

# Análise sistemática de grupos funcionais através de reações químicas

## ALDEÍDOS E CETONAS

Teste com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNFH): aldeídos e cetonas reagem com 2,4-DNFH em meio ácido para formar as respectivas hidrazonas.

## para diferenciar

#### ALDEÍDOS E CETONAS

(1) Ensaio de Tollens: Aldeídos oxidados a ácido carboxílico (carboxilato) e prata reduzida a Ag<sup>0</sup>, formando espelho de prata. Cetonas não reagem.

$$\begin{array}{c} & & \\ & \\ & \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} & \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{$$

(2) Teste de Fehling/Benedict: Aldeídos são oxidados a ácidos carboxílicos e o íon Cu<sup>2+</sup> reduzido a Cu<sup>+</sup>, formando Cu<sub>2</sub>O, um sólido marrom-avermelhado. Cetonas não reagem.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{$$

(3) Teste do iodofórmio: Detecção do grupamento acetil (CH<sub>3</sub>C=O), ou seja, detecção de metilcetonas. SOMENTE metilcetonas reagem e formam o iodofórmio, um sólido amarelo.

$$\begin{array}{c} C \\ R \\ \end{array} + 2I_2 + 2NAOH \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ R \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ \end{array} + 3H_2O + CHI3 \end{array}$$

#### ALCENOS E ALCINOS

(1) Teste de Bayer: Descoloração da solução de permanganato de potássio (violeta) e formação de um precipitado marrom (MnO<sub>2</sub>).

$$+ \text{ KMNO}_4 + \text{ MNO}_2$$

(2) Teste com Br<sub>2</sub>: Descoloração da solução de bromo (vermelho)

## HALETOS DE ALQUILA

(1) Teste com solução alcóolica de AgNO<sub>3</sub>: Solução básica de haletos de alquila reagem com AgNO<sub>3</sub>, formando um precipitado (AgX). O NaOH reage com

o haleto de alquila, formando etanol e liberando o íon halogênio como grupo abandonador, esse reage com a prata no meio formando um precipitado. O mecanismo é uma SN<sub>1</sub> e, a ordem de reatividade é: compostos alílicos e benzílicos reagem mais rápido que haletos terciários, que reagem mais rápido que secundário e primários. Compostos vinílicos e acrílicos não reagem. Iodetos reagem mais rapidamente que brometos e, esses mais reagem mais rapidamente que cloretos. A cor do precipitado formado pode indicar qual o halogênio presente, conforme a figura abaixo.

$$RX + AgNO_3 \xrightarrow{NaOH} AgX(s)$$

precipitado

 $X = CL \quad X = Br \quad X = U$ 

(2) Teste com solução de Nal em acetona: Haletos de alquila (cloretos e brometos) reagem com Nal, formando iodeto de alquila (R-I) e um precipitado (NaX). O mecanismo é SN<sub>2</sub>, sendo assim haletos terciários não reagem, enquanto compostos alílicos e benzílicos reagem rapidamente, assim como compostos primários e pouco impedidos. Brometos reagem mais rapidamente que cloretos.

## ÁLCOOIS

(1) Teste de Jones: O ácido crômico causa oxidação de álcoois primários e secundários a ácidos carboxílicos e cetonas, respectivamente, com formação de sulfato de cromo (III) (precipitado verde). Álcoois terciários não reagem.

$$3R_2CHOH + 2CrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow R + 6H_2O + Cr_2(SO_4)_3$$

(2) Teste de Lucas: reação de álcoois com HCl/ZnCl<sub>2</sub> e formação de haleto de alquila (em uma segunda fase insolúvel). Como o mecanismo é uma SN<sub>1</sub>, álcoois primários não reagem e álcoois terciários reagem mais rapidamente que os secundários. Álcoois benzílicos e alílicos reagem rapidamente.

$$R_3COH + HCl \xrightarrow{ZNCl_2} R_3CCl + H_2O$$

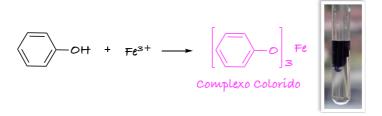
#### ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

- (1) Análise do pH: Ácidos carboxílicos solúveis em água ionizam-se, resultando em pH < 7.
- Ácido solúvel em água: teste do pH em solução aquosa
- Ácido insolúvel em água: teste do pH em solução água/etanol ou metanol

(2) Teste com NaHCO<sub>3</sub>: Ácidos carboxílicos reagem com solução aquosa de NaHCO<sub>3</sub>, ocorrendo liberação de gás (CO<sub>2</sub>).

## **FENÓIS**

**Teste com FeCl**<sub>3</sub>: Fenóis formam complexos coloridos (azul a vermelho) com Fe<sup>3+</sup>.



## ÉSTERES

**Teste com cloreto de hidroxilamônio/FeCl**<sub>3</sub>: Ésteres reagem com cloreto de hidroxilamônio em meio básico e formam sal de ácido hidroxâmico. Após acidificação, o ácido hidroxâmico reage com FeCl<sub>3</sub> e forma um complexo violeta.

#### **AMINAS**

- (1) Teste de pH: Aminas solúveis em água ionizam-se formando solução com pH > 7.
- · Amina solúvel em água: teste o pH em solução aquosa.
- Amina insolúvel em água: teste o pH em solução água/etanol ou metanol.

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3 + HO$$

**(2) Teste com p-N,N-dimetilaminobenzaldeído:** Para aminas primárias aromáticas. Estas reagem com p-N,N-dimetilaminobenzaldeído em meio ácido formando uma imina (base de Schiff) de coloração laranja-vermelho.

#### (3) Teste com ácido nitroso:

Aminas primárias: reagem com ácido nitroso formando sais de diazônio. Aminas primárias alifáticas: sal de diazônio instável, se decompõe, liberando  $\rm N_2$ .

$$RNH_2 \xrightarrow{NaNO_2} \left[RN_2^+Cl^-\right] \longrightarrow R^{\oplus} + N_2(g)$$

Aminas primárias aromáticas formam sal de diazônio estável, e reagem com fenol formando um azo-corante.

Aminas secundárias reagem com ácido nitroso formando um composto nitroso ( $R_2$ N-NO) (líquido amarelo insolúvel).

As aminas terciárias não reagem (a protonação da amina em meio ácido leva ao sal de amônio insolúvel).