2\text{O}$ , fornecendo o grupo OH necessário.



Então, caso água esteja presente no meio reacional,  
o hidrônato do aldeído possuiá o grupo OH e HB necessários para que a oxidação ocorra:



É importante mencionar que, embora o hidrônato esteja presente em pequenas quantidades no equilíbrio, a reação de oxidação ocorre com o hidrônato, diminuindo sua concentração e deslocando a equilíbrio para sua formação.

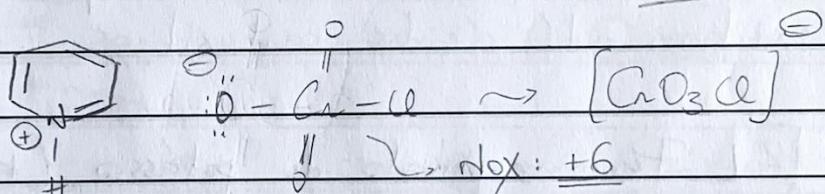
## [C2.] Oxi dantes fracos e fortes

Diferentemente da redução, a função orgânica oxidata (álcool) não possui reatividades diferentes como os compostos carbonílicos. Então, para os oxidantes, considera-se que são FORTES aqueles que promovem a oxidação até o ácido carboxílico e FRACOS, os que oxidam até o aldeído.

Exemplos de oxidantes FRACOS incluem:

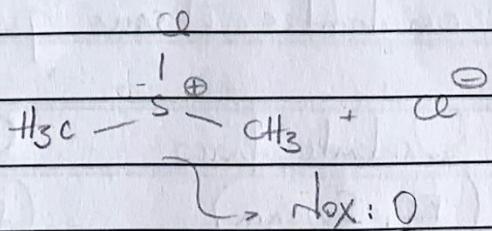
(REC)

1. Clorochromato de pirimidino: sal de Cr(II) formado com pirimidina, HCl e CuO<sub>2</sub>, solúvel em diclorometano



Por ser amplamente solúvel em diclorometano, suas condições reacionais não usam água e a oxidação para mo aldeído, pois o hidrato não é formado.  
 ↴ para álcoois 1°s!

2. Reagente de Swern: sal de sulfônio produzido pela mistura de DMSO e cloreto de oxalila ( $\text{COCl}_2$ ), so-  
lúvel no próprio DMSO.

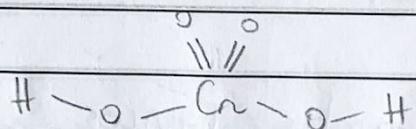


Como o composto é solúvel no próprio DMSO, a rea-  
ção também não emprega água, oxidando álcoois 1°s até  
os respectivos aldeídos.

(6)

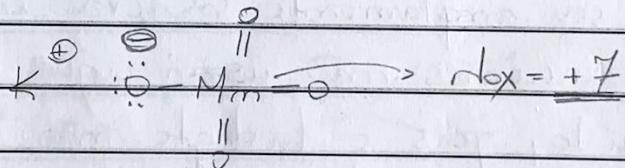
Exemplos de oxidantes FORTES incluem:

1. Ácido cromático ( $H_2CrO_4$ ): composto de Cr(VI) que pode ser obtido de várias formas, como pelo reagente Jones ( $CrO_3$  ou  $Na_2CrO_4$  em  $H_2SO_4$  aquoso), tipicamente empregado em acetona ou ácido acético, já que não são oxidados.



Como as reações são feitas com água, mesmo que em baixas quantidades, aldeídos podem formar hidratos e oxidam até ácidos carboxílicos.

2. Permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ): sal de Mn(VII) altamente oxidante e usado em soluções aquosas alcalinas.



Como usam água, também oxidam aldeídos até os respectivos ácidos carboxílicos.

Reações de oxidantes e seus produtos:

Oxidante fraco  
(PCC, Swern)

Álcool 1°

Aldeído

Cetona

Oxidante forte  
( $H_2CrO_4$ ,  $KMnO_4$ )

Ácido carboxílico

Cetona

Álcool 3°

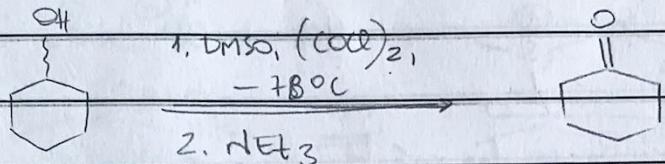
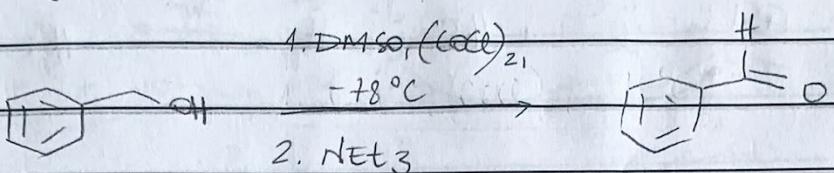
—

—

### C3.) Reações específicas

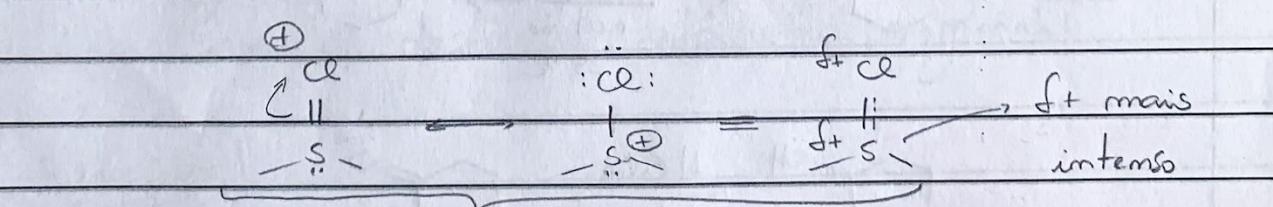
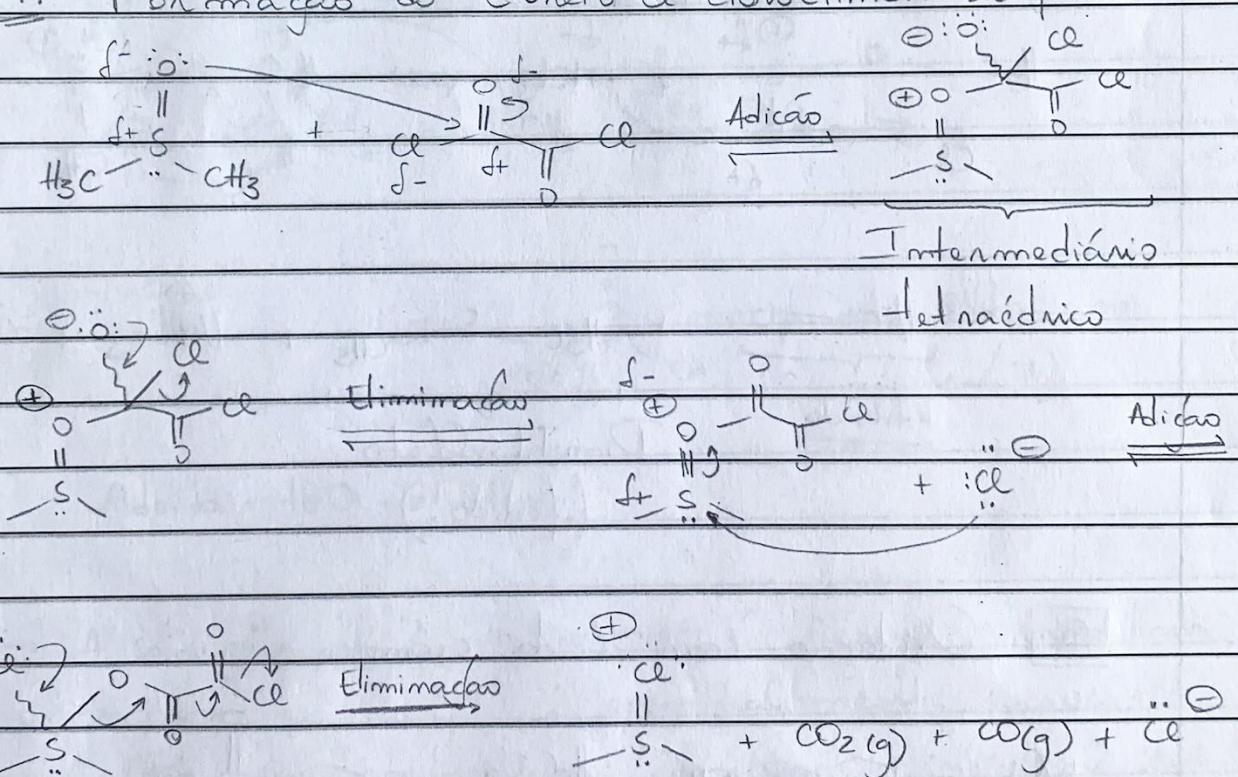
#### 1.) Oxidação de Swern

Ex.:



→ Mecanismo:

#### 1. Formação do cloreto de clorodimetil sulfônio:

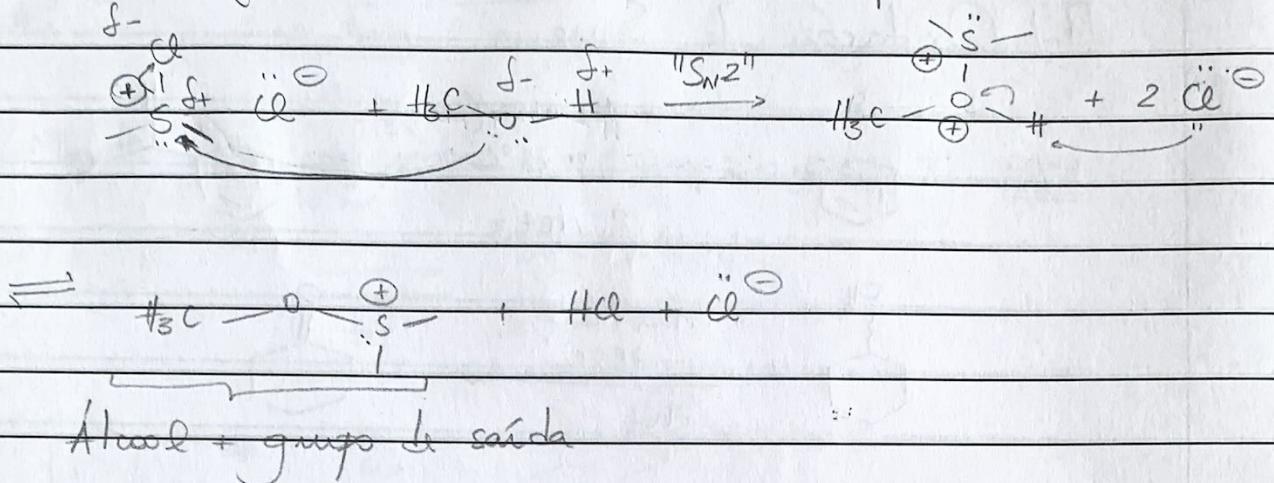


Clorodimetil sulfônio

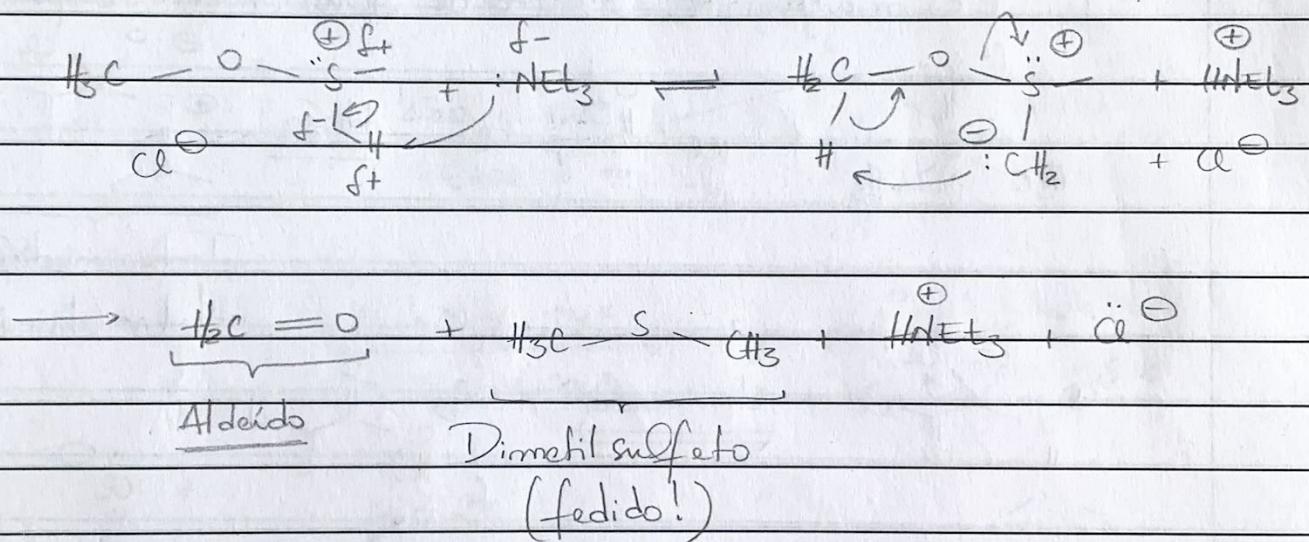
\* Para uma discussão interessante: 10.14469/hpc/13156 (DOI)

(18)

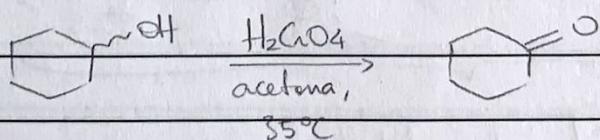
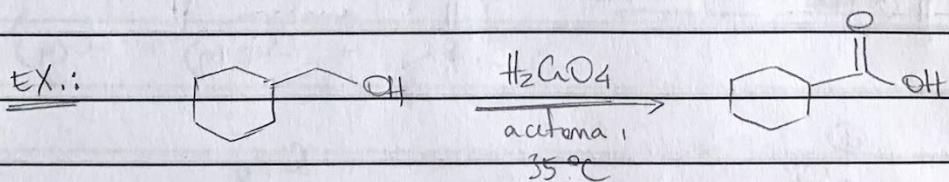
## 2. Formação do cloreto de alcoxi sulfônio:



## 3. Desprotonação e Oligomeração:

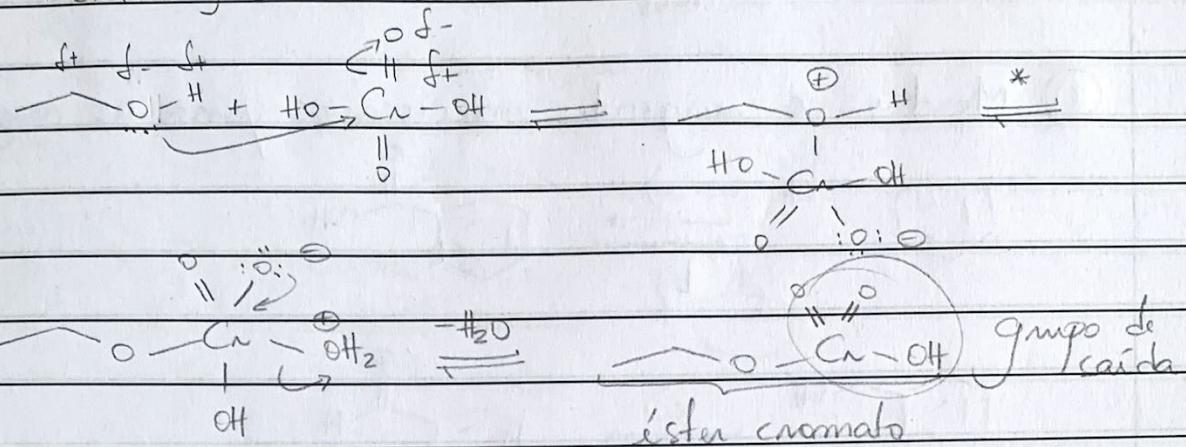


## 2. Oxidação com ácido cromático



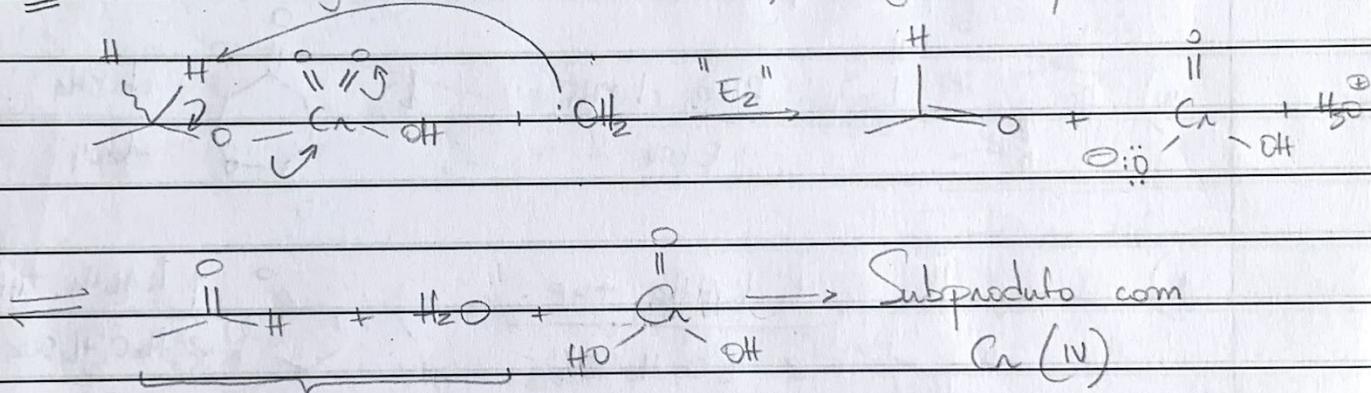
→ Mecanismo:

1. Formação do éster cromato:



\* Transfusão de próton: intra ou intermolecular

2. Eliminação de  $\text{H}_2\text{CrO}_3$  e formação do produto oxidado

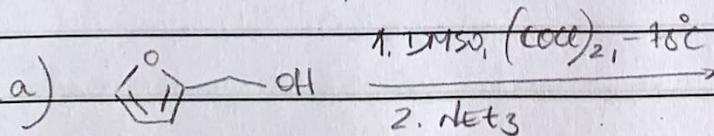


Aldído +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  hidrato!

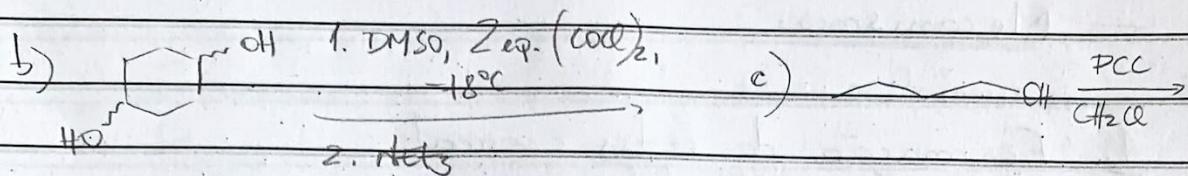
→ A solução de ácido cromico é laranja-avermelhada e o produto de Cr(IV) é eventualmente convertido em Cr(III), que confere uma cor verde azulada à solução e é a base do teste do bafômetro original.

| Exercícios |

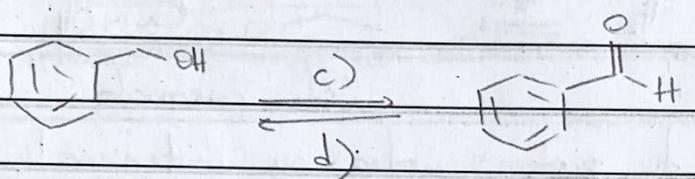
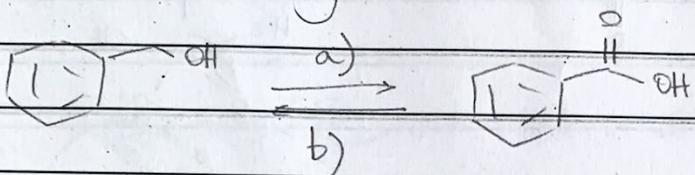
- ① Mostre os produtos das reações abaixo:



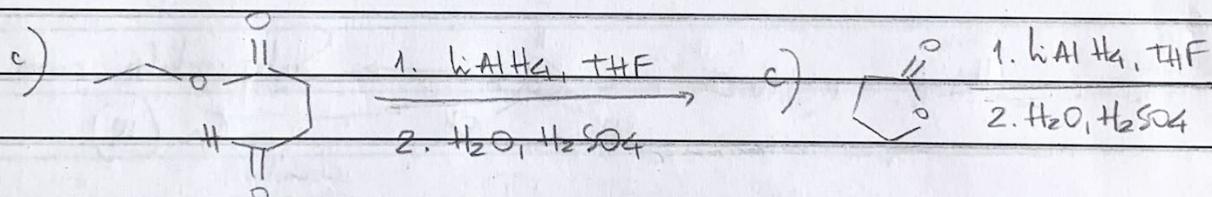
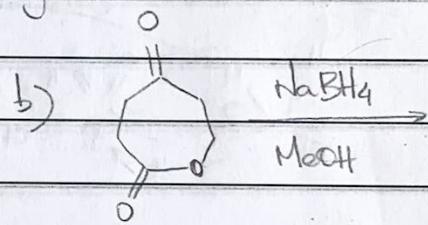
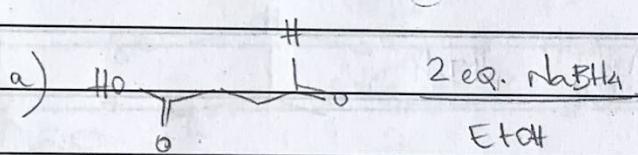
(20)



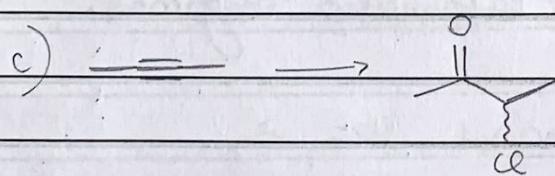
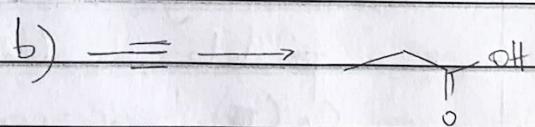
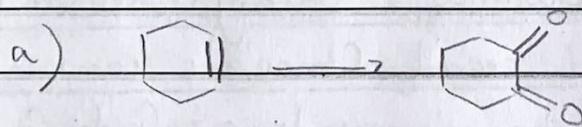
(2) Mostre os reagentes necessários para as reações:



(3) I. Mostre os produtos das reações:



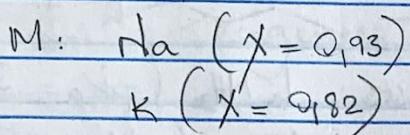
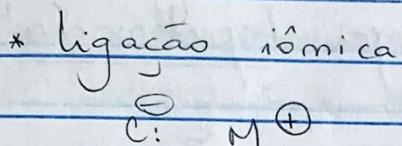
(4) Mostre as etapas de síntese necessárias:



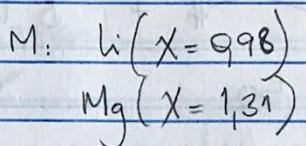
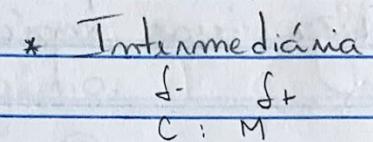
# [d.] Organometálicos

The Organometallic Reader! (21)  
organometallicchem.wordpress.com

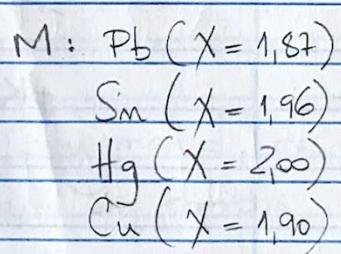
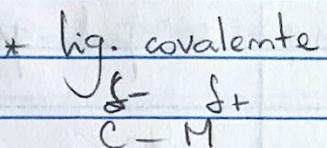
Compostos organometálicos são compostos que, no mínimo, têm uma ligação C-Metal. Como as afinidades eletrônicas dos metais pode variar bastante, ligações C-Metal podem ser predominantemente iônicas, covalentes, ou apresentar caráter intermediário.



$$\Delta X_{\text{C-M}} \approx 1,7$$



$$\Delta X_{\text{C-M}} \approx 1,35$$



$$\Delta X_{\text{C-M}} \approx 0,6$$

→ Quanto maior o caráter iônico da ligação, maior a reatividade do respectivo carbono. Organo-sódios explodem em contato com a água e são inflamáveis no ar. Organo-magnésios são relativamente estáveis em seco, mas devem ser feito in situ e organochumbo já foram usados como aditivos de gasolina para o motor não bater pino. Organo-mercúrios são extremamente tóxicos e persistentes no ambiente.

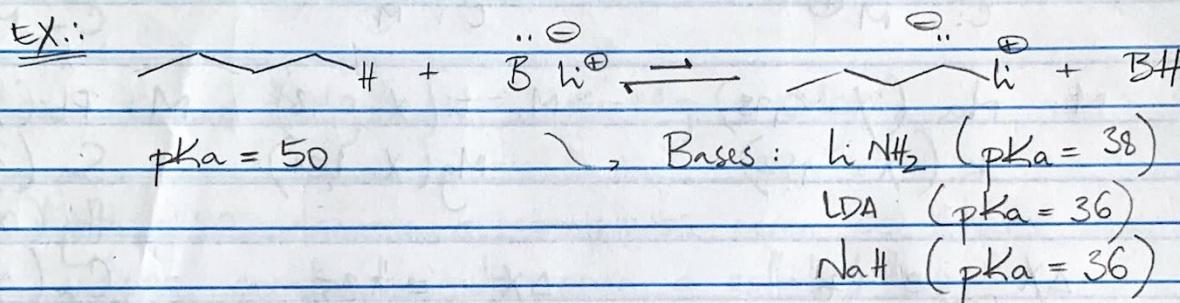
→ Como o carbono é mais eletronegativo que todos os metais, os organometálicos atuam como fontes de carbonos nucleofílicos (carbonions) ou básicos.

(22)

## [d1.] Orgânicos Rítiros

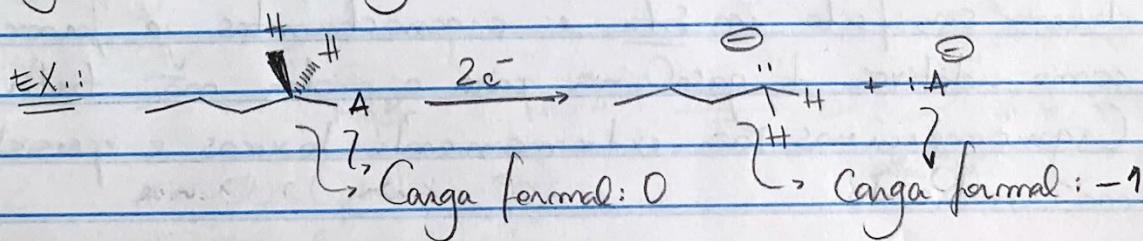
Dado o caráter intermediário de Orgânicos, pode-se pensar que o carbono possui uma alta densidade eletrônica e tem comportamento muito similar ao de um carbânion.

Como aQcamos são espécies com acidez baixa, não se pode produzir essas espécies por desprotonação!



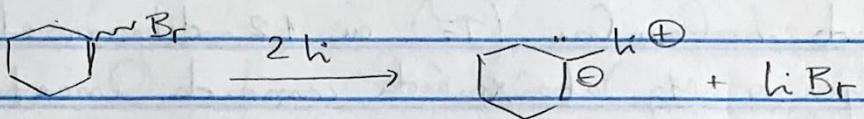
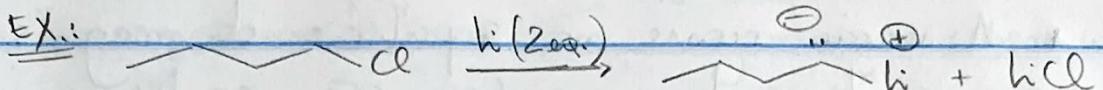
Além disso, não seria possível garantir a selectividade necessária para a desprotonação (ocorre no carbono da ponta da cadeia).

A alternativa para isso é uma redução do carbono, fazendo com que ganhe 2 elétrons:



Para que a redução seja possível, um agente redutor é necessário e metais, como Li, Mg, K e Na, possuem potenciais de redução baixos (entre -2,37 V e -3,04 V), sendo ideais para esse tipo de reação.

Além disso, o grupo A deve ser, idealmente, um bom grupo abandona dor, como Cl, Br e I.

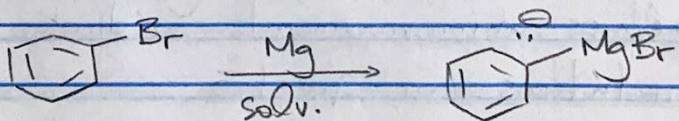
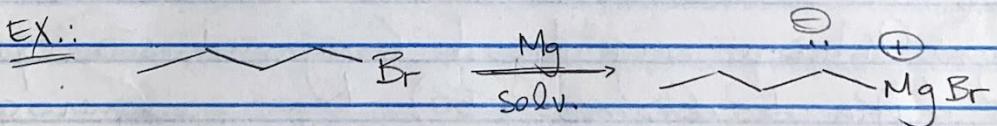


Solventes usados: pentano, hexano, THF,  $\text{Et}_2\text{O}$

Dois equivalentes de Qüíto metálico (em pó) são usados pois o Li possui apenas um e de valência e deve reduzir o carbono e o halogênio.

### [d2.] Reagentes de Grignard

Os organomagnésios - reagentes de Grignard, descobertos por Victor Grignard em 1900 - podem ser obtidos por um método semelhante aos organoálquicos - um haleto de alquila e  $\text{Mg}^0$ .



$\text{RMgX}$

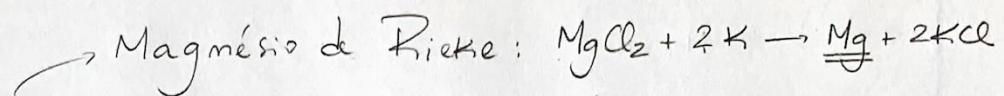
Solvente:  $\text{Et}_2\text{O}$  ou THF

Qualquer haleto (exceto F) pode ser usado na síntese, mas funciona melhor com Br e I.

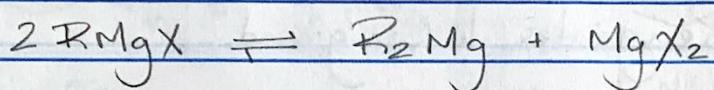
→ Algumas particularidades incluem:

- \* Organomagnésios, assim como organoálquicos, são muito sensíveis a umidade e prótons ácidos. Então, essa reação é incompatível com água e álcoois, por exemplo. Agentes de aparelhos de secagem são necessários

24



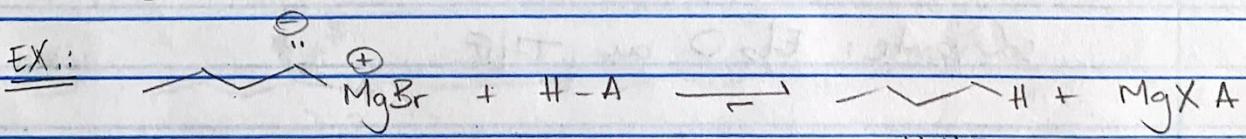
- \* A reação ocorre na superfície do magnésio. Logo, pequenas finas de magnésio são usadas e um pouco de iodo molecular ( $\text{I}_2$ ) ou 1,2-dibromoetano ajudam a expor o Mg abaixo da camada inerte de  $\text{MgO}$ ;
- \* Como são espécies muito reativas, costumam ser feitas imediatamente utilizadas na próxima reação;
- \* Os reagentes de Grignard estão sujeitos ao equilíbrio de Schlenk:



Além disso, formam complexos com os éteres usados na reação, contribuindo para a estabilidade.

### Iz. | Reações de organometálicos

Organólitios e reagentes de Grignard são espécies muito básicas ( $pK_a$  de alcâniros  $\approx 50$ ). Logo, qualquer composto que possua hidrogênios minimamente ácidos serão desprotonados pelos organometálicos em questão.



$$A = \text{Cl} \quad (pK_a = -8,0)$$

$$pK_a \approx 50$$

$$= \text{OH} \quad (pK_a = 14)$$

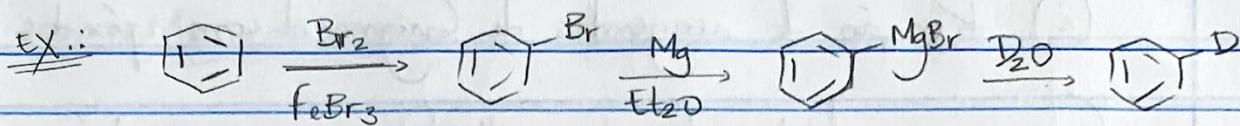
$$= \text{RO} \quad (pK_a \approx 17)$$

$$= \text{C}\equiv\text{CH} \quad (pK_a \approx 25)$$

$$= \text{NH}_2 \quad (pK_a \approx 36)$$

Incompatíveis com água e solventes que não sejam secos! Vidrarias devem estar completamente secas.

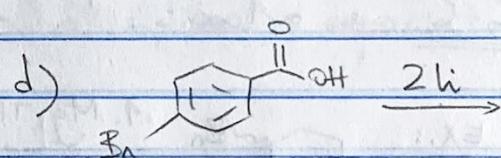
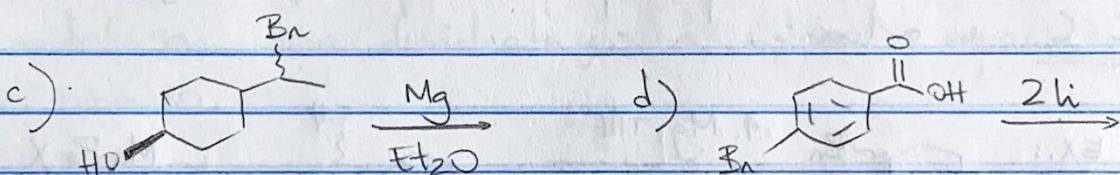
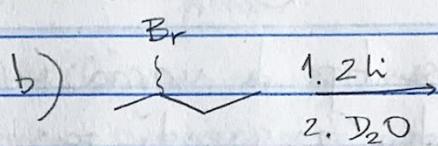
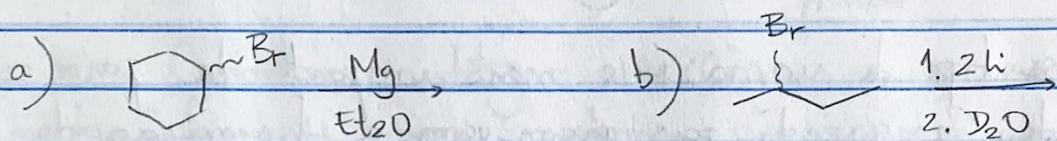
Essa propriedade pode ser usada para promover a denuclearização - incorporação de D - em compostos



O uso de água pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) serve como fonte de deutério ( $^2\text{H}$ ) para moléculas. A incorporação de D é essencial para determinar propriedades mecanísticas de reações e para influenciar resultados de certas técnicas de caracterização.

### Exercícios:

① Mostre os produtos das reações abaixo:



② Como reagente de c) poderia ser transformado em um reagente de Grignard?

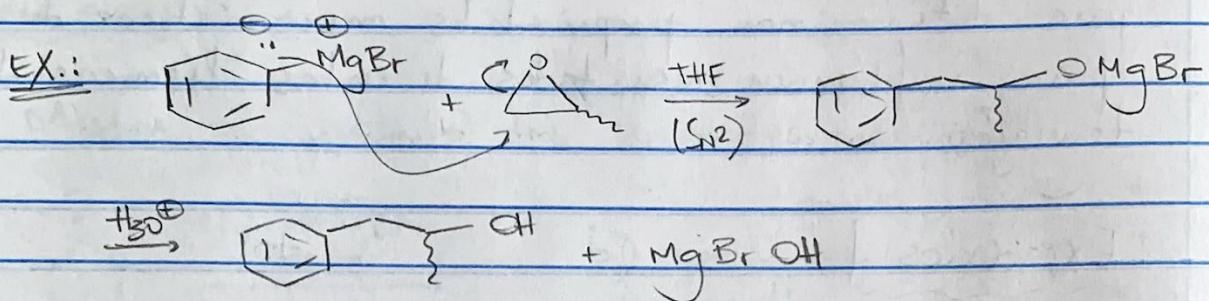
Em tona máo atuem como nucleófilos na presença de halogênios de alquila ou de alquil ésteres sulfonatos (produtos de eliminação são comumente observados), atuam como tais na presença de (i) epóxidos e (ii) carbonilas.

Reagentes de Grignard e organolithios são considerados reagentes "duros" e reagem com epóxidos pela liberação de energia ao abriu o anel de três membros (~13 Kcal/mol). Carbonos carbonílicos são mais duros que alifáticos ( $\text{sp}^2$  e mais positivos) e são compatíveis c/ organolithios e reagentes de Grignard.

(26)

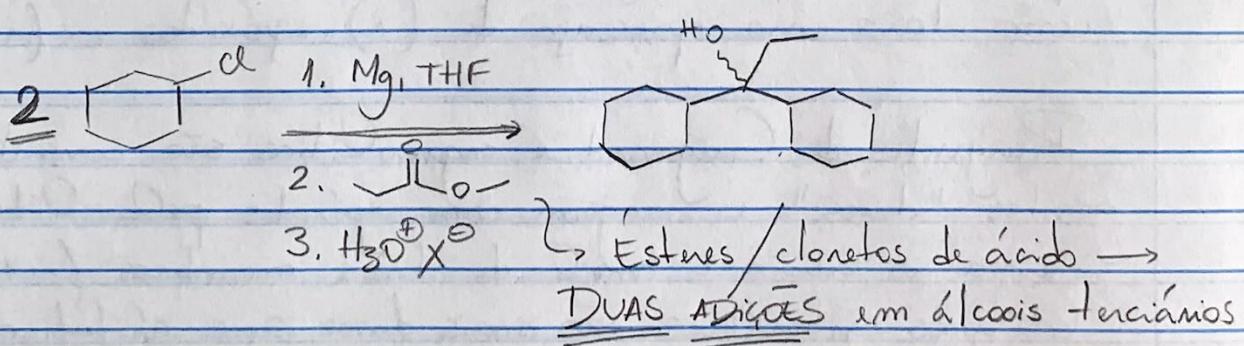
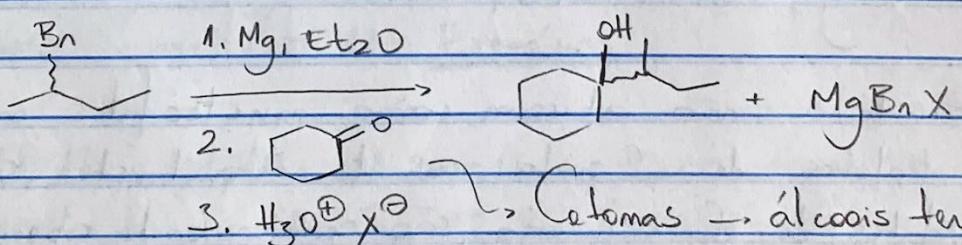
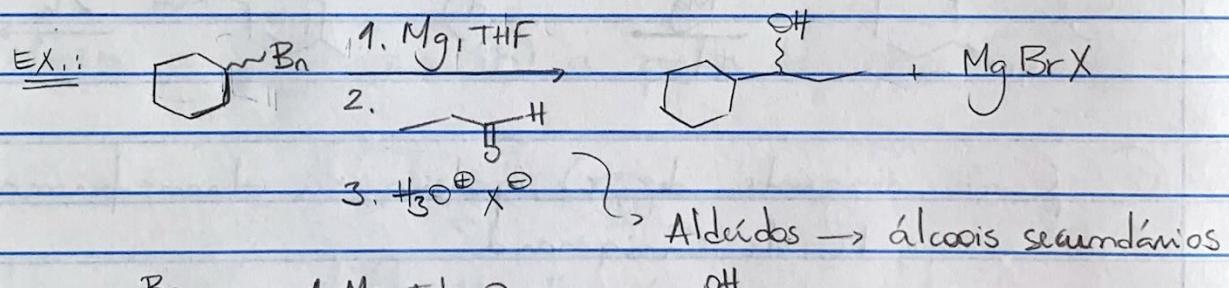
### (i) Reação de reagentes de Grignard com epóxidos

Como são fontes de um nucleófilo em meio básico, a abertura do epóxido ocorre pelo carbono menos impedido estericamente.



### (ii) Reagentes de Grignard com carbonilas

Esse tipo de reação é o mais importante para os reagentes de Grignard, pois promovem a formação de ligações C-C e álcoois.

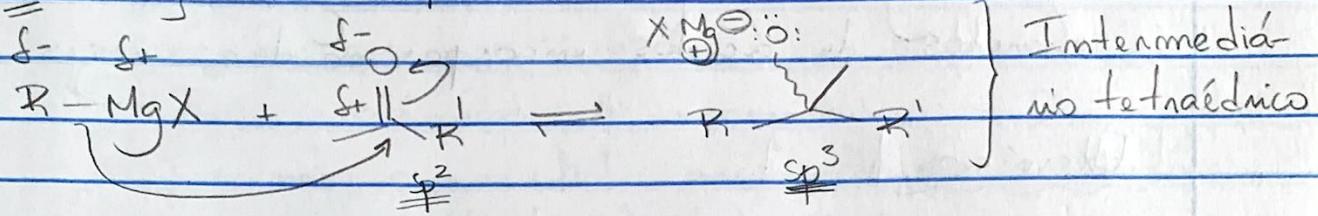


\* Vídeos de reações de Grignard:

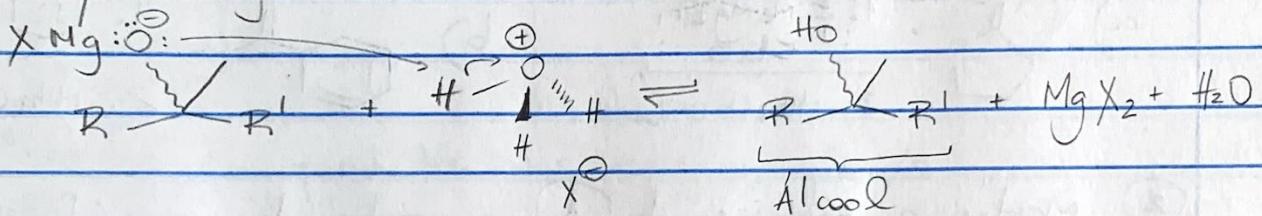
youtu.be/-wmx65gQk58 / YsrB0wPmmVM / Sojav1a8axl

→ Mecanismo:

1. Adição nucleofílica à carbomila:

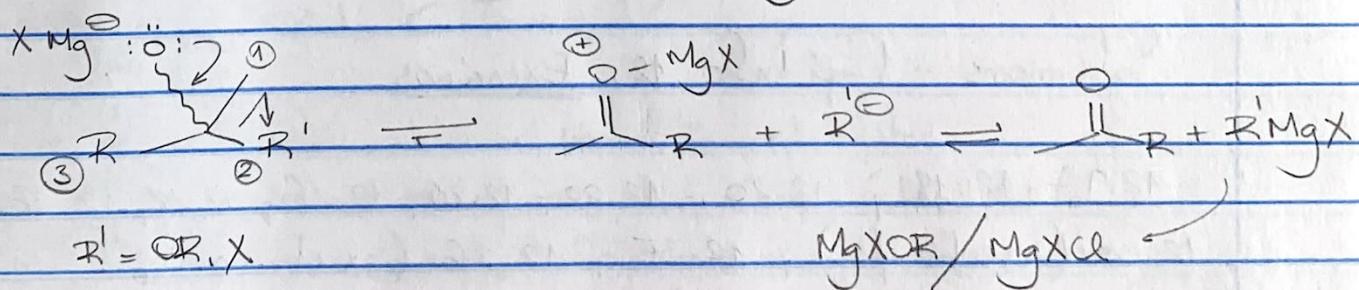


2a. Quando  $R' = H$  ou alquil (aldeído/cetona):  
protomiação do alcóxido resultante

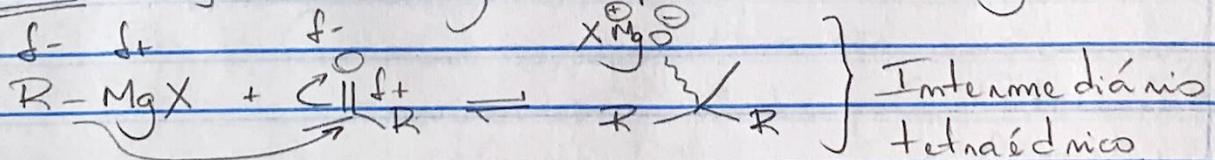


→ Costuma-se utilizar  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (catalisador), por ser uma solução ácida suficiente para protonar o alcóxido, mas não para catalisar uma desidratação do álcool, especialmente o terciário.

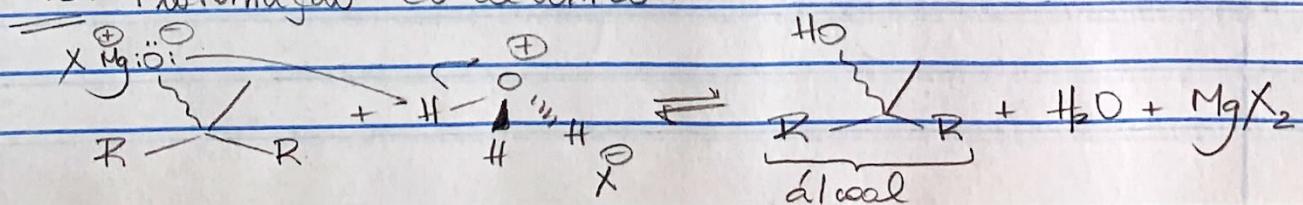
2b. Quando  $R' = \text{OR}'$ , Cl, Br (éster/ cloreto e brometo de ácido): eliminação do grupo de saída



3b. Adição de um segundo equivalente de Grignard:



4b. Protonação do alcóxido:

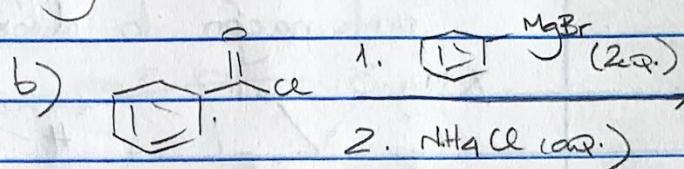
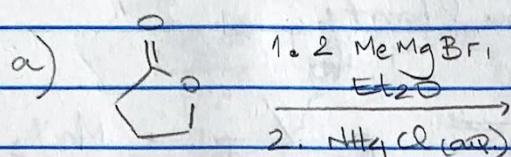


(28)

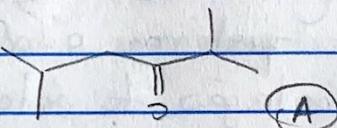
Logo, a reação sempre resulta em um álcool, mas a reação com aldeídos e cetonas incorporam o reagente de Grignard apenas uma vez, enquanto ésteres e cloratos de ácidos incorporam duas vezes

### Exercícios

- 1) Mostre o produto das seguintes reações



- 2) Mostre a síntese de A a partir de um álcool com 4 carbonos como material de partida



- 3) Mostre a síntese de B a partir do bromo-benzeno



Solomons - Capítulo 12: Exercícios

12.9 - 12.18, 12.20, 12.22 - 12.24, 12.26, 12.28, 12.30, 12.32,  
12.33 (exceto f.), 12.35, 12.36 (exceto c.)